



HAL
open science

Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles

Damien Baigl

► **To cite this version:**

Damien Baigl. Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : . tel-00003620

HAL Id: tel-00003620

<https://theses.hal.science/tel-00003620>

Submitted on 22 Oct 2003

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 présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'université Paris VI

Spécialité : Matière condensée : chimie et organisation

Présentée par :
Damien Baigl

Étude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles

Soutenue le 11 septembre 2003 devant un jury composé de :

Erik Geissler	Rapporteur
Pierre-Gilles de Gennes	Président
Jean-François Joanny	Examineur
Helmuth Möhwald	Examineur
Michel Rawiso	Rapporteur
Claudine Williams	Directrice de thèse

Remerciements

Un jury d'experts

J'ai eu l'honneur de soumettre cette thèse au jugement d'une assemblée remarquable. Je remercie Pierre-Gilles de Gennes de l'avoir présidée. Erik Geissler et Michel Rawiso furent des rapporteurs scrupuleux. L'expertise théorique fut apportée par Jean-François Joanny, l'évaluation expérimentale par Claudine Williams.

Des collaborations fructueuses

Ce travail expérimental est le fruit de nombreuses collaborations. J'en remercie tous les acteurs, entre autres :

- Simon Biggs pour l'AFM *in situ*
- Odile Convert pour la RMN ^{13}C
- Hervé Cottet et Philippe Schmitt-Kopplin pour l'électrophorèse capillaire
- Michel Delsanti et Patricia Lixon pour la chromatographie par perméation de gel
- Marie-Alice Guedeau-Boudeville pour la chimie générale, la synthèse et la caractérisation des polyélectrolytes, la synthèse et l'observation des vésicules géantes
- Hubert Hervet pour le recouvrement de fluorescence après photoblanchiment
- Raymond Ober pour la diffusion des rayons X aux petits angles, la réflectivité des rayons X de haute énergie et la physique expérimentale
- Dan Qu et Andreas Fery pour la technique de la sonde colloïdale en AFM
- François Rieutord pour la réflectivité des rayons X de haute énergie
- Thomas Seery pour la diffusion dynamique de la lumière et la synthèse de polyélectrolytes
- Michele Sferrazza pour l'ellipsométrie *in situ* et la réflectivité des rayons X de haute énergie
- Olivier Théodoly pour l'adsorption des polyélectrolytes

Genèse d'une perle

À Marie-Alice Guedeau-Boudeville, Raymond Ober et Claudine Williams,
À ma chère et grande famille du Collège de France,

Un matin de décembre, un morceau de calcaire, de la taille d'un petit dé, se défit du flanc d'une falaise crayeuse. Le caillou était blanc, anguleux, friable et si petit que le plus léger coup de vent suffit à l'emporter. Dès lors, il ne cessa de virevolter, de villes en forêts et de vignes en lycées. Et, comme il ne s'attachait pas, il resta maigre et sec durant de nombreuses années. Un jour, un coup de vent plus vif le logea dans les plis d'un tissu clair. La femme, que le tissu enveloppait, s'appelait Claudine. Elle saisit le petit caillou et réussit une opération fort délicate : elle introduisit le corps étranger dans l'écrin nacré du Collège de France. Là, entre deux étages, à la périphérie de couloirs alambiqués, des spécialistes auscultaient la matière molle sous un firmament de néons maladifs. Là, au cœur d'un monde qu'il imaginait opiniâtrement clos, le caillou découvrit la simplicité, la gentillesse et la générosité d'une équipe chaleureuse et fraternelle. Là, pour la première fois, il prit le temps de s'arrêter. Là, pour la première fois, il s'attacha, cœur, corps et âme. Tout, pour lui, était source d'apaisement et d'inspiration, d'interrogations et d'apprentissage, de réconfort et de motivation. Le caillou était si sec à son arrivée et ce nouveau monde si riche, qu'il s'y est enrobé, en trois années, d'une enveloppe charnue et diaprée, épaisse de mille choses apprises et guillochée de souvenirs inoubliables. Certes, la petite perle formée est bien irrégulière mais que de nacre accumulée ! Grâce à vous tous. Merci.

Damien.

”Et, certes, les clés descellent les crédençes, et dens ces crédençes se révèlent les qessettes, et dens les qessettes les gemmes : perles, ferrets, neqelesses, etc...
- Qel schwette bénéf !”

G. Perec, Les Revenentes

Table des matières

I	La nature des polyélectrolytes	11
1	Origine, physico-chimie et applications des polyélectrolytes	13
1.1	Polyélectrolytes naturels et polyélectrolytes artificiels	15
1.2	Physico-chimie des polyélectrolytes artificiels	19
1.3	Conclusion	25
2	Définitions, principes et physique des polyélectrolytes en solution	27
2.1	Les classes de polyélectrolytes	29
2.2	Électrostatique en solution aqueuse	36
2.3	Physique des polyélectrolytes hydrophiles en solution aqueuse	40
2.4	Conclusion	52
3	Les polyélectrolytes hydrophobes	53
3.1	Définition et exemples	55
3.2	Polyélectrolytes hydrophobes à dilution infinie	56
3.3	Régime semi-dilué de colliers de perles	64
3.4	Études expérimentales	67
3.5	Conclusion	68
II	Manufacture des polyélectrolytes hydrophobes	71
4	Un polyélectrolyte hydrophobe modèle : le PSS	75
4.1	Nature chimique du PSS	77
4.2	Le PSS comme modèle de polyélectrolyte hydrophobe	77
4.3	Paramètres étudiés	78
4.4	Quelques grandeurs caractéristiques	79
4.5	Conclusion	80
5	Fabrication de PSS à f et N contrôlés	81
5.1	Synthèse	83
5.2	Contrôle du taux de sulfonation	90
5.3	Monodispersité et longueurs de chaîne	100
5.4	Conclusion	104

6	Caractérisation chimique et manipulation des PSS	107
6.1	Caractérisation chimique des PSS	109
6.2	Manipulation des PSS	118
6.3	Conclusion	122
III	Propriétés en volume	127
7	Propriétés de la chaîne unique	131
7.1	Nécessité d'un polyélectrolyte hydrophile de référence	133
7.2	Conformation de la chaîne unique des polyélectrolytes hydrophobes	137
7.3	Mesure du taux de charge effectif	139
7.4	Conclusion	154
8	Structure en régime semi-dilué	157
8.1	Résultats préliminaires	159
8.2	Structure des solutions de PSS étudiée par SAXS	163
8.3	Forces oscillantes mesurées par AFM	170
8.4	Bilan : longueur de corrélation des polyélectrolytes hydrophobes	177
8.5	Conclusion	180
9	Propriétés dynamiques	183
9.1	Préambule	185
9.2	Dynamique d'une chaîne parmi les autres : tentative par FRAP	190
9.3	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	196
9.4	Conclusion	211
IV	Propriétés aux interfaces	215
10	Trappes à perles	219
10.1	Surfaces hydrophobes et surfaces chargées	221
10.2	Fabrication des surfaces	225
10.3	Caractérisation des surfaces	227
10.4	Conclusion	229
11	Ellipsométrie <i>in situ</i> des couches de PSS adsorbées	231
11.1	Principe de l'étude	233
11.2	Mise en œuvre expérimentale	236
11.3	Étude en présence de sels ajoutés	237
11.4	Adsorption des PSS dans l'eau pure	243
11.5	Conclusion	244
12	Réflectivité <i>in situ</i> des rayons X de haute énergie	247
12.1	Réflectivité des rayons X	249
12.2	Dispositif expérimental	254
12.3	Courbes de réflectivité	259

12.4	Épaisseur des couches adsorbées	263
12.5	Conclusion	270
13	Coups d'œil	273
13.1	Caractérisation des couches de PSS par AFM <i>in situ</i>	275
13.2	Mouillage des surfaces après adsorption des PSS	279
13.3	Adsorption des polyélectrolytes sur des surfaces molles (vésicules)	283
13.4	Conclusion	288

Partie I

La nature des polyélectrolytes

◇ Chapitre 1

Origine, physico-chimie et applications des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes nous sont familiers au point de se faire oublier. Nous en utilisons à chaque application d'un produit cosmétique, nous les employons pour garder bébé au sec et nous en mangeons au dessert. La familiarité va plus loin puisque nous sommes partiellement faits de polyélectrolytes. Au delà de notre constitution physiologique, c'est toute notre hérédité qui est en jeu puisque notre code génétique est inscrit sur un polyélectrolyte : l'ADN.

Admettons pour ce chapitre la définition simplifiée suivante : un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques. Plusieurs questions se posent immédiatement. Quels sont les polyélectrolytes qui existent à l'état naturel ? Quels sont ceux fabriqués par l'homme ? À quoi servent-ils ?

Dans ce chapitre, nous donnons quelques exemples de polyélectrolytes présents à l'état naturel (polysaccharides, protéines, ADN) et synthétisés par l'homme. Nous mentionnons les propriétés d'usage qu'offrent les polyélectrolytes en fonction de leur origine naturelle ou synthétique. Nous donnons enfin un aperçu de la recherche considérable en physico-chimie consacrée aux polyélectrolytes.

1. Origine, physico-chimie et applications des polyélectrolytes

1.1	Polyélectrolytes naturels et polyélectrolytes artificiels	15
1.1.1	Les polysaccharides	15
1.1.2	Les polypeptides et les protéines	16
1.1.3	Les polynucléotides : l'exemple de l'ADN	17
1.1.4	Les polyélectrolytes artificiels	19
1.2	Physico-chimie des polyélectrolytes artificiels	19
1.2.1	Propriétés d'usage	19
1.2.2	Polyélectrolytes amphiphiles et auto-assemblage	21
1.2.3	Mélanges avec objets de charge opposée	23
1.3	Conclusion	25

1.1 Polyélectrolytes naturels et polyélectrolytes artificiels

1.1.1 Les polysaccharides

On peut considérer que la vie sur terre telle qu'on la connaît repose sur la coexistence d'eau et de molécules organiques possédant un squelette carboné. Les molécules de base qui assurent l'association d'atomes de carbone avec des molécules d'eau sont les glucides qu'on peut formellement noter $C_n(H_2O)_p$. Lorsqu'il s'agit de molécules simples, on parle d'oses. Le principal d'entre eux est le glucose, $C_6H_{12}O_6$, de saveur sucrée et contenu dans certains fruits comme le raisin. Le glucose est synthétisé par les plantes à partir du dioxyde de carbone de l'air, d'eau et d'énergie solaire (photosynthèse). Le glucose emmagasine ainsi une énergie réutilisable qui est fondamentale au métabolisme des êtres vivants. Lorsqu'un grand nombre d'oses sont associés pour former un enchaînement macromoléculaire, on parle de polyoside, de polyholoside ou de polysaccharide.

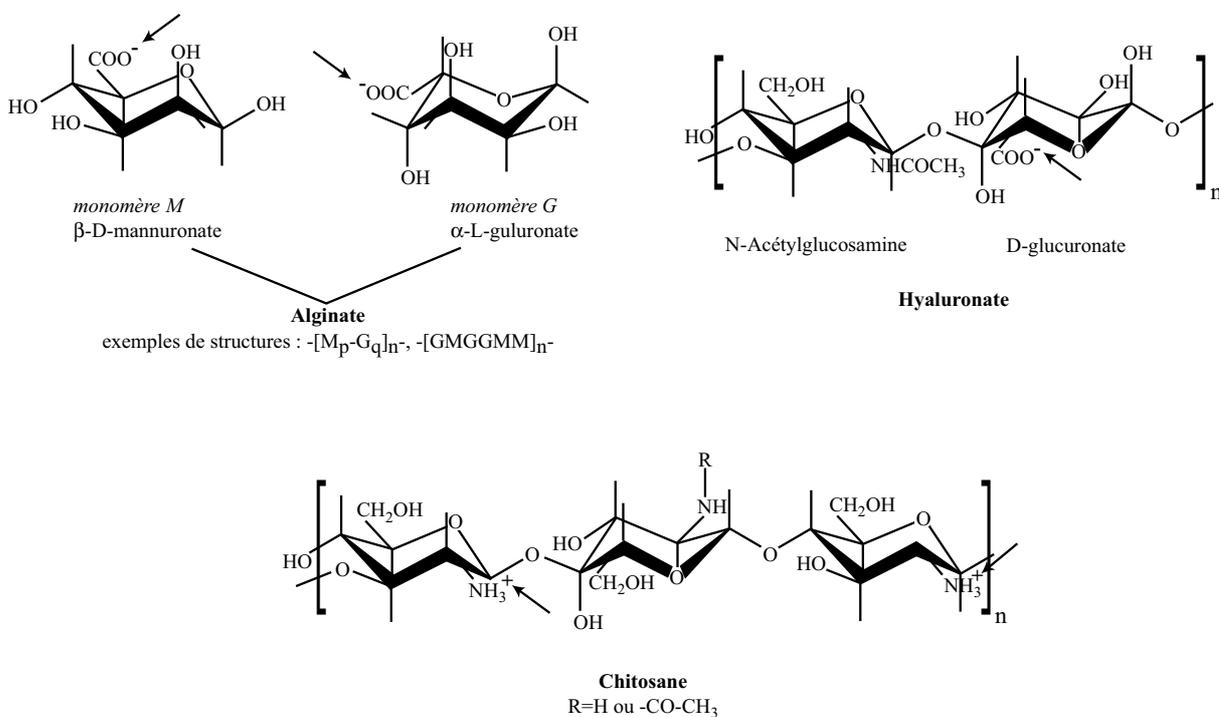


Figure 1.1: Structure chimique de trois polysaccharides linéaires qui sont des polyélectrolytes naturels. L'alginate est extrait de l'algue brune et est utilisé couramment dans l'industrie alimentaire. Différentes structures faisant intervenir les deux monomères M et G sont possibles. Le hyaluronate est une molécule présente dans les tissus des mammifères. C'est un promoteur de l'activité cellulaire. Pour ces deux polyélectrolytes anioniques, la charge est portée par un groupement carboxylate. Le chitosane est un polysaccharide cationique très répandu. Les flèches indiquent pour ces trois polymères la position des charges.

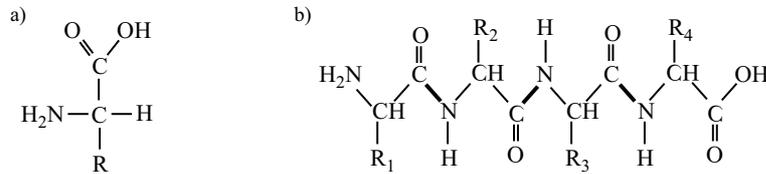


Figure 1.2: a) Formule générale d'un acide aminé. b) Exemple d'enchaînement de quatre acides aminés par liaisons peptidiques (indiquées en gras).

Il existe des polysaccharides neutres comme l'amidon, la cellulose (constituant des parois cellulaires) et le glycogène (réserve de glucose dans le foie et les muscles). Les autres, chargés, représentent la plus grande partie des polyélectrolytes naturels. Parmi eux, l'alginate a fait l'objet d'un grand nombre d'études fondamentales et appliquées. L'alginate est un polysaccharide linéaire constitué de l'enchaînement de motifs β -D-mannuronate et de son épimère le α -L-gulonate (la formule semi-développée est dessinée figure 1.1). Il est extrait de l'algue brune et est aujourd'hui couramment utilisé pour ses propriétés épaississantes, gélifiantes en présence de cations divalents comme le calcium (desserts lactés, glaces) ainsi que pour ses facultés filmogènes. On peut citer un autre polysaccharide linéaire, le hyaluronate qui est constitué de la répétition d'unités disaccharidiques de glucuronate et de N-acétylglucosamine (fig. 1.1). C'est un composant majeur des organismes vivants (mammifères) où il se rencontre dans le liquide synovial et la plupart des tissus (peau, cordon ombilical, humeur vitrée) et rentre en jeu en tant que stimulant cellulaire dans de nombreux processus biologiques comme l'auto-cicatrisation. En pratique, il est aujourd'hui utilisé dans le milieu médical pour ses propriétés hémostatiques et cicatrisantes. Pour ces deux polyélectrolytes, les charges sont portées par des groupements carboxylate ($pK_a \simeq 5$). Il existe également des polysaccharides cationiques. Le plus courant est le chitosane (deuxième composant de la biomasse après la cellulose). On en trouve par exemple de grandes quantités dans les coquilles des crustacés. La charge provient de groupements ammonium (pointés par les flèches figure 1.1). Ainsi, le chitosane n'est chargé qu'à pH suffisamment faible.

1.1.2 Les polypeptides et les protéines

Il existe dans la nature 20 acides aminés différents. Tous se caractérisent par la présence d'un groupe acide carboxylique et d'une fonction amine liés à un même atome de carbone α et peuvent être représentés selon la figure 1.2. C'est la nature du groupe R qui permet de les différencier et leur confère des propriétés chimiques spécifiques. La fonction amine peut se lier à la fonction acide carboxylique d'un autre acide aminé pour former une fonction amide. Cette liaison entre deux acides aminés qui est la base de tout enchaînement polypeptidique, s'appelle liaison peptidique. Un homopolypeptide est une macromolécule dont le monomère est un acide aminé. Une protéine est constituée de l'enchaînement d'un très grand nombre d'acides aminés, souvent différents entre eux, liés les uns aux autres par liaisons peptidiques. Nous savons tous que le rôle des protéines est essentiel au fonctionnement et à la diversité du vivant. Or, on remarque parmi la liste des acides aminés dressée dans le tableau 1.1 que 6 d'entre eux ont un caractère acido-basique et sont donc chargés en fonction du pH . Les protéines, dont les briques élémentaires sont les acides aminés, seront donc aussi le plus souvent des polyélectrolytes. Le caractère polyélectrolyte de certaines protéines est fondamental. Il peut leur permettre soit de

Nom			Particularité de R	Nature de l'homopolypeptide
Acide aspartique	Asp	D	acide (groupe -COOH)	Polyélectrolyte hydrophile, anionique à $pH > pKa$
Acide glutamique	Glu	E	acide (groupe -COOH)	
Cystéine	Cys	C	acide (groupe -SH)	
Arginine	Arg	R	base (groupe $-NH_2$)	Polyélectrolyte hydrophile, cationique à $pH < pKa$
Histidine	His	H	base (groupe $-NH_2$)	
Lysine	Lys	K	base	
Glutamine	Gln	Q	fonction $-CONH_2$	Polymère neutre hydrophile à modérément hydrophile
Asparagine	Asn	N	fonction $-CONH_2$	
Proline	Pro	P	fait des virages	
Sérine	Ser	S	fonction -OH	
Thréonine	Thr	T	fonction -OH	
Tyrosine	Tyr	Y	fonction Ph-OH	
Tryptophane	Trp	W		
Glycine	Gly	G	$R = -H_2$	Neutre amphiphile
Alanine	Ala	A	$R = -CH_3$	Neutre hydrophobe
Méthionine	Met	M	$R = (CH_2)_2SCH_3$	
Valine	Val	V	$R = iPr$	
Leucine	Leu	L	$R = -CH_2iPr$	
Isoleucine	Ile	I	$R = -CH(CH_3)C_2H_5$	
Phénylalanine	Phe	F	$R = CH_2 - Ph$	Très hydrophobe

Tableau 1.1: Liste des 20 acides aminés naturels. Pour chacun, on donne les abréviations en 3 lettres puis 1 lettre et la particularité chimique du groupe -R. On remarque que 6 acides aminés peuvent porter une charge en fonction du pH. Les protéines, dont les acides aminés constituent les briques élémentaires, seront donc souvent des polyélectrolytes.

s'adsorber sur des surfaces de charge opposée, soit de servir de substrat chargé comme dans le cas des histones. Ces dernières sont des sortes de petits cylindres (5 nm de diamètre, 7 nm de haut) constitués de l'assemblage de 8 protéines chargées positivement (lysine et arginine principalement). Les histones permettent le premier degré de compaction de l'ADN dans les chromosomes (voir paragraphe suivant).

1.1.3 Les polynucléotides : l'exemple de l'ADN

La double hélice d'ADN contenue dans chacune de nos cellules est le support de notre code génétique. Or, la longueur totale d'ADN du génome humain est de 1,8 m. Comment une molécule aussi gigantesque peut-elle loger dans un noyau de 6 μm environ ? La réponse est très certainement que l'ADN est encore un polyélectrolyte. Il y a en effet deux groupements phosphate par paire de base soit 2 charges pour 0.34 nm de tour d'hélice. Le caractère fortement chargé permet à l'ADN de se lier aux histones (voir description ci-dessus) pour former un complexe ADN-histones qu'on appelle chromatine. La compaction de la chromatine est maximale juste avant la division cellulaire (et après la synthèse de l'ADN) et aboutit à la formation des chromosomes de métaphase. Toute l'échelle de compaction est schématisée dans la figure 1.3.

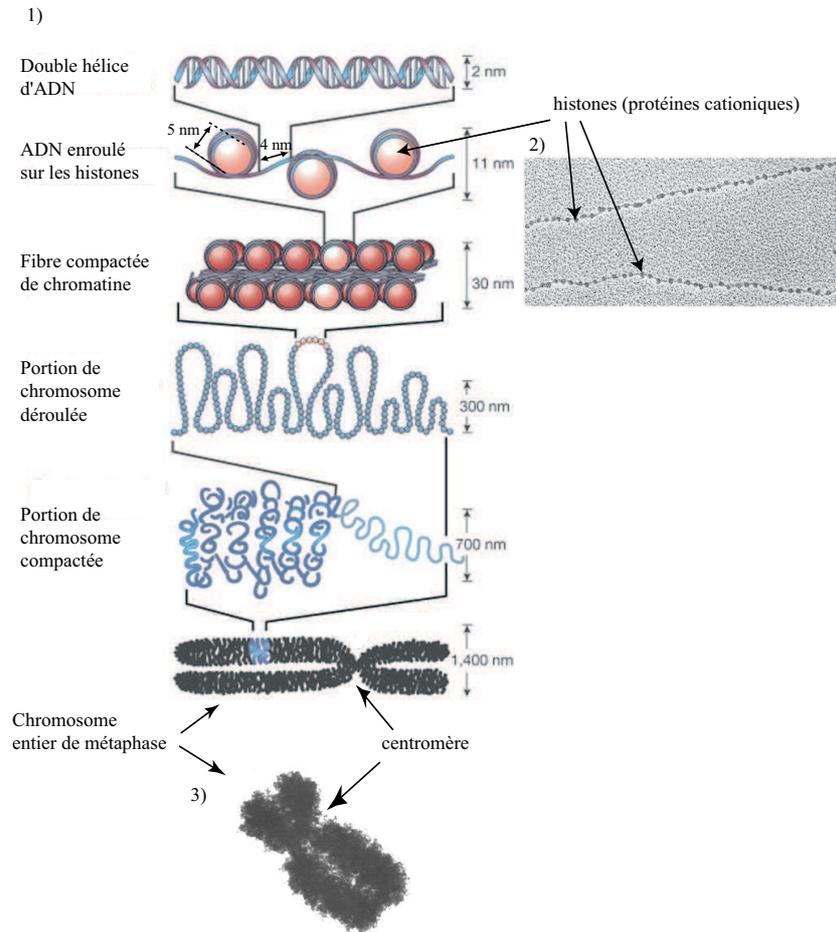


Figure 1.3: 1) Etapes de compaction successives de l'ADN dans un chromosome de métaphase. La première étape est la formation des nucléosomes par complexation de l'ADN polyanionique avec les histones cationiques. La fibre de chromatine qui résulte de la compaction de ces nucléosomes est enroulée sur elle-même pour former le chromosome de la métaphase. Chaque molécule d'ADN est ainsi compactée dans un objet 50000 fois plus petit que la longueur déroulée de la molécule. (Schéma adapté de la figure 10.10 de [1]) 2) Micrographie de la fibre d'actine déroulée. Les histones, pointées par les flèches, ainsi que les portions d'ADN qui les séparent sont visibles. 3) Micrographie d'un chromosome de métaphase. D'après la figure 1.14 de [2]

Considérons plus en détail la première étape et la formation du complexe ADN-histone. On remarque que l'ADN fait environ 2 tours (146 paires de base) autour de chaque histone. Cet enroulement n'est possible que parce que l'ADN est un polyélectrolyte anionique, que les histones sont des protéines cationiques et que la nature a bien choisi la quantité de sels en solution (environ 0.15 mol.L^{-1}) [3, 4]. En effet, avec trop peu de sels, la répulsion électrostatique entre

Propriété	Polyélectrolyte naturel	Polyélectrolyte artificiel
Nature chimique	élaborée	rudimentaire
Enchaînements	irréguliers	réguliers à très réguliers
Biocompatibilité	excellente	souvent mauvaise
Biodégradabilité	excellente	souvent mauvaise

Tableau 1.2: Comparaison simplifiée des propriétés chimiques et d'usage des polyélectrolytes naturels et synthétiques

les charges voisines rend l'ADN si rigide qu'il ne peut s'enrouler. Si la concentration en ions libres augmente, les interactions électrostatiques sont partiellement écrantées, l'ADN devient suffisamment flexible pour s'enrouler autour de l'histone. A concentration en sels trop forte, l'attraction électrostatique entre l'histone et l'ADN est totalement écrantée si bien que l'ADN se déroule comme s'il ne ressentait pas la présence de l'histone.

1.1.4 Les polyélectrolytes artificiels

L'homme a un usage ancien des polyélectrolytes. Mais la principale source est longtemps restée la nature. Or, les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. D'un point de vue chimique, ils sont souvent très complexes (voir les exemples précédents) et peu réguliers (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la plupart des polyélectrolytes d'usage sont aujourd'hui d'origine synthétique. Quelques exemples de polyélectrolytes synthétiques usuels sont donnés au chapitre suivant dans la figure 2.2 (page 30). Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé. Les polymères synthétiques ont l'intérêt de pouvoir être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Néanmoins, les polyélectrolytes naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. Leur origine naturelle leur confère en effet des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Ainsi, de plus en plus de matériaux pour applications médicales (implants, vecteurs thérapeutiques) sont à base de polyélectrolytes naturels. Les principales différences entre les polyélectrolytes d'origine naturelle et les polyélectrolytes synthétiques sont résumées dans le tableau 1.2.

1.2 Physico-chimie des polyélectrolytes artificiels

1.2.1 Propriétés d'usage

La définition donnée en introduction - un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques - permet d'anticiper les deux principales propriétés qui sont utilisées dans un grand nombre d'applications.

1. Un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau. Ceci est tout d'abord compatible avec le développement des procédés "propres" qui tentent de remplacer les solvants organiques des procédés classiques par des milieux aqueux. La propriété de polymère hydrosoluble est également mise à l'usage dans le traitement de l'eau. Enfin, la plupart des formulations modernes en milieu aqueux font usage des polyélectrolytes pour apporter au

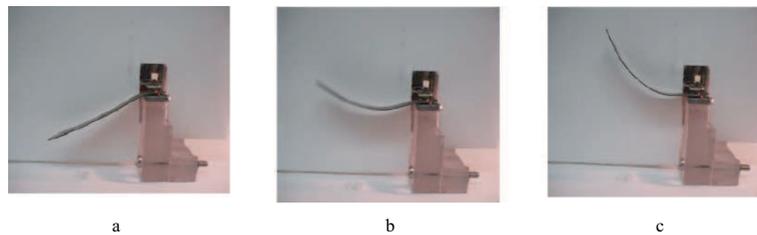


Figure 1.4: Un concept de muscle artificiel. On peut fabriquer des matériaux qui se déforment réversiblement sous l'action d'un champ électrique en incorporant à une membrane de polyélectrolyte (constituée typiquement d'alcane perfluorés terminés par des groupes sulfonate, carbonate ou ammonium) des particules de platine divisé servant d'électrode. Les trois photographies représentent la réponse d'une bande d'IPMC (Ionic Polymer Metal Composite) à un champ électrique alternatif. La bande mesure $40 \times 10 \times 0.2$ mm, une demi-seconde sépare chaque image, l'amplitude du champ appliqué est de 2 V. Inversement, une déformation extérieure de la même membrane produit un champ alternatif entre les électrodes. (d'après Shahinpoor et Kim [7])

produit final des propriétés d'usage variées. Les polyélectrolytes servent ainsi couramment en tant que :

- agent stabilisant des mousses pour les produits cosmétiques (la crème ne doit pas tomber au fond du pot)
- épaississants et gélifiants des produits alimentaires (on aime que les desserts lactés ou les glaces soient épais et onctueux)
- rhéofluidification des peintures (la peinture est facile à étaler mais elle ne coule pas)
- stabilisants des suspensions colloïdales comme les encres

2. Un polyélectrolyte est un réservoir de charges électrostatiques. La première conséquence est un caractère extraordinairement hygroscopique. Les superabsorbants, par exemple, sont des gels de polyélectrolyte. Ils peuvent absorber une masse d'eau liquide équivalente à mille fois leur masse déshydratée et ainsi "bébé reste au sec". L'autre effet intéressant est qu'on peut agir sur les polyélectrolytes avec un champ électrique. Ceci est mise à profit en électrophorèse, technique analytique qui permet de séparer des macromolécules (l'ADN, les protéines par exemple) en fonction de leur charge. Cela permet également la fabrication de muscles artificiels (voir par exemple [5, 6] et la figure 1.4).

Conclusion

Les polyélectrolytes présentent des propriétés d'usage mises à profit dans un grand nombre d'applications. Aussi sont-ils l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels. L'approche physico-chimique est aujourd'hui majoritaire car elle est la plus proche des problèmes, notamment de formulation, posés par les industriels. Elle est particulièrement active en Allemagne, au Japon et aux États-Unis. De manière très simplifiée, on peut dégager deux grands thèmes de la recherche actuelle consacrée aux polyélectrolytes. Ils sont liés aux deux propriétés d'usage mentionnées ci-dessus : polymère hydrosoluble et polymère chargé. Un polyélectrolyte étant naturellement soluble dans l'eau, les chercheurs et les industriels

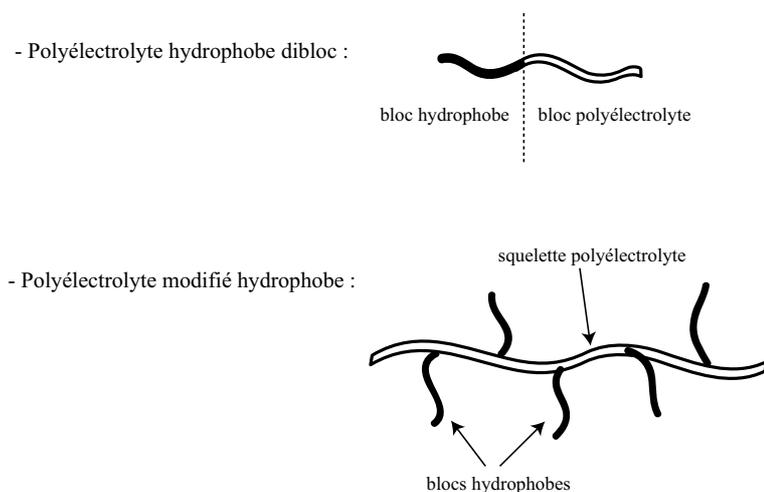


Figure 1.5: Représentations schématiques des deux grands types de polyélectrolytes amphiphiles : polyélectrolyte dibloc et polyélectrolyte modifié hydrophobe (HMP).

développent des polyélectrolytes amphiphiles. Ces derniers adoptent des comportements associatifs qui leur confèrent des propriétés d'usage intéressantes. Les polyélectrolytes sont également des polymères chargés. Ils interagissent donc fortement avec les objets de charge opposée. Cet aspect fait l'objet d'une recherche vaste et variée, parfois exotique.

1.2.2 Polyélectrolytes amphiphiles et auto-assemblage

Les polyélectrolytes amphiphiles sont généralement composés de deux sous-unités bien distinctes : une ou plusieurs portions polyélectrolyte associées à des portions neutres hydrophobes (voir figure 1.5). Lorsque ces sous-unités s'enchaînent sous forme de bloc, on parle de copolymère à blocs. Lorsque des chaînes hydrophobes sont greffées sur un squelette de polyélectrolyte, on parle de polyélectrolyte modifié hydrophobe (hydrophobically modified polyelectrolyte en anglais, noté souvent HMP). Dans les deux cas, les parties hydrophobes s'associent par "effet hydrophobe" de manière, grossièrement, à diminuer l'aire des parties hydrophobes en contact avec l'eau.

Les copolymères à blocs

Les plus courants sont des copolymères à deux blocs, appelés di-blocs. Un polyélectrolyte constitue un bloc, une chaîne neutre hydrophobe constitue le second (voir figure 1.5). On peut citer par exemple les copolymères diblocs synthétisés par Rhodia selon le procédé MADIX. La partie polyélectrolyte est dans ce cas une chaîne de poly(acrylate). Lorsque le bloc hydrophobe est une chaîne de polystyrène qui est vitreux à température ambiante, les assemblages sont au fur et à mesure qu'on augmente la fraction en polystyrène : micelle puis cylindre avec un cœur hydrophobe et enfin phase lamellaire (voir figure 1.6). Une fois ces assemblages formés, ils persistent même à grande dilution. La dilution a alors seulement pour effet d'augmenter la distance entre les objets auto-assemblés. Lorsque le bloc hydrophobe est mou, c'est-à-dire possède une température de transition vitreuse bien inférieure à la température ambiante, on retrouve les mêmes auto-assemblages. Les sphères et les cylindres persistent lors de la dilution.

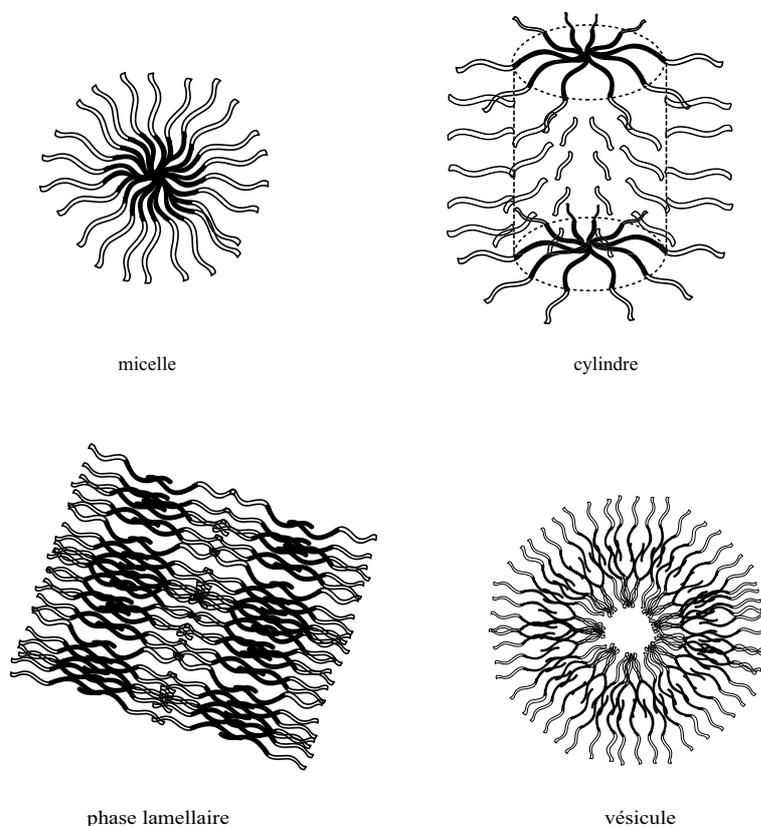


Figure 1.6: Les polyélectrolytes diblocs hydrophobes sont constitués d'un bloc polyélectrolyte et d'un bloc hydrophobe neutre. Ils forment en solution des assemblages supramoléculaires variés : micelles, cylindres, phases lamellaires et vésicules.

La seule différence concerne alors les phases lamellaires qui, à grande dilution, forment des vésicules [8].

Les polyélectrolytes modifiés hydrophobes (HMP)

On peut se représenter un polyélectrolyte modifié hydrophobe comme une chaîne de polyélectrolyte à laquelle pendent des chaînons hydrophobes (voir figure 1.5). C'est pourquoi on les nomme également polyélectrolytes en peigne. A basse concentration, les associations hydrophobes sont intramoléculaires et conduisent à un repliement de la chaîne. A concentration suffisamment élevée, les associations hydrophobes sont intermoléculaires et conduisent à la formation de gels physiques, les chaînons hydrophobes servant de pont entre les chaînes de polyélectrolytes. Les principales applications mettent en jeu des HMP pour lesquels la chaîne de polyélectrolyte est un polymère naturel, souvent un polysaccharide. On peut ainsi former des gels biocompatibles ou biodégradables. Les applications médicales sont considérables et vont de la vectorisation à la fabrication de substituts biocompatibles.

1.2.3 Mélanges avec objets de charge opposée

Les polyélectrolytes interagissent fortement avec les objets de charge opposée. Les possibilités de mélanges sont pratiquement infinies : polyélectrolyte-surfactant, polyélectrolyte-polyélectrolyte, polyélectrolyte-protéine, polyélectrolyte-colloïde, polyélectrolyte-liposome, polyélectrolyte-cellule vivante. Dans tous les cas, les systèmes ont une tendance à former des assemblages plus ou moins bien définis et la compréhension précise de ceux-ci est souvent difficile. Nous ne présentons ici que les interactions des polyélectrolytes 1) avec les surfactants de charge opposée et 2) avec des polyélectrolytes de charge opposée qui sont à la base de la formation des multi-couches.

Les complexes polyélectrolyte-surfactant

Il est difficile de trouver un shampoing ne contenant pas à la fois au moins un polyélectrolyte et un surfactant de charge opposée. Les surfactants ioniques sont des molécules possédant une tête polaire chargée et une queue hydrophobe. Dans le volume, ils s'organisent en micelles pour solubiliser les graisses. Adsorbés à l'interface, ils diminuent la tension de surface de l'eau et la rendent moussante. L'ajout de polyélectrolyte de charge opposée permet, entre autre, la stabilisation des mousses. [9, 10]

Exemple : Dans le shampoing Pantene Pro-V fabriqué par Procter & Gamble, on trouve parmi la liste des ingrédients : "Aqua" (eau), "Ammonium Lauryl Sulfate" (surfactant anionique), "Sodium Chloride" (sel), "Polyquaternium-10" (polyélectrolyte cationique). Ces quatre constituants eau, sel, polyélectrolyte et surfactant de charge opposée constituent la base de toute formulation de shampoing.

Pour illustrer le comportement général observé lorsqu'un polyélectrolyte est mis en présence d'un surfactant de charge opposée, une expérience classique consiste à mesurer la tension de surface d'une solution de polyélectrolyte en fonction de la concentration en surfactant (isotherme d'adsorption). Si on compare à l'isotherme d'adsorption d'un surfactant pur, on s'aperçoit que l'effet du polyélectrolyte est dramatique. On explique généralement ce phénomène de la façon suivante. A basse concentration, le polyélectrolyte se complexe avec le surfactant de charge opposée et on peut avoir une tension supérieure à celle de la solution de surfactant pur (le polyélectrolyte a happé les surfactants de la surface). A mesure que la concentration en surfactant augmente, le complexe devient plus hydrophobe et il s'adsorbe à l'interface eau-air. Ceci a pour effet de diminuer très fortement la tension de surface. Lorsque la tension de surfactant devient très importante, le complexe, saturé en surfactants, devient insoluble et peut précipiter en volume ou à l'interface eau-air. Si on rajoute enfin suffisamment de surfactants, on peut alors resolubiliser les agrégats hydrophobes.

Les complexes polyélectrolyte-surfactant sont étudiés :

- En volume à des concentrations importantes en surfactant et polyélectrolyte. Il s'agit alors d'élaborer, à l'aide d'expériences de diffusion des rayons X, des diagrammes de phase qui peuvent être très complexes [11, 12].
- A l'interface eau-air pour des concentrations dans le volume faibles en surfactant et en polyélectrolyte. Cette approche est plus proche des formulations industrielles. Les techniques classiques de caractérisation de ces systèmes sont :

- Isothermes de "binding" à l'aide d'électrodes spécifiques [13] permettant de connaître la composition des complexes
- Mesure de tension de surface
- Méthode du plateau poreux ("thin film balance") pour l'observation microscopique de la réponse d'un film à une variation de pression extérieure [9]
- Ellipsométrie, réflectivité des rayons X ou des neutrons [14, 15] à l'interface eau-air pour obtenir les propriétés de la couche adsorbée (épaisseur, densité, structure et composition)

Les principaux paramètres étudiés sont la nature du polyélectrolyte, les concentrations relatives en polyélectrolyte et en surfactant, la longueur des chaînes et leur rigidité.

Les multi-couches

Lorsqu'on ajoute un polyélectrolyte à une solution de polyélectrolyte de charge opposée, il se forme des complexes inter-chaîne. L'application la plus remarquable de cette interaction forte consiste à effectuer la complexation sur une surface afin de pouvoir contrôler leur formation.

La technique, connue sous le nom de LBL ("layer by layer") [16], consiste à tremper tout d'abord une surface chargée dans une solution de polyélectrolyte de charge opposée. Il se forme une couche de polyélectrolyte qui s'adsorbe de manière irréversible. La couche est alors rincée à l'eau. Si on mesure le potentiel de surface de cette couche, on constate que la charge de la surface a pris le signe de la couche tout juste adsorbée. On parle alors de renversement de la charge. On peut alors répéter l'opération en trempant cette surface dans une solution de polyélectrolyte de charge opposée à celle de la première couche. Une nouvelle couche adsorbée irréversiblement s'ajoute et la charge se renverse de nouveau. Ainsi, en trempant alternativement la surface dans un bain de polyélectrolyte cationique et un bain de polyélectrolyte anionique et en rinçant la couche entre chaque trempage, on empile l'une après l'autre des monocouches de polyélectrolyte dont les charges s'alternent. Ces monocouches sont l'objet d'un nombre important d'études fondamentales, théoriques [17] et expérimentales [18]. Les techniques s'améliorent et on sait réaliser des empilements à plus de 50 couches. Mais c'est surtout pour leur potentiel d'applications qu'on s'intéresse aux multi-couches de polyélectrolyte. Nous choisissons d'en citer trois (figure 1.7) :

- Surfaces nanostructurées. Si une surface possède dans le plan une structure composée de deux types de molécules en surface, chargée et neutre par exemple, on peut faire "pousser" les parties chargées de la surface à l'aide de multi-couches. On reproduit ainsi en trois dimensions, le motif que réalisent dans le plan de la surface les molécules chargées [19].
- "Hollow capsules". Si la surface initiale n'est pas un plan mais une boule, on peut encapsuler cette boule par une sphère de multi-couches. Si maintenant, on peut détruire la boule initiale sans altérer la sphère de multi-couches, il reste alors une sorte de coque vide qu'on appelle hollow capsule. La conception de ces hollow capsules en polyélectrolytes a été initiée dans le groupe de Möhwald. Dans ce cas, la boule centrale est une particule colloïdale de mélamine formaldéhyde faiblement réticulée (chargée positivement) qui est détruite, une fois la coque formée, par ajout d'acide chlorhydrique à $pH < 1.6$. Ces hollow capsules pourraient servir de nouveaux vecteurs thérapeutiques [20].

- Encapsulation de cellules. La plupart des cellules ont une membrane chargée négativement. On peut alors pour les protéger d'un milieu extérieur agressif les encapsuler dans un fourreau de multi-couches. Récemment, des chercheurs italiens ont montré que la cellule encapsulée pouvait conserver ses activités métaboliques et même se diviser ! [21]

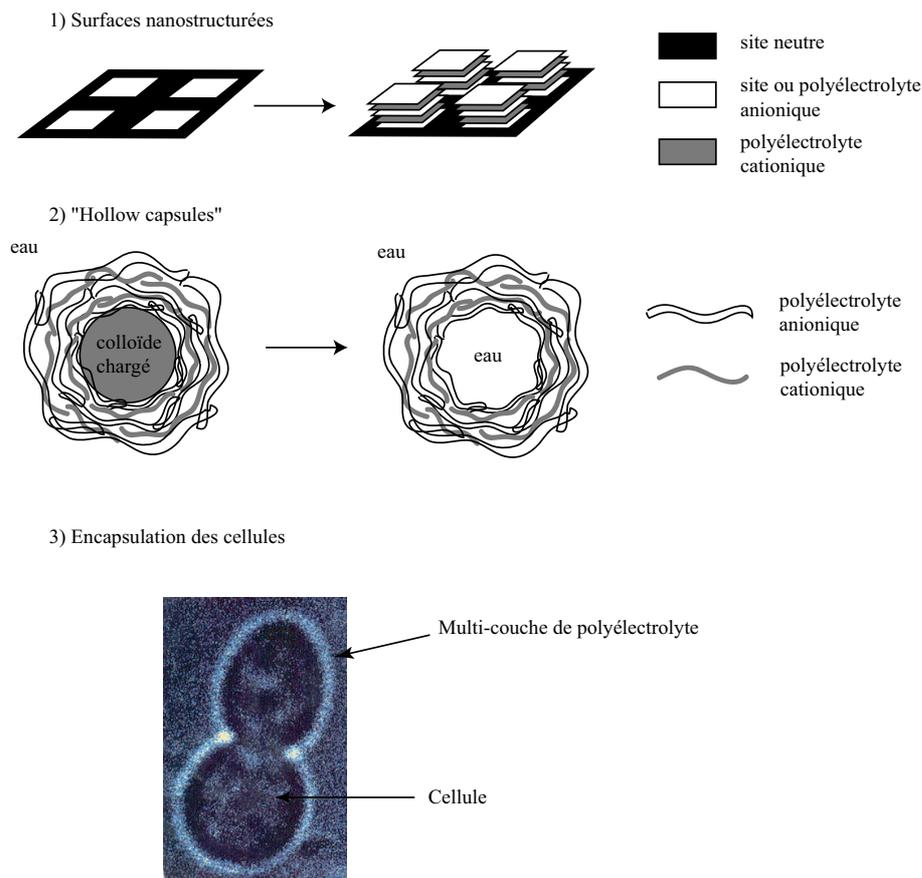


Figure 1.7: Trois exemples d'application des multicouches de polyélectrolytes.

1.3 Conclusion

La nature abonde de polyélectrolytes. Nous avons vu que le caractère chargé de ces polymères est souvent fondamental au fonctionnement du vivant (comme dans le cas de la compaction de l'ADN dans le noyau de nos cellules). L'homme met également à profit les propriétés des polyélectrolytes, à savoir polymère hydrosoluble et polymère chargé, dans de nombreuses applications. Toutes ces applications mettent en jeu des systèmes complexes. Il y a ainsi en biologie un grand nombre d'interactions spécifiques fondamentales tandis que les applications industrielles reposent sur des formulations souvent élaborées. Aussi la physique des polyélectrolytes exige-t-elle un grand nombre de simplifications, au risque parfois de négliger certains caractères particuliers fondamentaux (liaisons hydrogène, propriétés chimiques, par exemple). C'est l'objet du chapitre suivant.

◇ Chapitre 2

Définitions, principes et physique des polyélectrolytes en solution

La définition générale - un polyélectrolyte est un polymère ionisable - englobe un grand nombre de molécules aux propriétés parfois très différentes. Or, on accepte mal que notre ADN sophistiqué soit traité comme le banal gélifiant d'un yaourt (l'un et l'autre sont pourtant des polyélectrolytes). Il est donc nécessaire de distinguer des classes de polyélectrolytes qui seront décrites par une physique plus ou moins spécifique. Les polyélectrolytes hydrophiles, forts et flexibles en solution dans l'eau, constituent certainement une classe de référence. Comment alors décrire et comprendre le comportement de tels objets ? Un polyélectrolyte, polymère-électrolyte, est un objet fascinant car il met en jeu deux interactions fondamentales :

- interaction électrostatique entre les charges, portées par le polymère et libres en solution
- interaction monomère-monomère à courte portée et connectivité à grande échelle

La première, à longue portée, est décrite par les lois de l'électrostatique en solution. La seconde est spécifique à la physique des polymères neutres. Depuis plus de 50 ans, industriels et chercheurs, expérimentateurs et théoriciens, chimistes et physiciens, tâchent de comprendre la délicate balance qui régit la physique des polyélectrolytes.

Dans ce chapitre, nous définissons tout d'abord les grandes classes de polyélectrolytes du point de vue de la physique. Nous étudions alors plus en détail la classe particulière des polyélectrolytes hydrophiles, forts et flexibles en solution dans l'eau, qui sera utilisée ultérieurement comme classe de référence. Le solvant étant l'eau, nous décrivons succinctement les lois de l'électrostatique propres aux solutions aqueuses. Nous présentons enfin comment décrire la physique de ces polyélectrolytes en utilisant le concept de blob et de loi d'échelle. Ces résultats serviront de point d'appui lors de l'étude des polyélectrolytes hydrophobes.

2. Définitions, principes et physique des PE en solution

2.1	Les classes de polyélectrolytes	29
2.1.1	Définition	29
2.1.2	Polyélectrolytes faiblement et fortement chargés	30
2.1.3	Polyélectrolytes faibles et polyélectrolytes forts	31
2.1.4	Dissociation des ions dans le solvant : des ionomères aux polyélectrolytes	32
2.1.5	Rôle de la qualité du solvant	34
2.1.6	La classe de référence des polyélectrolytes hydrophiles	35
2.2	Électrostatique en solution aqueuse	36
2.2.1	Interaction électrostatique dans l'eau pure	36
2.2.2	Influence des charges en solution	37
2.2.3	Écrantage électrostatique en solution aqueuse	39
2.3	Physique des polyélectrolytes hydrophiles en solution aqueuse . . .	40
2.3.1	Système étudié	41
2.3.2	Propriétés de la chaîne à dilution infinie	41
2.3.3	Vers les solutions réelles : régimes dilué et semi-dilué	48
2.4	Conclusion	52

2.1 Les classes de polyélectrolytes

2.1.1 Définition

Par définition, on appelle polyélectrolyte toute macromolécule contenant une fraction f non nulle de monomères ionisables. On peut donc se représenter un tel objet comme un enchaînement de N monomères répartis en $(1-f)N$ monomères neutres notés M et de fN monomères ionisables notés A^-/B^+ , susceptibles d'être dissociés en A^- et B^+ (figure 2.1). M et A^-/B^+ s'enchaînent aléatoirement et deux paramètres suffisent à décrire un polyélectrolyte :

- N : "Longueur" de la chaîne (nombre de monomères par chaîne)
- f : Taux de charge chimique, avec $0 < f \leq 1$

Si l'enchaînement des monomères ionisables le long de la chaîne se fait par les parties A^- , on parle de **polyélectrolyte anionique** (figure 2.1). Lorsque les charges se dissocient, il se forme un polymère de charge négative, appelé **polyanion**, et un grand nombre de cations simples, les **contre-ions**, se dispersent dans la solution. Dans le cas contraire, le polyélectrolyte est dit cationique. Il se dissocie pour former un **polycation** et les contre-ions sont alors des anions simples. A partir de cette définition très simple, on peut distinguer plusieurs classes de polyélectrolytes.

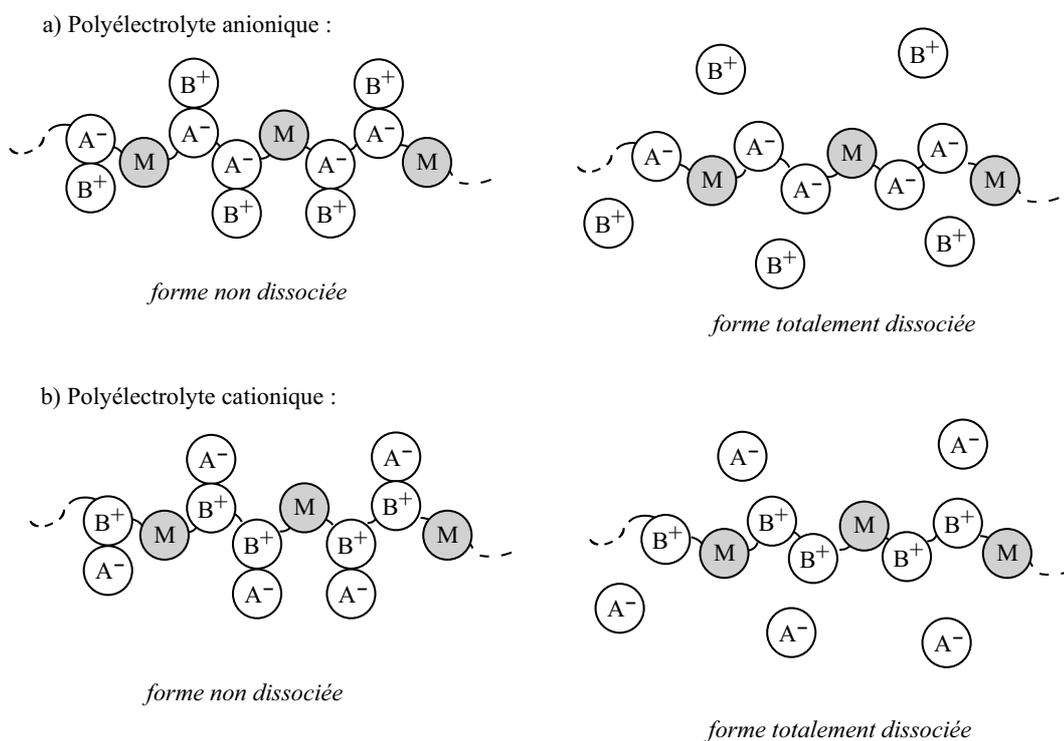
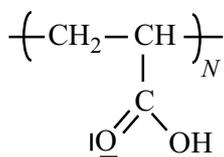
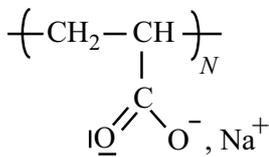


Figure 2.1: Représentation schématique d'un polyélectrolyte a) anionique et b) cationique. Dans l'air ou en solution dans un solvant non dissociant, le polyélectrolyte est sous la forme non dissociée. Au contraire, dans un solvant polaire et ionisant comme l'eau, le polyélectrolyte est généralement sous la forme totalement dissociée.

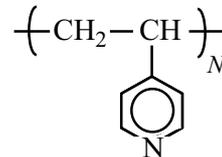
Polyélectrolytes faibles :



PAAH

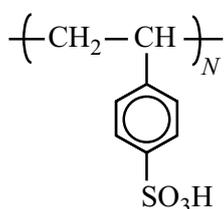


PAANa

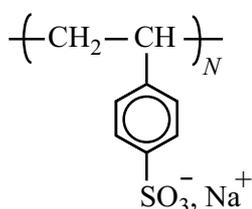


PVP

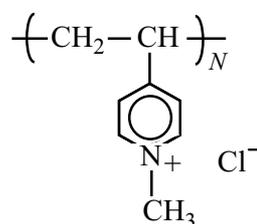
Polyélectrolytes forts :



PSSH

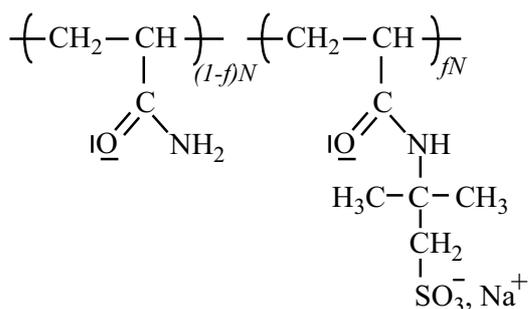


PSSNa



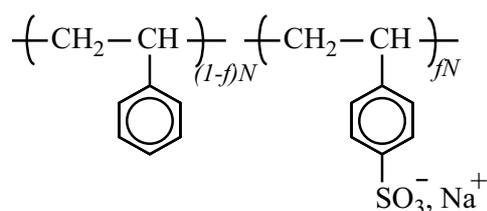
PVPQuat

Polyélectrolyte hydrophile :



AMAMPS

Polyélectrolyte hydrophobe :



PSS partiellement sulfoné

Figure 2.2: Formules semi-développées de quelques polyélectrolytes synthétiques usuels

2.1.2 Polyélectrolytes faiblement et fortement chargés

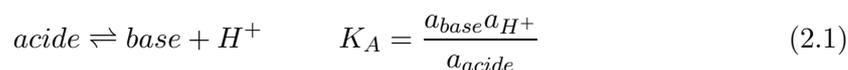
- Lorsque f est faible, la présence de monomères ionisables, éventuellement dissociés, constitue une faible perturbation par rapport au cas neutre. Forces de Van der Waals et électrostatiques sont en compétition. On parle de **polyélectrolyte faiblement chargé**.

- Lorsque le taux de charge f est suffisamment important pour que les forces d'origine électrostatique soient prépondérantes, on parle alors de **polyélectrolyte fortement chargé**.

2.1.3 Polyélectrolytes faibles et polyélectrolytes forts

- La présence de groupements ionisés le long de la chaîne peut provenir de la dissociation d'une liaison covalente polarisée ou de la capture de charges libres. Si ces réactions sont équilibrées, seule la constante de cet équilibre est intrinsèque au polyélectrolyte et le taux de charge f dépend de la composition chimique du milieu extérieur (le solvant). Par analogie avec les électrolytes faibles partiellement dissociés, on parle dans ce cas de **polyélectrolyte faible**¹.

Les polyélectrolytes faibles les plus courants sont des homopolymères constitués de monomères possédant une fonction acide faible ou base faible. La constante associée à l'équilibre monomère neutre/monomère ionisé est dans ce cas une constante d'acidité et on peut toujours se ramener à une écriture de la forme :



où a_i désigne l'activité de l'espèce i .

Si la forme basique portée par le polymère est chargée, le polyélectrolyte est anionique. Il a une affinité pour les protons et se neutralise à mesure que le pH décroît. On a ainsi approximativement pour le taux de charge f en fonction du pH :

pH	$pK_a - 2$	$pK_a - 1$	pK_a	$pK_a + 1$	$pK_a + 2$
f	0.01	0.1	0.5	0.9	0.99

Si au contraire, c'est la forme acide qui est chargée, le polyélectrolyte est alors cationique et d'autant plus dissocié que le pH est faible. Il cède des protons et se neutralise lorsque le pH augmente:

pH	$pK_a - 2$	$pK_a - 1$	pK_a	$pK_a + 1$	$pK_a + 2$
f	0.99	0.9	0.5	0.1	0.01

*Exemples*² :

- Le PAAH ou poly(acide acrylique) est un polyélectrolyte faible usuel. La fonction acide carboxylique possède un pK_a voisin de 5. A pH neutre ou basique, le PAAH est totalement dissocié et forme un polyanion.
- Le PAANa ou poly(acrylate de sodium) est la forme basique du PAAH associée au contre ion Na^+ . A pH neutre ou basique, le PAANa reste anionique et ses contre-ions sont les ions sodium. Par contre, si le milieu devient suffisamment acide ($pH < 5$), le PAANa capte les protons de la solution et se neutralise d'autant plus que le pH est faible.
- Le PVP ou polyvinylpyridine possède des groupes pyridine de $pK_a = 5.2$. Le PVP est neutre à pH basique tandis qu'à pH suffisamment acide ($pH < 5$), la forme acide pyridinium (pyridine ayant captée un proton) prédomine et le PVP est alors cationique.

¹En anglais, un polyélectrolyte faible est qualifié de "weak". On utilise également l'expression "annealed" dont l'équivalent français serait "recuit".

²Pour les formules semi-développées, se reporter à la figure 2.2.

- Si le taux de charge est indépendant de la composition du milieu (on dit parfois que la charge est gelée), on parle de **polyélectrolyte fort**. Les polyélectrolytes forts sont le plus souvent composés de monomères portant un groupe acide fort qui se dissocie totalement en libérant H^+ ou des espèces salines de réactivité chimique nulle (aucune propriété acido-basique ou oxydo-réductrice).

*Exemples*³ :

- Le PSSH ou poly(acide styrènesulfonique) est le polyélectrolyte fort de référence. Chaque monomère comporte un groupe acide sulfonique SO_3H qui, dans l'eau, est un acide fort et se dissocie totalement en un sulfonate SO_3^- et un proton H^+ . Le polyélectrolyte formé dans l'eau est anionique et ses contre-ions sont les protons échangeables avec les autres cations du milieu.
- Le PSSNa ou poly(styrènesulfonate de sodium) est le dérivé le plus courant du PSSH. Les groupements sulfonate liés au styrène sont des bases infiniment faibles dans l'eau car conjuguées de l'acide fort SO_3H . Ils n'ont donc aucune affinité pour les protons et conserveront leur charge négative quel que soit le pH du milieu. Le PSSNa est donc un polyélectrolyte fort, anionique dans l'eau, et ses contre-ions sont les ions sodium Na^+ .
- Le PVPQuat ou polyvinylpyridinium quaternisé est très proche chimiquement de la forme protonée du PVP, lequel est, on l'a vu, un polyélectrolyte faible. Il s'agit bien pourtant d'un polyélectrolyte fort. L'atome d'azote qui est quaternaire (3 liaisons covalentes + 1 électron délocalisé sur le cycle aromatique) ne peut en effet céder aucun proton. Il n'a par conséquent aucune propriété acido-basique (ni oxydo-réductrice d'ailleurs). En somme, quelle que soit la composition du milieu extérieur, le PVPQuat reste cationique : c'est un polyélectrolyte cationique fort.

2.1.4 Dissociation des ions dans le solvant : des ionomères aux polyélectrolytes

Considérons un milieu homogène, le solvant, de constante diélectrique relative ϵ_r supposée homogène. La force de cohésion entre A^- et B^+ , respectivement de valences Z_A et Z_B , est essentiellement électrostatique et vaut en fonction de la distance r_{AB} séparant A^- et B^+ :

$$F_{A^-/B^+} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_{AB}^2} \quad (2.2)$$

e est la charge électrique élémentaire ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C) et ϵ_0 la constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8.84 \cdot 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$). Cette force est grande et seul un solvant de constante diélectrique élevée peut l'affaiblir. Les ions éventuellement dissociés seront à leur tour solvatés et dispersés dans le milieu à la condition que le solvant soit suffisamment polaire, c'est-à-dire qu'il possède un moment dipolaire permanent élevé.

Ainsi, en fonction de la dissociation des charges dans le solvant, un polymère ionisable en solution peut adopter deux types de comportement : ionomère ou polyélectrolyte.

- Les solvants organiques usuels sont apolaires (cas des molécules symétriques) ou peu polaires (molécules asymétriques mais faible polarisation des liaisons). Ils solvatent donc très

³Pour les formules semi-développées, se reporter à la figure 2.2.

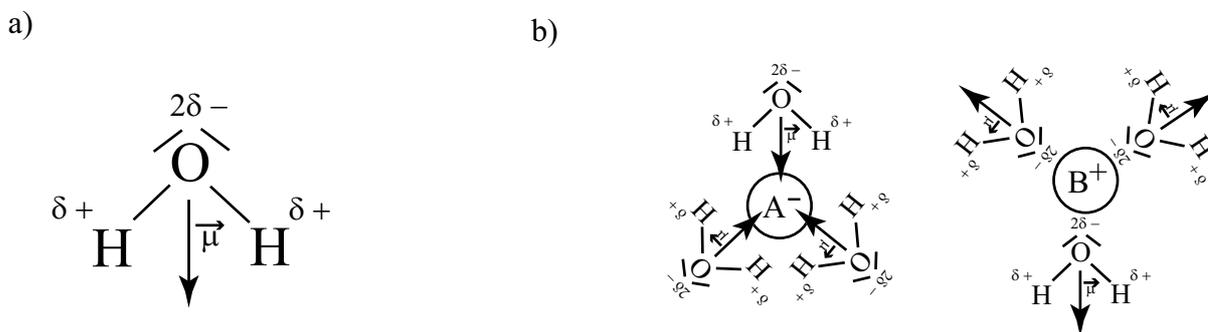


Figure 2.3: a) La molécule d'eau possède une géométrie coudée avec un angle de 104° environ. Chaque liaison OH étant polarisée, l'eau possède un moment dipolaire permanent de norme $\mu = 1.85$ D. b) Ce moment dipolaire permanent permet à l'eau de solvater les anions comme les cations par interaction dipôle-charge.

mal les espèces chargées. Un polyélectrolyte ne sera donc soluble dans ces solvants que si son taux de charge f est faible et si, bien sûr, les monomères neutres y sont également solubles. En outre, la constante diélectrique étant généralement très faible dans ces solvants (voir le tableau 2.1), les monomères ionisables ne se dissocient pas et restent sous la forme de paire d'ions. Ces paires d'ions forment des dipôles permanents qui interagissent fortement. L'attraction dipôle-dipôle est généralement suffisante pour provoquer l'effondrement des chaînes. Un tel comportement est qualifié d'**ionomère**[22, 23].

Exemple :

- Les macromolécules de polystyrène contenant une faible fraction de monomères styrène-sulfonate (typiquement $f < 10\%$) répartis aléatoirement au sein de la chaîne sont solubles dans le toluène. La constante diélectrique est si faible ($\epsilon_r = 2.38$) que les paires d'ions $\text{SO}_3^-/\text{Na}^+$ ne peuvent se dissocier. L'interaction dipolaire attractive provoque alors la formation d'agrégats dipolaires appelés multipléts ainsi que l'effondrement des chaînes.
- L'eau est une molécule extraordinaire (figure 2.3 a)). La répartition dans l'espace des deux doublets non liants et des deux liaisons O-H est tétraédrique et conduit à une molécule coudée. La répulsion forte des deux doublets fait se refermer légèrement le coude et l'angle $\widehat{\text{HOH}}$ vaut environ 104° . Chaque liaison OH est fortement polarisée et assimilable à un petit dipôle $\vec{\mu}_{\text{OH}}$ pointant vers H et de norme $\mu_{\text{OH}} = 1.5$ D⁴. La somme vectorielle de ces dipôles est non nulle et la molécule d'eau possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$ permanent de norme:

$$\mu = 2\mu_{\text{OH}} \cos(\widehat{\text{HOH}}/2) = 1.85 \text{ D} \quad (2.3)$$

C'est ainsi que, grâce à son moment dipolaire permanent de norme élevée, l'eau solvate très bien les espèces chargées anioniques ou cationiques (figure 2.3b)).

D'autre part, les molécules d'eau interagissent entre elles et à distance *via* l'interaction électrostatique entre les doublets non liants et les atomes H de charge δ^+ . Cette interaction

⁴Le Debye (D) est l'unité usuelle des moments dipolaires en chimie : $1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

est appelée liaison hydrogène ou liaison H. Elle possède une énergie de liaison relativement élevée ($19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui apporte une cohésion exceptionnelle à l'eau. Les conséquences de la présence des liaisons H sur les propriétés physiques de l'eau sont nombreuses : faible densité de la glace, température et enthalpie de fusion anormalement élevées et surtout une **constante diélectrique très élevée** ($\epsilon_r = 78.5$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). La force attractive entre charges opposées est affaiblie : l'eau est donc un solvant fortement ionisant et dissociant.

En somme, l'eau dissocie facilement (forte constante diélectrique) et solvate bien (moment dipolaire permanent) les charges. **Par conséquent, presque tous les polyélectrolytes à taux de charge suffisamment élevé sont solubles dans l'eau.** Dans le cas des polyélectrolytes forts, on peut considérer qu'il y a alors dissociation totale des charges.

- Certains solvants organiques peuvent avoir un moment dipolaire permanent très fort lorsque les liaisons sont fortement polarisées et que la répartition des charges est très dissymétrique. C'est le cas par exemple du diméthylformamide DMF ($\mu = 3.82 \text{ D}$) ou du diméthylsulfoxyde DMSO ($\mu = 3.96 \text{ D}$). Cependant, du fait de l'absence de liaison hydrogène, la constante diélectrique est plus faible que celle de l'eau (voir tableau 2.1). Les polyélectrolytes à taux de charge intermédiaires sont généralement solubles dans ces solvants, les charges dissociées sont solvatées et leur comportement est proche de celui qu'ils ont dans l'eau. Par contre, les polyélectrolytes à fort taux de charge ne seront généralement pas solubles dans ces solvants.
- Il est important de remarquer qu'un polymère n'est pas intrinsèquement ionomère ou polyélectrolyte. Seule l'interaction entre le solvant et le polymère va déterminer un comportement ionomère ou polyélectrolyte. On peut illustrer ceci par les résultats obtenus récemment par Tong *et al.* [24]. Ces auteurs caractérisent un polymère ionisable contenant des groupements sulfonate, l'ADDan60 qui est chimiquement proche de l'AMAMPS (voir figure 2.2), en solution dans des mélanges DMSO/THF de compositions variées. Lorsque la fraction volumique de THF est inférieure à 0.7, les charges sont dissociées et l'ADDan60 a un comportement de polyélectrolyte. Par contre, dès que la fraction en THF devient supérieure à 0.7, les charges ne se dissocient plus, les chaînes s'effondrent sous l'effet de l'attraction des paires d'ions : on a alors le comportement typique d'un ionomère.

2.1.5 Rôle de la qualité du solvant

Nous n'avons jusque-là pas tenu compte de l'interaction monomère neutre-solvant. Sachant que l'eau est le solvant le plus courant des polyélectrolytes et par analogie avec les polymères neutres, on distingue deux classes de polyélectrolytes :

- **Polyélectrolyte hydrophile** : le polyélectrolyte est en bon solvant dans l'eau, éventuellement en solvant θ^5

Exemple :

- L'AMAMPS est un copolymère composé de l'enchaînement aléatoire de monomères acrylamide neutres et de monomères ionisables acrylamidopropanesulfonate de sodium.

⁵La notion de qualité du solvant est explicitée au paragraphe 2.3.2

Solvant	μ	ϵ_r	Type du solvant	Monomère neutre	Gamme de solubilité	Comportement
Toluène	0	2.38	apolaire aprotique	soluble THF	$f < 0.1$	Ionomère
Eau	1.85	78.5	Polaire, liaisons H	hydrophile	$0 < f \leq 1$	PE hydrophile
				hydrophobe	$f > 0.3$	PE hydrophobe
DMF	3.82	37.8	Polaire, aprotique	soluble DMF	$f < 0.9$	PE solvophile
DMSO	3.96	46.7		soluble DMSO		
Acétonitrile			Polaire, aprotique	solvophobe		PE solvophobe

Tableau 2.1: Les polymères ionisables adoptent différents types de comportement en fonction de l'interaction monomère/solvant (dissociation des charges et qualité du solvant). Pour chacun des solvants mentionnés, on donne la norme du moment dipolaire permanent (μ), la valeur de la constante diélectrique à 25°C et le type du solvant. En fonction de la nature du monomère neutre, les polymères ionisables ne sont solubles que pour une gamme limitée de taux de charge f (valeurs indicatives) et peuvent adopter des comportements variés.

Le polymère neutre d'acrylamide est soluble et en bon solvant dans l'eau. L'AMAMPS est donc un polyélectrolyte hydrophile quel que soit son taux de charge.

- **Polyélectrolyte hydrophobe** : le polyélectrolyte est en mauvais solvant dans l'eau.

Exemple :

- Le PSS partiellement sulfoné est le polyélectrolyte hydrophobe de référence. En effet, le PSS pour $30\% < f < 100\%$ est soluble dans l'eau mais contient un nombre plus ou moins grand de monomères styrène très hydrophobes. Par contre, à $f = 100\%$, le PSS ne contient plus de monomère styrène hydrophobe, il se comporte alors comme un polyélectrolyte hydrophile.

Cette notion peut être généralisée dans le cas de polyélectrolytes solubles en solvant polaire différent de l'eau [25]. On parle alors de :

- polyélectrolyte solvophile lorsque le polyélectrolyte est en bon solvant, par exemple le MPCP (1,1,2,3,3-pentacyanoprène de poly(2-(méthacryloyloxy)éthylammonium)) [26] dans le DMF.
- polyélectrolyte solvophobe lorsque le polyélectrolyte est en condition de mauvais solvant, comme le MPCP en solution dans l'acétonitrile.

Dans le tableau 2.1, nous résumons les principaux comportements adoptés par les polymères ionisables en fonction des natures respectives du solvant et du polymère.

2.1.6 La classe de référence des polyélectrolytes hydrophiles

Les polyélectrolytes peuvent être répartis en grandes classes principalement en fonction de la nature des charges (figées ou variables, dissociées ou sous forme de paire d'ions) et de l'interaction avec le solvant (caractère hydrophile ou hydrophobe). D'autres critères peuvent entrer en jeu

comme la flexibilité de la chaîne ou la distribution des charges. On comprend aisément qu'il soit nécessaire d'établir une physique spécifique à chaque classe tant les interactions mises en jeu peuvent varier d'une classe à une autre. Cette thèse a pour objet l'étude des propriétés physiques des polyélectrolytes hydrophobes flexibles fortement chargés. Pour cela, nous allons souvent nous baser sur la comparaison avec la classe des polyélectrolytes hydrophiles, forts et flexibles en solution aqueuse. Cette classe en effet ne diffère des polyélectrolytes hydrophobes que par la qualité du solvant. De plus, elle a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales plus avancées qu'aucune autre. Il paraît donc justifié de considérer les polyélectrolytes hydrophiles, forts, flexibles en solution aqueuse comme une classe de référence. Désormais, par souci de légèreté, ces polyélectrolytes de référence seront nommés simplement *polyélectrolytes hydrophiles*.

Par définition, un polyélectrolyte hydrophile plongé dans l'eau est solubilisé et libère un grand nombre de contre-ions. Du point de vue de la physique, c'est un système ternaire constitué d'une chaîne macromoléculaire chargée ou macro-ion, du solvant (l'eau) et des contre-ions.

Deux interactions fondamentales sont ainsi mises en jeu :

- interaction électrostatique entre les charges, portées par le polymère et libres en solution
- interaction monomère-monomère à courte portée et connectivité à grande échelle

La première est décrite par l'électrostatique en solution aqueuse. C'est l'objet du paragraphe suivant.

2.2 Électrostatique en solution aqueuse

2.2.1 Interaction électrostatique dans l'eau pure

L'énergie coulombienne d'interaction de deux charges ponctuelles q_A et q_B respectivement de charges $Z_A e$ et $Z_B e$, plongées dans un milieu de constante diélectrique relative ϵ_r homogène s'écrit en fonction de la distance r séparant les charges :

$$U(r) = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

L'eau parfaitement pure, à cause de la présence de moments dipolaires permanents bien organisés, possède une constante diélectrique élevée exaltée par les liaisons hydrogène : $\epsilon_r^{eau} = 78.5$ à 25°C . $U(r)$ est donc environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide.

On définit alors la longueur de Bjerrum, distance à laquelle l'énergie d'interaction de deux charges élémentaires e vaut l'énergie d'agitation thermique $k_B T$:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad (2.5)$$

Soit $l_B = 0.71$ nm dans l'eau pure à 25°C .

Il peut alors être commode d'exprimer $U(r)$ en unité $k_B T$:

$$U(r) = Z_A Z_B \frac{l_B}{r} k_B T \quad (2.6)$$

On a alors pour deux charges élémentaires une sorte de diagramme de prédominance énergétique en fonction de r :

$$\frac{r < l_B}{U(r) > k_B T} \quad \Bigg| \quad \frac{r > l_B}{U(r) < k_B T}$$

2.2.2 Influence des charges en solution

L'eau, on l'a vu, est un solvant ionisant, dissociant et solvatant des charges. L'eau, d'ailleurs, se dissocie elle-même (autoprotolyse de l'eau). Par conséquent, toute solution aqueuse contient des ions. Autrement dit, l'eau est un diélectrique contenant des charges libres. La présence de ces charges libres dans la solution peut affecter considérablement le potentiel d'interaction électrostatique.

Pour estimer l'influence de ces charges libres, considérons un milieu de constante diélectrique homogène $\epsilon_r \epsilon_0$ contenant n espèces A_i ($i = 1, \dots, n$) de charge $Z_i e$ et à la concentration c_i . Le système a alors une densité de charge supposée uniforme et de valeur moyenne :

$$\rho_0 = \sum_{i=1}^n c_{i,0} Z_i e \quad (2.7)$$

Le potentiel électrostatique Φ du système est alors nul. Toute perturbation du système, par exemple l'introduction d'une charge ponctuelle q à l'origine du repère, rend la densité de charge non uniforme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n c_{i,\vec{r}} Z_i e \quad \text{et} \quad \Phi(\vec{r}) \neq 0 \quad (2.8)$$

Le champ électrique \vec{E} qui doit satisfaire la première équation de Maxwell :

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.9)$$

impose au potentiel Φ ($\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\Phi$) de satisfaire l'équation de Poisson :

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.10)$$

Il est donc nécessaire de connaître $\rho(\vec{r})$, c'est-à-dire la distribution des charges $c_{i,\vec{r}}$ résultant de la perturbation. Chaque espèce A_i de charge $Z_i e$ a une énergie potentielle $Z_i e \Phi(\vec{r})$. En supposant une distribution de Boltzmann des charges, on a alors :

$$c_{i,\vec{r}} = c_{i,0} \exp\left(-\frac{Z_i e \Phi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

En combinant 2.10 et 2.11, on obtient une relation entre le potentiel et la distribution des charges, c'est l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\Phi = -\sum_{i=1}^n \frac{c_{i,0} Z_i e}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp\left(-\frac{Z_i e \Phi}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Cette équation est non linéaire et n'a pas de solution analytique simple. Dans le cas où l'énergie potentielle des charges $|Z_i e \Phi|$ est très petite devant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, on

peut développer les exponentielles au premier ordre pour ne conserver que les termes linéaires (l'électroneutralité impose aux termes constants de s'annuler). On obtient alors l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée ou **équation de Debye-Hückel** :

$$\Delta\Phi = \frac{1}{\lambda_D^2}\Phi \quad (2.13)$$

λ_D est homogène à une longueur. Elle est appelée longueur de Debye et elle vaut :

$$\lambda_D = \left(\frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_{i=1}^n c_{i,0} Z_i^2 \right)^{-1/2} \quad (2.14)$$

L'équation 2.13 admet des solutions analytiques dans les géométries simples. Dans le cas de notre exemple, une charge ponctuelle fixée en O, la symétrie est sphérique et l'équation 2.13 s'écrit simplement :

$$\frac{d^2(r\Phi)}{dr^2} - \frac{r\Phi}{\lambda_D^2} = 0 \quad (2.15)$$

On a donc pour le potentiel $\Phi(r)$ qui ne peut pas diverger à l'infini :

$$\Phi(r) = \frac{C}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (2.16)$$

Suffisamment près de la charge q , le potentiel est non affecté par la présence des charges libres et reste coulombien :

$$\Phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (\text{près de la charge}) \quad (2.17)$$

Lorsqu'on s'éloigne de q , la présence des charges libres force le potentiel à décroître exponentiellement et on admet pour $\Phi(r)$ un potentiel coulombien écranté :

$$\Phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (\text{loin de la charge}) \quad (2.18)$$

Au delà de λ_D , la présence de la charge ne se fait pratiquement plus ressentir. La longueur de Debye donne dans ce cas une mesure de la portée du potentiel électrostatique créé par la charge q .

Remarques :

1. Pour établir l'équation de Poisson-Boltzmann, nous avons supposé implicitement une distribution continue de la charge. Pour cela, il faut trouver suffisamment de charges dans un volume de longueur caractéristique la longueur d'écran λ_D , soit approximativement pour une concentration totale en charge c_{tot} : $c_{tot} \gg 1/\lambda_D^3$. Cette approximation est typique d'une approche dite de champ moyen.
2. L'équation de Debye-Hückel n'est valable que dans la mesure où la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann est justifiée, soit : $|Ze\Phi| \ll k_B T$. Autrement dit, le potentiel électrostatique doit être faible.

Type de solution aqueuse	Longueur de Debye λ_D
Eau pure théorique sans sel ajouté	$\simeq 1000$ nm
Eau ultra-pure utilisée en laboratoire	$\simeq 100$ nm
Solution pure de NaCl 0.001 M	$\simeq 10$ nm
Solution pure de NaCl 0.1M	$\simeq 1$ nm
Fluide biologique	$\simeq 0.8$ nm
Solution pure de NaCl 1M	$\simeq 0.3$ nm

Tableau 2.2: Ordre de grandeur de la longueur de Debye dans des solutions aqueuses typiques

Conclusion :

La présence de charges libres en solution modifie la forme des potentiels électrostatiques. Dans les cas où les hypothèses simplificatrices mentionnées ci-dessus sont justifiées, l'influence des charges sur la forme des potentiels est décrite par une relation linéaire simple, l'équation de Debye-Hückel. La contribution des charges libres est alors contenue intégralement dans une longueur, λ_D , appelée longueur d'écran de Debye-Hückel ou longueur de Debye. Dans les cas simples, λ_D est une mesure de la portée des interactions électrostatiques.

2.2.3 Écrantage électrostatique en solution aqueuse

Considérons maintenant les deux charges $Z_A e$ et $Z_B e$ interagissant dans l'eau en présence d'ions libres. D'après 2.2.2, on admet que le potentiel d'interaction $U(r)$ prend la forme d'un potentiel écranté :

$$U(r) = Z_A Z_B \frac{l_B}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) k_B T \quad (2.19)$$

On supposera ainsi que, d'une manière générale, **la longueur de Debye λ_D donnera une estimation de la portée des interactions électrostatiques dans l'eau.**

Si la solution contient n solutés chargés A_i de valence Z_i et de concentration C_i en mol.L⁻¹ ($i = 1, \dots, n$), λ_D vaut alors, d'après l'équation 2.14:

$$\lambda_D = \left(\frac{1000 N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \right)^{-1/2} \quad (2.20)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro⁶.

On reporte dans le tableau 2.2 les ordres de grandeur que prend λ_D dans diverses solutions aqueuses de compositions typiques. L'eau pure théorique ne contient comme espèce saline que les ions OH⁻ et H⁺ provenant de la réaction d'autoprotolyse de l'eau aux concentrations respectives $C_{OH^-} = C_{H^+} = 10^{-7}$ mol.L⁻¹. Cette situation correspond à la valeur théorique maximale accessible pour λ_D dans l'eau soit 970 nm. En réalité, λ_D n'atteint jamais des valeurs aussi grandes dans l'eau. L'eau la plus pure disponible en laboratoire est produite par passage d'une eau distillée sur filtres et résines échangeuses d'ions. Les dispositifs commercialisés par Millipore

⁶ $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

sont les plus répandus et garantissent une résistivité de l'eau produite de 18.2 MOhms.cm. Une eau aussi pure est hautement réactive. Elle attaque les métaux (oxydation) et elle solubilise les gaz (gradient fort de potentiel chimique), en particulier le dioxyde de carbone atmosphérique qui, solubilisé, correspond à la forme la plus acide des couples successifs $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($pK_{a1} = 6.3, pK_{a2} = 10.2$)⁷. Ainsi, l'eau pure en équilibre avec l'air atmosphérique sous une pression de 1 atm a un pH théorique de 5.65 soit au moins $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions H^+ et HCO_3^- . Sauf conditions drastiques d'utilisation (production et manipulation sous atmosphère inerte), on peut ainsi estimer que l'eau ultra-pure du laboratoire manipulée avec soin contient une concentration résiduelle d'ions libres⁸ de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. λ_D est alors de l'ordre de 100 nm. Cette valeur décroît fortement lorsqu'on ajoute des sels, par exemple un électrolyte 1:1 comme NaCl (*Cf* tableau 2.2). A titre d'illustration, les cellules vivantes contiennent beaucoup de sels et baignent dans un environnement pareillement riche en sels⁹ (environ 0.15 mol.L^{-1} de sels univalents et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de composés divalents). En biologie, la portée des interactions électrostatiques est donc très faible : $\lambda_D < 1 \text{ nm}$.

Conclusion

Dans l'eau, on retiendra que l'énergie d'interaction électrostatique est :

- inférieure à l'énergie d'agitation thermique au delà de la longueur de Bjerrum, 0.71 nm dans l'eau pure à 25°C
- à longue portée dans le cas de solutions très pures ($\simeq 100 \text{ nm}$)
- écrantée en présence de sels ajoutés

2.3 Physique des polyélectrolytes hydrophiles en solution aqueuse

Nous avons vu les principales caractéristiques de l'électrostatique en solution aqueuse. Pour décrire le comportement des polyélectrolytes hydrophiles, nous devons maintenant aux interactions électrostatiques ajouter le caractère de polymère en solution. Un grand nombre d'approches théoriques et de simulations ont abordé et continuent de traiter ce sujet délicat. Parallèlement, les expériences révèlent régulièrement de nouveaux comportements mystérieux comme le célèbre pic du polyélectrolyte, la remontée aux petits angles ou le controversé (mais bien réel) mode lent. L'objet de ce paragraphe n'est pas d'être une revue des théories existantes, des modélisations numériques ou des résultats expérimentaux. Pour les principales théories, on consultera l'article de revue de Barrat et Joanny [29] et la référence [30] pour l'utilisation des lois d'échelle appliquées aux polyélectrolytes. La pertinence des équations de Poisson-Boltzman et de Debye-Hückel sont discutées dans différents articles de la référence [31]. Un tour d'horizon des grandes questions théoriques et expérimentales est réalisé par Schmitz dans [32]. Enfin les points de vue (importants) d'expérimentateurs sont donnés dans [33] et [34].

⁷Cette réactivité accrue par la grande pureté de l'eau est connue en chimie de l'environnement. Les eaux de rivière proches de villes, riches en éléments organiques, sont beaucoup moins sensibles à la pollution au CO₂ que les lacs très purs de montagne dont les eaux peuvent devenir très acides.

⁸L'estimation de la concentration d'ions libres varie selon les auteurs. Une concentration résiduelle de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ est généralement admise [27, 28].

⁹Il ne faut pas boire d'eau distillée, cela tuerait nos cellules !

Nous choisissons de ne présenter ici que les concepts théoriques de blob et de loi d'échelle [35] car ils permettent d'obtenir à l'aide d'arguments simples les résultats principaux. Nous ne considérerons que le cas des polyélectrolytes hydrophiles flexibles en solution aqueuse sans sel ajouté. Ceux-ci serviront de points de référence lors de l'étude des polyélectrolytes hydrophobes. Enfin, nous n'évoquerons pas les expériences classiques qui seront présentées dans la partie expérimentale de cette thèse.

2.3.1 Système étudié

On décrit dans ce paragraphe les propriétés physiques des polyélectrolytes hydrophiles, forts, flexibles qu'on appelle simplement polyélectrolytes hydrophiles, en solution dans l'eau.

Les paramètres de la chaîne unique sont les suivants :

- a : **Taille du monomère** ($a = 0.25$ nm dans le cas d'un enchaînement vinylique)
- N : Nombre de monomères par chaîne ou "**longueur**" de la chaîne
- f : **Taux de charge chimique** ($0 < f \leq 1$). La charge totale de la chaîne est donc fNe (fN monomères portent une charge élémentaire e , $(1 - f)N$ sont neutres). Elle est supposée répartie de manière uniforme le long de la chaîne.
- les contre-ions de valence Z portent une charge $-|Z|e$.

Dans le cas de plusieurs chaînes en solution, on a :

- des chaînes parfaitement **monodisperses** en longueur et en charge
- une **concentration du polymère** qu'on notera c_p en nombre de monomères par m^3 de solution ou C_p en mol.L^{-1} .

Le solvant, l'eau, est caractérisé par :

- une constante diélectrique ϵ_r supposée homogène ($\epsilon_r = 78.5$ à 25°C)
- la longueur de Bjerrum : $l_B = 0.71$ nm à 25°C
- la longueur de Debye : $\lambda_D = 970$ nm dans l'eau "théorique" pure à 25°C .

2.3.2 Propriétés de la chaîne à dilution infinie

Si la chaîne était neutre...

- Chaîne idéale, dite en solvant θ

Une chaîne est dite idéale ou en solvant θ lorsque les interactions monomère-monomère et monomère-solvant sont indistinctes. Les monomères suivent alors simplement un chemin aléatoire constitué de N pas de longueur a . La taille de la chaîne neutre $R_{\text{idéale}}$ est la longueur quadratique moyenne du chemin parcouru soit :

$$R_{\text{idéale}} = aN^{1/2} \quad (2.21)$$

La distribution des longueurs bout-à-bout étant gaussienne si N est suffisamment grand, la chaîne est dite gaussienne.

En réalité, la nature chimique des monomères impose souvent des directions privilégiées à chaque nouveau pas. Si, par exemple, les liaisons chimiques imposent un angle α à chaque pas, on a alors

$$R_{id\acute{e}ale} = aN^{1/2} \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}} \quad (2.22)$$

On retrouve l'exposant 1/2 et la chaîne reste gaussienne.

On retient donc que dans les conditions de solvant θ (chaîne idéale), la chaîne à dilution infinie prend la forme d'une pelote gaussienne de taille $R_{id\acute{e}ale}$:

$$R_{id\acute{e}ale} \sim aN^{1/2} \quad (2.23)$$

Écarter une chaîne idéale de sa taille $R_{id\acute{e}ale}$ comporte un coût entropique. Il faut pour étirer la chaîne à la longueur R fournir une énergie élastique $E_{\acute{e}lastique}$

$$E_{\acute{e}lastique} = \frac{3R^2}{2R_N^2} k_B T \sim \frac{R^2}{Na^2} k_B T \quad (2.24)$$

(Le facteur 3/2 provient des trois dimensions)

- Chaîne en bon solvant

La chaîne est dite en bon solvant lorsqu'un monomère préfère rencontrer des molécules de solvant sur son chemin plutôt qu'un autre monomère. L'interaction répulsive entre deux monomères qui se rencontrent est dite de volume exclu. Pour quantifier cette énergie de répulsion, on peut faire l'analogie avec l'écart à l'idéalité d'un gaz réel. Dans le cas d'un gaz de n atomes à la température T , l'énergie libre s'écrit [36] :

$$F = F_{id\acute{e}al} + \frac{n^2 B(T)}{V} k_B T \quad (2.25)$$

$B(T)$ qui est le premier terme du développement du viriel est homogène à un volume et dépend de la température T :

$$B(T) = b - \frac{c}{T} \quad (2.26)$$

b représente, à un facteur numérique (4) près, le volume de l'atome. Dans le cas de la pelote, le nombre de monomères N joue le rôle de n , le volume de la chaîne ($\sim R^3$) celui de V et a^3 celui de b . Si on définit un terme de volume exclu $v(T)$ analogue à $B(T)$, on obtient par analogie l'énergie de répulsion de volume exclu :

$$E_{r\acute{e}pulsion} \sim \frac{N^2 v(T)}{R^3} k_B T \quad (2.27)$$

A température suffisamment élevée, $T \gg \theta$, on aura simplement :

$$E_{r\acute{e}pulsion} \sim \frac{N^2 a^3}{R^3} k_B T \quad (2.28)$$

La situation de bon solvant se traduit donc par rapport au cas idéal par un étirement de la pelote gaussienne. Or on a vu qu'un étirement se paie en entropie sous forme d'une énergie élastique. On peut estimer que l'énergie totale de la chaîne en bon solvant résulte de la somme d'un terme d'énergie interne (volume exclu) qui favorise l'étirement de la pelote (R

grand) et d'un terme entropique de déformation élastique qui favorise la conformation gaussienne ($R = R_{id\acute{e}ale} = aN^{1/2}$). En omettant les préfacteurs numériques, on calcule ainsi une énergie E_{Flory} dite énergie de Flory [37]:

$$E_{Flory} \sim \frac{N^2 a^3}{R^3} k_B T + \frac{R^2}{Na^2} k_B T \quad (2.29)$$

La minimisation de cette énergie en fonction de R permet d'obtenir la taille d'équilibre de la chaîne neutre en bon solvant, $R_{bon\ solvant}$:

$$R_{bon\ solvant} \sim aN^{3/5} \quad (2.30)$$

Conclusion

Une chaîne de polymère neutre en bon solvant ou solvant θ adopte à dilution infinie une conformation de pelote. La taille de cette pelote R ne dépend que du nombre de monomères et de la qualité du solvant :

$$R \sim aN^\nu \quad (2.31)$$

Avec :

- $\nu = 1/2$ en solvant θ
- $\nu = 3/5$ en bon solvant, $T \gg \theta$

Conformation de la chaîne faiblement chargée

Ajoutons maintenant à la chaîne neutre Nf charges élémentaires e réparties uniformément le long de la chaîne. Nous savons que le potentiel d'interaction de paire des charges le long de la chaîne est fortement répulsif. Sa portée dans l'eau pure (de l'ordre de $\lambda_D = 970$ nm) dépasse largement la distance moyenne entre les charges. Du point de vue unique des interactions électrostatiques, le polyélectrolyte serait un bâton moléculaire. Une telle conformation n'est pas envisageable car son coût entropique est considérable. La conformation sera donc étirée mais elle doit autoriser une certaine fluctuation locale. Si le taux de charge n'est pas trop élevé, on peut définir une taille ξ_e au-dessous de laquelle la chaîne n'est pas perturbée par la présence des charges et adopte la conformation qu'elle aurait si elle était neutre. La chaîne est alors divisée par la pensée en sous-unités de taille ξ_e qu'on appelle **blobs électrostatiques** [38, 39]. Un blob électrostatique isolé correspond donc à une petite chaîne constituée de N_e monomères de taille a , de charge globale $q_e = fN_e e$ pour laquelle l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ compense exactement l'énergie de répulsion électrostatique U_{elec} sommée sur toutes les paires de charges. Si le blob est sphérique de rayon $r_e = \xi_e/2$ et les charges distribuées de manière uniforme, on peut définir la densité de charge $\rho_e = N_e f e / (4/3\pi r_e^3)$. Si on accroît le rayon du blob de dr_e , l'énergie de répulsion électrostatique s'accroît de :

$$dU_{elec} = \frac{q_e dq_e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_e} = \frac{4\pi\rho_e^2 r_e^4}{3\epsilon_r\epsilon_0} dr_e \quad (2.32)$$

On trouve donc l'énergie de répulsion électrostatique U_{elec} d'un blob de rayon r_e :

$$U_{elec} = \frac{4\pi\rho_e^2 r_e^5}{15\epsilon_r\epsilon_0} = \frac{3(Nfe)^2}{20\pi\epsilon_0\epsilon_r r_e} \quad (2.33)$$

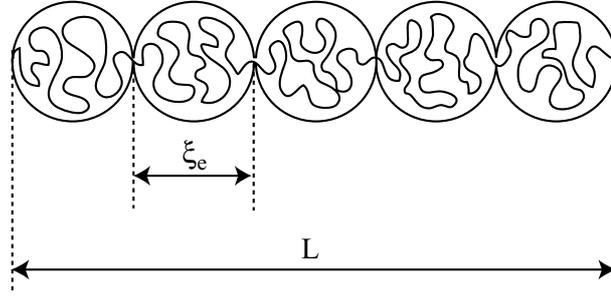


Figure 2.4: Conformation d'une chaîne de polyélectrolyte faiblement chargé à dilution infinie. On divise par la pensée la chaîne en sous-unités que l'on appelle blobs électrostatiques. A une échelle inférieur à ξ_e , la chaîne se comporte comme si elle était neutre. A grande échelle, les répulsions électrostatiques dominant et les blobs s'alignent. Un polyélectrolyte a dilution infinie a une conformation étirée, de diamètre $\sim \xi_e$ et de longueur totale : $L \sim aN$.

En unité $k_B T$, l'énergie de répulsion électrostatique d'un blob de taille $\xi_e = 2r_e$ vaut donc :

$$U_{elec} = \frac{6}{5} (N_e f)^2 \frac{l_B}{\xi_e} k_B T \quad (2.34)$$

Cette expression contient un préfacteur numérique, $6/5$, proche de 1. Cette valeur dépend de la géométrie et de la manière dont sont distribuées les charges. Dans une approche de type loi d'échelle, on oublie les préfacteurs numériques proches de 1 au profit de la recherche d'exposants universels. On retiendra alors une expression de la forme:

$$U_{elec} \sim (N_e f)^2 \frac{l_B}{\xi_e} k_B T \quad (2.35)$$

A taux de charge fixé, l'énergie de répulsion électrostatique d'une pelote augmente avec le nombre de monomères.

Par définition, la taille du blob électrostatique est telle que l'énergie du blob vaut $k_B T$, soit :

$$\xi_e \sim (N_e f)^2 l_B \quad (2.36)$$

Si on suppose que les répulsions électrostatiques sont alors insuffisantes pour déformer significativement la pelote qu'aurait cette petite chaîne si elle était neutre, on a également

$$\xi_e \sim a N_e^\nu \quad (2.37)$$

On peut alors obtenir le nombre de monomères N_e composant le blob ainsi que la taille ξ_e du blob, soit :

$$N_e \sim \left(\frac{l_B}{a} \right)^{\frac{1}{\nu-2}} f^{\frac{2}{\nu-2}} \quad \text{et} \quad \xi_e \sim a \left(\frac{l_B}{a} \right)^{\frac{\nu}{\nu-2}} f^{\frac{2\nu}{\nu-2}} \quad (2.38)$$

Pour une toute petite chaîne possédant $N < N_e$ monomères, l'énergie d'agitation thermique domine et la chaîne a la conformation d'une pelote, approximativement comme si elle était neutre. Dans le cas contraire, les répulsions électrostatiques déforment la pelote jusqu'à une taille ξ_e . A petite échelle, c'est-à-dire à l'intérieur d'un blob électrostatique, les fluctuations

thermiques dominant et on a localement une conformation de chaîne neutre en bon solvant ou solvant θ . A plus grande échelle, les blobs de charge $N_e f e$ se repoussent deux à deux. La portée du potentiel de répulsion électrostatique étant considérable dans l'eau pure (970 nm), les blobs s'alignent. La conformation de la chaîne donnée par cette approche est donc une sorte de cylindre de diamètre ξ_e constitué de l'enchaînement de N/N_e blobs (figure 2.4). On trouve ainsi pour la longueur de la chaîne L :

$$L = \frac{N}{N_e} \xi_e \sim aN \left(\frac{l_B}{a} \right)^{\frac{\nu-1}{\nu-2}} f^{\frac{2\nu-2}{\nu-2}} \quad (2.39)$$

En somme, l'utilisation du concept de blob électrostatique, qui prend à la fois en compte les fluctuations locales et les répulsions électrostatiques à longue portée, permet de caractériser la chaîne de polyélectrolyte hydrophile à dilution infinie. On trouve ainsi en fonction de la qualité du solvant :

- En solvant θ , $\nu = 1/2$:

$$\xi_e \sim a \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f^{-2/3} \quad \text{et} \quad L \sim aN \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/3} f^{2/3} \quad (2.40)$$

- En très bon solvant, $T \gg \theta$, $\nu = 3/5$:

$$\xi_e \sim a \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-3/7} f^{-6/7} \quad \text{et} \quad L \sim aN \left(\frac{l_B}{a} \right)^{2/7} f^{4/7} \quad (2.41)$$

Dans les deux cas, **la longueur de la chaîne est proportionnelle à N** . La chaîne a donc une conformation étirée et son étirement s'accroît à mesure que la charge de la chaîne augmente. Remarquons que si nous avons conservé le préfacteur $3/5$ dans l'estimation de l'énergie électrostatique du blob, les termes l_B/a seraient remplacés par $3/5 l_B/a$, ce qui n'apporterait qu'une correction mineure.

La proportionnalité de L avec N est un résultat fondamental qui s'obtient indépendamment des approches théoriques. Dans le cas de la chaîne idéale, le résultat de l'équation 2.40 a été obtenu pour la première fois en 1948 par Kuhn, Kunzle et Katchalsky [40]. Un calcul d'énergie de Flory en symétrie sphérique, sans terme de volume exclu mais avec un terme d'énergie électrostatique (par analogie avec l'équation 2.35 : $U_{elec} \sim (fN)^2 l_B / L k_B T$), aboutit au même résultat. En tenant compte de la symétrie cylindrique, le résultat n'est modifié que d'un préfacteur sans dimension $(\ln N/3)^{1/3}$ très proche de 1 [38].

En somme, en solvant θ comme en bon solvant, on pourra retenir le résultat général suivant :

$$L \sim aN \quad (2.42)$$

Sous l'effet des répulsions électrostatiques, la chaîne adopte une conformation allongée de longueur proportionnelle au nombre de monomères mais elle n'est pas complètement étirée du fait de la fluctuation thermique locale des monomères.

Cas de la chaîne fortement chargée

Par définition, le polyélectrolyte est fortement chargé lorsque les interactions électrostatiques sont dominantes. Si on extrapole le comportement décrit pour les faibles taux de charge à la situation de chaîne fortement chargée, le blob prend alors approximativement la taille d'un monomère. De ce point de vue, la chaîne serait alors complètement étirée, assimilable à un cylindre de longueur Na , de diamètre a et portant la charge totale Nfe , soit une densité linéique de charge fe/a . Le potentiel électrostatique est alors si fort qu'il peut interagir avec les contre-ions de charge opposée. Estimons ce potentiel Φ dans le cas limite d'un fil droit infini ayant la densité linéique de charge fe/a .

Dans cette géométrie limite, le champ électrique est orthoradial et ne dépend que de la distance r qui le sépare de l'axe du cylindre. L'application du théorème de Gauss permet d'obtenir :

$$E(\vec{r}) = \frac{fe/a}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \vec{r} \quad (2.43)$$

En définissant la distance r_0 à laquelle le potentiel Φ ($E(\vec{r}) = -\overrightarrow{\text{grad}}\Phi$) s'annule, on a :

$$\Phi(r) = -\frac{fe}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r a} \ln \frac{r}{r_0} \quad (2.44)$$

L'interaction entre un contre-ion et le fil chargé peut être décrite en terme de l'énergie potentielle électrostatique $u(r)$ du contre-ion de charge $-|Z|e$ plongé dans le potentiel Φ :

$$u(r) = \frac{f|Z|e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r a} \ln \frac{r}{r_0} = 2\frac{f|Z|l_B}{a} \ln \frac{r}{r_0} k_B T \quad (2.45)$$

En supposant que les contre-ions se répartissent selon une distribution de Boltzmann, la probabilité $p(r)$ de trouver un contre-ion à la distance r s'écrit :

$$p(r) = K \exp \frac{-u(r)}{k_B T} = K \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-2\frac{f|Z|l_B}{a}} \quad (2.46)$$

où K est une constante de normalisation.

On peut ainsi décompter le nombre total $n(r)$ d'ions par unité de longueur contenus dans l'espace cylindrique de rayon r entourant la chaîne :

$$n(r) = \int_0^r p(x) 2\pi x dx = K' \int_0^r y^{1-2\frac{f|Z|l_B}{a}} dy \quad (2.47)$$

(K' est une constante)

Le comportement de cette intégrale près de sa borne inférieure, 0, est très sensible à la valeur de l'exposant $(1 - 2\frac{f|Z|l_B}{a})$. Pour un exposant strictement supérieur à -1 , soit $f < a/(|Z|l_B)$, l'intégrale est définie mais tend vers 0 lorsque r tend vers 0. Autrement dit, il n'y a pas d'ion près de la chaîne. Au contraire, lorsque l'exposant est inférieur ou égal à -1 , soit $f \geq a/(|Z|l_B)$, l'intégrale diverge en 0 et prend une valeur infinie. Un grand nombre de contre-ions est localisé près de la chaîne. Manning utilise cet argument pour définir la notion de taux de charge critique $f_{crit} = a/(|Z|l_B)$ [41]. Pour $f < f_{crit}$, l'attraction électrostatique ne peut vaincre l'agitation thermique des contre-ions. Il n'y a pas de condensation et tous les contre-ions sont libres. Au contraire, pour $f > f_{crit}$, le système est instable, les contre-ions se condensent jusqu'à ce que la

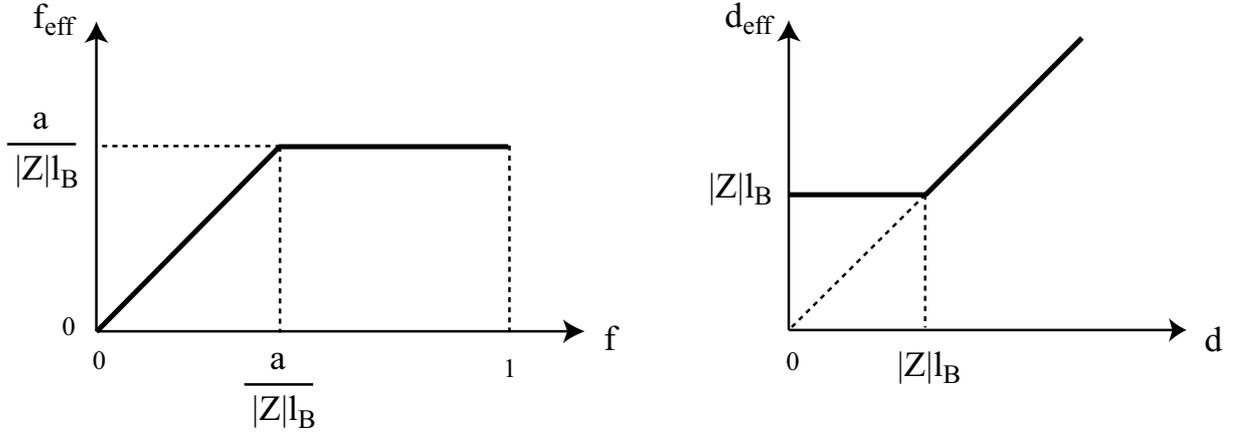


Figure 2.5: Représentation schématique du phénomène de condensation des contre-ions de Manning-Oosawa. a) Taux de charge effectif f_{eff} en fonction du taux de charge chimique f pour une chaîne de polyélectrolyte à dilution infinie possédant des contre-ions de valence Z . À bas taux de charge chimique f , tous les contre-ions sont libres et le taux de charge effectif f_{eff} vaut f . Au-delà du taux de charge critique $a/(|Z|l_B)$, la charge effective de la chaîne est constante et on a $f_{\text{eff}} = a/(|Z|l_B)$. b) Distance moyenne entre charges effectives de la chaîne en fonction de la distance moyenne entre charges chimiques. Pour des contre-ions monovalents, la condensation des contre-ions interdit que la distance moyenne entre charges effectives soit inférieure à la longueur de Bjerrum l_B .

chaîne possède un taux de charge effectif f_{eff} égal ou juste supérieur à $f_{\text{crit}} = a/(|Z|l_B)$. On schématise ainsi dans la figure 2.5a) comment varie le taux de charge effectif de la chaîne f_{eff} en fonction de son taux de charge chimique f selon le modèle de Manning. On peut interpréter ce comportement en considérant la variation de la distance moyenne entre charges effectives d_{eff} en fonction de la distance d entre charges chimiques portées par la chaîne (figure 2.5b)). Pour un cylindre de longueur Na portant Nf charges chimiques et Nf_{eff} charges effectives, on a $d = a/f$ et $d_{\text{eff}} = a/f_{\text{eff}}$. Il existe donc une distance critique d_{crit} entre charges en-dessous de laquelle la condensation des contre-ions se produit : $d_{\text{crit}} = |Z|l_B$. Dans le cas d'ions monovalents, $d_{\text{crit}} = l_B$. Lorsque les charges de la chaîne sont éloignées, $d > d_{\text{crit}}$, l'énergie thermique des contre-ions domine et $d_{\text{eff}} = d$. Par contre, lorsque les charges sont proches, $d < d_{\text{crit}}$, tout se passe comme si les contre-ions se condensaient de sorte à laisser une distance moyenne entre charges effectives sur la chaîne égale à la longueur de Bjerrum, longueur pour laquelle l'énergie d'interaction de paire vaut $k_B T$.

Manning considère donc le phénomène de condensation des contre-ions comme une transition entre deux états libres et condensés. Cette approche à deux états a été initiée par Oosawa qui considère un gaz idéal de contre-ions en équilibre avec les contre-ions condensés sur le fil chargé [42]. La description discontinue à deux états n'est valable que dans des conditions limites (fil infini de polyélectrolyte à dilution infinie). Une autre approche consiste à résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann (éq. 2.12) en géométrie cylindrique [43]. La première résolution fut effectuée par Fuoss *et al.* [44]. L'expression du potentiel change à la valeur f_{crit} mais pour $f > f_{\text{crit}}$ on ne trouve plus de contre-ions condensés et la distribution des contre-ions est alors continue. Cependant, il est possible de distinguer une zone près de la chaîne pour laquelle le

potentiel électrostatique est très supérieur à $k_B T$. Autrement dit, une partie des contre-ions sont piégés par le potentiel près de la chaîne mais ne sont pas condensés au sens de Manning-Oosawa, les autres contre-ions, loin de la chaîne, étant libres. La notion de charge effective reste justifiée car, loin de la chaîne, on retrouve le potentiel d'un fil chargé uniformément avec une densité linéique de charge $f_{eff}e/a$.

Par conséquent, on considérera dès lors qu'un **polyélectrolyte fortement chargé est assimilable à un polyélectrolyte faiblement chargé à condition de remplacer le taux de charge chimique f par le taux de charge effectif f_{eff}** . On supposera, de plus, que le modèle de Manning-Oosawa donne une bonne estimation de f_{eff} , à savoir $f_{eff} = f$ pour $f < a/|Z|l_B$ et $f_{eff} = a/|Z|l_B$ pour $a/|Z|l_B \leq f \leq 1$.

2.3.3 Vers les solutions réelles : régimes dilué et semi-dilué

Considérons maintenant une solution de polyélectrolytes à la concentration C_p dans de l'eau théorique pure. Les ions libres de cette solution sont les ions H^+ et OH^- à la concentration 10^{-7} mol.L $^{-1}$ auxquels il faut ajouter les contre-ions libres apportés par le polymère soit $C_p f_{eff}$. On remarque que pour $C_p > 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ et $f_{eff} > 0.01$, on a $C_p f_{eff} > 10^{-7}$ mol.L $^{-1}$. Il est donc raisonnable de considérer que la concentration en ions libres est simplement donnée par $C_p f_{eff}$ ou $c_p f_{eff}$ ¹⁰. On a alors, d'après l'équation 2.14, l'expression de la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \left(\frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} c_p f_{eff} \right)^{-1/2} \quad (2.48)$$

Solution très diluée

À très faible concentration en polymère, les chaînes sont séparées de la distance moyenne D :

$$D \sim \left(\frac{N}{c_p} \right)^{1/3} = c_p^{-1/3} N^{1/3} \quad (2.49)$$

On remarque que la longueur de Debye diminue plus fortement avec la concentration en polymère que ne le fait la distance moyenne entre les chaînes. Estimons alors la concentration théorique c_p^{elec} au-dessus de laquelle la distance D entre les chaînes devient supérieure à la portée des interactions électrostatiques λ_D . D'après 2.48 et 2.49, la condition $D/\lambda_D > 1$ revient à :

$$c_p > c_p^{elec} \quad \text{avec} \quad c_p^{elec} = (4\pi)^{-3} l_B^{-3} N^{-2} f_{eff}^{-3} \quad (2.50)$$

Nous devons alors vérifier si, à cette concentration, le polyélectrolyte est toujours en régime dilué. La fin du régime dilué se produit lorsque la taille des chaînes L devient comparable à la distance D qui les sépare. La condition $L < D$ en solvant θ revient d'après 2.40, à :

$$c_p < c_p^* \quad \text{avec} \quad c_p^* \sim a^{-3} N^{-2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1} f_{eff}^{-2} \quad (2.51)$$

Dans le cas du bon solvant (2.41), la concentration c_p^* est peu modifiée :

$$c_p^* \sim a^{-3} N^{-2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-6/7} f_{eff}^{-12/7} \quad (2.52)$$

¹⁰On rappelle que la concentration notée C_p est en moles de monomères par litre de solution tandis que c_p notée en minuscule est en nombre de monomères par m 3 .

Considérons maintenant uniquement le cas du solvant θ et comparons les deux concentrations c_p^{elec} et c_p^* . On a :

$$\frac{c_p^*}{c_p^{elec}} \sim (4\pi)^3 \left(\frac{l_B}{a}\right)^2 f_{eff} \quad (2.53)$$

Le terme l_B/a est pratiquement toujours supérieur à 1 (proche de 3 pour un polyélectrolyte vinylique dans l'eau) tandis que f_{eff} est bien sûr inférieur à 1. La comparaison absolue de c_p et c_p^{elec} est donc difficile et dépend fortement du préfacteur numérique, ici $(4\pi)^3$. Cette valeur (environ 2000) paraît très grande mais si, par exemple on avait tenu compte d'un facteur géométrique dans l'estimation de D , le préfacteur pourrait être très différent (27 en géométrie sphérique). Dans le cas des polyélectrolytes fortement chargés, on sait que $f_{eff} = a/l_B$ et l'équation se réduit à :

$$\frac{c_p^*}{c_p^{elec}} \sim (4\pi)^3 \frac{l_B}{a} \quad (2.54)$$

Dans le cas courant des polyélectrolytes à squelette vinylique, $l_B/a = 3$, on pourra considérer que $c_p^* > c_p^{elec}$. Par contre, pour les polyélectrolytes très faiblement chargés, $f \ll a/l_B$, on considérera $c_p^* < c_p^{elec}$. Qu'est-ce que cela signifie en pratique ? Pour des polyélectrolytes très faiblement chargés, on aura toujours en régime dilué $D < \lambda_D$. Autrement dit, les chaînes interagiront fortement et de manière répulsive. Pour les polyélectrolytes fortement chargés, ce comportement ne sera vrai que pour $c_p < c_p^{elec}$. Il existera donc une fenêtre de concentrations, $c_p^{elec} < c_p < c_p^*$, pour laquelle les chaînes interagiront à distance mais de manière faiblement répulsive.

En somme, en régime dilué, on suppose tout d'abord que la conformation de la chaîne est la même qu'à dilution infinie. Les interactions inter-chaînes sont dans tous les cas répulsives mais il est difficile de savoir si elles sont fortes ou faibles. De manière générale, on admet que la solution de polyélectrolyte en régime dilué possède un ordre liquide. La longueur caractéristique est la distance entre chaînes. La longueur de corrélation en régime dilué $\xi_c^{dilué}$ varie donc comme D , c'est-à-dire :

$$\xi_c^{dilué} \sim c_p^{-1/3} N^{1/3} \quad (2.55)$$

La notion de concentration critique

Nous avons défini c_p^* , concentration pour laquelle la taille des chaînes est comparable à la distance qui les sépare. Cette concentration est appelée concentration critique ou concentration d'enchevêtrement ("overlap concentration" en anglais). On rappelle que l'on trouve dans le cas du solvant θ :

$$c_p^* \sim a^{-3} N^{-2} \left(\frac{l_B}{a}\right)^{-1} f_{eff}^{-2} \quad (2.56)$$

Et, de manière générale, en solvant θ comme en très bon solvant, on a :

$$c_p^* \sim a^{-3} N^{-2} \quad (2.57)$$

Si le polymère était neutre, on aurait $c_p^* \sim a^{-3} N^{-1/2}$ (solvant θ) et $c_p^* \sim a^{-3} N^{-4/5}$ (très bon solvant). Dans le cas d'un polyélectrolyte, la conformation étirée des chaînes les fait se rencontrer à concentration bien plus faible, ce qui se traduit par la loi de puissance N^{-2} valable aussi bien en solvant θ qu'en très bon solvant. À titre d'illustration, estimons c_p dans le cas usuel d'un

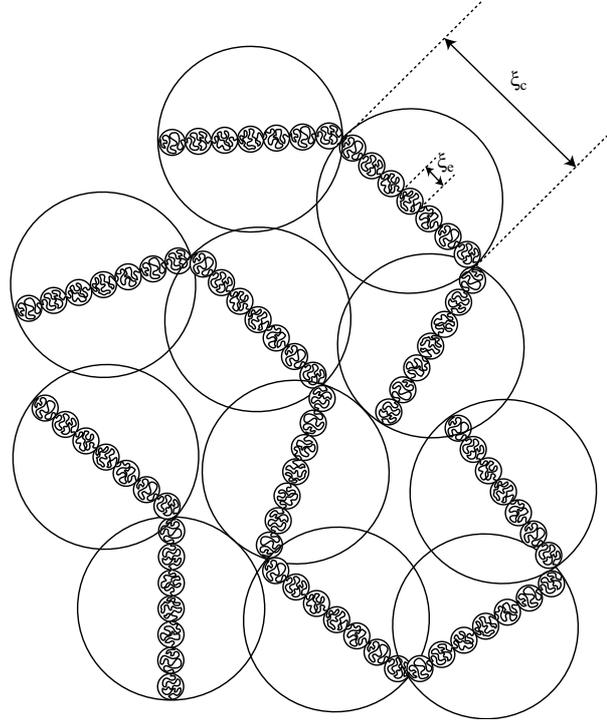


Figure 2.6: Solution semi-diluée de polyélectrolyte. L’hypothèse fondamentale due à de Gennes *et al.* consiste à supposer la formation d’un réseau isotrope enchevêtré caractérisé par une longueur de corrélation ξ_c . ξ_c est à la fois la distance entre chaînes et la longueur sur laquelle la conformation de la chaîne est celle du régime dilué. On peut alors diviser par la pensée la solution semi-diluée en blocs de corrélation de taille caractéristique ξ_c . Des relations géométriques simples permettent alors d’établir le résultat fondamental : $\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} N^0$

polyélectrolyte à squelette vinylique ($a = 0.25$ nm) fortement chargé ($f_{eff} = a/l_B = 0.35$) en solution dans l’eau pure ($l_B = 0.71$ nm) en fonction de la longueur N des chaînes :

N (monomères/chaîne)	100	1000	10000
C_p^* (mol.L ⁻¹)	3.10^{-2}	3.10^{-4}	3.10^{-6}

En pratique, la plupart des expériences sur les solutions de polyélectrolytes ne sont donc faisables qu’à des concentrations $c_p > c_p^*$ et le plus souvent, $c_p \gg c_p^*$. On appelle cette situation le **régime semi-dilué**.

Régime semi-dilué : le modèle isotrope

Le régime semi-dilué est *a priori* complexe. Le grand nombre de contre-ions apportés par les chaînes écrantent les interactions électrostatiques et les chaînes elles-mêmes participent à cet écrantage. La longueur d’écran est alors inférieure à la taille de la chaîne en régime dilué. Le modèle isotrope, proposé par de Gennes *et al.*, consiste à supposer que les chaînes s’enchevêtrent pour former un réseau isotrope et postule l’existence d’une longueur de corrélation, ξ_c , qui caractérise tout le système [38]. La longueur ξ_c est à la fois la distance à laquelle les chaînes se repoussent mutuellement (c’est donc la taille de la maille du réseau) et l’échelle en-dessous de

laquelle la conformation de la chaîne est celle du régime dilué. À une échelle plus petite que ξ_c , les répulsions électrostatiques ne sont pas écrantées et la chaîne a la conformation du régime dilué comme si elle ne ressentait pas la présence des autres chaînes. À très grande échelle, la chaîne se comporte comme si elle était neutre. De Gennes *et al.* supposent alors l'existence d'une loi de puissance reliant ξ_c et la concentration en polymère du type :

$$\xi_c \sim L \left(\frac{c_p}{c_p^*} \right)^m \quad (2.58)$$

puisque juste à la concentration d'enchevêtrement, c'est-à-dire $c_p = c_p^*$, les chaînes ont encore la conformation du régime dilué, soit $\xi_c = L$. Sachant que, en solvant θ comme en bon solvant, $L \sim aN$ et $c_p^* \sim a^{-3}N^{-2}$, l'hypothèse de loi d'échelle se traduit par :

$$\xi_c \sim a^{1+3m} N^{1+2m} c_p^m \quad (2.59)$$

La longueur de corrélation devant être indépendante de N , on trouve l'exposant m : $m = -1/2$, ce qui se traduit pour ξ_c par le résultat fondamental :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \quad (2.60)$$

Nous pouvons retrouver ces résultats de manière très simple en repartant des mêmes hypothèses. Si la longueur de corrélation existe, on peut diviser par la pensée la solution de polyélectrolytes en sous-unités de taille ξ_c que l'on appelle **blobs de corrélation** (voir figure 2.6). Chaque blob de corrélation contient une petite chaîne composée de N_c monomères qui a la conformation étirée qu'elle aurait en régime dilué, soit d'après 2.40, en solvant θ :

$$\xi_c \sim a N_c \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/3} f_{eff}^{2/3} \quad (2.61)$$

Ces blobs remplissant uniformément le volume, on peut écrire à l'échelle d'un blob :

$$c_p \sim \frac{N_c}{\xi_c^3} \quad (2.62)$$

D'après 2.61 et 2.62, on trouve pour la longueur de corrélation ξ_c en solvant θ :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/6} f_{eff}^{-1/3} \quad (2.63)$$

Encore une fois, les résultats en bon solvant sont peu changés :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/7} f_{eff}^{-2/7} \quad (2.64)$$

Il est remarquable que la longueur de corrélation varie comme la longueur de Debye λ_D en $c_p^{-1/2}$ (Cf équation 2.48 page 48). ξ_c pour un taux de charge donné est donc proportionnel à la longueur de Debye mais ce n'est pas la longueur de Debye. En effet, λ_D dépend de la concentration en charges libres soit $\lambda_D \sim (c_p f_{eff})^{-1/2}$, alors que l'on établit ξ_c à l'aide de la charge du polymère pour trouver $\xi_c \sim c_p^{-1/2} f_{eff}^{-1/3}$. Nous pouvons alors retenir le résultat fondamental suivant. En régime semi-dilué, on suppose qu'il existe une longueur de corrélation unique qui caractérise tout le système. En solvant θ comme en très bon solvant, **la longueur de corrélation est indépendante de la longueur des chaînes et varie comme la concentration en polymère à la puissance -1/2** :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \quad (2.65)$$

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord défini les grandes classes de polyélectrolytes, les principales d'entre elles étant représentées par les polyélectrolytes faibles ou forts, hydrophiles ou hydrophobes. Nous avons alors choisi de décrire la classe particulière des polyélectrolytes hydrophiles forts et flexibles en solution aqueuse. Pour cela, nous avons tout d'abord présenté quelques éléments d'électrostatique en solution aqueuse. La présence des charges libres (petits ions) en solution aqueuse influe fortement sur les interactions électrostatiques. La relation entre les potentiels électrostatiques et ces charges libres est décrite par l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette équation non linéaire est au coeur d'un grand nombre d'études théoriques et de modèles numériques. Dans les cas simples, la contribution des charges libres est contenue intégralement dans une longueur, la longueur de Debye, λ_D , dont on a admis qu'elle donnait une mesure de la portée des interactions électrostatiques. Ainsi, les interactions électrostatiques sont à très longue portée (environ 1000 nm) dans l'eau pure mais deviennent rapidement écrantées en présence de sel ajouté (10 nm pour 10^{-3} mol.L⁻¹ de sel monovalent). C'est pourquoi, à grande dilution dans l'eau pure, les polyélectrolytes adoptent une conformation allongée sous l'effet des répulsions électrostatiques et la longueur de la chaîne est proportionnelle au nombre de monomères qui la constitue. La chaîne n'est cependant pas totalement étirée et nous avons montré que le concept de blob électrostatique permet de prendre à la fois en compte les interactions électrostatiques à longue portée et les fluctuations thermiques locales à l'échelle des monomères. Lorsque les polyélectrolytes sont très fortement chargés, la conformation très étirée de la chaîne portant un grand nombre de charges crée un potentiel électrostatique interagissant fortement avec les contre-ions. Dans le cadre du modèle de Manning-Oosawa, nous avons vu qu'au-dessus du taux de charge critique $f_{crit} = a/(|Z|l_B)$, une partie des contre-ions est piégée près de la chaîne si bien que la chaîne est assimilable à un polyélectrolyte faiblement chargé sans contre-ion piégé mais possédant un taux de charge effectif $f_{eff} = a/|Z|l_B$. Au contraire, pour $f < f_{crit}$, tous les contre-ions sont libres et $f_{eff} = f$. On suppose alors que, quel que soit le taux de charge f , un polyélectrolyte est assimilable à un polyélectrolyte faiblement chargé à condition de remplacer f par f_{eff} . Le régime dilué qui concerne les chaînes isolées prend fin à la concentration d'enchevêtrement critique c_p^* . Les chaînes de polyélectrolytes étant allongées, c_p^* correspond dans les cas courants à des concentrations très faibles et on a en général : $c_p^* \sim a^{-3}N^{-2}$. Pour des concentrations supérieures, on suppose que les chaînes s'enchevêtrent et forment un réseau isotrope caractérisé par la longueur de corrélation ξ_c qui est indépendante de la longueur N des chaînes et varie comme la concentration en polymère à la puissance $-1/2$:

$$\xi_c \sim a^{-1/2}c_p^{-1/2}N^0 \quad (2.66)$$

Que se passe-t-il, maintenant, lorsque le polyélectrolyte est en mauvais solvant dans l'eau ? Des réponses possibles sont données au chapitre suivant.

◇ Chapitre 3

Les polyélectrolytes hydrophobes

Un polyélectrolyte est dit hydrophobe lorsque son squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau. L'union morganatique des charges qui aiment à se disperser dans l'eau au squelette hydrophobe qui préfère se recroqueviller est au cœur de la physique des polyélectrolytes hydrophobes. Sa manifestation la plus spectaculaire est la conformation de la chaîne unique semblable à un collier de perles.

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord la notion de polyélectrolyte hydrophobe fortement chargé, nous donnons des exemples et la distinguons en particulier d'autres classes de polyélectrolytes amphiphiles comme les polyélectrolytes modifiés hydrophobes ou les copolymères à blocs. Comme dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, nous considérons tout d'abord le cas de polyélectrolytes faiblement chargés avant de présenter, pour les polyélectrolytes hydrophobes fortement chargés, le modèle dit du collier de perles.

3. Les polyélectrolytes hydrophobes

3.1	Définition et exemples	55
3.1.1	Polyélectrolytes hydrophobes	55
3.1.2	Polyélectrolytes amphiphiles associatifs	56
3.1.3	Polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant	56
3.2	Polyélectrolytes hydrophobes à dilution infinie	56
3.2.1	Si la chaîne était neutre...	56
3.2.2	Polyélectrolyte fortement chargé en mauvais solvant	58
3.2.3	Le modèle de Khokhlov	58
3.2.4	Instabilité de Rayleigh d'une goutte chargée	59
3.2.5	Le modèle du collier de perles	59
3.2.6	Cigare ou collier de perles ?	63
3.3	Régime semi-dilué de colliers de perles	64
3.4	Études expérimentales	67
3.5	Conclusion	68

3.1 Définition et exemples

3.1.1 Polyélectrolytes hydrophobes

On appelle polyélectrolyte hydrophobe un polyélectrolyte fortement chargé, soluble dans l'eau mais dont le squelette est en situation de mauvais solvant. Un polyélectrolyte hydrophobe sera donc composé de l'une des façons suivantes :

- Le squelette est un homopolymère hydrophobe portant suffisamment de groupements ionisables pour être hydrosoluble. Souvent, l'homopolymère sans charge n'est pas soluble dans l'eau et c'est la présence même des charges qui assure la solubilité. Quel que soit le taux de charge, le polyélectrolyte garde alors toujours un caractère intrinsèquement hydrophobe.

Exemple :

- Le NaPSS partiellement sulfoné peut être considéré comme une molécule de polystyrène sur laquelle ont été greffés des groupes sulfonate de sodium. C'est le polymère que nous avons utilisé dans cette thèse. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le chapitre 4 et sa synthèse est décrite au chapitre 5.
- Le polyélectrolyte est un copolymère statistique composé de l'enchaînement aléatoire de monomères neutres hydrophobes et de monomères ionisables se dissociant dans l'eau. La fraction en monomères ionisables doit être suffisante pour assurer la solubilité du polymère dans l'eau. C'est la présence de monomères hydrophobes dispersés le long de la chaîne qui rend globalement le squelette en situation de mauvais solvant.

Exemples :

- Le NaPSS peut aussi être considéré comme un copolymère statistique composé de l'enchaînement aléatoire d'unités styrène et styrènesulfonate de sodium.
- Les protéines sont les polyélectrolytes hydrophobes naturels de référence. En effet, si on reconsidère la liste du tableau 1.1 (page 17) des acides aminés naturels, les briques élémentaires des protéines, on remarque que six d'entre eux sont potentiellement chargés et ont un caractère hydrophobe voire très hydrophobe. La probabilité de trouver une protéine contenant à la fois des acides aminés ionisables et hydrophobes est donc importante. La plupart des protéines chargées solubles dans l'eau seront donc des polyélectrolytes hydrophobes.
- Les copolypeptides statistiques de synthèse constituent un exemple intéressant. Les progrès récents de la synthèse peptidique permettent maintenant de fabriquer des copolypeptides blocs ou statistiques de manière parfaitement contrôlée. Il est ainsi possible de fabriquer, à partir des acides aminés naturels, des copolypeptides à la demande et pratiquement aucune combinaison n'est interdite. Ainsi, un terpolymère statistique composé des acides aminés alanine (neutre faiblement hydrophobe), leucine (neutre hydrophobe) et lysine (cationique hydrophile) est un bon exemple de polyélectrolyte hydrophobe. Dans cette thèse, nous avons également utilisé ce polyélectrolyte

hydrophobe avec des compositions variables mais de manière bien moins exhaustive que le PSS. Ces copolypeptides nous ont été fourni par Timothy Deming¹.

Il est important de distinguer les polyélectrolytes hydrophobes d'autres grandes classes de polymères chargés amphiphiles comme les polyélectrolytes associatifs (blocs et modifiés hydrophobes) et les polyélectrolytes hydrophobes faiblement chargés.

3.1.2 Polyélectrolytes amphiphiles associatifs

Dans les polyélectrolytes amphiphiles associatifs, il existe des sous-unités polyélectrolyte hydrophile et polymère² neutre bien distinctes (blocs, chaînes pendantes). Les deux principaux types sont les copolymères à blocs et les polyélectrolytes modifiés hydrophobes appelés également polyélectrolytes en peigne (voir la description succincte paragraphe 1.2.2, page 21). Il faut bien les distinguer des polyélectrolytes hydrophobes pour lesquels l'enchaînement des unités hydrophobe et chargée est aléatoire. Les comportements sont également très différents. Les polyélectrolytes amphiphiles autoassociatifs ont une tendance générale à former des assemblages supramoléculaires (micelles, phases lamellaires, gels) alors qu'aucun assemblage de ce type n'est connu dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes. Enfin, les études expérimentales consacrées aux polyélectrolytes amphiphiles associatifs sont incomparablement plus nombreuses que celles dévouées aux polyélectrolytes hydrophobes.

3.1.3 Polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant

Il existe une classe bien spécifique de polyélectrolytes hydrophobes : les polyélectrolytes hydrophobes faiblement chargés. Ces polyélectrolytes sont obtenus lorsqu'un très faible ajout de charges à un polymère hydrophobe suffit à le rendre hydrosoluble. On peut citer comme exemple un polymère de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) contenant une très faible fraction (5 %) de monomères chargés d'AMAMPS (voir page 30) distribués aléatoirement sur la chaîne. Ce polymère est obtenu par polymérisation en micro-émulsion [45]. Il présente une micro-séparation de phase lorsque les monomères du PNIPAM deviennent insolubles ($T > 32 \text{ }^\circ\text{C}$) dans l'eau [46]. Cette micro-séparation de phase est la signature d'un comportement typique de polyélectrolyte hydrophobe faiblement chargé [47, 48].

3.2 Polyélectrolytes hydrophobes à dilution infinie

3.2.1 Si la chaîne était neutre...

Comme lorsqu'on a étudié les situations de solvant θ et de bon solvant, considérons tout d'abord le cas d'une chaîne neutre. Une chaîne est dite en mauvais solvant lorsque les monomères préfèrent rencontrer d'autres monomères plutôt que des molécules de solvant. La chaîne a donc tendance à se recroqueviller sur ses monomères pour former un globule. Le cas opposé du très bon solvant (la chaîne se gonfle dans le solvant) se traduisait par un terme de volume exclu entre monomères : $v \sim a^3$ à $T \gg \theta$. Dans le cas du mauvais solvant, le terme de volume exclu

¹Université de Californie, Santa-Barbara

²Les parties neutres sont souvent des polymères courts, voire des oligomères

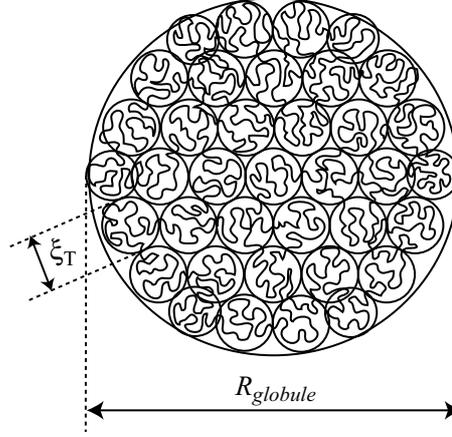


Figure 3.1: Un polymère neutre en mauvais solvant adopte une conformation de globule. On peut diviser par la pensée ce globule en sous-unités appelés blobs thermiques. A une échelle inférieure à la taille du blob, les monomères sont insensibles à l'attraction entre monomères et suivent une marche aléatoire. A grande échelle, l'attraction entre monomères est la plus forte et le globule ressemble à un empilement dense de blobs thermiques.

est négatif (attraction entre monomères) et vaut $v \sim -\tau a^3$ où τ est un facteur sans dimension appelé température réduite :

$$\tau = \frac{\theta - T}{\theta} \quad (3.1)$$

On retrouve ainsi à $T = \theta$ un comportement de chaîne idéale. On peut alors, en prenant modèle sur le cas attractif (équation 2.27 page 42), écrire l'énergie d'attraction $E_{attraction}$ entre les monomères :

$$E_{attraction} \sim \frac{N^2 v}{R^3} k_B T \sim \frac{-N^2 \tau a^3}{R^3} k_B T \quad (3.2)$$

Encore une fois, divisons par la pensée le globule en sous-unités, qu'on appelle blobs thermiques, chaque blob contenant N_T monomères. A l'intérieur d'un blob, c'est-à-dire à une échelle inférieure à ξ_T , les monomères ne sont pas perturbés par l'interaction entre monomères et suivent une marche aléatoire :

$$\xi_t \sim a N_T^{1/2} \quad (3.3)$$

La taille d'un blob est par définition la longueur à partir de laquelle l'interaction entre monomères devient supérieure à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$:

$$\frac{N_T^2 \tau a^3}{\xi_T^3} k_B T \sim k_B T \quad (3.4)$$

3.3 et 3.4 permettent d'obtenir la taille du blob thermique :

$$\xi_T \sim \frac{a}{\tau} \quad (3.5)$$

La chaîne est donc un globule de taille $R_{globule}$ constitué de l'assemblage dense de N/N_T blobs thermiques de volume ξ_T^3 (voir figure 3.1). Par conséquent,

$$R_{globule} \sim \left(\frac{N}{N_T} \xi_T^3 \right)^{1/3} \sim a \tau^{-1/3} N^{1/3} \quad (3.6)$$

Le globule plongé dans le mauvais solvant doit alors payer une énergie interfaciale $E_{globule}$ de l'ordre de $k_B T$ par blob thermique en contact avec le solvant, c'est-à-dire situé à la surface du globule :

$$E_{globule} \sim \frac{R_{globule}^2}{\xi_T^2} k_B T \sim \frac{R_{globule}^2}{a^2} \tau^2 k_B T \quad (3.7)$$

3.2.2 Polyélectrolyte fortement chargé en mauvais solvant

À ce globule, nous ajoutons maintenant un grand nombre de charges. Les interactions électrostatiques vont déformer le globule qui va prendre une forme allongée. Deux modèles ont été envisagés pour décrire la conformation résultante : le modèle proposé par Khokhlov [49] et le modèle dit du collier de perles [50, 51]. Au centre de chacun d'eux se trouve la balance entre énergie électrostatique et énergie interfaciale. Khokhlov imagine la chaîne comme une sorte de cigare allongé dont on peut retrouver les caractéristiques à l'aide du concept de blobs. Le modèle du collier de perles repose sur l'analogie avec l'instabilité de Rayleigh d'une goutte chargée qui a été proposée pour la première fois par Kantor et Kardar en 1994 dans le cas de polyampholytes possédant une charge en excès [52].

3.2.3 Le modèle de Khokhlov

Dans le modèle de Khokhlov, le polyélectrolyte a la conformation d'un cylindre allongé semblable à un cigare. Les dimensions du cigare résultent de la compétition entre l'énergie interfaciale qui tend à minimiser la longueur du cylindre et l'énergie électrostatique qui l'allonge. On peut retrouver ces résultats en utilisant le concept de blob électrostatique. La taille ξ_e est, cette fois, telle que l'énergie électrostatique compense exactement l'énergie interfaciale du blob. À une taille inférieure à ξ_e , la chaîne est semblable au globule en mauvais solvant. À grande échelle, les blobs s'alignent sous l'effet des répulsions électrostatiques. La balance énergie électrostatique (équation 2.35 page 44) - énergie interfaciale (équation 3.7) s'écrit :

$$(N_e f_{eff})^2 \frac{l_B}{\xi_e} k_B T \sim \frac{\xi_e^2}{a^2} \tau^2 k_B T \quad (3.8)$$

À l'intérieur du blob électrostatique, la chaîne a la conformation d'un globule neutre de taille ξ_e et constitué de N_e monomères. D'après 3.6, on a :

$$N_e \sim \tau \left(\frac{\xi_e}{a} \right)^3 \quad (3.9)$$

3.8 et 3.9 permettent d'obtenir la taille du blob électrostatique qui est également le diamètre D_{cigare} du cigare :

$$D_{cigare} = \xi_e \sim a \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (3.10)$$

Le cigare, qui est constitué de N/N_e blobs électrostatiques alignés, a donc une longueur L_{cigare} :

$$L_{cigare} = \frac{N}{N_e} D_{cigare} \sim a N \tau^{-1} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{2/3} f_{eff}^{4/3} \quad (3.11)$$

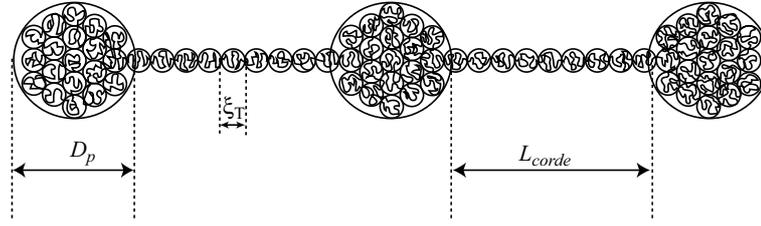


Figure 3.2: Lorsque des charges sont ajoutées à un globule en mauvais solvant, celui-ci subit des instabilités successives analogues à l’instabilité de Rayleigh d’une goutte chargée. La conformation résultante est une sorte de collier de perles constitué de petits globules denses, les perles, séparés deux à deux par une étroite et longue corde. ξ_T est le diamètre du blob thermique, D_p le diamètre de la perle et L_{corde} la longueur de la corde entre les perles.

3.2.4 Instabilité de Rayleigh d’une goutte chargée

Le globule neutre en mauvais solvant, on l’a vu, est une sorte de petite boule assez dense qui parvient ainsi à minimiser sa surface en contact avec le solvant. De ce point de vue, le globule est très semblable à une goutte de liquide dans l’air ou dans un autre liquide avec lequel il n’est pas miscible. Lorsqu’on ajoute des charges à ce globule, le problème est très proche de celui considéré par Rayleigh en 1882 [53]. Rayleigh montre qu’au delà d’une certaine charge électrique critique Q^{crit} , une goutte devient instable et se sépare en gouttes plus petites qui, se repoussant, s’éloigneraient à l’infini dans le vide. L’instabilité d’une goutte de diamètre D constituée d’un liquide de tension de surface γ se produit lorsque l’énergie électrostatique de la goutte devient égale à son énergie interfaciale. Rayleigh trouve ainsi³ : $Q^{crit} \sim q_0 D^{3/2} \gamma^{1/2}$. Rayleigh conclut alors que l’électrification nécessaire pour déstabiliser une goutte d’eau de 1 mm de diamètre nécessite l’emploi de 5000 piles Daniell : ”...we may calculate what electrification is necessary to render a small rain-drop of, say, 1 millimetre diameter unstable. ...so that an electrification of about 5000 cells would cause the division of the drop in question”.

3.2.5 Le modèle du collier de perles

L’analogie entre polymère chargé et l’instabilité de Rayleigh a été faite pour la première fois par Kantor et Kardar dans le cas de polyampholytes possédant une charge globale Q en excès [52]. Dans ce cas, l’attraction à courte portée favorise une conformation globulaire. Lorsque $Q < Q^{crit}$ (Q^{crit} est analogue à la charge critique calculée par Rayleigh et varie comme $q_0 N^{1/2}$), la conformation globulaire est stable. Lorsque $Q > Q^{crit}$, le globule est instable et forme deux plus petits globules identiques qui se repoussent. Contrairement au cas de l’instabilité de la goutte chargée, la connectivité entre les monomères empêche les globules de se séparer à l’infini et une longue et très étroite corde est formée entre les deux. Kantor et Kardar parlent alors de ”necklace model” et trouvent que la longueur du collier est proportionnelle à Q .

Dobrynin, Rubinstein et Obukhov reprennent cette analogie pour décrire la conformation du polyélectrolyte hydrophobe à dilution infinie [50]. La conformation en ”collier de perles” est schématisée dans la figure 3.2

³Le calcul de Rayleigh est en fait effectué en conservant tous les préfacteurs numériques. Ici nous réduisons son résultat à un niveau de loi d’échelle.

La chaîne de polymère neutre en mauvais solvant dans l'eau adopte une conformation globulaire. Transformer ce polymère neutre en un polyélectrolyte possédant un taux de charge effectif f_{eff} revient à apporter une charge totale $Nf_{eff}e$ à une goutte de polymère de taille $R_{globule}$. Par analogie avec la goutte chargée, le globule reste stable tant que l'énergie de répulsion électrostatique est inférieure à l'énergie interfaciale du globule :

$$(Nf_{eff})^2 \frac{l_B}{R_{globule}} k_B T < \frac{R_{globule}^2}{a^2} \tau^2 k_B T \quad (3.12)$$

Sachant que $R_{globule} \sim a\tau^{-1/3}N^{1/3}$ (éq. 3.6), le globule reste stable tant que :

$$f_{eff} < f_{eff}^{crit} \sim \left(\frac{l_B}{a}\right)^{-1/2} N^{-1/2} \tau \quad (3.13)$$

Par contre, dans le cas de polyélectrolytes hydrophobes fortement chargés, $f_{eff} > f_{eff}^{crit}$, l'énergie de répulsion électrostatique devient prépondérante et force le globule à se scinder successivement en globules de plus petites tailles, que l'on préfère nommer perles, jusqu'à ce que la taille des perles satisfasse la condition de stabilité de Rayleigh. Par conséquent, la taille d'une perle D_p constituée de N_p monomères est telle que l'énergie de répulsion électrostatique (éq. 2.35 page 44) est comparable à l'énergie interfaciale (éq. 3.7) :

$$(N_p f_{eff})^2 \frac{l_B}{D_p} k_B T \sim \frac{D_p^2}{a^2} \tau^2 k_B T \quad (3.14)$$

Sachant que la perle a toutes les propriétés d'un globule en mauvais solvant, on sait, d'après 3.6, que le nombre N_p de monomères est lié au diamètre de la perle :

$$N_p \sim \tau \left(\frac{D_p}{a}\right)^3 \quad (3.15)$$

D'après 3.14 et 3.15, on détermine une loi d'échelle pour la taille des perles :

$$D_p \sim a \left(\frac{l_B}{a}\right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (3.16)$$

ainsi que pour le nombre de monomères par perle :

$$N_p \sim \tau \left(\frac{l_B}{a}\right)^{-1} f_{eff}^{-2} \quad (3.17)$$

On remarque que la taille de la perle est indépendante du nombre total de monomères N puisqu'elle est le résultat d'une balance locale d'énergie. La taille de la perle est par contre très sensible au taux de charge. Plus la charge effective de la chaîne sera grande, plus les perles seront petites et nombreuses, augmentant leur surface en contact avec le solvant mais diminuant globalement l'énergie de répulsion électrostatique. On remarque d'ailleurs que la loi d'échelle pour la taille de la perle est la même que pour le diamètre du cigare du modèle de Khokhlov puisque les arguments utilisés pour établir chacune d'elles sont les mêmes. La grande différence est que les perles, résultant d'une instabilité, sont des objets individualisés qui, comme les gouttes filles formées lors de l'instabilité de Rayleigh, se repoussent mutuellement. Cependant,

malgré cette répulsion mutuelle, elles ne se sépareront jamais totalement et la connectivité entre monomères impose la formation d'une corde entre deux perles voisines. Aux extrémités de la corde, les deux perles tirent en sens opposés. Tout se passe donc comme si on débobinait un globule en tirant dessus. La corde est ainsi semblable à une succession de petits blobs thermiques alignés. La corde de longueur L_{corde} est donc très étroite et son diamètre vaut ξ_T . Former la corde coûte une énergie interfaciale de l'ordre de $k_B T$ par blob thermique, soit une énergie interfaciale totale pour la corde E_{corde} :

$$E_{corde} \sim \frac{L_{corde}}{\xi_T} k_B T \sim \tau \frac{L_{corde}}{a} k_B T \quad (3.18)$$

La longueur de la corde est donc telle que la répulsion électrostatique entre deux perles voisines distantes de L_{corde} compense l'énergie interfaciale payée pour la former :

$$(N_p f_{eff})^2 \frac{l_B}{L_{corde}} k_B T \sim \tau \frac{L_{corde}}{a} k_B T \quad (3.19)$$

Connaissant N_p , le nombre de monomères par perle (équation 3.17) , on a :

$$L_{corde} \sim a \tau^{1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} f_{eff}^{-1} \quad (3.20)$$

Cette longueur correspond à un nombre N_{corde} de monomères par corde :

$$N_{corde} \sim \frac{L_{corde}}{\xi_T} N_T \quad (3.21)$$

On rappelle que N_T est le nombre de monomères par blob thermique et qu'il varie comme $a^{-2} \xi_T^2 \sim \tau^{-2}$. On trouve ainsi pour le nombre de monomères par corde :

$$N_{corde} \sim \tau^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} f_{eff}^{-1} \quad (3.22)$$

Estimons maintenant la longueur totale $L_{collier}$ du collier de perles constitué de $N/(N_p + N_{corde})$ couples perle + corde :

$$L_{collier} \sim \frac{N}{N_p + N_{corde}} (D_p + L_{corde}) \quad (3.23)$$

Expliciter les termes D_p , N_p , L_{corde} et N_{corde} aboutit à une expression complexe. Seulement, on remarque que D_p (éq. 3.16), N_p (éq. 3.17), L_{corde} (éq. 3.20) et N_{corde} (éq. 3.21) sont quatre termes indépendants de N . À un niveau de loi d'échelle, on aura donc toujours :

$$L_{collier} \sim aN \quad (3.24)$$

On retrouve le comportement classique d'un polyélectrolyte ayant une conformation étirée : la longueur de la chaîne est proportionnelle au nombre de monomères.

Quelques remarques :

- Nous avons vu que le taux de charge critique f_{eff}^{crit} auquel se produit la première transition globule/collier de perles varie comme $\tau N^{-1/2}$ (équation 3.13). Si les chaînes sont longues et en suffisamment mauvais solvant, la transition se produit à très bas taux de charge. Par conséquent, les polyélectrolytes fortement chargés adopteront le plus souvent non pas une conformation globulaire mais, selon ce modèle, la conformation d'un collier de perles.
- La charge totale critique de la chaîne $Q^{crit} = N f_{eff}^{crit} e$ à laquelle se produit la première transition varie donc comme :

$$Q^{crit} \sim e \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} N^{1/2} \quad (3.25)$$

On retrouve la variation $N^{1/2}$ prédite par Kantor et Kardar dans le cas des polyampholytes.

- Nous avons établi ici toutes les lois d'échelle en supposant un taux de charge effectif réparti sur toute la chaîne. La justification de ce point est délicate. Nous verrons que, expérimentalement, on observe une réduction anormalement grande de la charge effective par rapport aux polyélectrolytes classiques (voir paragraphe 7.3 page 139 et suivantes). Il y a donc probablement un grand nombre de contre-ions piégés par les perles. En admettant une conformation en collier de perles, l'intérieur d'une perle est très semblable à un milieu organique et les groupements ionisables qui s'y trouvent ne sont probablement pas dissociés. De ce point de vue, on peut supposer que toute la charge est localisée à la surface de la perle sur une profondeur arbitraire δ , distance sur laquelle la constante diélectrique est suffisamment élevée pour que les paires d'ions soient dissociées. La charge totale d'une perle constituée d'un polyélectrolyte ayant un taux de charge chimique⁴ f est dans ce cas de l'ordre $\sim \rho D_p^2 \delta f e$ où ρ est la densité typique d'un globule : $\rho \sim N_T / \xi_T \sim \tau a^{-3}$. La condition de stabilité de Rayleigh s'écrit alors :

$$(\tau a^{-3} D_p^2 \delta f)^2 \frac{l_B}{D_p} k_B T \sim \frac{D_p^2}{a^2} \tau^2 k_B T \quad (3.26)$$

On établit ainsi une loi d'échelle pour la taille de la perle en fonction du taux de charge chimique f :

$$D_p \sim a \left(\frac{\delta}{a} \right)^{-2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1} f^{-2} \quad (3.27)$$

Le problème est que nous ne savons pas *a priori* comment varie la profondeur de pénétration δ à la surface de la perle. Il est donc difficile de prévoir la conformation d'un polyélectrolyte hydrophobe à partir de la simple donnée de son taux de charge chimique f . Pour cette étude expérimentale, nous préférons dans un premier temps procéder de la manière suivante. Tout d'abord, nous établirons expérimentalement le taux de charge effectif des polyélectrolytes hydrophobes. Ensuite, les interprétations seront établies par comparaison avec le modèle du collier de perles tel que nous l'avons présenté, c'est-à-dire en supposant une charge effective f_{eff} répartie uniformément sur la chaîne.

⁴Il faut bien noter que nous employons ici le taux de charge chimique f et non pas le taux de charge effectif f_{eff} .

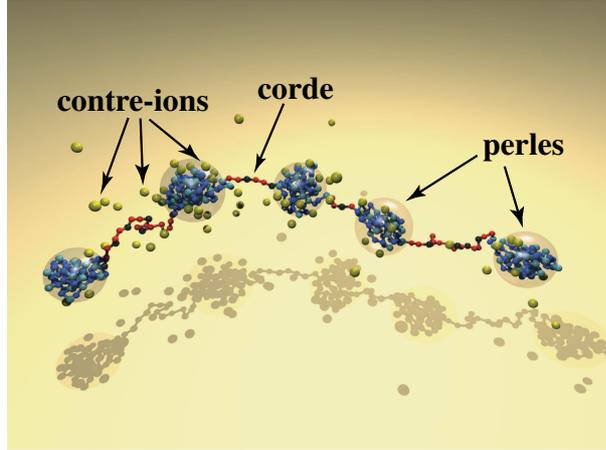


Figure 3.3: Simulation numérique montrant la conformation en collier de perles d'une chaîne de polyélectrolyte hydrophobe à dilution infinie (simulation réalisée et cliché fourni gracieusement par Hans-Jörg Limbach et Christian Holm).

3.2.6 Cigare ou collier de perles ?

Les conformations de cigare proposée par Khokhlov et de collier de perles décrite par Dobrynin *et al.* sont sensiblement différentes. La discrimination est généralement établie en estimant l'énergie de chacune de ces conformations. Perles, cordes et cigares étant tous des empilements de blobs thermiques, ils possèdent la même densité $\rho \sim N_T/\xi_T \sim \tau a^{-3}$. Le diamètre d'une perle est comparable à celui du cigare alors que celui d'une corde est bien plus étroit. Par conséquent, pour un même polyélectrolyte, le collier de perles sera toujours plus long que le cigare. Ceci est favorable du point de vue de l'énergie électrostatique puisque l'on écarte les charges en moyenne. Dobrynin *et al.* estiment la longueur du collier de perles à partir de l'équation 3.23 en remarquant que $N_p \gg N_c$ et $L_{corde} \gg D_p$. Notons que la première condition n'est pas si facilement réalisée puisque $N_p \gg N_c$ revient à écrire d'après 3.17 et 3.21 :

$$f_{eff} \ll \tau^{3/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} \quad (3.28)$$

La température réduite τ étant toujours inférieure à 1, le terme $(l_B/a)^{-1/2}$ valant dans le cas classique environ 0.6 et la présence éventuelle de préfacteurs numériques font que cette condition n'est assurée que dans le cas des polyélectrolytes de charge effective très faible et en situation de très mauvais solvant (τ proche de 1). Ceci était prévisible puisque nous avons vu que l'augmentation de la charge se traduisait par la présence de perles plus petites et plus nombreuses. Dans les cas où cette condition est satisfaite, la seconde l'est nécessairement, et on peut écrire la longueur du collier donnée par l'équation 3.23 plus simplement :

$$L_{collier} \sim \frac{N}{N_p} L_{corde} \quad (3.29)$$

Connaissant N_p (équation 3.17) et L_{corde} (équation 3.20), il vient alors :

$$L_{collier} \sim a N \tau^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/2} f_{eff} \quad (3.30)$$

On peut alors comparer la longueur du collier de perles à celle du cigare :

$$\frac{L_{\text{collier}}}{L_{\text{cigare}}} \sim \tau^{1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/6} f_{\text{eff}}^{-1/3} \quad (3.31)$$

La condition 3.28 étant satisfaite, on a $L_{\text{collier}}/L_{\text{cigare}} \gg 1$ et on retrouve bien que le collier de perles est plus long que le cigare, ce qui est énergétiquement favorable à une conformation en collier de perles.

Les simulations numériques permettent probablement de trancher entre cigare et collier de perles. En effet, la plupart d'entre elles montrent effectivement une conformation en collier de perles. Parmi les différentes approches, on distingue les travaux réalisés dans les groupes de Kremer et Holm. La conformation en collier de perles est ainsi clairement montrée en 1999 par Micka *et al.* [54]. Les simulations s'affinent, prennent explicitement en compte la position des contre-ions et la présence éventuelle de plusieurs autres chaînes en solution. La figure 3.3 présente le résultat d'une simulation récente réalisée par Limbach et Holm [55]. Les perles, les cordes et les contre-ions y sont clairement visibles.

Simulations numériques et théories s'accordent aujourd'hui sur une conformation en collier de perles de la chaîne de polyélectrolyte hydrophobe à dilution infinie, au moins dans certaines conditions taux de charge/qualité du solvant/écranage électrostatique/condensation des contre-ions. L'écart au régime collier de perles se traduit par des transitions vers des conformations variées (globule, chaîne étirée) [56, 57, 58]. Néanmoins, il existe toujours une fenêtre, éventuellement étroite, à l'intérieur de laquelle la conformation en collier de perles est généralement admise. L'expérimentateur a donc besoin de chance pour que ses polyélectrolytes hydrophobes se transforment en colliers de perles !

3.3 Régime semi-dilué de colliers de perles

Appliquons aux polyélectrolytes hydrophobes la méthode utilisée pour décrire le régime semi-dilué des polyélectrolytes hydrophiles [59]. En régime dilué, on suppose que la conformation des chaînes est celle de la dilution infinie. Le système est semblable à une solution très diluée de colliers de perles qui n'interagissent pas. Le régime dilué prend fin à la concentration c_p^* lorsque la longueur des colliers L_{collier} devient comparable à la distance D ($\sim c_p^{-1/3} N^{1/3}$) qui les sépare. Dans le cas général, on a toujours $L_{\text{collier}} \sim aN$ et on retrouve l'expression générale de la concentration critique pour un polyélectrolyte allongé :

$$c_p^* \sim a^{-3} N^{-2} \quad (3.32)$$

Lorsque la condition 3.28 est satisfaite, on connaît plus précisément L_{collier} (équation 3.30) et on trouve alors pour c_p^* :

$$c_p^* \sim a^{-3} N^{-2} \tau^{3/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-3/2} f_{\text{eff}}^{-3} \quad (3.33)$$

Par rapport au cas idéal, cette concentration est multipliée par un facteur $\tau^{3/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} f^{-1}$ qui est supérieur à 1, la condition 3.28 étant satisfaite. La concentration d'enchevêtrement critique reste donc toujours très faible ($c_p^* \sim N^{-2}$) mais le caractère plus compact dû à l'attraction

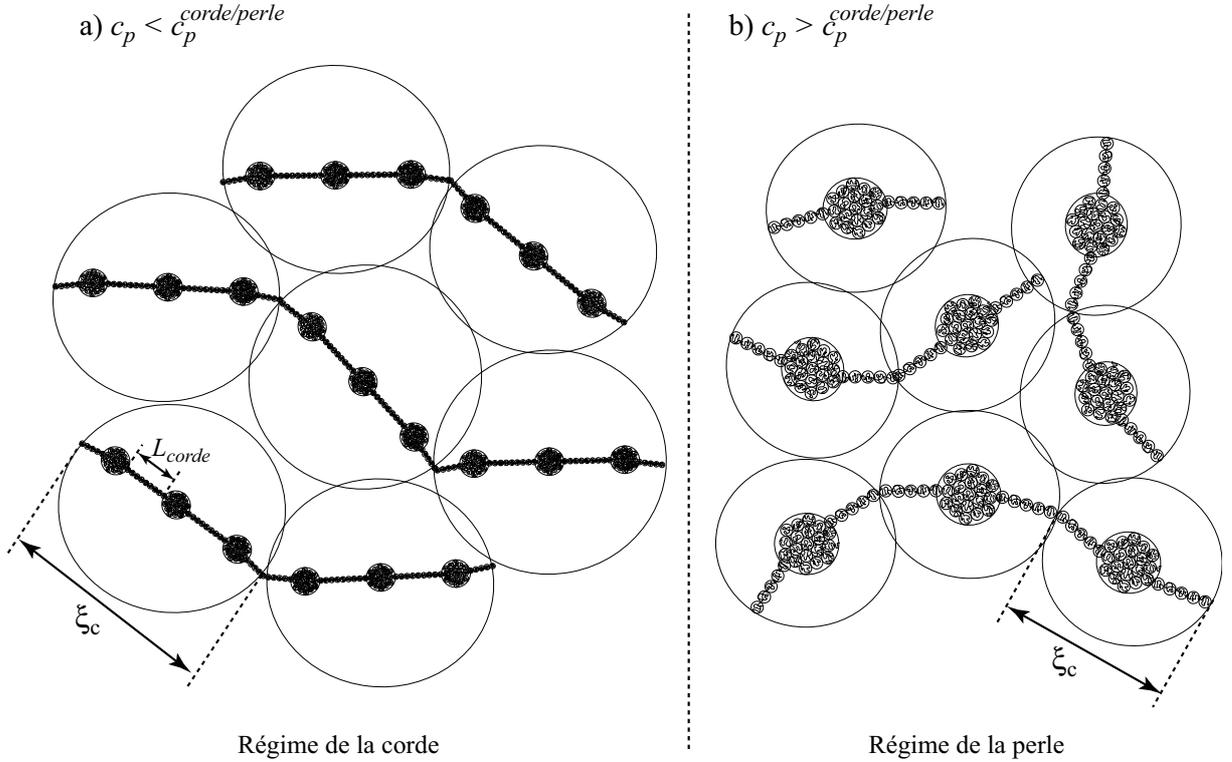


Figure 3.4: Représentation schématique du régime semi-dilué de colliers de perles à l'aide du concept de blob de corrélation. On distingue deux sous-régimes. Pour $c_p < c_p^{corde/perle}$, chaque blob de corrélation renferme un collier de perles de longueur ξ_c . C'est le régime de la corde et on a $\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2}$. Pour $c_p > c_p^{corde/perle}$, la longueur de corrélation ξ_c est plus petite que la longueur de la corde L_{corde} : c'est le régime de la perle. Chaque blob contient alors une seule perle et on a : $\xi_c \sim c_p^{-1/3}$

hydrophobe intramoléculaire dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes favorise un recouvrement des chaînes à concentration plus élevée que dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles fortement chargés dont la conformation est très fortement étirée.

En régime semi-dilué, $c_p \gg c_p^*$, on suppose que les chaînes s'enchevêtrent et forment un réseau isotrope semblable à celui des polyélectrolytes hydrophiles (figure 3.4). Dans ce cas, il existe une longueur de corrélation ξ_c qui caractérise tout le système. On peut alors diviser par la pensée la solution semi-diluée en blobs de corrélation de taille caractéristique ξ_c . À l'intérieur d'un blob, la chaîne a la conformation d'un collier de perle à dilution infinie. À plus grande échelle, les interactions sont écrantées et les blobs remplissent l'espace en suivant un chemin aléatoire. On trouve ainsi dans chaque blob un collier de longueur ξ_c constitué de N_c monomères :

$$\xi_c \sim a N_c \quad (3.34)$$

Les blobs remplissant uniformément l'espace, on a à l'échelle d'un blob :

$$c_p \sim \frac{N_c}{\xi_c^3} \quad (3.35)$$

On retrouve la relation générale reliant la longueur de corrélation d'une solution de polyélectrolyte étiré à la concentration en polymère c_p :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \quad (3.36)$$

Lorsque la condition 3.28 est satisfaite, on a $\xi_c \sim aN\tau^{-1/2}(l_B/a)^{1/2}f_{eff}$ et on peut préciser la variation de ξ_c :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \tau^{1/4} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/4} f_{eff}^{-1/2} \quad (3.37)$$

Dans tous les cas, on retrouve le comportement d'un polyélectrolyte hydrophile classique : $\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2}$. Cette situation est schématisée dans la figure 3.4a). Le blob de corrélation contient un collier dont l'essentiel de la longueur est contenu dans les cordes. D'un point de vue purement géométrique, la longueur de corrélation et donc la structure de la solution sont peu modifiées par la présence des perles et on obtient la signature typique en $c_p^{-1/2}$ d'un objet localement étiré. Cette situation reste vraie tant que la longueur de corrélation est grande devant la distance entre perles, c'est-à-dire L_{corde} . Dobrynin et Rubinstein parlent dans ce cas de "string-controlled regime" [51] que l'on appellera **régime de la corde**. Lorsqu'on augmente la concentration en polymère c_p , la longueur de corrélation diminue. Il existe donc une concentration $c_p^{corde/perle}$ pour laquelle la longueur de corrélation vaut exactement la distance entre perles L_{corde} (éq. 3.20). Dans le cas où la condition 3.28 est satisfaite, on sait exprimer précisément ξ_c (éq. 3.37) et on peut déterminer une loi d'échelle pour la concentration à laquelle prend fin le régime de la corde :

$$c_p^{corde/perle} \sim a^{-3} \tau^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/2} f_{eff} \quad (3.38)$$

On remarque que la concentration de transition augmente avec f_{eff} . Plus le polymère est chargé, plus il ressemble à un polyélectrolyte hydrophile et plus la transition est repoussée à haute concentration. Dans le cas général, ξ_c dépend de f_{eff} selon une loi complexe mais on trouve toujours que $c_p^{corde/perle}$ est une fonction croissante de f_{eff} .

Lorsque $c_p > c_p^{corde/perle}$, la concentration en polyélectrolyte est suffisamment importante pour que la longueur de corrélation soit plus petite que la distance entre perles. On trouve alors en moyenne une perle par blob de corrélation. Dobrynin *et al.* parle dans ce cas de "bead-controlled regime" ce que l'on traduit par **régime de la perle** (figure 3.4b)). Le nombre N_c de monomères contenus dans le blob de corrélation est approximativement N_p , le nombre de monomères contenus dans la perle centrale, soit, d'après 3.17 :

$$N_c \sim \tau \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1} f_{eff}^{-2} \quad (3.39)$$

Les blobs de corrélation remplissant uniformément le volume, on peut écrire à l'échelle d'un blob :

$$c_p \sim \frac{N_c}{\xi_c^3} \quad (3.40)$$

On trouve ainsi pour la longueur de corrélation ξ_c :

$$\xi_c \sim c_p^{-1/3} \tau^{1/3} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (3.41)$$

On obtient la signature typique en $c_p^{-1/3}$ d'une suspension de sphères (ici les perles chargées) qui se repoussent mutuellement.

3.4 Études expérimentales

Aussi fascinants soient-ils (une conformation en collier de perles !), les polyélectrolytes hydrophobes sont l'objet d'une recherche expérimentale extrêmement réduite. Le travail le plus remarquable reste probablement la thèse de doctorat de Wafa Essafi [60]. En effet, avant même la formalisation du modèle du collier de perles, Essafi anticipe, à partir de ses observations expérimentales, une structure intermédiaire entre globule et conformation étirée. Elle arrive à cette conclusion à partir des observations expérimentales suivantes :

- La charge effective des chaînes est anormalement faible
- Dans une solution aqueuse de polyélectrolyte hydrophobe, il existe des zones, très petites, possédant une constante diélectrique comparable à celle d'un solvant organique. La fraction volumique de ces zones apolaires augmente lorsque le taux de charge des chaînes diminue [61].
- Les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles de solutions de polyélectrolytes hydrophobes sont très différents des spectres classiques obtenus pour des polyélectrolytes hydrophiles en solution aqueuse. La conformation des polyélectrolytes hydrophobes semble ainsi varier continûment entre un état globulaire à très bas taux de charge et la conformation étirée d'un polyélectrolyte hydrophile à taux de charge élevé [60, 62, 63].

Plus récemment, citons quelques études expérimentales qui pourraient aller dans le sens d'une conformation en collier de perles.

- En 1997, Spiteri *et al.* déterminent le facteur de forme de PSS partiellement sulfonés en utilisant la technique du contraste moyen nul (ZAC) [64] en diffusion des neutrons aux petits angles [65]. Leurs résultats sont en accord avec une conformation de la chaîne composée de parties localement étirées liant des éléments globulaires. La masse globale de ces globules augmente lorsque f diminue.
- En 2000, Carbajal-Tinoco et Williams étudient des solutions de polyélectrolytes hydrophobes par diffusion statique de la lumière [66]. Connaissant par ailleurs la compressibilité osmotique de ces solutions, ils en déduisent la polarisabilité α des diffuseurs. α augmente fortement lorsque f_{eff} diminue, ce qui est accord avec des objets diffusants (les perles ?) de plus en plus volumineux.
- En 2002, Lee *et al.* établissent des spectres RMN du proton de polyélectrolytes en mauvais solvant [67]. Lorsque les polyélectrolytes sont plongés dans un mauvais solvant, l'intensité des pics de certains protons est diminuée par rapport à celle obtenue dans l'eau (bon solvant). Ils interprètent cette diminution comme la présence de zones précipitées le long de la chaîne à l'intérieur desquelles un grand nombre de protons sont devenus invisibles.
- A la même période, Kiriy *et al.* tentent d'obtenir par AFM des images de molécules uniques de polyélectrolyte adsorbées sur du mica [68]. Ils prétendent montrer la conformation en collier de perles de chaînes uniques de polyélectrolytes hydrophobes. Les résultats expérimentaux sont intéressants mais l'interprétation est discutable. Tout d'abord, le taux de charge est invariable et c'est la force ionique de la solution qui est modifiée. De plus, les anions ajoutés à la solution sont des ions phosphate, trivalents, qui interagissent très

probablement avec les polyélectrolytes (cationiques) étudiés. Enfin, la taille des perles est considérable, environ 10 fois trop grande. Le système rentre donc davantage dans le cadre des études polyélectrolytes/ions multivalents (condensation de l'ADN, entre autres) que dans celui des polyélectrolytes hydrophobes qui présentent naturellement une conformation en collier de perles en solution dans l'eau pure.

Globalement, les polyélectrolytes hydrophobes ont été peu étudiés expérimentalement et il manque une étude systématique des propriétés en volume et aux interfaces en fonction du taux de charge chimique, du taux de charge effectif et de la longueur des chaînes. En outre, la conformation en collier de perles de la chaîne unique n'a, à ce jour, jamais été observée directement. L'accomplissement d'une étude systématique ainsi que l'observation de la conformation en collier de perles sont les deux objectifs expérimentaux de cette thèse.

3.5 Conclusion

Un polyélectrolyte est dit hydrophobe lorsque le squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau. Un grand nombre de protéines ainsi que certains polymères synthétiques comme le PSS partiellement sulfoné entrent ainsi dans la classe des polyélectrolytes hydrophobes. Nous résumons ci-dessous les principaux résultats théoriques. À dilution infinie, un polyélectrolyte hydrophobe très faiblement chargé adopte une conformation de globule de taille $R_{globule} \sim aN^{1/3}$. Ce globule est stable tant que son taux de charge effectif f_{eff} est inférieur au taux de charge critique $f_{eff}^{crit} \sim N^{-2}$. Pour des taux de charges plus élevés, le globule subit des transitions successives analogues à l'instabilité de Rayleigh d'une goutte chargée. La conformation finale de la chaîne est une sorte de collier de perles, constitué de petits globules denses, les perles, séparés deux à deux par une longue et fine corde. La taille de la perle à l'équilibre, D_p , résulte de la balance énergie électrostatique/énergie interfaciale : $D_p \sim af_{eff}^{-2/3}$. La longueur de la corde L_{corde} est telle que l'énergie de répulsion électrostatique entre deux perles voisines compense l'énergie interfaciale de l'étroite corde de diamètre ξ_T : $L_{corde} \sim af_{eff}^{-1}$. En régime dilué, la solution est constituée de collier de perles qui n'interagissent pas. Ce régime prend fin à la concentration d'enchevêtrement critique $c_p^* \sim a^{-3}N^{-2}$. En régime semi-dilué, $c_p > c_p^*$, les colliers s'enchevêtrent pour former un réseau isotrope caractérisé par une longueur de corrélation ξ_c . On distingue deux sous-régimes, le régime de la corde et celui de la perle, de part et d'autre d'une concentration de transition : $c_p^{corde/perle}$. Pour $c_p^* < c_p < c_p^{corde/perle}$, la longueur de corrélation est grande devant la distance entre perles et on a le comportement classique d'une solution comportant une structure locale étirée $\xi_c \sim a^{-1/2}c_p^{-1/2}N^0$. Pour $c_p > c_p^{corde/perle}$, la longueur de corrélation est inférieure à la distance entre perles et la solution est semblable à une suspension de perles chargées se repoussant mutuellement. C'est le régime de la perle et on a $\xi_c \sim c_p^{1/3}N^0$. Enfin, la concentration de transition entre le régime de la corde et celui de la perle est une fonction croissante du taux de charge.

Conclusion de la première partie

Nous avons observé qu'il existait un grand nombre de polyélectrolytes naturels et artificiels. Ils participent au fonctionnement du vivant et sont présents dans un grand nombre de formulations industrielles. Nous avons ensuite exposé les principes permettant de décrire la physique des polyélectrolytes hydrophiles, forts et flexibles dans l'eau. À partir de cette classe de référence, nous avons considéré le cas particulier des polyélectrolytes hydrophobes. Un polyélectrolyte est dit hydrophobe lorsque son squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau, ce qui est le cas, par exemple, de la plupart des protéines hydrosolubles. Le caractère hydrophobe modifie considérablement les propriétés physiques d'un polyélectrolyte, sa manifestation la plus spectaculaire étant la conformation de la chaîne unique semblable à une sorte de collier de perles. Cependant, si cette conformation est prédite par les théories et obtenue par les simulations numériques, elle n'a, à ce jour, jamais été observée directement.

Bien décidés à partir en quête de colliers de perles, nous tâchons tout d'abord de fabriquer des polyélectrolytes hydrophobes aussi définis et variés que possible. C'est l'objet de la partie suivante.

Partie II

Manufacture des polyélectrolytes hydrophobes

Introduction

Les polyélectrolytes hydrophobes modèles sont des êtres rares. Les polymères chargés du commerce sont le plus souvent hydrophiles. Les industriels fabriquent et utilisent de nombreux polymères chargés et amphiphiles mais il s'agit presque toujours de copolymères bloc ou d'ionomères. On trouve par contre un grand nombre de polyélectrolytes hydrophobes dans la nature. Malheureusement, leur chimie est si élaborée (stéréospécificité, liaisons hydrogène) qu'il est difficile d'en extraire l'influence de paramètres physiques comme le taux de charge ou la longueur des chaînes. Fabriquer des polyélectrolytes hydrophobes modèles paraît donc une étape indispensable. C'est l'objet de cette deuxième partie.

Nous montrons tout d'abord en quoi le poly(styrène-*co*-styrènesulfonate de sodium), appelé PSS, fait office de polyélectrolyte hydrophobe modèle. Nous présentons ensuite une méthode de fabrication de PSS à taux de charge et longueur de chaîne variés et contrôlés. Le dernier chapitre de cette partie est consacré à la caractérisation de la structure chimique des PSS ainsi qu'à leur manipulation en conditions contrôlées.

◇ Chapitre 4

Un polyélectrolyte hydrophobe modèle : le PSS

Ce chapitre est l'introduction du personnage principal de cette thèse : le poly(styrène-*co*-styrènesulfonate de sodium), appelé PSS. Nous présentons la structure chimique du PSS puis discutons le choix du PSS comme modèle de polyélectrolyte hydrophobe. Nous donnons enfin les paramètres du PSS qui sont étudiés dans cette thèse, ses principales caractéristiques et les grandeurs extrinsèques qui lui sont souvent associées : longueur de Bjerrum et longueur de Debye.

4. Un polyélectrolyte hydrophobe modèle : le PSS

4.1	Nature chimique du PSS	77
4.2	Le PSS comme modèle de polyélectrolyte hydrophobe	77
4.3	Paramètres étudiés	78
4.4	Quelques grandeurs caractéristiques	79
4.4.1	Propriétés intrinsèques du PSS	79
4.4.2	Grandeurs extrinsèques	79
4.5	Conclusion	80

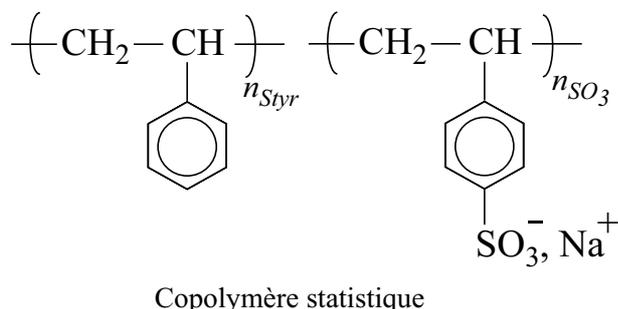


Figure 4.1: Les deux unités constitutives (monomères) d'un PSS partiellement sulfoné. Un enchaînement aléatoire de n_{Styr} monomères de styrène et de n_{SO_3} monomères de styrènesulfonate de sodium constitue la molécule de PSS. Le taux de sulfonation ou taux de charge est défini par $f(\%) = 100 \times n_{\text{SO}_3} / (n_{\text{SO}_3} + n_{\text{Styr}})$.

4.1 Nature chimique du PSS

Le PSS, poly(styrène-*co*-styrènesulfonate de sodium), est un copolymère statistique composé de l'enchaînement aléatoire d'unités styrène et styrènesulfonate de sodium. Lorsqu'il ne sera pas précisé, le contre-ion sera l'ion sodium. Dans les autres cas, le symbole du contre-ion sera indiqué au début de l'abréviation, par exemple KPSS pour désigner une molécule de poly(styrène-*co*-styrènesulfonate de potassium). Dans la figure 4.1, on représente chacune des unités séparément. Pour se représenter un PSS partiellement sulfoné, il faut s'imaginer un enchaînement aléatoire de ces deux groupes.

4.2 Le PSS comme modèle de polyélectrolyte hydrophobe

Nous souhaitons disposer d'un polyélectrolyte fort, fortement chargé et en mauvais solvant dans l'eau. Le PSS satisfait-il ces conditions ?

Plongé dans l'eau, solvant polaire dissociant fortement les charges, les groupements sulfonate de sodium se dissocient. En solution dans l'eau, le PSS est un polymère chargé, il s'agit bien d'un polyélectrolyte. En outre, le groupe sulfonate est la base conjuguée de l'acide fort acide sulfonique. C'est donc une base infiniment faible qui reste chargée négativement quel que soit le pH du milieu. Le PSS est donc un polyélectrolyte fort. Lorsqu'il est totalement chargé, le PSS est d'ailleurs souvent considéré comme un polyélectrolyte fort modèle. Par ailleurs, le PSS possède un squelette de polystyrène, polymère très hydrophobe et insoluble dans l'eau. Ainsi, malgré son cortège de charges, le PSS conservera toujours un caractère intrinsèquement hydrophobe. Ce caractère hydrophobe est exalté dans le cas des bas taux de charge, lorsqu'un grand nombre de monomères styrène est distribué aléatoirement le long de la chaîne. En somme, le PSS partiellement sulfoné sera toujours en situation de mauvais solvant dans l'eau : c'est un polyélectrolyte hydrophobe.

À condition de contrôler la répartition des groupes sulfonate sur le squelette de polystyrène, on peut considérer le PSS partiellement sulfoné comme un polyélectrolyte hydrophobe modèle.

Limites du caractère modèle

En réalité, c'est l'apport des charges au polystyrène qui permet au PSS partiellement sulfoné

de devenir soluble dans l'eau. On comprend donc que la qualité du solvant n'est pas indépendante de f . Bien au contraire, le PSS est de moins en moins hydrophobe, ou en solvant de qualité croissante, lorsque f augmente. A la limite, lorsque $f = 100\%$, on peut considérer le PSS comme un polyélectrolyte parfaitement hydrophile. On ne pourra donc jamais, avec le PSS, faire varier de manière indépendante la qualité du solvant et la densité de charge f . A titre d'illustration, on propose la reprise du calcul de la taille du blob thermique en tenant compte de cet effet. Si on suppose ainsi que seuls les $(1-f)N$ monomères neutres de polystyrène sont en mauvais solvant, l'énergie d'attraction à l'échelle d'un blob thermique contenant N_T monomères devient :

$$E_{attraction} \sim \frac{-(1-f)^2 N_T^2 \tau a^3}{\xi_T^3} k_B T \quad (4.1)$$

Par définition du blob thermique, cette énergie est en valeur absolue de l'ordre de $k_B T$. À l'intérieur du blob thermique, les monomères ne ressentent pas l'interaction entre monomères et suivent une marche aléatoire :

$$\xi_T \sim a N_T^{1/2} \quad (4.2)$$

On trouve ainsi la taille du blob thermique en fonction du taux de charge chimique f :

$$\xi_T \sim \frac{a}{(1-f)^2 \tau} \quad (4.3)$$

Ceci revient à considérer que la qualité du solvant est passé de τ pour le polystyrène neutre dans l'eau à $\tau(1-f)^2$ pour le PSS partiellement sulfoné. À bas taux de charge chimique, l'effet est négligeable. Par contre, à fort taux de charge, le PSS devient globalement de moins en moins hydrophobe à mesure que f augmente.

4.3 Paramètres étudiés

On étudiera pour le PSS l'influence des paramètres suivants :

- f : Taux de charge chimique. f est le taux de sulfonation dans le cas du PSS. Il faut noter que f est donné en fraction molaire dans les parties théoriques ($0 \leq f \leq 1$) alors que nous écrirons f en pourcentage dans les parties expérimentales. Par exemple, pour des chaînes contenant en moyenne n_{Styr} monomères de styrène et n_{SO_3} monomères de styrènesulfonate par chaîne, f est le pourcentage molaire d'unité styrène sulfonate par chaîne :

$$f(\%) = 100 \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_3} + n_{Styr}} \quad (4.4)$$

Les PSS étudiés dans cette thèse couvriront toute la gamme de taux de charges pour lesquels le PSS est soluble dans l'eau, à savoir : $28\% \leq f \leq 100\%$.

- N : Nombre moyen de monomères par chaîne (on utilisera le degré de polymérisation moyen en masse) qu'on appellera aussi "longueur" de chaîne. Les PSS que nous avons étudiés couvrent la gamme : $100 < N < 6000$ monomères/chaîne.
- C_p : Concentration du polymère en moles de monomère par litre de solution (mol.L^{-1}).

4.4 Quelques grandeurs caractéristiques

4.4.1 Propriétés intrinsèques du PSS

- Taille du monomère

$$a = 0.25 \text{ nm} \quad (4.5)$$

- Masse molaire

On peut définir la masse molaire M_{PSS} d'un monomère "moyen" de PSS. Ce monomère théorique est constitué d'une fraction molaire $x_{SO_3} = f(\%)/100$ de styrènesulfonate de sodium ($M_{SO_3} = 206 \text{ g.mol}^{-1}$) et de la fraction complémentaire $x_{Styr} = 1 - x_{SO_3}$ de styrène ($M_{Styr} = 104 \text{ g.mol}^{-1}$). La masse molaire du PSS est donc une fonction du taux de sulfonation $f(\%)$:

$$M_{PSS} = 104 + 1.02f(\%) \quad (\text{en g.mol}^{-1}) \quad (4.6)$$

Dans le domaine de solubilité du PSS dans l'eau, M_{PSS} varie ainsi entre 132.6 g.mol^{-1} ($f = 28\%$) et 206 g.mol^{-1} ($f = 100\%$). C_p sera toujours exprimé en moles de monomères par litre de solution.

L'équation 4.6 est valable pour des PSS parfaitement purs et déshydratés. Or, la plupart des PSS à l'état solide sont sous la forme lyophilisée pouvant contenir jusqu'à 20% d'eau en masse. Nous montrerons (voir paragraphe 6.1.3, pages 114 à 117) que l'on peut utiliser une formule empirique donnant la masse molaire d'un PSS lyophilisé en équilibre avec l'atmosphère :

$$M_{PSS}^{lyophilisé} \simeq 109.4 + 1.38f(\%) \quad (\text{en g.mol}^{-1}) \quad (4.7)$$

- Densité électronique

C'est le nombre d'électrons par unité de volume. La densité électronique du PSS, ρ_{PSS} , est une grandeur fondamentale pour les expériences utilisant le rayonnement X. Elle est en général difficile à estimer dans le cas d'objets chargés car on ignore quel volume attribuer aux ions. L'estimation est rendue encore plus difficile dans le cas du PSS. En effet, la conformation du PSS dépendant fortement de f (globule à bas f , collier de perles pour les taux de charge intermédiaires, chaîne étirée aux forts taux de charge), sa densité varie également *a priori*. Aux changements de conformation, on doit ajouter le piégeage plus ou moins grand de contre-ions le long de la chaîne. Or, dans le cas du PSS, les contre-ions sont des cations, petits et parfois très riches en électrons comme le Cs^+ . Les contre-ions du PSS auront donc toujours une densité électronique de valeur élevée. La quantité piégée le long de la chaîne qui, comme on le verra, dépend fortement de f , peut donc faire varier significativement ρ_{PSS} .

4.4.2 Grandeurs extrinsèques

Nous avons vu que l'électrostatique en solution aqueuse faisait intervenir deux grandeurs fondamentales : la longueur de Bjerrum et la longueur de Debye. Nous rappelons ci-dessous leurs expressions.

- Longueur de Bjerrum l_B

Distance à laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges élémentaires vaut $k_B T$, elle s'écrit :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (4.8)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ϵ_r la constante diélectrique relative du solvant et e la charge électrique élémentaire. Dans l'eau pure, qui sera le principal solvant étudié, on a à $T = 25^\circ\text{C}$:

$$l_B \simeq 0.71 \text{ nm} \quad (4.9)$$

- Longueur de Debye λ_D

La longueur de Debye donne une estimation de la portée des interactions électrostatiques (voir paragraphe 2.2.3 page 39). Dans une solution contenant n solutés chargés A_i ($i = 1, \dots, n$) de valence Z_i et de concentration C_i en mol.L^{-1} , λ_D s'écrit :

$$\lambda_D = \left(\frac{1000 N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \right)^{-1/2} \quad (4.10)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

Dans le cas d'un PSS en solution dans de l'eau très pure, on peut considérer que la majorité des ions libres en solutions sont les contre-ions Na^+ effectivement libérés par le PSS. La concentration de ces contre-ions libres monovalents est $C_p f_{eff}$ et on a pour λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{1000 N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} C_p f_{eff} \right)^{-1/2} \quad (4.11)$$

4.5 Conclusion

Le PSS partiellement sulfoné peut être considéré comme un polyélectrolyte hydrophobe modèle. Le caractère hydrophobe dépend toutefois du taux de charge chimique et le PSS est d'autant plus hydrophobe que son taux de charge est faible. Les paramètres étudiés dans cette thèse sont le taux de charge chimique f , le nombre de monomères par chaîne N ainsi que la concentration en polymère C_p .

◇ Chapitre 5

Fabrication de PSS monodisperses à taux de charge et longueurs de chaîne contrôlés

Nous avons vu que le PSS constituait un bon modèle de polyélectrolyte hydrophobe. Pour l'étude de ses propriétés physiques, nous souhaitons disposer de polymères de compositions chimiques variées et contrôlées. Pour cela, il faut des méthodes de caractérisation précises ainsi qu'un procédé de fabrication permettant d'obtenir des PSS :

- de différentes "longueurs" de chaînes N :
 - monodisperses ou peu polydisperses
 - variant d'une centaine à plusieurs milliers de monomères
- de différents taux de charge (taux de sulfonation) f :
 - "monodisperses" (deux chaînes différentes doivent avoir le même taux de charge)
 - variant entre $\simeq 30\%$ (limite de solubilité dans l'eau) et 90% ¹
 - avec une distribution aléatoire des charges sur la chaîne

Dans ce chapitre, nous présentons un procédé permettant la fabrication contrôlée de PSS peu polydisperses, possédant des longueurs et des taux de charge variés. La synthèse et les méthodes de purification sont décrites dans le premier paragraphe. Nous discutons ensuite de la mesure et du contrôle du taux de charge chimique f . Nous terminons ce chapitre par la caractérisation des longueurs de chaîne et de leur distribution.

¹On trouve maintenant dans le commerce des PSS peu polydisperses à $f = 100\%$ qui sont obtenus par polymérisation anionique vivante. Ces PSS sont de bonne qualité à condition de bien les dialyser.

5. Fabrication de PSS à f et N contrôlés

5.1 Synthèse	83
5.1.1 Sulfonation du benzène	83
5.1.2 Réactions parasites	84
5.1.3 Sulfonation du polystyrène	84
5.1.4 Synthèse de PSS hydrosolubles partiellement sulfonés	85
5.1.5 Mode opératoire	85
5.2 Contrôle du taux de sulfonation	90
5.2.1 Techniques permettant de déterminer f	90
5.2.2 Mesure de f par RMN	92
5.2.3 Contrôle de f	99
5.3 Monodispersité et longueurs de chaîne	100
5.3.1 Caractérisation du PS parent	101
5.3.2 GPC des PSS hydrosolubles	101
5.4 Conclusion	104

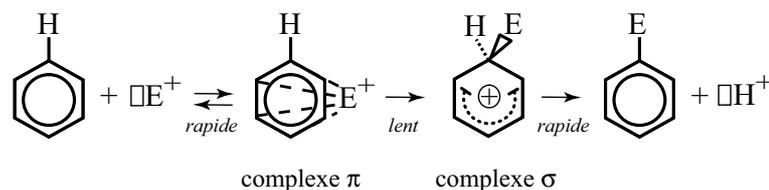


Figure 5.1: Mécanisme général de la substitution électrophile d'un cycle aromatique dans lequel un proton aromatique est remplacé par un groupe E davantage électrophile.

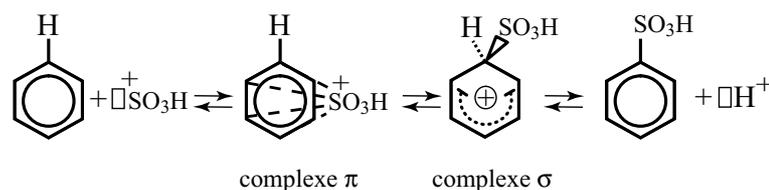


Figure 5.2: Mécanisme de sulfonation du benzène par un cation sulfonique. On remarque que toutes les étapes sont réversibles.

5.1 Synthèse

5.1.1 Sulfonation du benzène

Pour accrocher des groupements sulfonate de sodium au squelette de polystyrène, il faut arriver à remplacer pour un certain nombre de monomères un proton par un groupe sulfonate. Les protons aliphatiques sont très stables et il serait difficile de les remplacer par des méthodes chimiques simples. Par contre, les protons aromatiques sont liés à un cycle très riche en électrons (le cercle au centre de l'hexagone représente d'ailleurs les 6 électrons délocalisés sur le cycle). On peut alors espérer remplacer des protons aromatiques par une espèce chimique ayant une affinité plus forte pour les électrons, ce qui est le cas du groupement acide sulfonique (qui deviendra sulfonate). Ce type de réaction est très courant en chimie organique ; on l'appelle substitution électrophile. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un réactif ayant une affinité forte pour les électrons, l'électrophile, qui est souvent une espèce cationique possédant une lacune électronique et que l'on peut noter $\square E^+$. Le mécanisme général est donné dans la figure 5.1. L'électrophile, attiré par le petit harem d'électrons que forme le noyau aromatique, s'associe à ce dernier et forme facilement l'espèce appelée complexe π . Il ne se forme pas de réelle liaison chimique et cette étape est réversible. Le complexe évolue ensuite lentement vers le complexe σ , chargé positivement et nommé également intermédiaire de Wheland. Cette étape est souvent irréversible et toujours très lente car l'intermédiaire formé a perdu l'aromaticité (c'est donc un composé de haute énergie). Il y a ensuite l'élimination facile et rapide d'un proton car on reforme un sextet aromatique. On peut appliquer ce principe pour sulfoner du benzène. Dans ce cas, le réactif électrophile est le trioxyde de soufre ou un cation sulfonique HSO_3^+ . On peut reprendre le mécanisme général de la figure 5.1 pour l'appliquer au cas de la sulfonation du benzène par un cation sulfonique (figure 5.2). Il est important de remarquer une exception importante : la sulfonation est la seule réaction de substitution nucléophile qui soit totalement renversable. Ceci signifie que la réaction de sulfonation aboutit toujours à un équilibre chimique entre molécules de benzène non converties et produits sulfonés.

5.1.2 Réactions parasites

Désulfonation

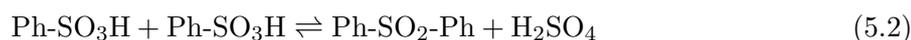
Toutes les étapes du mécanisme de sulfonation étant réversibles, la réaction de désulfonation est toujours thermodynamiquement possible. Ainsi, le groupe acide sulfonique peut être arraché du benzène par n'importe quelle molécule protique, c'est-à-dire susceptible de fournir des protons. La réaction de désulfonation se produit ainsi simplement en présence d'eau :



Dans le cas général, les deux processus sulfonation et désulfonation seront toujours en compétition. Ce sont les conditions opératoires qui permettent de favoriser l'une ou l'autre réaction.

Réticulation intermoléculaire

Les groupes $-\text{SO}_3\text{H}$ sont extrêmement réactifs, si bien que les molécules sulfonées peuvent agir sur elles-mêmes :



On comprend que, dans le cas de la sulfonation d'un polystyrène, cette réaction peut se traduire par de la réticulation intra- ou inter-chaînes. Cette réaction est favorisée à haute température lorsque les chocs entre molécules sulfonées sont plus probables. Les molécules formées, les sulfones, sont très stables et ne sont décomposées qu'en milieu suffisamment basique :



5.1.3 Sulfonation du polystyrène

Sulfoner du benzène est une opération connue et bien comprise. Curieusement, son application au cas du polystyrène, sorte de collection de molécules de benzène accrochées à un polymère, est bien plus délicate [69]. Ce problème s'est posé aux chercheurs et aux industriels lorsqu'ils ont souhaité fabriquer des ionomères de polystyrène comportant une très faible fraction de groupes styrènesulfonate répartis sur la chaîne. On s'est aperçu par exemple que les conditions sévères de réaction (acide sulfurique, oléum, forte température) étaient fortement nocives pour l'intégrité de chaîne de polymère. On observait ainsi de nombreuses dégradations (la chaîne coupée en morceaux) et réactions parasites (réticulation inter-chaînes, désulfonation). Une recherche très active a permis finalement de contrôler la fabrication d'ionomères par sulfonation du polystyrène. Citons deux exemples classiques :

- En 1975, Makowski *et al.* déposent un brevet permettant de fabriquer de manière contrôlée des ionomères de polystyrène très légèrement sulfonés [70]. La réaction est réalisée durant 1 heure en phase homogène (dichloroéthane) à 50°C. L'agent de sulfonation est l'acide acétylsulfonique qui est formé à part en mélangeant dans du dichloroéthane de l'acide sulfurique et de l'anhydride acétique. Les taux de sulfonation obtenus sur des chaînes d'environ $N = 2300$ monomères varient entre 0.3 et 4.5 %. La réaction se produit sans dégradation apparente ni réticulation. Les groupes acide sulfonique sont alors supposés être répartis de manière aléatoire sur la chaîne.

- En 1991, Weiss *et al.* reprennent la méthode Makowski en augmentant le temps de réaction jusqu'à deux heures. Ils obtiennent sur des polymères² assez courts ($N = 500$) des taux de sulfonation atteignant 18% [71].

Dans tous les cas, les taux de sulfonation restent inférieurs à 28-30 %, taux de charge limite à partir duquel le PSS devient soluble dans l'eau. À l'opposé, on trouve dans la littérature de nombreux procédés permettant d'obtenir des taux de sulfonation très élevés, proches de 100%. Mentionnons les deux exemples suivants :

- En 1962, Turbak sulfone du polystyrène en phase homogène (dichloroéthane) en employant comme agent sulfonant un complexe $\text{SO}_3/\text{triéthylphosphate}$ (en rapport molaire 2/1) [72]. Il étudie une grande gamme de longueurs de chaînes ($N = 1000$ à $N = 50000$) et montre que la réaction se produit sans réticulation ni dégradation apparente et que le taux de sulfonation (environ 80%) est indépendant de N .
- En 1981, Vink obtient des taux de sulfonation supérieurs à 90% en faisant réagir une solution de polystyrène dans du cyclohexane avec un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10}$.

En somme, une recherche importante a été consacrée au développement de méthodes permettant d'obtenir de manière contrôlée des molécules de polystyrène partiellement sulfonées. Seulement, il s'agit chaque fois soit d'ionomères ($f < 30\%$), soit de polyélectrolytes hydrophiles ($f > 80\%$). Curieusement, il n'existe à notre connaissance aucune méthode permettant d'obtenir de manière contrôlée des PSS à taux de sulfonation intermédiaire, $30\% < f < 90\%$, qui correspond au domaine des polyélectrolytes hydrophobes.

5.1.4 Synthèse de PSS hydrosolubles partiellement sulfonés

Les premiers à proposer une méthode fiable pour fabriquer de tels polymères sont probablement Essafi, Lafuma et Williams [62]. Leur protocole, directement adapté de la méthode de Makowski, permet de synthétiser des PSS hydrosolubles avec des taux de charge variant entre 28% et 90%. Cependant, cette synthèse n'est pas totalement contrôlée (on ne sait pas, par exemple, prévoir le taux de sulfonation), certaines étapes de purification manquent, les réactions secondaires ne sont pas prises en compte et on ne connaît pas l'effet de la longueur de chaîne ni du temps de réaction. Par conséquent, nous avons repris leur méthode et cherché à l'optimiser vers plus de contrôle et d'efficacité. Les résultats de cette étude sont publiés dans [73].

5.1.5 Mode opératoire

Principe

Nous prenons modèle sur la méthode Makowski. Nous utilisons ainsi le dichloroéthane comme solvant du polystyrène et l'acide acétylsulfonique comme agent de sulfonation. Ce dernier est formé par action de l'acide sulfurique sur l'anhydride acétique :



²Il s'agit de copolymères poly(styrène-éthylène) et poly(éthylène-butylène).

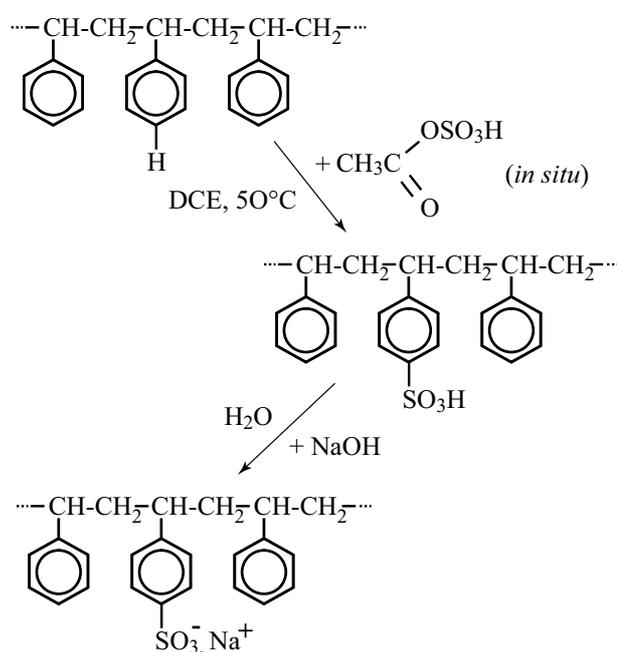


Figure 5.3: Les deux principales réactions chimiques entrant en jeu dans la fabrication du PSS. La première étape est la sulfonation du polystyrène en solution dans le 1,2-dichloroéthane (DCE). L'agent de sulfonation est l'acide acétylsulfonique qui est fabriqué *in situ*. La conversion des groupes acide sulfonique en sulfonate de sodium est effectuée par hydrolyse basique (la soude fournit les contre-ions sodium).

Contrairement au procédé Makowski, l'acide acétylsulfonique est fabriqué *in situ*. Pour cela, l'anhydride acétique est introduit au milieu réactionnel et ce, *avant* l'acide sulfurique³. L'acide acétylsulfonique réagit alors, au fur et à mesure qu'il est formé, avec les cycles aromatiques portés par le polystyrène. Le dérivé acide sulfonique du polystyrène est ensuite **séparé** du milieu réactionnel avant d'être **hydrolysé** par une solution de soude. On obtient alors une solution aqueuse de PSS très impure. Après **purification** de cette solution (évaporation sous vide et dialyse), le PSS en est extrait par **lyophilisation** (évaporation à froid). Les deux principales réactions chimiques (sulfonation et hydrolyse) sont schématisées dans la figure 5.3. Nous détaillons maintenant les étapes successives de la fabrication du PSS.

Matériel

La réaction se fait dans un petit réacteur tricol en verre Pyrex (100 mL). Une entrée latérale est surmontée d'une ampoule de coulée pour l'introduction des réactifs liquides. La seconde permet l'entrée de diazote gazeux (Azote U, Air Liquide) par l'intermédiaire d'un robinet. Le col central permet la sortie et la mise à l'atmosphère. On y dispose un réfrigérant alimenté à contre-courant par de l'eau municipale. Le barboteur qui termine le montage permet de contrôler le débit de l'azote. Enfin, le réacteur est plongé jusqu'à la base des cols dans un bain thermostaté

³En effet, l'acide sulfurique est un agent de sulfonation. Or, nous ne voulons pas qu'il réagisse avec le polystyrène car les sulfonations par l'acide sulfurique sont peu contrôlées. Nous prenons donc soin de le convertir totalement en acide acétylsulfonique, agent qui permet un bien meilleur contrôle de la réaction de sulfonation.

Abréviation	Nom	Pureté	Fournisseur
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	95-97%	Merck (Darmstadt, Allemagne)
DCE	1,2-dichloroéthane	≥ 99%	SDS (Peypin, France)
AA	Anhydride acétique	≥ 99.5%	Fluka
NaOH	Hydroxyde de sodium		Prolabo

Tableau 5.1: Réactifs chimiques (molécules simples) entrant dans la synthèse de PSS.

Lot	Fabricant	Distribution des longueurs de chaîne			
		Données fabricant		Résultats SEC/THF	
		M_W/M_N	N	M_W/M_N	N
1	Pressure Chemicals	≤ 1.06	130	1.15	122
2	Pressure Chemicals	≤ 1.06	461	1.11	410
3	Polymer Source	1.06	930		
4	Pressure Chemicals	≤ 1.06	1470	1.11	1320
5	Polymer Source	1.06	2360		
6	Pressure Chemicals	≤ 1.06	2780	1.09	2520

Tableau 5.2: Lots de polystyrène parent. Pour chaque lot, nous donnons la référence du fabricant et les propriétés relatives à la distribution des chaînes : le rapport M_W/M_N (indice de polydispersité) et N , le degré de polymérisation moyen en masse. Nous comparons les données fournies par le fabricant aux résultats que nous avons obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le tétrahydrofurane (THF).

à la température $T_{réac} = 50^\circ\text{C}$. L'agitation est assurée par un barreau aimanté ovoïde actionné à l'aide d'un agitateur magnétique.

Réactifs chimiques

Nous listons dans le tableau 5.1 les réactifs chimiques (molécules simples), leur pureté ainsi que leur provenance. Nous avons en outre utilisé six lots de polystyrène dont nous détaillons les propriétés dans le tableau 5.2. Pour les polymères provenant de Pressure Chemicals (Pittsburgh, PA, USA), nous avons déterminé la distribution des longueurs de chaîne par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le tétrahydrofurane (THF) (voir paragraphe 5.3.1 page 101). Pour ceux provenant de Polymer Source (Dorval, Canada), nous ne disposons que des données fournies par le fabricant. On remarque la polydispersité extrêmement étroite ($M_W/M_N < 1.15$) de tous les polystyrène parents.

Réaction de sulfonation

Nous avons vu qu'une des caractéristiques de la réaction de sulfonation est son caractère réversible. Afin de limiter les réactions de désulfonation (par l'eau, par l'acide acétique qui est un produit de la réaction), nous avons choisi d'effectuer la réaction de sulfonation sous balayage d'azote. À $T_{réac} = 50^\circ\text{C}$, 1.00 g de PS parent sont tout d'abord dissous dans 12 mL de DCE (1,2-dichloroéthane). La solution, qui doit être parfaitement limpide, est laissée sous

agitation pendant 1 h. A l'aide de l'ampoule de coulée et sous forte agitation, un volume V_{AA} ⁴ d'anhydride acétique est introduit goutte à goutte. Aussitôt, le volume requis d'acide sulfurique $V_{H_2SO_4} = 1.5 * V_{AA}$ est ajouté par un goutte à goutte rapide⁵. Sont enfin injectés 2 mL de DCE afin de rincer l'ampoule de coulée. Le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation à $T_{réac} = 50^\circ\text{C}$ pendant un temps de réaction $t_{réac}$ ⁶. La réaction est enfin trempée cinétiquement en plongeant brutalement le réacteur dans un bain d'eau froide ($\simeq 10^\circ\text{C}$).

Séparation

Le mélange réactionnel contient maintenant le dérivé acide sulfonique du polystyrène, le poly(styrène-*co*-acide styrènesulfonique) que l'on note HPSS et qu'il faut séparer du milieu organique (le solvant DCE essentiellement). Son aspect dépend fortement du taux de conversion de la réaction et, dans une moindre mesure, de la longueur des chaînes. Lorsque le mélange est hétérogène, la phase polymère qui a un aspect livide et gélatineux est séparée simplement par décantation. Le liquide surnageant est alors transparent et ne contient ni PS parent, ni HPSS dissous⁷. Si le mélange est homogène (uniquement dans le cas des très faibles taux de charge), la phase polymère est extraite par évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Dans les deux cas, on obtient le HPSS gonflé de solvant, impur et gélatineux.

Hydrolyse

La conversion du HPSS en sel de sodium (PSS) se fait par hydrolyse en milieu basique. Pour cela, on ajoute à la phase gélatineuse de HPSS un volume d'eau tridistillée de 50 mL environ. Toute la phase gélatineuse se décolle et l'ensemble prend finalement un aspect homogène et laiteux. La conversion des groupes acide sulfonique s'obtient sous agitation en ajoutant goutte à goutte de la soude concentrée (NaOH 9.5 mol/L) à cette solution aqueuse. Le point d'équivalence se situe théoriquement à $pH = 7$ (dosage d'un acide fort par une base forte). En fait, nous amenons le pH à 10 afin de s'assurer d'une conversion complète et de briser d'éventuels points de réticulation (*Cf* réaction 5.3 page 84). Le mélange final est trouble, parfois opalescent. Il se compose maintenant du PSS, sous forme de sel de sodium, dans une solution aqueuse très chargée en impuretés.

Purification préliminaire

Le trouble est dû à la principale impureté : le DCE résiduel⁸. Nous expliquons ce trouble comme la formation d'une sorte d'émulsion eau/DCE, le PSS servant de tensio-actif. Le DCE se détecte très facilement à l'odeur. Pour s'en débarrasser, il suffit d'effectuer une évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un très léger chauffage (40°C) et un vide partiel suffisent à l'évaporation. Lorsque cette ébullition se termine, on constate qu'il faut augmenter le chauffage ainsi que la dépression avant une nouvelle ébullition qui signale le début de la vaporisation de l'eau. Nous avons en quelque sorte distillé notre précieux mélange pour couper les têtes indésirables. Le nez est une colonne chromatographique sélective et ultra-sensible. Il

⁴Pour le choix des quantités, voir paragraphe 5.2.3 page 100 ainsi que la figure 5.10.

⁵Le ratio volumique de 1.5 correspond approximativement à un mélange équimolaire.

⁶On montrera au paragraphe 5.2.3, page 99, que le temps optimal est $t_{réac} = 2$ h.

⁷Lorsqu'on évapore cette phase (essentiellement du DCE), on constate qu'il ne contient aucun résidu polymère.

⁸À notre connaissance, cette étape importante n'avait jamais été décrite.

nous permet de vérifier si l'évaporation du DCE a été complète. La solution de PSS est alors presque transparente⁹.

Filtration

À cette étape, il arrive parfois que la solution de PSS contienne de très faibles quantités de particules insolubles. Nous la filtrons donc systématiquement avant l'étape de purification ultime (dialyse). Nous commençons par une filtration rapide sur papier filtre puis poursuivons par une filtration à travers une membrane en poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) de porosité $0.45 \mu\text{m}$ (Durapore HV, Millipore) fixée dans un dispositif de filtration sous vide (Millipore). Nous observons des résidus insolubles uniquement dans le cas des PSS à taux de sulfonation faible ($f < 40\%$) et ces insolubles sont en quantité très réduite. Notons enfin que la filtration à travers les membranes en PVDF n'est efficace que si le DCE a été préalablement correctement éliminé. Dans le cas contraire, la filtration est rendue très difficile et beaucoup de produit peut être perdu durant cette étape.

Purification par dialyse

À ce point, les principales impuretés sont des espèces salines en solution. Pour obtenir des solutions de PSS très pures, nous entamons alors une série de purifications par dialyse. La solution est tout d'abord réduite par évaporation sous vide à un volume compris entre 50 et 100 mL. Elle est ensuite renfermée dans un sac de dialyse en laissant un volume de dégagement correspondant approximativement à la moitié du volume dialysé. Le sac est constitué d'une membrane possédant un seuil de coupure MWCO=6800 Da (Spectra/Por 1, Spectrum) pour la série dérivée du polystyrène $N = 120$ et MWCO=12000-14000 Da (Spectra/Por 4, Spectrum) pour les polystyrènes de plus grande longueur de chaîne. Chaque extrémité du sac est close par un pli maintenu fermé par une pince adaptée (Spectra/Por closure, Spectrum). La solution est dialysée dans un volume d'eau de 2 L contenu dans une éprouvette en polypropylène capuchonnée par du papier aluminium ou du parafilm. Le premier jour, on utilise comme solvant de dialyse de l'eau tri-distillée (conductivité $\mu \simeq 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) que l'on remplace quatre fois. Les jours suivants, la dialyse est effectuée contre de l'eau milliQ ($\mu < 0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Millipore) qui est renouvelée deux fois par jour. Nous avons suivi l'évolution de ces dialyses successives en mesurant en continu la conductivité du solvant de dialyse. Les données sont récoltées par un conductimètre Inolab 2 (WTW, Allemagne) et transmises à un ordinateur *via* une interface RS232. Nous utilisons une cellule à quatre électrodes en graphite de constante de cellule 0.475 cm^{-1} (TetraCon 325, WTW) pour les conductivités élevées ($100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} < \mu < 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Pour les conductivités plus faibles, nous employons une cellule de constante 0.100 cm^{-1} (LR325/01, WTW). Nous comparons alors la conductivité du solvant de dialyse à celle d'une éprouvette témoin contenant 2L d'eau MilliQ. Lorsque la conductivité d'équilibre du solvant de dialyse vaut celle du témoin, nous décidons d'arrêter la dialyse. Nous avons pu établir ainsi que quinze jours complets de dialyse soigneuse sont nécessaires à la purification des solutions contenant 1 à 2 g de PSS.

Lyophilisation

La lyophilisation consiste à extraire le PSS à l'état sec d'une solution aqueuse par sublimation de l'eau à froid. L'intérêt de cette opération est qu'elle s'effectue sans dégradation du polymère.

⁹L'excès de sel peut limiter la solubilité du PSS et provoquer l'apparition d'un léger trouble.

15 heures au minimum sont nécessaires pour extraire l'eau, parfois davantage (jusqu'à 48 heures dans le cas de PSS fortement chargés, très hygroscopiques).

Rendement de la réaction

Nous définissons le rendement de cette préparation comme le pourcentage molaire de PSS pur final par rapport au polystyrène initial. Nous obtenons ainsi des rendements variant entre 80% et 90% pour toute la gamme des PSS hydrosolubles : $30\% < f < 90\%$ ¹⁰. Ceci est une première indication montrant que la sulfonation se fait de manière très homogène. Par ailleurs, il est important de noter que des rendements aussi élevés ne sont obtenus qu'à condition que l'élimination du DCE ait été effectuée correctement. Si on supprime, par exemple, l'étape d'évaporation, les rendements chutent typiquement à une valeur de 50%.

5.2 Contrôle du taux de sulfonation

Pour pouvoir fabriquer des PSS à f variés, il faut avant tout être capable de déterminer très précisément le taux de charge chimique. Nous évoquons tout d'abord les techniques possibles dont la plus couramment employée est l'analyse élémentaire. Nous décrivons ensuite la méthode par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton telle que nous l'avons développée au laboratoire. Nous montrons enfin comment notre procédé de fabrication permet de contrôler f .

5.2.1 Techniques permettant de déterminer f

Pour déterminer le taux de sulfonation, il faut utiliser une technique caractérisant soit des liaisons chimiques comme la spectroscopie infra-rouge, soit des atomes comme l'analyse élémentaire, soit la nature des protons comme la RMN du proton.

Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est la technique habituellement utilisée pour déterminer f . Cette analyse se fait en laboratoire spécialisé. Elle consiste à atomiser un échantillon puis à déterminer la composition massique en chaque atome. On obtient alors la composition élémentaire. Dans le cas d'un PSS parfaitement pur, il suffit en principe de connaître w_S , la fraction massique en atome S, pour déterminer f (%) :

$$w_S = \frac{m_S}{m_{\text{échantillon}}} = \frac{0.32f}{104 + 1.02f} \quad (5.5)$$

Cependant, la teneur massique w_{H_2O} en eau de l'échantillon est élevée¹¹, *a priori* inconnue et variable d'un taux de sulfonation à l'autre. Pour s'affranchir de cet effet, on utilise la teneur massique en carbone pour référence. Du ratio w_S/w_C , on obtient $f_{S/C}$, le taux de sulfonation déterminé par analyse élémentaire en utilisant la teneur en soufre rapportée à celle du carbone :

$$f_{S/C}(\%) = \frac{96}{32} \frac{w_S}{w_C} \quad (5.6)$$

¹⁰Nous tenons compte dans cette estimation de la teneur en eau du PSS lyophilisé.

¹¹10 à 20% en masse, voir le paragraphe 6.1.3 pages 114 à 117

Afin de vérifier que la conversion des groupes acide sulfonique en sulfonate de sodium est totale, on détermine w_{Na} , la fraction massique en sodium. Le rapport atomique n_{Na}/n_S doit en effet être le plus proche possible de 1. Si $n_{Na}/n_S < 1$, cela signifie soit que la chaîne comporte des groupes acide sulfonique non convertis, soit que l'échantillon contient des impuretés soufrées. Le cas opposé, $n_{Na}/n_S > 1$, manifeste la présence d'impuretés sodées.

Comme on l'a fait avec la teneur en soufre, on peut également utiliser le rapport w_{Na}/w_C pour une autre détermination du taux de sulfonation, notée cette fois $f_{Na/C}$ ¹²:

$$f_{Na/C}(\%) = \frac{96}{23} \frac{w_{Na}}{w_C} \quad (5.7)$$

En comparant les résultats basés sur la teneur en soufre à ceux utilisant la teneur en sodium ainsi qu'en répétant les analyses, on estime pouvoir déterminer le taux de sulfonation f avec une précision absolue de 5%.

L'analyse élémentaire est une bonne méthode, assez précise. Son inconvénient majeur est son coût en produit (au moins 30 mg d'échantillon sont exigés), en temps (trois semaines de délai dans notre cas) et accessoirement en argent. Elle est également très sensible aux impuretés minérales et ne permet pas de distinguer entre différentes natures chimiques d'un même atome¹³ : elle n'est donc applicable qu'à des échantillons très purs (dialysés) et bien caractérisés par ailleurs.

Absorption infra-rouge

L'absorption infra-rouge (IR) caractérise les modes de vibration des liaisons chimiques. Le spectre IR d'un PSS contient, entre autres, une bande à 1100 cm^{-1} correspondant à la liaison S=O des groupes sulfonate et une bande alkyle à 2925 cm^{-1} . On prévoit donc que le rapport des intensités respectives de ces deux bandes dépend du taux de sulfonation f . L'absorption IR est une technique très précise et bien adaptée aux molécules organiques. Elle est par contre inutilisable pour caractériser des molécules hydratées ou en solution aqueuse. L'eau, en effet, absorbe fortement le rayonnement IR sur une gamme étendue de fréquences. Or, les PSS hydrosolubles ($f \geq 30\%$) sont fortement hygroscopiques et leur teneur en eau dépend de f ! Pour réaliser cette analyse, il faut donc au préalable déshydrater patiemment les échantillons. Pour cela, le PSS à l'état lyophilisé est disposé dans l'enceinte d'une étuve maintenue sous vide partiel à l'aide d'une pompe aspirante. Le PSS est laissé dans ces conditions durant une nuit à 90°C . Une fois déshydraté, le PSS est mis en solution dans du DMSO (diméthylsulfoxyde) anhydre conservé sur tamis moléculaire. Une goutte de cette solution est alors étalée sur une pastille de NaCl (ou KBr) puis évaporée à 200°C sur une plaque chauffante. On peut alors établir le spectre d'absorption IR du film de polyélectrolyte ainsi déposé et déterminer le rapport d'intensités : $I(2925 \text{ cm}^{-1})/I(1100 \text{ cm}^{-1})$. Ce rapport dépend bien de f mais les pentes des droites d'étalonnage varient systématiquement d'un jour à l'autre. Nous supposons que cet effet est dû à l'hydratation variable des échantillons en fonction des conditions atmosphériques. L'absorption IR ne peut donc pas être utilisée comme technique de mesure de f à moins, peut-être, d'éliminer totalement l'eau des échantillons, depuis leur préparation jusqu'à leur analyse.

¹²On suppose implicitement qu'il y a un atome de sodium par groupe sulfonate.

¹³Si, par exemple, l'échantillon contient des résidus d'acide sulfurique, l'analyse élémentaire décompte indistinctement le soufre provenant de H_2SO_4 et celui formant les groupes sulfonate : $f_{S/C}$ est surestimé.

5.2.2 Mesure de f par RMN

Nous souhaitons disposer d'une méthode de mesure qui soit peu coûteuse en matériel ainsi que simple et rapide. Pour cela, nous avons développé un protocole d'analyse par RMN du proton. Dans ce paragraphe, nous décrivons le dispositif expérimental, présentons l'analyse des spectres (assignation des pics et intégration) et discutons enfin la fiabilité et la faisabilité de cette méthode par comparaison avec l'analyse élémentaire qui, jusque-là, est la technique analytique de référence pour mesurer f .

Protocole d'analyse

La majorité des spectres de RMN du proton ont été établis avec un spectromètre Bruker AM-200 (200 MHz) appartenant au Laboratoire de chimie des interactions moléculaires¹⁴. Cet appareil est assez ancien mais sa résolution s'est révélée suffisante pour l'étude réalisée ici. Ce spectromètre a été récemment remplacé par un modèle à 300 Mhz. Ce dernier produit les mêmes résultats, exceptés les temps d'acquisition qui sont réduits pour obtenir un même rapport signal sur bruit. Les échantillons sont préparés à l'intérieur de tubes RMN de 5 mm de diamètre¹⁵ en dissolvant 5 mg de PSS lyophilisé dans 1 mL de DMSO hexadeuté (DMSO- d_6)¹⁶. Ce solvant peut être considéré comme un bon solvant du PSS pour des taux de charges variant de 5 à 90%. Nous rappelons que l'eau est le plus souvent ($f < 90\%$) un mauvais solvant pour le PSS. Il ne serait donc pas judicieux d'utiliser D_2O pour déterminer le taux de charge chimique des PSS partiellement sulfonés¹⁷.

Analyse des spectres RMN

Spectre typique

Un spectre caractéristique de PSS partiellement sulfoné est présenté dans la figure 5.4.

Le polymère a ici une charge $f = 39\%$ et comporte $N = 410$ monomères par chaîne. On distingue clairement deux grands types de protons : les protons des molécules simples présentent des pics étroits (protons chimiquement équivalents d'une molécule à l'autre) alors que ceux des polymères ont des bandes très larges (grande distribution de l'environnement chimique le long du squelette). Le spectre se compose d'une bande large aux très faibles déplacements chimiques δ ($0.7 < \delta < 2$ ppm) correspondant aux protons aliphatiques du squelette carboné, d'un premier pic très étroit ($\delta = 2.49$ ppm) qui est la signature des protons non deutérés du DMSO¹⁸, d'un deuxième pic ($\delta = 3.35$ ppm) qui est attribué aux protons des molécules d'eau d'hydratation du polymère et de trois pics larges de forme gaussienne apparaissant aux forts déplacements chimiques. On les nomme respectivement A ($\delta = 6.5$ ppm), B ($\delta = 7.1$ ppm) et C ($\delta = 7.35$ ppm). Ces bandes sont attribuées aux protons aromatiques qui, très proches du noyau aromatique riche

¹⁴ Adresse : Collège de France - 11, place Marcelin Berthelot, 75005 Paris

¹⁵ Wilmad Glass Co. Inc., réf : 505-PS, distribué par Aldrich

¹⁶ DMSO deutéré à 99,9%, Aldrich, réf 23,692-6

¹⁷ Pour les PSS hydrophobes, $f < 90\%$, une conformation en collier de perles est prévue. Dans ce cas, il faut distinguer les protons à l'intérieur des perles de ceux constituant les cordes. Rappelons que cet effet a été mis à profit pour "démontrer" la conformation en collier de perles des polyélectrolytes hydrophobes [67].

¹⁸ Ces protons nous sont utiles car ils permettent d'avoir une référence en δ . Il est donc recommandé d'utiliser du DMSO non totalement deutéré, moins cher et permettant de positionner précisément pics et bandes en échelle δ

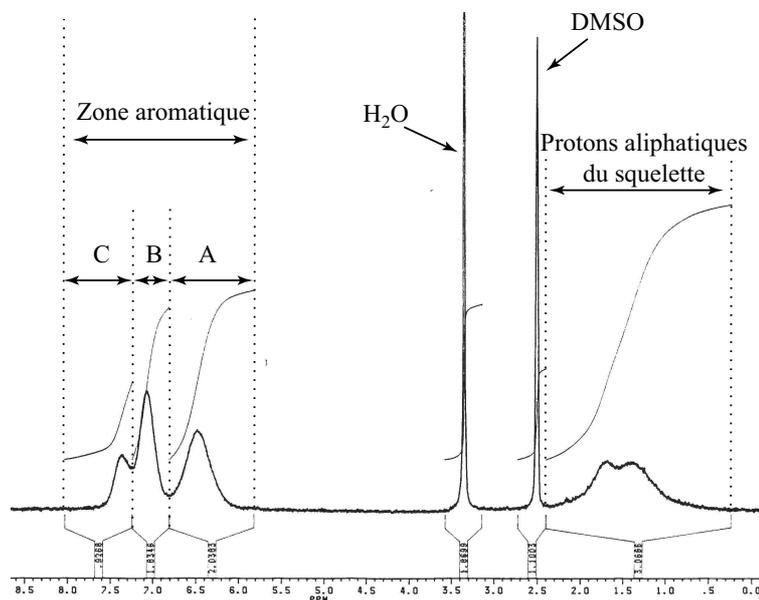


Figure 5.4: Spectre RMN du proton d'un PSS ($N = 410$, $f = 39\%$) en solution dans le DMSO- d_6 à la concentration 5 mg/mL.

en électrons, se trouvent alors fortement déblindés¹⁹.

Assiguation des pics larges de la zone aromatique

Dans la figure 5.5, sont superposées les trois zones aromatiques ($5.5 \text{ ppm} < \delta < 8.5 \text{ ppm}$) des spectres RMN des polymères suivants : a) PS parent dans CDCl_3 (chloroforme deutéré), b) PSS partiellement sulfoné dans DMSO- d_6 et c) PSS 100% sulfoné²⁰ dans D_2O ²¹.

Le pic A est attribué aux protons situés en position ortho par rapport à l'attache du cycle aromatique au squelette. Il est observé dans le cas des trois polymères et apparaît comme le moins déblindé du fait de la proximité du squelette aliphatique. De plus, l'aire de ce pic large est approximativement dans le rapport 2/3 avec celle de la bande attribuée aux protons aliphatiques. Le pic large B présente une intensité forte dans le cas du PS, il est présent dans le cas du PSS partiellement sulfoné alors qu'il n'existe pas lorsque le PSS est totalement sulfoné. Nous l'attribuons donc aux protons situés sur le cycle aromatique en position meta et para du point d'attache dans le cas exclusif des monomères styrène. On vérifie de plus que l'aire du pic B est dans le cas du PS dans un rapport 3/2 avec celle du pic A et dans un rapport inférieur à 3/2 dans le cas d'un PSS. Le pic B n'existe donc pas dans le cas du PSS 100% car celui-ci ne comporte pas de monomère styrène. Le pic C, enfin, est attribué aux protons du cycle aromatique situés en meta de l'attache dans le cas exclusif des monomères styrènesulfonate. Ces protons sont donc les répliques des protons du pic B mais apparaissent nettement déblindés par rapport à ceux-ci

¹⁹déblindé : qui apparaît à fort déplacement chimique.

²⁰Ce PSS a été synthétisé par Thomas E. P. Seery (University of Connecticut, CT, USA) par polymérisation d'un monomère styrènesulfonate : le taux de sulfonation est donc dans ce cas de 100%

²¹Le PSS 100% n'est que modérément soluble dans le DMSO. Nous préférons ici le solubiliser dans l'oxyde de deutérium D_2O .

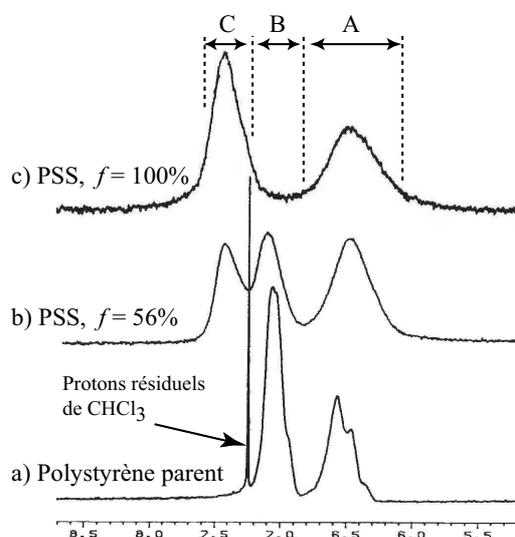


Figure 5.5: Zone aromatique ($5.5 < \delta < 8.5$ ppm) des spectres RMN du proton a) d'un polystyrène parent dans CDCl_3 , b) d'un PSS partiellement sulfoné ($N = 410$, $f = 56\%$) dans DMSO-d_6 et c) d'un PSS $f = 100\%$ dans D_2O . On remarque pour le spectre a) la présence du pic des protons résiduels du chloroforme.

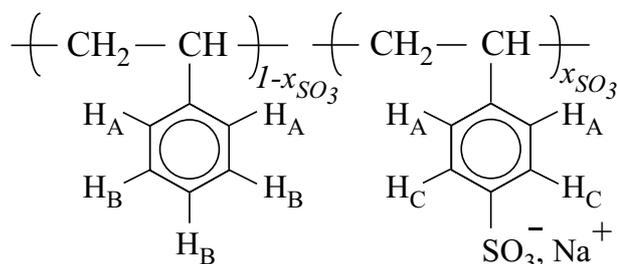


Figure 5.6: Représentation schématique d'un monomère moyen de PSS possédant une fraction molaire en styrènesulfonate $x_{\text{SO}_3} = f/100$. Les protons notés H_A , H_B et H_C correspondent respectivement aux pics A, B et C de la zone aromatique des spectres RMN.

du fait de la présence du groupement sulfonate fortement attracteur d'électrons. Bien sûr, le pic C n'existe pas dans le cas du PS parent alors qu'il possède une aire importante dans le cas du PSS 100% (en rapport 2/2 avec l'aire du pic A). Pour résumer, les protons ortho, les plus proches du squelette aliphatique sont les moins déblindés et ne sont pas sensibles à la présence du groupe sulfonate : ils produisent le pic A. Les protons meta et para des monomères styrène ne sont pas distinguibles et produisent le pic B. Enfin, la présence du groupe sulfonate déblindé les protons meta dans le cas des monomères styrènesulfonate et forment le pic C. Cette assignation est résumée dans la figure 5.6.

Observation qualitative des variations de f par RMN

L'influence du taux de sulfonation sur la zone aromatique des PSS observée en RMN est illustrée par la figure 5.7 pour deux longueurs de chaîne et quatre taux de charge par longueur

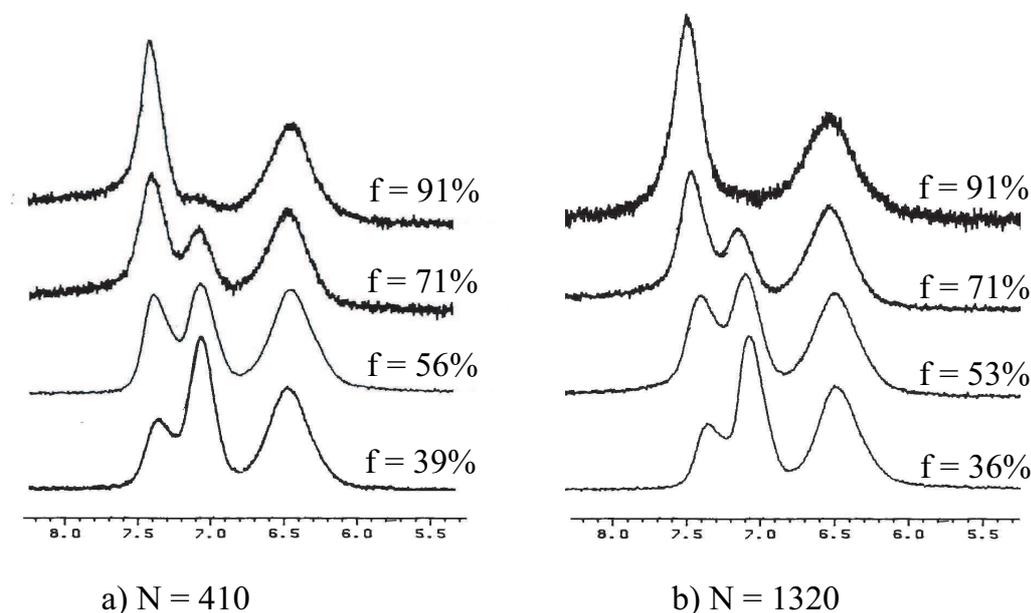


Figure 5.7: Influence du taux de sulfonation f et de la longueur des chaînes N sur les zones aromatiques ($5.5 < \delta < 8.5$ ppm) des spectres RMN de PSS. Pour chaque longueur de chaîne, a) $N=410$ et b) $N=1320$, quatre taux de charge sont représentés. Qualitativement, l'allure des spectres dépend fortement de f et très peu de N .

de chaîne.

Qualitativement, on n'observe pas d'effet de la longueur de chaîne pour un même taux de charge alors que dans une même série, l'effet de f est évident. Lorsque f augmente, le pic A reste inchangé (en forme et en surface) puisque les protons A ne sont pas sensibles à la présence ou non d'un groupe sulfonate en ortho. Par contre, le pic B des protons meta et para des monomères styrène diminue au profit du pic C, le PSS s'enrichissant en monomère styrènesulfonate. Une détermination quantitative de f par RMN semble donc envisageable.

Détermination quantitative de f par RMN

À l'aide de la figure 5.6, il est possible de prévoir l'intensité de la bande aliphatique et des pics de la zone aromatique en fonction de la fraction molaire en styrènesulfonate x_{SO_3} . A une constante de proportionnalité près, on doit avoir :

- pour les protons de la bande aliphatique : $I_{aliphatique} = 3$
- pour les protons ortho (pic A) : $I_A = 2$
- pour les protons meta et para des monomères styrène (pic B) : $I_B = 3(1 - x_{SO_3})$
- pour les protons meta des monomères styrènesulfonate (pic C) : $I_C = 2x_{SO_3}$

La manière la plus directe pour déterminer f serait $f = 100I_C/I_A$. Ce calcul produit cependant des résultats aberrants. Par exemple, dans le cas du PSS $f = 100\%$, on trouve $I_C/I_A = 1.2$ au lieu de 1. Cette incohérence peut provenir de la différence entre le temps de relaxation des

protons ortho situés près du squelette aliphatique et celui des protons en meta plus éloignés du squelette. Compte tenu de cet effet, il semble plus approprié de comparer des protons ayant la même position par rapport au squelette aliphatique mais qui néanmoins sont sensibles à f . Comparons ainsi les protons C aux protons B. On note $\alpha_{C/B}$ le rapport de leurs intensités respectives : $\alpha_{C/B} = I_C/I_B$. On estime alors le taux de sulfonation f_{RMN} de la manière suivante :

$$f_{RMN} (\%) = 100 \frac{3\alpha_{C/B}}{2 + 3\alpha_{C/B}} \quad (5.8)$$

Cependant la détermination de $\alpha_{C/B}$ est rendue difficile par le recouvrement important des pics B et C. Nous avons essayé quatre méthodes pour estimer le rapport $\alpha_{C/B}$.

- méthode "Bruker". Cette première méthode consiste à utiliser une fonctionnalité du spectromètre qui intègre simplement l'aire sous la courbe et ne permet pas de séparer les pics B et C. On notera le rapport d'intensités : $\alpha_{C/B}^{Bruker}$.
- méthode "Ajustement gaussien". Afin de pouvoir séparer les pics de la zone aromatique, nous avons effectué l'ajustement des pics B et C avec des courbes gaussiennes : $y(\delta) = a \exp[b(\delta - c)^2]$ où a renseigne sur la hauteur et b sur la largeur de la gaussienne. Chaque pic ajusté a alors une intégrale proportionnelle à $ab^{-1/2}$ et nous pouvons établir le rapport $\alpha_{C/B}^{fit} = (a_C/a_B)(b_C/b_B)^{-1/2}$.
- méthode "Hauteurs". Cette méthode très simple consiste à négliger l'influence des variations de largeur des pics et à ne considérer que les hauteurs des pics. On obtient alors très simplement $\alpha_{C/B}^{hauteurs} = h_C/h_B$ où les hauteurs h_C du pic C et h_B du pic B sont simplement mesurées à l'aide d'un double-décimètre.
- méthode "Hauteurs* ". On peut enfin améliorer la méthode "Hauteurs" en y intégrant les résultats des ajustements. En effet, les ajustements sur de nombreux spectres montrent que le rapport $(b_C/b_B)^{-1/2}$ varie très peu d'un spectre à l'autre et qu'il vaut en moyenne 0.91 indépendamment de f et N . On définit ainsi une quatrième et dernière méthode avec laquelle on calcule : $\alpha_{C/B}^{hauteurs*} = 0.91 * h_C/h_B$.

Comparaison de la RMN à l'analyse élémentaire

Nous avons déterminé le taux de sulfonation f_{RMN} (équation 5.8) à partir du rapport d'intensité des pics C et B, $\alpha_{C/B}$, estimé selon les quatre méthodes décrites ci-dessus. Dans la figure 5.8, nous comparons les résultats de ces quatre méthodes d'analyse (f_{RMN} , symboles clairs) aux taux de sulfonation déterminés par analyse élémentaire. Afin de prendre en compte la précision relative de l'analyse élémentaire, nous avons utilisé les taux de sulfonation $f_{S/C}$ et $f_{Na/C}$, déterminés respectivement à partir des rapports massiques $w_{S/C}$ et $w_{Na/C}$ (voir éq. 5.6 et 5.7 page 90). La comparaison de $f_{S/C}$ et $f_{Na/C}$ est représentée sur chaque graphe par des symboles pleins. Nous présentons les résultats obtenus pour deux longueurs de chaîne : $N = 410$ et $N = 1320$. Les droites ont pour équation : $y = x$.

Parce que les pics se recouvrent partiellement, la méthode "Bruker" ne séparant pas les pics donnent des résultats systématiquement surestimés (de 10 à 20%). Par exemple, pour le PSS $N = 1320$, $f \simeq 50\%$, nous obtenons $f_{RMN} \simeq 60\%$, ce qui représente un écart relatif de 20%.

Par contre, les trois autres méthodes donnent des résultats très voisins, ce qui démontre une certaine robustesse de la technique par RMN. Les taux de sulfonation f_{RMN} ainsi déterminés sont en outre proches de ceux obtenus par analyse élémentaire, indépendamment du choix de l'atome

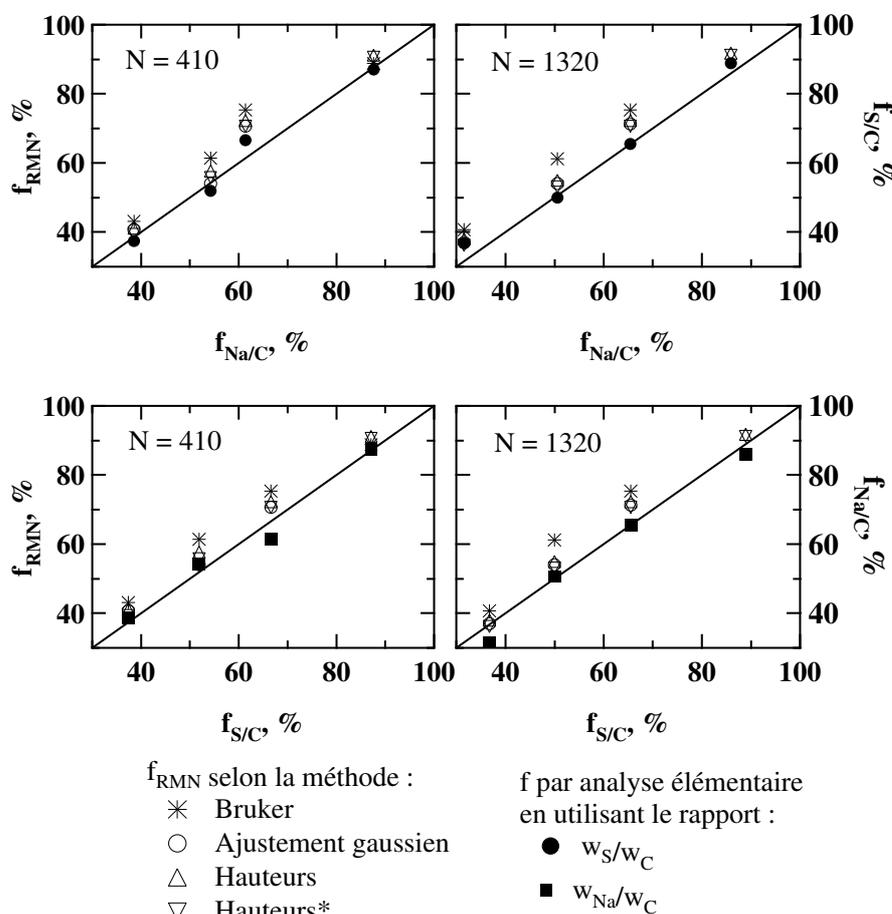


Figure 5.8: Comparaison de la RMN et de l'analyse élémentaire pour déterminer le taux de sulfonation. Chaque graphe représente f_{RMN} , taux de sulfonation déterminé par RMN (axe vertical gauche), en fonction du taux de sulfonation déterminé par analyse élémentaire en utilisant le rapport w_{Na}/w_C (graphes supérieurs) ou le rapport w_S/w_C (graphes inférieurs). Pour les graphes supérieurs, on rajoute $f_{\text{S/C}}$ (axe vertical droit) en fonction de $f_{\text{Na/C}}$. Pour les graphes inférieurs, c'est $f_{\text{Na/C}}$ qui est tracé en fonction de $f_{\text{S/C}}$. Les résultats sont présentés pour deux longueurs de chaînes $N = 410$ et $N = 1320$. Les symboles clairs correspondent aux quatre méthodes d'analyse des spectres RMN. Les symboles pleins sont réservés aux mesures par analyse élémentaire. Les droites ont pour équation $y = x$.

de référence (Na ou S). On remarque également que l'écart du groupe f_{RMN} à la droite $y = x$ est comparable aux variations intrinsèques de l'analyse élémentaire d'un atome de référence à l'autre. De ces observations, on en déduit que la RMN est au moins aussi précise que l'analyse élémentaire quant à la détermination de f .

L'estimation la plus simple de $\alpha_{C/B}$ est obtenue par la méthode "Hauteur". On remarque néanmoins qu'elle surestime systématiquement f . À l'opposé, l'ajustement gaussien donne la mesure de f la plus précise aux taux de charge intermédiaires. Cependant, cette méthode

nécessite d'ajuster puis de séparer les pics et l'ajustement est impossible à fort taux de sulfonation ($f \simeq 90\%$) car le pic B possède une amplitude beaucoup trop faible (voir, par exemple, la figure 5.7). La méthode "Hauteurs*" donne des bons résultats pour tous les taux de sulfonation. Elle est en outre extrêmement simple puisqu'il suffit de mesurer les hauteurs des pics une fois que l'influence des largeurs des pics (facteur $(b_C/b_B)^{-1/2}$) a été déterminée.

Mesure de f par RMN : influence de N

La figure 5.7a) représente les zones aromatiques des spectres RMN d'une série de PSS à $N = 410$ et différents taux de charge. À côté, les zones aromatiques correspondent à une série de PSS de taux de charge voisins mais de longueur de chaîne $N = 1320$. Qualitativement, on n'observe pas d'effet de N . La figure 5.8, qui permet une comparaison quantitative, montre que la précision et la justesse de l'analyse par RMN sont indépendantes de la longueur des chaînes. En effet, les temps de relaxation sondés en RMN sont sensibles à l'environnement local des protons et ne dépendent pas de la connectivité à grande échelle puisque les chaînes sont ici très longues ($N > 100$ monomères/chaîne)²².

Mesure de f par RMN : influence et choix du solvant

La robustesse de la RMN peut être éprouvée en établissant des spectres dans des solvants différents mais pour lesquels les propriétés physico-chimiques des polymères restent inchangées. Dans le cas de PSS fortement chargés ($f > 80\%$), nous trouvons les mêmes rapports d'intensité des pics I_C/I_B , c'est-à-dire le même taux de charge f_{RMN} , pour des mesures faites indifféremment dans D₂O ou DMSO-d₆. Parce que le DMSO-d₆ permet des mesures sur une gamme plus étendue de f , nous conseillons de l'utiliser comme solvant de routine.

Conclusion sur la RMN pour déterminer f

Cette étude a montré que la détermination de f par RMN est une méthode au moins aussi juste et précise que l'analyse élémentaire. La RMN offre en outre des avantages notables par rapport à l'analyse élémentaire :

- Elle est simple, rapide (15 min) et peut être effectuée au laboratoire si un spectromètre RMN, même ancien, est disponible.
- Elle n'est pas destructive (l'échantillon peut être récupéré par lyophilisation ou évaporation) et nécessite très peu de produit (5 mg contre au moins 30 mg en analyse élémentaire)
- C'est une méthode très précise pour détecter des impuretés organiques ou des molécules de solvant résiduel (les molécules simples présentent des pics fins et intenses)
- Elle permet de déterminer f même dans un milieu très salin, c'est-à-dire avant la purification²³ du PSS (car la RMN ne considère que les protons du polymère). Ce point fut en particulier intéressant pour réaliser l'étude thermocinétique de la réaction de sulfonation. On pouvait en effet déterminer l'avancement f de la réaction sitôt le PSS débarrassé du DCE.

²²Il est probable que la RMN serait sensible à N si on comparait des oligomères : effets des bouts de chaînes, par exemple.

²³On peut rappeler que celle-ci se fait par dialyse. C'est une excellente méthode de purification mais qui est longue et pénible.

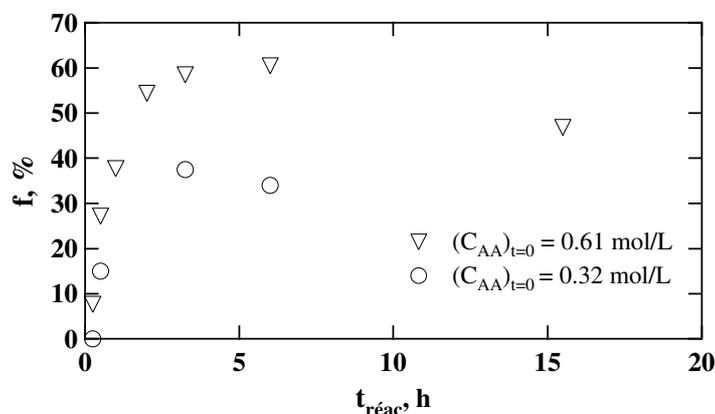


Figure 5.9: Taux de sulfonation f en fonction du temps de réaction $t_{réac}$ pour deux concentrations initiales en anhydride acétique : 0.32 et 0.61 mol.L⁻¹.

Par conséquent, nous adoptons désormais cette méthode comme technique de routine pour mesurer f en choisissant la méthode "Hauteurs*" pour déterminer les rapports d'aire des pics aromatiques.

5.2.3 Contrôle de f

Notre protocole, décrit au paragraphe 5.1.5 (page 85), est riche d'un grand nombre de paramètres. Nous avons choisi d'étudier uniquement l'influence du temps de réaction et des concentrations initiales en réactifs.

Influence du temps de réaction $t_{réac}$

Afin de suivre l'évolution de la conversion des monomères styrène en acide styrènesulfonique au cours du temps, le mélange réactif est trempé cinétiquement²⁴ après un temps de réaction $t_{réac}$. Le polymère est séparé du DCE puis hydrolysé en milieu basique. L'analyse RMN étant insensible aux impuretés minérales, nous pouvons déterminer f à cette étape et il n'est pas nécessaire de dialyser la solution de PSS²⁵. Le suivi f vs. $t_{réac}$ est représenté dans la figure 5.9 pour deux conditions initiales différentes.

Le taux de conversion évolue d'abord très rapidement pour atteindre un maximum assez plat après deux heures de réaction. Si on laisse le milieu réactionnel évoluer plus longtemps, il semble alors que le taux de conversion décroisse progressivement et lentement. Nous attribuons cette décroissance aux réactions de désulfonation pouvant être initiées par l'eau, l'acide acétique ou simplement les protons libres en solution (voir le paragraphe "Désulfonation" page 84). Notre étude n'a pas été plus loin : nous n'avons pas essayé de caractériser l'équilibre thermodynamique, ni d'extraire des constantes de vitesse qui, dans ces conditions de réaction hétérogène²⁶, auraient été difficiles à interpréter. À ce point, nous choisissons pour la fabrication contrôlée de PSS un

²⁴Le ballon est trempé brutalement dans de l'eau froide à 10°C environ.

²⁵Ceci est parfaitement impossible par analyse élémentaire du fait de la grande concentration en impuretés minérales riches en soufre et en sodium. La solution de PSS doit auparavant être longuement dialysée.

²⁶Le polymère précipite typiquement après 30 minutes de réaction.

temps de réaction $t_{réac} = 2$ h. Ce temps de réaction semble favoriser un maximum de conversion. En outre, les variations de f y sont faibles, ce qui permet un meilleur contrôle *a priori* de ce paramètre. Enfin, nous évitons de nous positionner sur la partie décroissante de la courbe cinétique que nous attribuons aux réactions de désulfonation.

Influence de la concentration initiale en agent de sulfonation

Rappelons que l'agent de sulfonation, $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, est formé *in situ* par un mélange équimolaire d'anhydride acétique et d'acide sulfurique. Par conséquent, nous supposons que la concentration initiale en agent de sulfonation vaut tout simplement la concentration initiale en anhydride acétique $(C_{AA})_{t=0}$. Or, nous savons que la sulfonation est une réaction équilibrée. Le taux de conversion à l'équilibre, qui vaut f , est donc lié aux concentrations initiales en réactifs (polystyrène et agent de sulfonation) par l'intermédiaire d'une constante d'équilibre qui ne dépend que de la température. La température étant fixée (50°C), il doit exister une relation entre f et les concentrations initiales en agent de sulfonation ($\simeq (C_{AA})_{t=0}$) et en monomères de polystyrène $(C_p)_{t=0}$. Dans la figure 5.10, nous traçons le taux de sulfonation f en fonction du rapport de ces concentrations initiales $(C_{AA}/C_p)_{t=0}$. On observe tout d'abord qu'il existe une relation non ambiguë entre le taux de sulfonation f et le rapport $(C_{AA}/C_p)_{t=0}$ ²⁷ et ce, indépendamment de la longueur des chaînes. Ceci montre que le taux de sulfonation est directement contrôlé par le rapport des concentrations initiales en réactifs (polystyrène et agent de sulfonation). On remarque également que cette méthode permet d'atteindre tous les taux de sulfonation compris entre 30% et 90%. Or, $30\% \leq f \leq 90\%$ correspond précisément à toute la gamme des PSS ayant un comportement de polyélectrolyte hydrophobe modèle. Au-delà de 90%, le PSS se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile et il est préférable, pour le synthétiser, d'envisager des méthodes par polymérisation.

Contrôle de f : conclusion

Nous avons montré dans ce paragraphe comment contrôler le taux de sulfonation f des PSS synthétisés. Pour un temps optimal de réaction $t_{réac} = 2$ h, f est déterminé par le rapport des concentrations initiales en agent de sulfonation (anhydride acétique) et en monomères de polystyrène parent. Une courbe empirique d'étalonnage a été établie et il est *a priori* possible d'obtenir n'importe quel PSS dans la gamme de taux de sulfonation où il se comporte comme un polyélectrolyte hydrophobe modèle, c'est-à-dire : $30\% \leq f \leq 90\%$.

5.3 Monodispersité et longueurs de chaîne

Afin d'obtenir des PSS peu polydispersés, nous utilisons des PS parents à polydispersité très étroite. Nous souhaitons vérifier que cette polydispersité n'est pas altérée lors de la réaction de sulfonation. La détermination expérimentale de la distribution des PS parents est présentée en 5.3.1 puis celle des PSS que nous avons synthétisés est détaillée en 5.3.2.

²⁷Il faut noter que nous n'avons pas vérifié le caractère universel de cette relation puisque nous avons effectué toutes les synthèses avec la même concentration initiale en polystyrène.

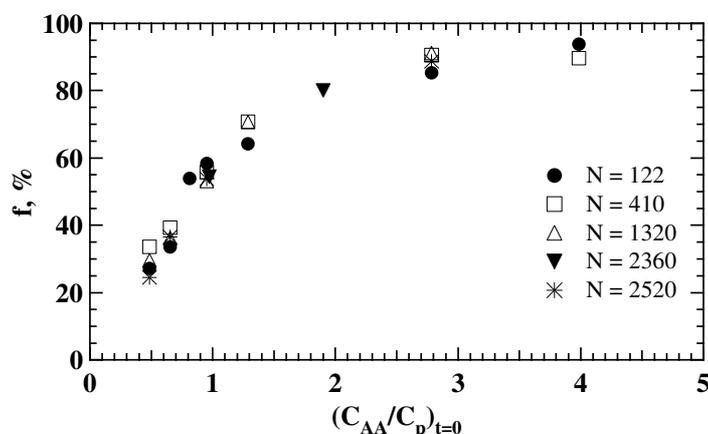


Figure 5.10: Taux de sulfonation f obtenu après deux heures de réaction en fonction de la concentration initiale en anhydride acétique C_{AA} rapportée à celle en monomères de polystyrène parent (C_p). On remarque que la réaction de sulfonation permet d'obtenir, indépendamment de la longueur des chaînes N , toute la gamme des PSS hydrophobes hydrosolubles : $30\% \leq f \leq 90\%$

5.3.1 Caractérisation du PS parent

Les fournisseurs des molécules de polystyrène parent garantissent un indice de polydispersité : $I_p = M_W/M_N < 1.06$ ²⁸. Nous avons contrôlé cette affirmation marchande en déterminant expérimentalement I_p par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des polystyrènes parents dans le tétrahydrofurane (THF). La SEC de polystyrène dans le THF est une analyse classique (elle sert d'ailleurs à étalonner les colonnes). Elle a été réalisée en collaboration avec James Lesec et Sandrine Mariot au Laboratoire de physico-chimie macromoléculaire²⁹. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2 (page 87). Nous déterminons des indices de polydispersité systématiquement plus élevés que ceux donnés par le fabricant mais les distributions demeurent, dans tous les cas, très étroites. Nous admettons alors que tous les lots de polystyrène parent ont un indice de polydispersité voisin de 1.1.

5.3.2 GPC des PSS hydrosolubles

Nous savons que la distribution des longueurs de chaîne des polystyrènes parents est très étroite. Nous souhaitons savoir si l'intégrité des chaînes est conservée lors de leur conversion en polystyrènesulfonate. Pour cela, nous avons déterminé la distribution des longueurs de chaîne des différents PSS synthétisés par une méthode de SEC adaptée aux polymères hydrosolubles : la chromatographie par perméation de gel ou GPC. Cette étude s'est faite en collaboration avec Patricia Lixon et Michel Delsanti au Laboratoire des systèmes complexes chargés (DRECAM/CEA, Saclay).

²⁸Des distributions aussi étroites sont obtenues par polymérisation vivante. Pour cela onensemence le réacteur par des initiateurs. Chaque initiateur est une graine qui va former une chaîne, comme un brin de gazon. Les chaînes poussent alors de manière contrôlée et en parallèle. Il n'y a ainsi pratiquement aucune réaction de transfert qui est le parasite principal dans le cas de la polymérisation radicalaire. On arrête la réaction lorsque les chaînes ont atteint la longueur souhaitée.

²⁹Adresse : ESPCI-10, rue Vauquelin, 75005 Paris.

Matériel

Les chromatographies sont réalisées à l'aide d'une pompe Shimadzu LC-9A (Tokyo, Japon) et d'un réfractomètre différentiel Knauer (Berlin, Allemagne). La colonne d'exclusion est constituée d'une précolonne Shodex OHpack SB-800P et de quatre colonnes, SB-806 HQ, SB-805 HQ, SB-804 HQ et SB-803 HQ (Showa Denko, Japon). Les échantillons sont introduits dans la colonne à une concentration de 1 mg/mL à l'aide d'une boucle d'injection de 200 μ L. Le débit a été fixé à 1.0 mL/min et les expériences ont été effectuées à température ambiante. Les colonnes ont été calibrées en effectuant la chromatographie de molécules étalons de PSS totalement sulfoné (Soparès, Paris, France et Polymer laboratories, Shropshire, Royaume-Uni) ayant des longueurs de chaîne variant entre 40 et 5000 monomères/chaîne.

Choix de la phase éluante

Les GPC des polyélectrolytes hydrophiles (PSS 100%, par exemple) sont typiquement réalisées en phase aqueuse. Pour s'affranchir des effets de charge, on ajoute généralement des quantités importantes de sels dissous. Les chaînes ont grossièrement un comportement de chaîne neutre et on les sépare en fonction de leur taille. Les PSS partiellement sulfonés sont des polyélectrolytes hydrophobes. Leur caractère amphiphile leur confère une tendance naturelle à s'adsorber, par exemple sur la phase stationnaire de la colonne. Nous avons donc commencé par réaliser la GPC de PSS très hydrophiles ayant un taux de sulfonation voisin de 90%. Nous utilisons alors comme phase éluante une solution aqueuse de nitrate de sodium à la concentration 0.1 mol.L⁻¹. Malheureusement, ces PSS ne sont jamais sortis de la colonne ! Ceci montre que, même à $f = 90%$, les effets hydrophobes, aussi faibles soient-ils, sont suffisants pour permettre au PSS de s'adsorber sur la phase stationnaire. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un éluant qui soit un bon solvant à la fois pour les monomères chargés et les monomères neutres. Nous choisissons alors de réaliser des mélanges eau/acétonitrile avec toujours une concentration en sels ajoutés de 0.1 mol.L⁻¹. En utilisant un mélange contenant 20% d'acétonitrile, la GPC des PSS est possible quel que soit le taux de sulfonation.

Résultats et discussion

Les chromatogrammes obtenus dans le mélange contenant 20% d'acétonitrile sont présentés dans la figure 5.11. Nous observons que, sauf dans le cas du PSS ($N = 2520$; $f = 89%$), toutes les distributions sont très étroites et nous mesurons des indices de polydispersité $I_p = M_W/M_N$ compris entre 1.1 et 1.4 (les valeurs exactes sont données dans le tableau 6.1 page 115). Ceci signifie que les chaînes ne sont pas dégradées en moyenne. Un découpage des chaînes se traduirait en effet par un élargissement vers les petites masses tandis que de la réticulation inter-chaîne se manifesterait par une traînée vers les grandes masses. Cette information est précieuse et c'est, à notre connaissance, la première fois que la distribution en longueurs de chaîne des PSS obtenus par la méthode de post-sulfonation est mesurée expérimentalement. Seul le PSS qui possède la plus grande longueur de chaîne ($N = 2520$) et un taux de sulfonation élevé ($f = 89%$), présente une distribution assez large avec un élargissement évident vers les plus petites masses (on trouve dans ce cas $I_p \simeq 2.1$). Nous interprétons ce résultat comme la conséquence de la fragilité des chaînes accrue avec la longueur des chaînes. Nous vérifions ceci en effectuant la GPC sur des PSS à très longue chaîne ($N = 5800$) ayant été fabriqués par une méthode proche de celle décrite dans

ce chapitre³⁰. Ces polymères présentent, à tous les taux de charge, des distributions élargies vers les petites masses, la valeur moyenne des longueurs de chaîne est significativement plus faible que celle du polystyrène parent et on trouve des indices de polydispersité voisins de 2.5. La fragilité des très longues chaînes est un effet connu en chimie des polymères même s'il demeure peu compris. Par conséquent, nous concluons que l'intégrité des chaînes est maintenue lors de la réaction de sulfonation pour des longueurs de chaîne allant jusqu'à 2500 monomères par chaîne. Au-delà, il est nécessaire d'effectuer une GPC pour établir la distribution réelle des longueurs de chaîne.

Nous savons que les distributions des longueurs de chaîne sont très peu affectées par la réaction de sulfonation. Nous connaissons par ailleurs la valeur moyenne des longueurs de chaîne des polystyrènes parents. La masse molaire moyenne en masse qu'aurait un PSS 100% de même longueur est représentée par un trait en pointillés dans la série de chromatogrammes de la figure 5.11. Nous remarquons que les PSS fortement chargés (70% et 90%) ont une valeur moyenne très proche de cette valeur théorique. Par contre, les bas taux de charge sont très nettement décalés vers des valeurs moyennes plus petites. Rappelons que l'abscisse des chromatogrammes résulte de la conversion du temps de rétention en masse molaire de PSS 100%, les temps de rétention les plus petits correspondant aux masses moléculaires les plus grandes. Un déplacement apparent vers les petites masses correspond en réalité à des temps de rétention plus grands. Pour une même longueur de chaîne, le temps de rétention augmente lorsque f diminue, c'est-à-dire à mesure que le PSS devient plus hydrophobe et qu'il a une aptitude plus grande à l'adsorption sur la phase stationnaire. Pour vérifier si le déplacement apparent vers les petites masses résulte d'un effet hydrophobe, nous avons répété la chromatographie des PSS à plus bas taux de charge (35% et 55%) avec un phase éluante comportant 40% d'acétonitrile. Ces chromatogrammes sont comparés dans la figure 5.12 à ceux obtenus préalablement dans le mélange contenant 20% d'acétonitrile. Lorsque la phase éluante s'enrichit en acétonitrile, meilleur solvant que l'eau des parties neutres, les temps de rétention dans la colonne diminuent de manière significative et les masses molaires moyennes correspondantes se rapprochent de la valeur théorique indiquée par le trait en pointillés. Notons que l'effet est systématiquement plus fort pour les PSS de plus bas taux de charge. Nous remarquons enfin que, indépendamment de la position des valeurs moyennes, les distributions apparaissent indépendantes de la composition de l'éluant, ce qui montre la robustesse de la GPC pour déterminer des distributions des longueurs de chaîne.

Mesure et contrôle de la distribution des longueurs de chaîne : conclusion

La GPC en mélange eau/acétonitrile a permis d'établir la distribution des longueurs de chaîne des PSS hydrophobes pour toute la gamme des taux de sulfonation $30\% \leq f \leq 90\%$. Sauf pour le PSS de plus grande longueur de chaîne et de taux de sulfonation élevé, les distributions des longueurs de chaîne sont très étroites et reproduisent approximativement celles du polystyrène parent. Nous trouvons ainsi des indices de polydispersité variant entre 1.1 et 1.4 d'un échantillon à l'autre et ce, indépendamment de la composition de l'éluant. Il existe cependant une incertitude sur les valeurs moyennes des distributions car les temps de rétention dans la colonne dépendent du caractère hydrophobe des PSS et par conséquent du taux de sulfonation f . L'ajustement de la composition du solvant (teneur en acétonitrile) devrait permettre de lever cette incertitude. Sachant que les distributions répliquent celles du polystyrène parent,

³⁰Ces PSS ont été synthétisés par Mauricio Carbajal-Tinoco (Centro de investigación y de estudios avanzados del IPN, México D.F., Mexique).

des réactions de dégradations comme de réticulation ne sont pas envisageables. Nous admettons donc que la longueur moyenne des chaînes est celle du polystyrène parent. Celle-ci a en effet été établie avec une grande précision par SEC dans le THF.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un procédé de fabrication de PSS partiellement sulfonés par postsulfonation de polystyrène (page 83). La fabrication *in situ* de l'agent de sulfonation ainsi que l'élimination des réactions secondaires a permis d'effectuer cette synthèse de manière contrôlée. Pour caractériser les PSS synthétisés, nous avons développé une méthode par RMN qui s'avère simple et fiable pour déterminer le taux de sulfonation f . Les distributions des longueurs de chaînes ont été établies par GPC en utilisant pour phase éluante un mélange eau/acétonitrile. Nous avons montré que le taux de sulfonation peut être contrôlé *a priori* par l'ajustement des quantités initiales de réactifs. Il est ainsi possible d'obtenir toute la gamme des PSS hydrophobes solubles dans l'eau, à savoir : $30\% \leq f \leq 90\%$. D'autre part, la distribution des longueurs de chaîne des PSS réplique celle des polystyrène parents quel que soit le taux de sulfonation. Il est ainsi possible d'obtenir des PSS peu polydisperses ($I_p \leq 1.4$) à longueurs de chaîne variées (dans notre cas de 100 à 2500 monomères/chaîne). Par contre, il semble que pour des chaînes plus longues, la dégradation peut être significative.

En utilisant le procédé de fabrication décrit dans ce chapitre, nous avons synthétisé des PSS à longueurs de chaîne et taux de sulfonation variés. Nous pouvons alors pousser plus en avant la caractérisation chimique de ces PSS (distribution des charges sur la chaîne, taux d'hydratation) et devons apprendre à les manipuler. C'est l'objet du chapitre suivant.

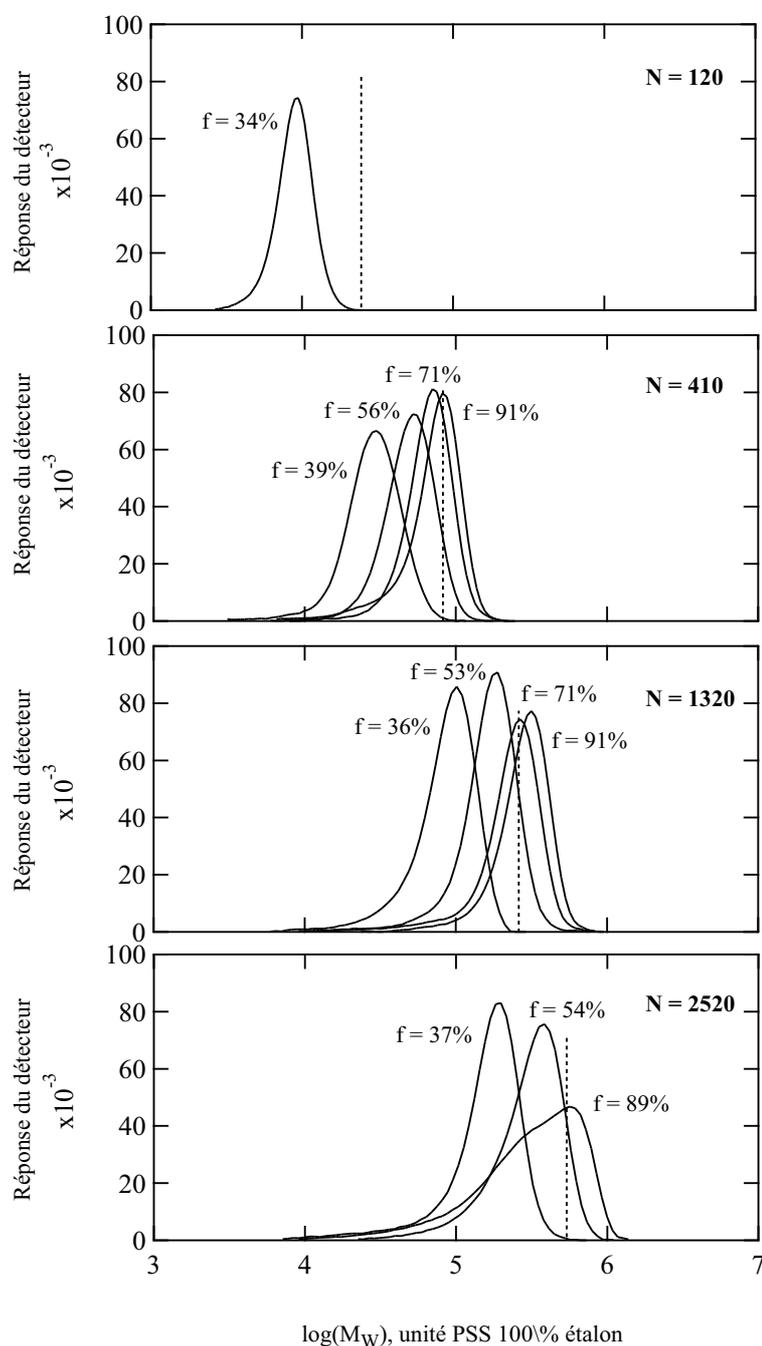


Figure 5.11: Série de chromatogrammes d'exclusion stérique obtenue pour quatre longueurs de chaîne (120, 410, 1320 et 2520) de polystyrène parent et plusieurs taux de charge par longueur de chaîne. L'axe des ordonnées est la réponse du détecteur. En abscisse, le temps de rétention est converti en utilisant la masse molaire moyenne en masse (M_W) qu'aurait le PSS 100% monodisperse correspondant (cette conversion est obtenue grâce à l'étalonnage de la colonne). Sur chaque chromatogramme est indiquée par un trait en pointillés la position théorique d'un PSS 100% ayant la même longueur de chaîne que le polystyrène parent.

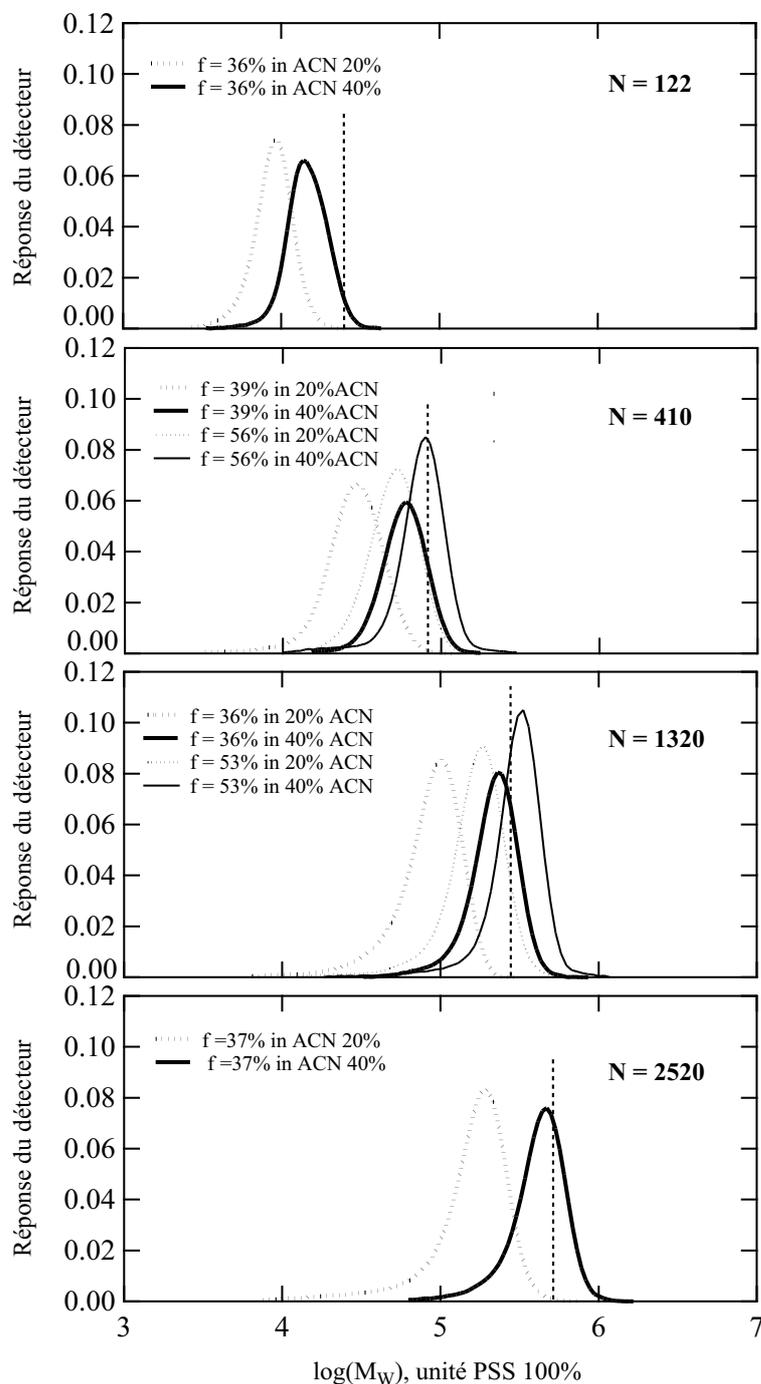


Figure 5.12: Effet de la teneur de l'éluant en acétonitrile (ACN) : série de chromatogrammes d'exclusion stérique obtenue pour les PSS de plus bas taux de charges en fonction de la composition de la phase éluante (20%ACN-80% H_2O ou 40%ACN-60% H_2O) et de la longueur N des chaînes. Le trait en pointillé indique la position théorique d'un PSS 100% ayant exactement la longueur de chaîne du polystyrène parent.

◇ Chapitre 6

Caractérisation chimique et manipulation des PSS

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté comment fabriquer des PSS à taux de charge et longueur de chaîne contrôlés. Il faut maintenant caractériser ces polymères pour déterminer leur structure chimique ainsi que pouvoir les manipuler dans des conditions bien contrôlées. Ce chapitre est donc une proposition de guide pratique pour l'utilisateur de PSS.

Nous analysons la structure chimique des PSS dans la première partie. Nous étudions en particulier les paramètres suivants :

- Taux de sulfonation ou taux de charge f . Trois niveaux de caractérisation sont possibles :
 - Mesure du taux de charge moyen (rappel)
 - Distribution des charges sur la chaîne (mesure par RMN de l'isotope 13 du carbone)
 - Distribution inter-chaînes (mesure par électrophorèse capillaire)
- Distribution des longueurs de chaîne (rappel)
- Taux d'hydratation. Il peut être estimé par :
 - Analyse élémentaire
 - Pesée

Dans la seconde partie, nous présentons quelques aspects pratiques de la manipulation des PSS :

- Conservation du PSS
- Préparation et conservation de solutions aqueuses sans sel
- Rôle de l'hydratation dans la préparation des échantillons
- Mesure de la concentration en solution aqueuse

6. Caractérisation et manipulation des PSS

6.1	Caractérisation chimique des PSS	109
6.1.1	Taux de sulfonation	109
6.1.2	Distribution des longueurs des chaînes (rappel)	114
6.1.3	Taux d'hydratation	114
6.2	Manipulation des PSS	118
6.2.1	Conservation du PSS	118
6.2.2	Préparation des solutions sans sel	118
6.2.3	Contrôle de C_p , concentration en PSS	120
6.3	Conclusion	122

6.1 Caractérisation chimique des PSS

6.1.1 Taux de sulfonation

Mesure de f (rappel)

Des techniques permettant de mesurer le taux de sulfonation f sont décrites au chapitre précédent (voir chapitre 5.2 pages 90 à 99). On rappelle que dans une large gamme de taux de charge ($28\% < f < 85\%$), la mesure de f par RMN du proton est fiable, simple, rapide et peu coûteuse en produit. Pour les forts taux de charge, l'analyse élémentaire est plus précise mais l'échantillon analysé est détruit (30 mg environ).

Distribution des charges le long de la chaîne

Un PSS partiellement sulfoné constitue un polyélectrolyte hydrophobe modèle à condition que les charges soient réparties aléatoirement sur la chaîne. Nous tentons dans ce paragraphe de caractériser la distribution des groupes sulfonate le long de la chaîne.

Observations préliminaires

Plusieurs observations sur les PSS que nous avons fabriqués sont en défaveur d'une structure à blocs.

1. L'essentiel de la conversion a lieu pendant les trente premières minutes de la réaction de sulfonation (voir la courbe thermocinétique, figure 5.9 page 99), c'est-à-dire lorsque le milieu réactionnel demeure homogène. Il est peu probable que tous les agents de sulfonation (acide acétylsulfonique) attaquent ensemble une partie spécifique de la chaîne. Par contre, on pourrait imaginer un processus d'activation chimique. Or, les groupes sulfonate sont fortement attracteurs d'électrons. Ainsi, lorsqu'un sulfonate est accroché sur un cycle aromatique, il attire vers lui les électrons du cycle et éventuellement ceux des cycles voisins. Un agent de sulfonation, électrophile, passant par là se détournera de ces cycles appauvris pour aller réagir vers des cycles intacts, plus séduisants parce que plus riches en électrons. Autrement dit, la présence d'un sulfonate déjà accroché sur un monomère de la chaîne ne peut que diminuer la réactivité des sites voisins. Voilà peut-être pourquoi nous n'obtenons jamais des PSS possédant des taux de sulfonation supérieurs à 90%. Remarquons de plus que la courbe de la figure 5.10 page 101 a une concavité dirigée vers le bas, ce qui est en accord avec un processus auto-inhibé. Par conséquent, du point de vue de la chimie, la formation de blocs est improbable.
2. Les PSS comportant 30% seulement de monomères chargés sont solubles dans l'eau. La seule manière de rendre hydrosoluble un polymère composé à 70% de styrène, monomère très hydrophobe, est de bien répartir les groupes chargés sur la chaîne. L'existence de longs blocs chargés n'est donc, de ce point de vue, pas envisageable.
3. Le pic des protons meta/para des monomères styrène (pic B de la zone aromatique) est plus large dans le cas du PSS que dans le cas du polystyrène (voir figure 5.5). Cela signifie que les monomères styrène sont distribués dans des environnements chimiques variés. Dans le cas limite d'un PSS possédant un long bloc de polystyrène, le pic B aurait la même forme que le pic du polystyrène neutre.

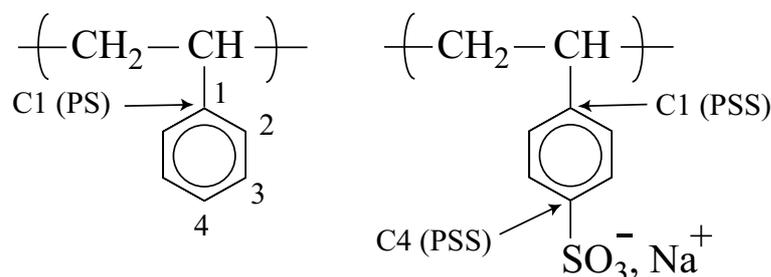


Figure 6.1: Nomenclature RMN pour les monomères styrène et styrènesulfonate de sodium.

La distribution des charges par RMN de l'isotope 13 du Carbone

La RMN du ^{13}C est sensible aux atomes de carbone. Elle permet ainsi, par exemple, de caractériser finement l'enchaînement des atomes de carbone le long d'un squelette de polymère. C'est donc l'outil de choix pour caractériser la tacticité d'un polymère, c'est-à-dire la régularité conformationnelle des enchaînements. On peut étendre ce principe à l'étude du caractère bloc. A priori, la RMN ^{13}C devrait permettre de discriminer entre un PSS à blocs et un PSS statistique. Cependant, à notre connaissance, aucune étude à ce jour n'a réussi à établir clairement cette discrimination dans le cas particulier des PSS hydrosolubles partiellement sulfonés. Toutefois, en 2001, Dickinson *et al.* montrent que la détermination du caractère bloc ou statistique pourrait être possible [74], au moins dans le cas des PSS faiblement chargés ($f < 30\%$) insolubles dans l'eau. Ils comparent ainsi le spectre HMBC (couplage longue distance) à deux dimensions (^1H - ^{13}C) d'un PSS $f = 12\%$ supposé statistique¹ et d'un polystyrène possédant un petit bloc polystyrènesulfonate à chaque extrémité ($f = 3\%$). La différence se manifeste dans le cas du polymère à blocs par l'apparition d'un pic supplémentaire aux coordonnées 7.45 ppm selon ^1H (proton H2 du carbone C2, appelé A dans le chapitre précédent²) et 153 ppm selon ^{13}C (carbone C1, voir figure 6.1). Sachant que ce résultat repose sur deux spectres uniquement (on ignore s'il est généralisable), que les PSS sont ici très faiblement sulfonés et en solution dans le THF-d8 (dans lequel nos PSS, bien sûr, ne sont pas solubles), que la résolution dans le cas du PSS à blocs est très mauvaise malgré 4.7 jours d'acquisition, qu'il existe un grand nombre de paramètres expérimentaux incompris, comme le rôle du solvant et que l'auteur, qui est un spécialiste de la RMN, avoue que travailler avec les PSS est une horreur, nous risquons d'être confrontés à quelques difficultés expérimentales.

Dispositif expérimental

Les spectres RMN ^{13}C des solutions de PSS ont été réalisés par Odile Convert au Laboratoire à l'aide d'un spectromètre RMN Bruker à haute résolution (500 MHz). Afin de compenser la très faible teneur naturelle des PSS en ^{13}C , 42700 scans sont accumulés pour l'obtention d'un spectre.

Zone d'intérêt

Les spectres RMN ^{13}C des homopolymères polystyrène et polystyrènesulfonate sont très peu différenciables car la plupart des atomes de carbone sont insensibles à la présence éventuelle du

¹Ce PSS est synthétisé selon le procédé Makowski duquel notre protocole de synthèse des PSS hydrosolubles est très fortement inspiré.

²Nous avons trouvé pour ce proton : $\delta = 6.5$ ppm. L'écart en déplacement chimique est dû à la différence des solvants (THF-d8 chez Dickinson *et al.*, DMSO-d6 dans notre cas).

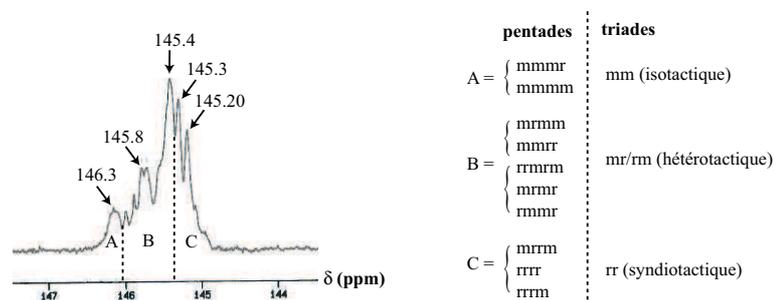


Figure 6.2: Spectre RMN ^{13}C de l'atome C1 d'un polystyrène parent ($N = 410$) dans CDCl_3 . On observe la distribution des pics conformationnels du polystyrène atactique dans la zone 145-146 ppm. Les déplacements δ en ppm sont indiqués pour les pics principaux. L'assignation de ces pics en pentades a été effectuée par Kawamura *et al.* [75]. Plus simplement, on peut diviser le massif de pics en trois zones A, B et C correspondant respectivement aux triades mm, mr/rm et rr.

groupe sulfonate. D'après Dickinson *et al.*, l'atome de carbone appelé C1 (nomenclature RMN, voir figure 6.1) est l'un des plus sensibles à la présence du sulfonate. Cet atome ne possédant pas de proton, la RMN 2D (^{13}C - ^1H), qui offre une meilleure résolution qu'à une seule dimension, est difficile car le couplage ne peut être réalisé qu'avec le proton H2 de l'atome voisin (C2). Ce couplage longue distance est appelé HMBC. Le couplage HMBC étant délicat à obtenir, nous nous sommes limités à la dimension ^{13}C . Dans la figure 6.2, nous donnons le spectre du carbone C1 d'un polystyrène parent ($N = 410$) dans CDCl_3 . On observe une distribution de pics entre 145 et 146 ppm, de profil dissymétrique, avec une montée progressive (146-145.3 ppm) suivie d'une descente brutale à champ fort (145 ppm). La correspondance avec le spectre de référence du polystyrène atactique (Kawamura *et al.* : spectre (1) de la figure 1 [75]) est remarquable : nous trouvons 8 pics en commun. Kawamura *et al.* assignent précisément ces pics en termes de pentades. Cette assignation sera confirmée par Tonelli [76] puis Cheng et Lee [77]. En termes plus élémentaires de triade, on distingue trois zones A, B et C correspondant respectivement aux triades mm, mr/rm et rr. Par conséquent, le carbone C1 est un atome de choix car son profil typique devrait le rendre reconnaissable, même pour des amplitudes très faibles.

Résultats et discussion

La figure 6.3 rassemble les principaux résultats observés dans la zone $138 \leq \delta \leq 153$ ppm pour un PS parent ($N = 410$) dans CDCl_3 et les PSS dérivés à différents taux de sulfonation f , en solution dans D_2O . On reconnaît dans le spectre a) l'atome C1 du polystyrène. Le spectre b) est celui d'un PSS de même longueur de chaîne et possédant un taux de sulfonation très élevé, $f = 90\%$. Ce cas est intéressant car la fraction en monomère styrène est très faible. Par conséquent, si la distribution des charges est aléatoire, chaque monomère de styrène doit être entouré de deux styrènesulfonate. Tous les C1 doivent donc être chimiquement équivalents. On reconnaît clairement le massif des C1 des monomères styrène, dissymétrique, avec une pente faible à champ faible et une pente abrupte à champ fort. Nous retrouvons de plus approximativement la composition en triades du polystyrène parent. Ceci va dans le sens d'une distribution statistique des monomères de styrène, chacun d'eux étant entouré de deux monomères styrènesulfonate. On remarque cependant une petite bosse située à gauche

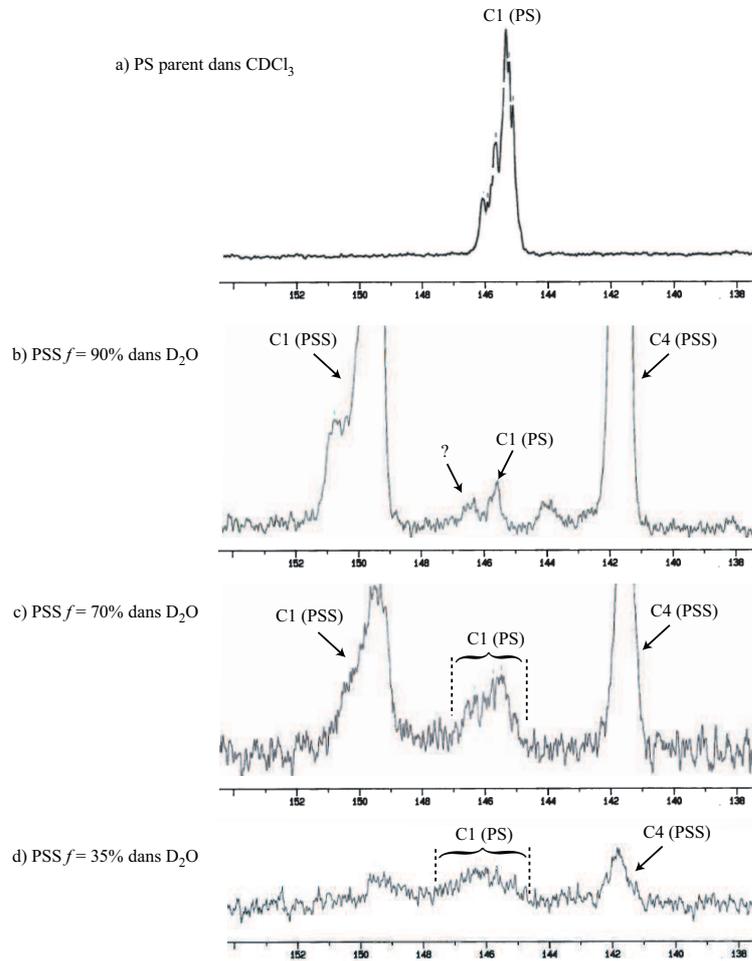


Figure 6.3: Partie $138 \leq \delta \leq 153$ ppm des spectres RMN ^{13}C haute résolution pour le PS parent ($N = 410$) et les PSS dérivés à différents taux de sulfonation f . L'échelle horizontale est la même dans tous les spectres. Les échelles verticales sont arbitraires.

de C1 (marquée d'un point d'interrogation). Sa forme ne permet pas de savoir s'il s'agit ou non d'atomes C1. Si c'était le cas, cela signifierait qu'il y a deux populations de C1 : styrène entouré de deux styrènesulfonate et styrène entouré d'un styrène et d'un styrènesulfonate. Si, au contraire, cette bosse ne provient pas d'un atome C1, on peut alors être sûr que les styrènes sont distribués aléatoirement et donc, nécessairement, que les charges le sont également. La petite bosse à droite (144 ppm), quant à elle, n'a pas la structure d'un pic C1 de styrène. On observe, vers 150 ppm, un grand pic (coupé dans la figure) qui a la forme typique d'un atome C1. Par conséquent, il s'agit très certainement des atomes C1 des monomères styrènesulfonate. Le pic est nettement déblindé du fait de la présence des groupements sulfonate sur le cycle. Le pic C1(PSS) garde la même forme car la composition en triades est inchangée. Ce dernier point va dans le sens d'une distribution statistique des charges. En somme le spectre b) est en accord avec une répartition statistique des charges sur la chaîne mais ne permet pas de conclusion définitive. À $f = 70\%$, spectre c), la situation est plus complexe car on a approximativement

deux monomères styrènesulfonate pour un monomère styrène. Dans le cas de courts blocs comme dans le cas statistique, il y a une distribution complexe des enchaînements, ce qui se traduit par un chevauchement ou un élargissement de pics. C'est effectivement ce que l'on observe, aussi bien pour le C1 des styrène que pour les C1 des styrènesulfonate. Le cas de longs blocs de polystyrène se traduirait par un pic C1 bien caractérisé des styrène à l'intérieur des blocs, la contribution des bouts étant négligeable. Or, on ne reconnaît plus réellement la forme du pic C1. Il y a donc probablement plusieurs types d'enchaînement qui se chevauchent. Du spectre c), on en déduit donc que la présence de longs blocs est impossible mais nous ne pouvons, à notre simple niveau d'observation, déterminer si la répartition des monomères est statistique ou à petits blocs. Le cas du spectre d) ($f = 35\%$) est intéressant. On remarque en effet que le C1 du styrène est presque invisible alors qu'il compose 65% des monomères ! Nous avons déjà mentionné cet effet. En effet, nous montrerons que dans le cas de ce PSS ($N=410$, $f = 35\%$) en solution dans l'eau, la majorité des monomères sont présents au sein d'entités denses (globules ou perles). La plupart des atomes se trouvant dans ces zones denses peu hydratées deviennent invisibles en RMN. C'est probablement ce qui passe ici pour le C1 des styrène.

Distribution des charges le long de la chaîne : conclusion

Nous n'avons aucune manifestation d'un caractère bloc de la répartition des charges le long de la chaîne. L'étude en RMN du carbone ^{13}C devrait permettre de lever cette ambiguïté. En utilisant cette technique de manière superficielle, nous avons montré que les charges ne sont pas regroupées en longs blocs au sein de la chaîne. Par contre, nous ne sommes pas capables de conclure s'il s'agit d'une structure statistique ou à petit blocs. D'un autre côté, la chimie est plutôt favorable à une structure statistique. **Nous admettons, à ce point, que la répartition des charges est aléatoire le long de la chaîne.** Seule une étude approfondie en RMN ^{13}C (accumulation d'un grand nombre de spectres, changement de solvant, simulation de spectres) pourrait valider ou réfuter cette hypothèse.

Distribution des taux de charge entre chaînes

Pour obtenir la distribution des longueurs de chaîne, nous avons procédé par chromatographie d'exclusion stérique. Pour obtenir la distribution des taux de charge entre chaînes, il faut une technique analogue, capable cette fois de séparer les chaînes en fonction de leur charge. Nous avons utilisé l'électrophorèse capillaire. Les mesures ont été réalisées par Philippe Schmitt-Kopplin³. Le but cette étude était, pour Philippe Schmitt-Kopplin, l'utilisation des PSS comme molécules modèles des acides humiques [78, 79]. De notre côté, nous nous sommes contentés d'observer l'allure des électrophorégrammes pour caractériser qualitativement la distribution en taux de charge d'une chaîne à l'autre. L'électrophorèse capillaire a été réalisée en tampon carbonaté ($25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à $pH = 9.3$ dans une colonne en silice fondue⁴ équipée d'un détecteur UV filtrant à 254 nm (Beckman P/ACE 2100, Beckman Instruments). Nous pouvons vérifier à l'aide de la figure 6.8 (page 120) que les PSS absorbent bien la longueur d'onde 254 nm. La figure 6.4 représente une série d'électrophorégrammes (densité optique à 254 nm en fonction de μ , valeur absolue de la mobilité électrophorétique⁵) pour un PSS ($N = 1320$) à trois taux de

³GSF - National Research Center for Environment and Health Institute for Ecological Chemistry Ingoldstädter Landstraße 1 D-85764 Neuherberg, Allemagne.

⁴Longueur totale : 57 cm (50 cm jusqu'au détecteur), diamètre intérieur 75 μm .

⁵La mobilité électrophorétique des PSS est négative.

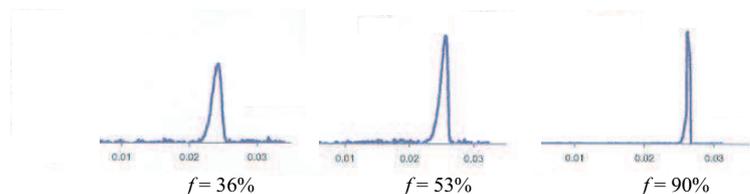


Figure 6.4: Trois électrophorogrammes d'un PSS ($N = 1320$) en fonction du taux de sulfonation f . L'ordonnée (non tracée) est la densité optique à 254 nm. L'abscisse est la valeur absolue de la mobilité électrophorétique ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{min}^{-1}$).

charge 36%, 53% et 90%. Nous remarquons tout d'abord que la position des pics $\mu(\text{pic})$ dépend faiblement mais significativement du taux de charge. On trouve ainsi :

Taux de charge f (%)	36	53	90
$\mu(\text{pic})$ ($10^{-2}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{min}^{-1}$)	2.42	2.56	2.63

Il est donc possible de séparer les chaînes en fonction de leur charge. La résolution de cette séparation est néanmoins assez mauvaise étant donnée la proximité de la position de ces trois pics. Toutefois, les pics électrophorétiques étant assez étroits, on estime que la distribution des taux de charge d'une chaîne à l'autre est peu polydispersée. Pour les autres longueurs de chaîne ($N = 122, 410$ et 2520), les observations sont les mêmes. On admettra donc, dorénavant, que tous les PSS synthétisés sont peu polydispersés en taux de charge.

Remarque : Pour une étude détaillée de la physique des PSS par électrophorèse capillaire, on peut consulter l'article de Cottet *et al.* [80].

6.1.2 Distribution des longueurs des chaînes (rappel)

La distribution des longueurs de chaînes a été réalisée par chromatographie par perméation de gel (GPC). Cette étude est décrite au paragraphe 5.3.2 du chapitre précédent (pages 101 et suivantes). Nous rappelons que la GPC n'est réalisable qu'à condition d'utiliser pour phase éluante un mélange eau/acétonitrile. Nous avons ainsi montré que, sauf dans le cas des très longues chaînes, la distribution des longueurs de chaîne des PSS réplique approximativement celle des polystyrène parent. Nous rappelons dans le tableau 6.1 les indices de polydispersité I_p déterminés par cette méthode pour des PSS à différentes longueurs de chaîne N et taux de charge f variés.

6.1.3 Taux d'hydratation

A l'état solide, le PSS est toujours hydraté. Comme on va le voir, le taux d'hydratation peut atteindre 20 % en masse pour un PSS lyophilisé en équilibre avec l'atmosphère. Pour estimer ce taux d'hydratation, deux méthodes sont possibles : pesée de l'échantillon avant/après déshydratation et analyse élémentaire.

N	$f(\%)$	$I_p = M_W/M_N$
120	34	1.09
410	39	1.12
410	56	1.18
410	71	1.16
410	91	1.27
1320	36	1.15
1329	53	1.21
1320	91	1.19
2520	37	1.18
2520	54	1.37
2520	89	2.1

Tableau 6.1: Résultats de la GPC des PSS en solution dans le mélange eau/acétonitrile. Pour chaque PSS de longueur de chaîne N et de taux de sulfonation f , nous indiquons l'indice de polydispersité I_p de la distribution des longueurs de chaîne.

Détermination de w_{H_2O} par pesée

Un flacon en plastique, fermé et étanche⁶ est tout d'abord taré à température ambiante. Une quantité de PSS lyophilisé équilibré à l'atmosphère est alors introduit dans le flacon puis pesée avec précision. Le bouchon du flacon contenant le PSS est alors ôté pour être remplacé par une feuille de papier aluminium percée de larges trous. Ainsi encapuchonné, le flacon est introduit dans l'enceinte d'une étuve. Un vide partiel est alors maintenu dans l'enceinte par une pompe aspirante. Le PSS est déshydraté ainsi pendant 15 heures, sous aspiration, à 90°C. A la fin de cette opération, dès que l'étuve est remise sous pression atmosphérique, le papier aluminium percé est ôté et le flacon bouché à chaud par son capuchon. Le flacon fermé et étanche est alors mis à refroidir dans un dessiccateur en verre contenant un desséchant (gel de silice) et maintenu sous vide par aspiration à l'aide d'une trompe à eau. Lorsque le flacon est à température ambiante, il est ouvert puis refermé rapidement pour être mis à l'atmosphère. Le flacon est alors pesé et on détermine, après soustraction de la tare initiale, la quantité de PSS déshydraté qu'il contient.

Quelques remarques :

1. Nous n'avons jamais remarqué de dégradation du PSS lors de ce procédé de déshydratation à 90°C.
2. Cette méthode très simple suppose que seule l'évaporation de l'eau est responsable de la perte de masse. De ce point de vue, une surestimation de w_{H_2O} est possible. Il est donc conseillé d'appliquer cette technique dans le cas de PSS lyophilisé très pur.
3. L'eau qui est une molécule très polaire a une affinité très forte pour les groupements ionisables sulfonate de sodium. Les conditions décrites ci-dessus (vide partiel, 90°C) ne

⁶Nous avons utilisé des flacons de propylène de marque Nalgène. Ces récipients sont étanches par vissage du bouchon et le propylène résiste bien à 90°C.

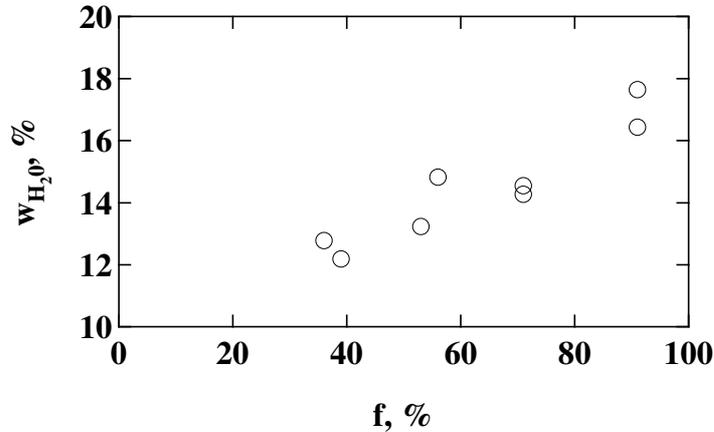


Figure 6.5: Les PSS lyophilisés en équilibre avec l'atmosphère sont fortement hydratés. Le pourcentage massique d'eau déterminé par analyse élémentaire, w_{H_2O} , dépend du taux de sulfonation f et varie entre 10% et 20%.

permettent pas une déshydratation totale, il restera toujours une part d'eau liée. w_{H_2O} , par cette méthode, est donc légèrement sous-estimé.

4. Pour être précise, cette méthode demande à être appliquée à des quantités suffisamment importantes de polymère. Nous avons observé que, avec une précision de la pesée au centième de milligramme, cette méthode était fiable pour des quantités de polymère représentant plus de 1% de la masse du flacon.

Détermination de w_{H_2O} par dosage du carbone, analyse élémentaire

En déterminant la teneur massique en élément carbone d'un échantillon de PSS lyophilisé, on peut en déduire le pourcentage effectif de polymère qu'il contient. Il existe des techniques de laboratoire qui consistent à convertir le carbone du polymère en dioxyde de carbone et à doser le gaz dégagé (méthodes volumétriques ou par absorption). Dans tous les cas, l'échantillon doit être détruit. Dans notre cas, le pourcentage massique en élément carbone, w_C , a été déterminé par analyse élémentaire⁷. Si on note w_{PSS} la fraction massique en PSS et M_{PSS} la masse molaire d'un monomère moyen de PSS, on peut écrire :

$$\frac{w_C}{96} = \frac{w_{PSS}}{M_{PSS}} \quad (6.1)$$

puisqu'on a, par mole de PSS, 96 grammes de C et M_{PSS} de PSS. Il en résulte pour un PSS dont on a, au préalable, déterminé le taux de sulfonation f en % :

$$w_{PSS} = \frac{104 + 1.02f}{96} w_C \quad (6.2)$$

En supposant que l'eau est la seule impureté (encore une fois, cela est valable dans le cas de PSS très purs), il vient simplement :

$$w_{H_2O} = 1 - w_{PSS} \quad (6.3)$$

⁷Service Central d'Analyse du CNRS, Vernaison, France.

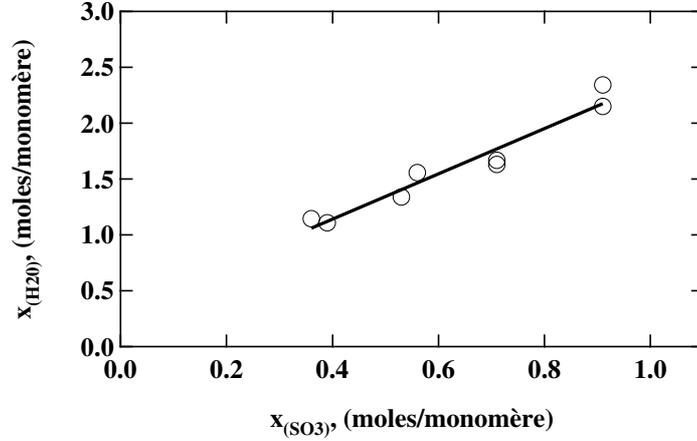


Figure 6.6: Nombre de moles d'eau par monomère moyen de PSS, x_{H_2O} , en fonction de x_{SO_3} , nombre de moles de sulfonate par monomère moyen. La droite d'ajustement possède une pente de $2.0 (\pm 0.2)$. Il y a en moyenne deux molécules d'eau par groupe sulfonate de sodium. L'ordonnée à l'origine, $0.3 (\pm 0.1)$, montre la présence d'une faible quantité d'eau indépendante de f .

Dans la figure 6.5, nous traçons le pourcentage massique w_{H_2O} déterminé par cette méthode en fonction du taux de sulfonation f déterminé par RMN du proton.

Nous trouvons que la teneur massique en eau des PSS en équilibre avec l'atmosphère varie entre 10% et 20%. Il semble également qu'il y ait une corrélation entre ce taux d'hydratation et le taux de sulfonation. Connaissant w_{H_2O} et w_{PSS} , nous pouvons déterminer x_{H_2O} , le nombre de moles d'eau par monomère moyen :

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{PSS}} = \frac{w_{H_2O}}{w_{PSS}} \frac{104 + 1.02f}{18} \quad (6.4)$$

Nous reportons dans la figure 6.6 ce nombre de moles d'eau par monomère moyen en fonction de x_{SO_3} ($= f/100$), nombre de moles de sulfonate par monomère moyen. Nous observons un comportement linéaire dont le meilleur ajustement est une droite de pente 2.0. Il y a ainsi en moyenne deux molécules d'eau par groupe sulfonate de sodium. L'ordonnée à l'origine de la droite d'ajustement vaut $0.3 (\pm 0.1)$. Il y a donc également une très faible quantité d'eau, 1 molécule en moyenne pour trois monomères, indépendante de f . La masse molaire du monomère hydraté doit donc être augmentée de la masse d'eau $18(0.3 + 2f/100)$. On propose ainsi une formule empirique donnant la masse molaire $M_{PSS}^{lyophilisé}$ du monomère moyen d'un PSS lyophilisé, de taux de sulfonation f (%), en équilibre avec l'atmosphère :

$$M_{PSS}^{lyophilisé} \simeq M_{PSS} + 18(0.3 + 0.02f) \simeq 109.4 + 1.38f \quad (\text{en g.mol}^{-1}) \quad (6.5)$$

Dans son domaine de solubilité dans l'eau, le PSS lyophilisé a ainsi une masse molaire apparente variant approximativement entre 148.0 g.mol^{-1} ($f = 28\%$) et 247.5 g.mol^{-1} ($f = 100\%$).

6.2 Manipulation des PSS

6.2.1 Conservation du PSS

Le PSS est conservé à l'état lyophilisé en flacon de polypropylène étanche⁸. En conservant ainsi le PSS, on évite les contaminations par solubilisation d'impuretés et les dégradations qui peuvent se produire en solution (oxydo-réductions, attaques bactériennes et, surtout, désulfonation⁹). Le polypropylène est un matériau inerte pour les produits chimiques courants, robuste, peu onéreux et ne relargue pas d'impuretés salines contrairement au verre (essentiellement Na_2CO_3 qui permet l'abaissement du point de fusion de la silice). Les PSS peuvent être conservés ainsi plus d'un an sans montrer signe de dégradation ou de contamination. Pour les manipulations courantes de PSS à l'état lyophilisé, nous conseillons l'emploi de pinces de grande taille¹⁰.

6.2.2 Préparation des solutions sans sel

D'une manière générale, il est intéressant d'étudier les polyélectrolytes en solution dans de l'eau pure de manière à ce que la portée des interactions électrostatiques soit maximale. Or, en pratique, il n'existe pas d'eau parfaitement déionisée.

Le problème de l'eau

Dans notre cas, nous utilisons l'eau parisienne qui est dans un premier temps tri-distillée. L'eau alimente tout d'abord un alambic (premier étage, distillation simple). Le condensat de ce premier étage alimente en continu une colonne à deux étages d'équilibre (la vapeur condensée de l'étage inférieur alimente l'étage supérieur). Toutes les parties de la colonne en contact avec l'eau sont en quartz qui, contrairement au verre, ne contient pas d'élément salin. De même, les résistances chauffantes sont gainées de quartz. Le condensat sortant de cette colonne a la composition de la vapeur du troisième étage d'équilibre, il est donc de grande pureté. La conductivité que l'on mesure¹¹ est de l'ordre de $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette eau alimente alors un appareil de production d'eau très pure, milliQ-RG (Millipore), qui fait circuler l'eau sur des filtres absorbants (charbon actif) puis successivement sur résines échangeuses d'anions et de cations et enfin à travers une membrane filtrante de porosité $0.25 \mu\text{m}$. Nous vérifions que l'eau ainsi produite a une conductivité inférieure à $0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nous appelons cette eau très pure "eau milliQ". Malheureusement, une eau aussi pure est hautement réactive. Elle attaque les métaux (oxydation) et elle solubilise les gaz (gradient fort de potentiel chimique), en particulier le dioxyde de carbone atmosphérique qui, solubilisé, correspond à la forme la plus acide des couples acido-basiques $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($pK_{a1} = 6.3$, $pK_{a2} = 10.2$). Ainsi, une eau pure en équilibre avec l'air atmosphérique sous une pression de 1 atm a un pH théorique de 5.65 et contient donc au moins $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ d'ions H^+ et HCO_3^- . Éviter la pollution par le CO_2 atmosphérique nécessiterait de produire l'eau et de faire toutes les expériences sous atmosphère inerte (N_2 par exemple). A-t-on réellement besoin d'une eau aussi pure ? Nous verrons que

⁸Flacon Nalgène en polypropylène, étanche par vissage du bouchon.

⁹Nous rappelons que la réaction de désulfonation est toujours possible.

¹⁰Disponible chez Roth, Lauterbourg, France et en grands magasins (Ikéa) au rayon ustensiles de cuisine.

¹¹Conductivité mesurée à l'aide d'un conductimètre Inolab 2 (WTW, Allemagne) et d'une cellule de constante 0.100 cm^{-1} .

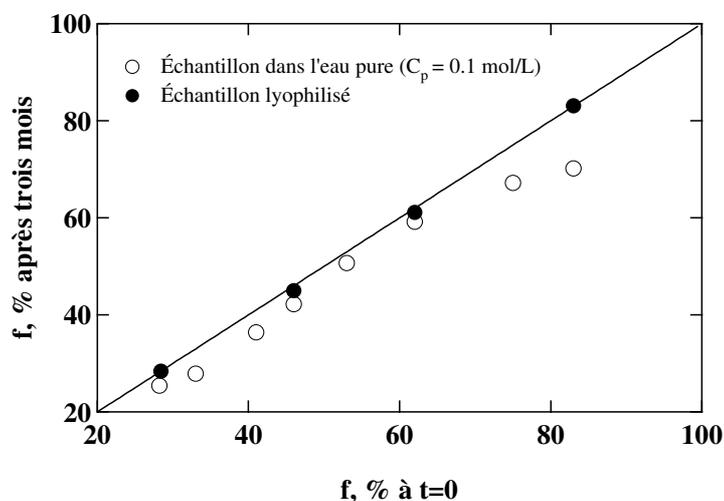


Figure 6.7: Évolution du taux de sulfonation sur une période de trois mois. La droite a pour équation $y = x$. On remarque que les échantillons lyophilisés sont parfaitement stables tandis que les PSS en solution se dégradent visiblement. Cette dégradation est attribuée aux réactions de désulfonation (voir page 84)

pour les expériences en volume, il est nécessaire de travailler à des concentrations en polymère $C_p > 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La concentration en ions libérés par le polymère vaut $C_p f_{eff}$ où f_{eff} est le taux de charge effectif du polymère. Lorsque le polymère est soluble dans l'eau, on aura toujours $f_{eff} > 1\%$. La concentration en ions apportés par le polymère est donc nécessairement supérieure à $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. L'eau de type milliQ, conservée en flacon plastique fermé étanche et dans des conditions normales d'utilisation, contient une concentration d'ions résiduels estimée entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. On peut donc utiliser cette eau pour préparer les solutions "sans sel ajouté", sachant que la majorité des contre-ions sont apportés par le polymère.

Préparation des solutions sans sel

Le PSS lyophilisé est introduit dans un flacon Nalgène en polypropylène (pas de relargage de sels contrairement au verre). On y ajoute de l'eau milliQ (Millipore) fraîchement produite et stockée en flacon plastique fermé. Après introduction d'un barreau aimanté, le flacon est rebouché, le vissage assurant l'étanchéité dans le cas des flacons Nalgène. On peut également étancher à l'aide de film de type Parafilm. La solution est alors mise sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures. La solution doit alors être parfaitement limpide. Elle est conservée ainsi en flacon étanche à l'abri de la lumière et doit être utilisée rapidement après sa préparation.

Conservation des solutions de PSS

Les solutions de PSS doivent être utilisées rapidement après leur préparation. Nous avons fait un test de dégradation en abandonnant des solutions assez concentrées de PSS ($C_p = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'eau pure. Les flacons sont fermés, étanches et simplement exposés à la lumière du jour. Au bout de trois mois, les solutions ont pris une couleur jaune, cette coloration

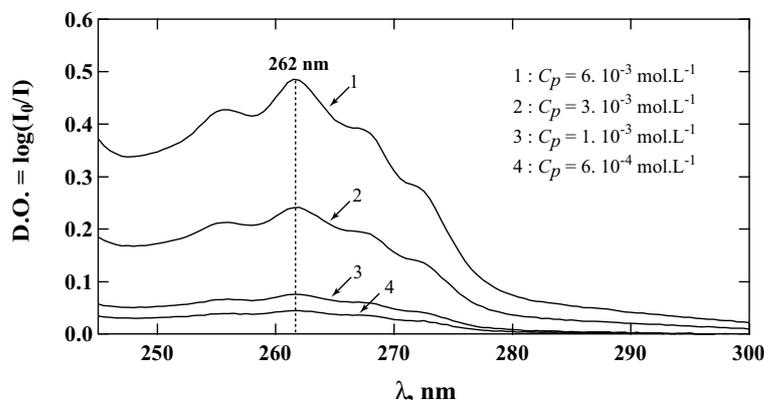


Figure 6.8: Spectres d'absorption UV pour un PSS ($f = 91\%$, $N = 1320$) en solution dans l'eau. La densité optique (D.O.) est tracée en fonction de la longueur d'onde λ pour quatre concentrations en polymère C_p .

s'accroissant lorsque le taux de sulfonation f augmente. Nous attribuons ce phénomène à la désulfonation des PSS (page 84) qui remplace une partie des sulfonate par des protons de la solution en libérant des ions sulfonique HSO_3^+ , responsables de la couleur jaune. Sur ces PSS dégradés, nous pouvons mesurer le taux de sulfonation par RMN puisque cette méthode est insensible aux impuretés minérales. Pour chaque taux de sulfonation f , une fraction de 100 μL de solution est introduite dans 1 mL de DMSO deutéré et les spectres sont analysés selon la méthode habituelle (pages 92 à 99). Dans la figure 6.7, nous traçons le taux de sulfonation d'une série de PSS en fonction de sa valeur trois mois plus tôt. Pour les PSS conservés à l'état lyophilisé, aucun signe de dégradation ne se manifeste. Par contre, pour les PSS en solution dans l'eau pure, le taux de sulfonation f a chuté significativement. L'effet est d'autant plus marqué que le taux de sulfonation est élevé, ce qui est cohérent avec l'évolution de la coloration jaune. Nous avons ici une belle illustration à la fois du caractère réversible de la sulfonation et du caractère agressif de l'eau très pure. Par conséquent, nous conseillons de conserver les solutions de PSS dans l'eau pure à l'abri de la lumière et de les utiliser rapidement.

Filtration

Parce que c'est un polymère amphiphile et chargé, le PSS a une tendance naturelle à s'adsorber sur les surfaces solides. Nous avons observé que les membranes en PVDF (Poly(difluorure de vinylidène), membrane Durapore HV, Millipore) étaient les mieux adaptées à la filtration de PSS en solution et limitaient considérablement son adsorption. Dans la majorité des cas, nous avons utilisé une porosité de 0.45 μm .

6.2.3 Contrôle de C_p , concentration en PSS

La concentration en polymère C_p est un paramètre important qu'il est parfois bon de contrôler. Or, nous avons montré que les PSS lyophilisés contenaient une quantité d'eau importante (jusqu'à 20% en masse). Nous proposons trois méthodes permettant ce contrôle.

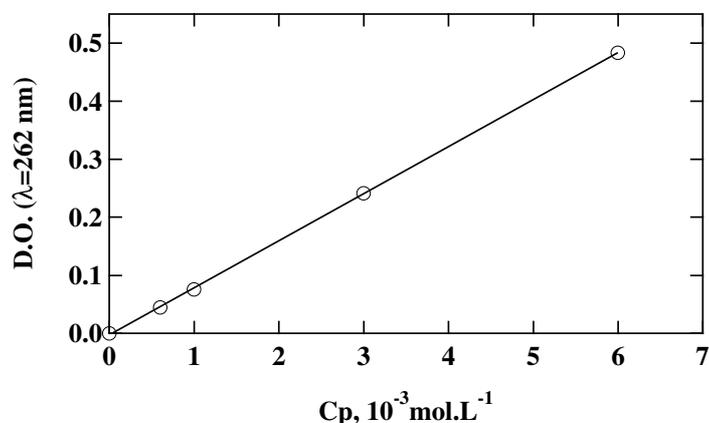


Figure 6.9: À $\lambda = 262 \text{ nm}$, le PSS (ici $N = 1320$, $f = 91\%$) absorbe le rayonnement UV et présente un maximum local d'absorption dû aux cycles aromatiques. À cette longueur d'onde, l'absorption dépend de la concentration selon la loi de Beer-Lambert : la densité optique $D.O.(\lambda = 262 \text{ nm})$ varie linéairement avec la concentration C_p du PSS. L'ajustement linéaire permet de déterminer, avec précision, les caractéristiques (pente et ordonnée à l'origine) de la droite d'étalonnage. Le tableau 6.2 rassemble les résultats des ajustements en fonction du taux de sulfonation f .

f	Pente (L.mol^{-1})	Ordonnée à l'origine
91%	81.0 ± 0.5	$-2.7 \cdot 10^{-3} \pm 1.4 \cdot 10^{-3}$
71%	71.0 ± 1.1	$3.9 \cdot 10^{-3} \pm 3.4 \cdot 10^{-3}$
54%	66.4 ± 0.8	$3.8 \cdot 10^{-3} \pm 2.5 \cdot 10^{-3}$
36%	$58.0 \pm 1.0^*$	0^*

Tableau 6.2: Étalonage $D.O.(\lambda = 262 \text{ nm})$ vs C_p (mol.L^{-1}) : résultats des ajustements linéaires. La pente de la droite d'ajustement ainsi que son ordonnée à l'origine (sans unité) sont données en fonction du taux de sulfonation f .* : résultat estimé.

La teneur en eau est connue

Dans le cas où la teneur en eau est connue (mesurée ou estimée à l'aide de la formule empirique 6.5), il suffit de préparer la solution par pesée en tenant compte de la masse d'eau contenue dans l'échantillon lyophilisé.

La teneur en eau n'est pas connue

Dans ce cas, on déshydrate tout d'abord le PSS lyophilisé selon la méthode décrite page 115. À la fin de cette opération, on connaît la quantité exacte de PSS sec contenu dans le flacon. Il suffit alors d'ajouter la masse d'eau souhaitée. Cette méthode n'est pas valable pour les faibles quantités de polymère (moins de 1% de la masse du flacon vide).

Mesure de C_p

Il peut être intéressant de mesurer la concentration en polymère C_p d'une solution déjà préparée. Ceci est particulièrement vrai dans le cas le cas d'une solution filtrée. En effet, le PSS ayant une tendance naturelle à s'adsorber, il est bon de vérifier que du polymère n'est pas perdu lors de l'étape de filtration. Pour cela, la méthode la plus simple est l'absorption du rayonnement Ultra-Violet (UV). Nous traçons dans la figure 6.8 une série de spectres d'un PSS ($N = 1320$, $f = 91\%$) à différentes concentrations C_p dans l'eau pure. Chaque spectre présente un maximum d'absorption à 262 nm que nous attribuons aux cycles aromatiques. D'après la loi de Beer-Lambert, la densité optique ($\log(I_0/I)$) à 262 nm, notée $D.O.(\lambda = 262 \text{ nm})$, doit être linéaire en fonction de la concentration C_p en cycles aromatiques. Il est possible, *a priori*, que les coefficients d'extinction molaire des monomères styrène et styrènesulfonate soient différents. Nous devons donc effectuer une série d'étalonnages aux différents taux de sulfonation f . Pour cela, nous préparons tout d'abord des solutions de polymère à concentrations parfaitement connues (en utilisant la méthode de déshydratation décrite ci-dessus). Nous nous limitons à la gamme de concentrations $0 < C_p < 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ correspondant à une densité optique $D.O.(\lambda = 262 \text{ nm})$ variant entre 0 et 0.5. Nous présentons dans la figure 6.9 un exemple de droite d'étalonnage pour le taux de sulfonation $f = 90\%$. L'ajustement linéaire permet d'obtenir avec précision la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage. Dans le tableau 6.2, nous rassemblons les résultats des ajustements linéaires effectués pour quatre taux de charge 91%, 71%, 54% et 36%. On remarque que la pente décroît faiblement mais significativement avec le taux de sulfonation. Cela signifie que le coefficient d'extinction molaire est plus élevé pour les cycles aromatiques portant un groupe sulfonate. Dans tous les cas, les ajustements linéaires sont très bons. Ceci montre que, une fois ces droites d'étalonnage établies, on peut déterminer avec précision la concentration C_p d'une solution de PSS. Il suffit en effet de mesurer la densité optique à 262 nm de cette solution. La solution est alors diluée avec précision jusqu'à ce que la densité optique $D.O.(\lambda = 262 \text{ nm})$ soit comprise entre 0 et 0.5. Il reste enfin à utiliser la droite d'étalonnage correspondant au taux de sulfonation f le plus approprié.

6.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé différentes méthodes de caractérisation chimique des PSS. Ces méthodes permettent, avec un succès variable, la mesure du taux de sulfonation f (RMN du proton et analyse élémentaire), la caractérisation de la répartition des charges intra- et inter-chaînes (RMN ^{13}C haute résolution et électrophorèse capillaire), l'établissement de la distribution des longueurs de chaîne (GPC dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{acétonitrile}$) ainsi que la détermination du taux d'hydratation (pesée et analyse élémentaire). Nous avons ensuite présenté quelques aspects pratiques de la manipulation des PSS : conservation du PSS lyophilisé (longue conservation) et en solution (désulfonation à la lumière), préparation de solutions sans sel ajouté, contrôle et mesure de la concentration d'un PSS en solutions aqueuses (absorption UV).

PS parent		PSS synthétisé	
N	$I_p = M_W/M_N$	$f(\%)$	$I_p = M_W/M_N$
120	1.15	34	1.09
		54	-
		64	-
		94	-
410	1.11	39	1.12
		56	1.18
		71	1.16
		91	1.27
930*	1.06*	28	-
		33	-
		41	-
		46	-
		53	-
		64	-
		75	-
		80	-
1320	1.11	36	1.15
		53	1.21
		71	1.38
		91	1.19
2520	1.09	37	1.18
		54	1.37
		89	2.1

Tableau 6.3: Série de PSS synthétisés et caractérisés selon les méthodes exposées dans les chapitres 5 et 6. La longueur de chaîne et l'indice de polydispersité I_p des polystyrènes parents ont été déterminés par SEC dans le THF. Le taux de sulfonation f (%) a été mesuré par RMN du proton (voir pages 90 à 99). L'indice de polydispersité des PSS enfants a été établi par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le mélange eau-acétonitrile (voir pages 101 et suivantes). Les données suivies d'un astérisque n'ont pas été mesurées par nos soins et proviennent du fournisseur.

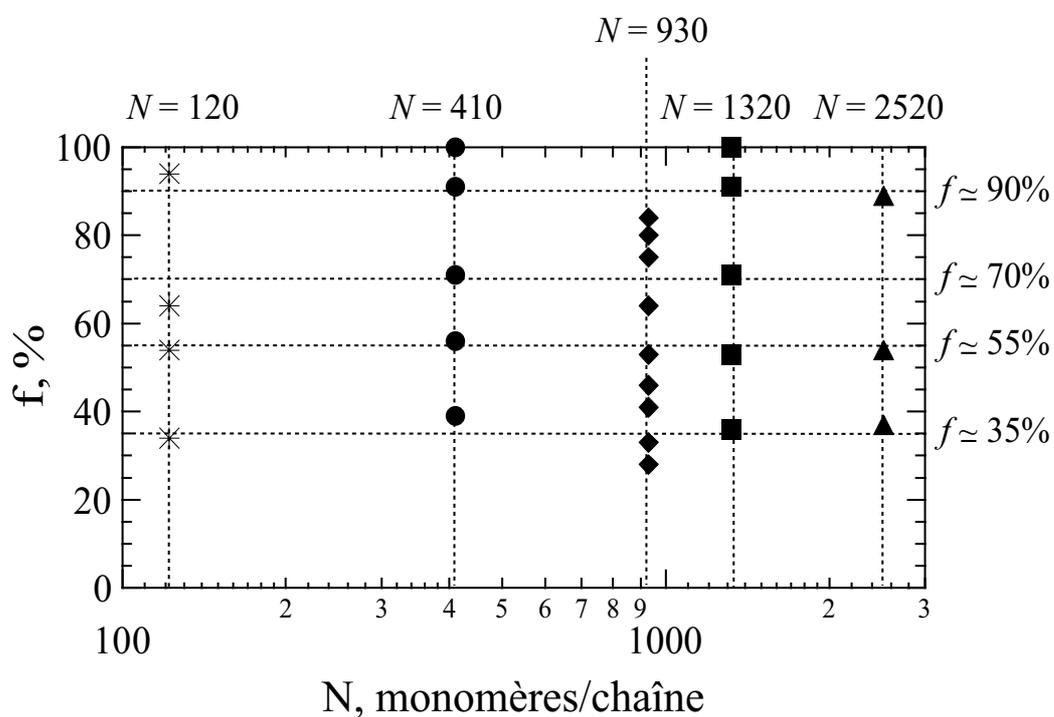


Figure 6.10: Inventaire des PSS disponibles dans une représentation taux de charge $f(\%)$ vs longueur de chaîne N . Les deux PSS possédant un taux de charge de 100% sont des échantillons commerciaux (Fluka) obtenus par polymérisation anionique. Tous les autres PSS ont été préparés et caractérisés selon les méthodes décrites dans les chapitres 5 et 6. Chaque point représente 1 à 2 grammes de PSS. Les données numériques sont rassemblées dans le tableau 6.3 de la page précédente.

Conclusion de la deuxième partie, inventaire.

Nous avons montré dans la première partie que le poly(styrène-*co*-styrènesulfonate de sodium), appelé PSS, constitue un bon modèle de polyélectrolyte hydrophobe. Dans cette partie, nous avons tout d'abord présenté les grandeurs caractéristiques associées au PSS (chapitre 4). Nous avons décrit ensuite une méthode permettant la fabrication contrôlée de PSS à longueurs de chaîne N et taux de charge f variés (chapitre 5). Dans le chapitre 6, nous avons caractérisé les PSS ainsi synthétisés de la manière la plus complète possible. Nous avons ainsi montré que les PSS étaient effectivement très peu polydisperses en longueur de chaîne et en taux de charge et avons réfuté la possibilité d'une structure à longs blocs. Nous avons par ailleurs estimé que le PSS à l'état lyophilisé contenait en moyenne deux molécules d'eau par groupe sulfonate. Nous avons enfin considéré les aspects pratiques de la manipulation des PSS (conservation, préparation des solutions).

Nous disposons en somme d'un procédé permettant la fabrication de molécules de PSS bien définies. Nous avons ainsi pu constituer un stock de PSS variés dont nous dressons l'inventaire dans la figure 6.10. Chaque point représente entre 1 et 2 g de PSS. Les PSS se répartissent en quatre séries principales : $N = 120$, $N = 410$, $N = 1320$ et $N = 2520$. Pour chaque longueur de chaîne, 4 taux de charges sont disponibles, valant en moyenne : 35%, 55%, 70% et 90%. Cette disposition rectangulaire est intéressante car elle permet d'étudier indépendamment l'influence de f à N fixé et celle de N à f fixé. Nous disposons également d'une série à $N = 930$ constituée de 9 taux de charges régulièrement répartis, ce qui permet, si nécessaire, une étude fine de l'influence de f . On remarque enfin deux PSS possédant un taux de charges de 100%. Ceux-ci sont des échantillons commerciaux (Fluka) obtenus par polymérisation anionique. Par conséquent, leur taux de sulfonation est réellement de 100% et leur polydispersité très étroite.

Riches de cette provision de polyélectrolytes hydrophobes, nous partons à la découverte de leurs mystérieuses propriétés. Commençons par les plonger dans l'eau et regardons.

Partie III

Propriétés en volume

Introduction

Nous avons montré dans la première partie que la manifestation la plus spectaculaire du caractère hydrophobe des polyélectrolytes est la conformation en collier de perles qui est prédite pour la chaîne unique. Imaginons que l'on puisse expérimentalement isoler une chaîne. Comment caractériser sa conformation ? S'agit-il d'un collier de perles ? Peut-on mesurer son taux de charge effectif ? Dans le cas où un grand nombre de chaînes sont en interaction, comment la solution s'organise-t-elle ? Peut-on en caractériser la structure ? Toutes ces questions abordent un point de vue statique. En réalité, les chaînes sont animées d'un mouvement permanent. Comment suivre une chaîne parmi les autres ? Quelle est la dynamique collective d'une collection de chaînes ?

Dans cette partie, nous présentons une série d'études expérimentales caractérisant les propriétés en volume des polyélectrolytes hydrophobes en solution dans l'eau pure. Nous abordons tout d'abord les propriétés de la chaîne unique : conformation et taux de charge effectif. Nous caractérisons ensuite la structure des solutions de polyélectrolytes hydrophobes par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et microscopie à force atomique (AFM). Les aspects dynamiques, enfin, sont abordés de deux manières : dynamique d'une chaîne parmi les autres (à suivre...) et dynamique collective par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Ces observations seront systématiquement comparées au comportement classique des polyélectrolytes hydrophiles et interprétées dans le cadre du modèle du collier de perles décrit au chapitre 3.

◇ Chapitre 7

Propriétés de la chaîne unique

Les propriétés de la chaîne unique sont les propriétés de la chaîne isolée à grande dilution. Ceci se traduit par des conditions expérimentales extrêmement difficiles. En pratique, il n'y a guère que les polyélectrolytes rigides ou semi-flexibles qui peuvent être isolés et caractérisés individuellement. Pour les polyélectrolytes flexibles, on doit se contenter de mesures en régime semi-dilué que l'on extrapole ensuite aux propriétés de la chaîne isolée. Les deux principales informations que l'on souhaite obtenir concernent la conformation de la chaîne et son taux de charge effectif.

Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles fortement chargés, la chaîne à grande dilution se caractérise par une conformation très étirée et son taux de charge effectif obéit approximativement au modèle de condensation de Manning. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, une conformation en collier de perles de la chaîne unique est prédite. Si aucune expérience, à ce jour, n'a permis d'observer directement cette conformation, il existe des confirmations indirectes de la présence de petites zones hydrophobes le long de la chaîne. Curieusement, le taux de charge effectif des polyélectrolytes hydrophobes a été très rarement mesuré.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord un polyélectrolyte hydrophile, l'AMAMPS, que nous avons utilisé comme polymère de référence. Nous montrons ensuite que les expériences d'émission de fluorescence du pyrène d'Essafi *et al.* sont en accord avec l'existence de perles le long de la chaîne. Nous décrivons enfin les mesures de taux de charge effectif f_{eff} que nous avons effectuées par potentiométrie et cryoscopie. Nous étudions en particulier f_{eff} en fonction du taux de charge chimique f . Le comportement du PSS est comparé à celui de l'AMAMPS, polyélectrolyte hydrophile de référence.

7. Propriétés de la chaîne unique

7.1	Nécessité d'un polyélectrolyte hydrophile de référence	133
7.1.1	Le choix de l'AMAMPS	133
7.1.2	Synthèse de l'AMAMPS	133
7.1.3	Caractérisation chimique des AMAMPS	134
7.1.4	Conclusion	136
7.2	Conformation de la chaîne unique des polyélectrolytes hydrophobes	137
7.2.1	Existence de petites zones hydrophobes	137
7.2.2	Une solution expérimentale : la trappe à perles	138
7.3	Mesure du taux de charge effectif	139
7.3.1	Renormalisation de la charge des polyélectrolytes hydrophiles	139
7.3.2	Charge effective et polyélectrolytes hydrophobes	139
7.3.3	Mesure de f_{eff} par potentiométrie	140
7.3.4	Détermination de f_{eff} par mesures de propriétés osmotiques	145
7.4	Conclusion	154

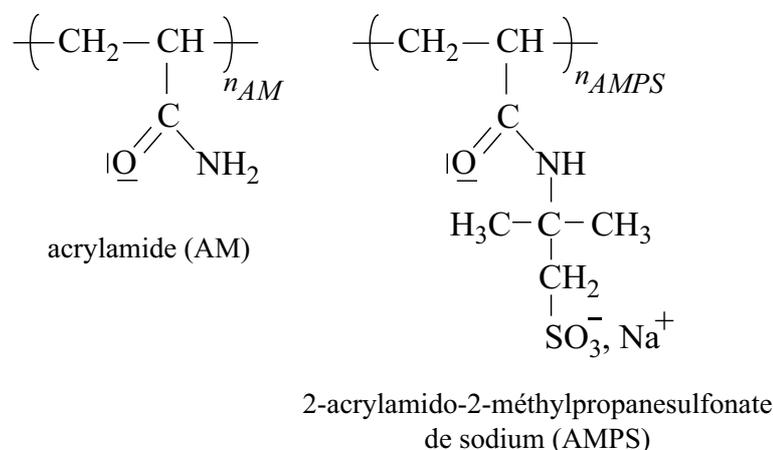


Figure 7.1: L'AMAMPS est un polyélectrolyte hydrophile de référence. Il est composé de l'enchaînement statistique de n_{AM} monomères d'acrylamide (AM) et n_{AMPS} monomères de 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium (AMPS). Le taux de charge chimique f est défini par $f(\%) = n_{AMPS}/(n_{AMPS} + n_{AM}) \times 100$.

7.1 Nécessité d'un polyélectrolyte hydrophile de référence

7.1.1 Le choix de l'AMAMPS

Afin de pouvoir mettre en valeur les effets du caractère hydrophobe dans le comportement des PSS, nous devons disposer d'un polyélectrolyte hydrophile de référence. Nous choisissons le poly(acrylamide-*co*-acrylamidométhylpropanesulfonate), appelé AMAMPS, dont le comportement hydrophile quel que soit le taux de charge f a été clairement démontré. L'AMAMPS (voir figure 7.1) est constitué d'un enchaînement supposé statistique d'unités acrylamide (AM) et 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium (AMPS). Le taux de charge f est donc, dans ce cas, le pourcentage molaire d'unité AMPS par chaîne. Le monomère AM présente l'avantage d'être neutre et hydrophile si bien que l'homopolymère neutre de polyacrylamide est soluble dans l'eau. D'autre part, l'unité AMPS est hydrophile et anionique. La charge provenant, comme pour le PSS, d'un groupe sulfonate, elle est figée. Par conséquent, l'AMAMPS peut être considéré comme un polyélectrolyte hydrophile fort et ce, quel que soit son taux de charge f .

7.1.2 Synthèse de l'AMAMPS

L'AMAMPS est obtenu par copolymérisation radicalaire des deux monomères AM et AMPS amorcée par le couple persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)- N,N,N',N' -tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). Par conséquent, le contrôle des longueurs de chaîne est très mauvais. Afin de limiter la formation de chaînes trop longues, il est nécessaire d'ajouter un agent de transfert, l'éthanol. Nous avons repris tel quel le procédé de synthèse décrit par Essafi *et al.* [60]. Nous avons néanmoins adapté les quantités afin d'obtenir des AMAMPS dans toute la gamme des taux de charges, c'est-à-dire de $f = 0\%$ à $f = 100\%$ (dans le cas de Essafi *et al.*, $f \geq 40\%$). Ci-dessous, nous décrivons brièvement le procédé de fabrication de l'AMAMPS tel que nous l'avons appliqué.

La synthèse est effectuée à température ambiante dans un ballon tricol de 100 mL, équipé d'une arrivée de diazote gazeux et d'un réfrigérant. Le réacteur est tout d'abord purgé au diazote.

Les étapes suivantes sont effectuées sous un très faible balayage de diazote et sous l'agitation vigoureuse assurée par un barreau aimanté ovoïde actionné par un agitateur magnétique. Dans 20 mL d'eau pure ("milliQ"), sont introduits les deux monomères AM et AMPS (forme acide) de telle sorte que la masse totale en monomères soit de 3 grammes (c'est la fraction molaire en AMPS qui détermine f , voir figure 7.3). La solution est alors amenée à $pH = 9$ par ajout de soude 2 mol.L^{-1} . On lui ajoute ensuite 6 mL d'éthanol absolu (agent de transfert). La solution est alors désoxygénée par barbotage d'azote pendant 40 minutes. À part, une solution aqueuse de $K_2S_2O_8$ est préparée à la concentration 0.1 mol.L^{-1} (270.3 mg dans 10 mL d'eau "milliQ") ainsi qu'une solution de TMEDA à la concentration 0.2 mol.L^{-1} (232 mg dans 10 mL d'eau "milliQ"). Lorsque l'étape de désoxygénation est terminée, on introduit dans le réacteur un volume de solution de $K_2S_2O_8$ correspondant à un rapport de 174 entre le nombre de moles de monomères (AM+AMPS) et celui de $K_2S_2O_8$: $n_{(AM+AMPS)}/n_{K_2S_2O_8} = 174$. Trois minutes plus tard, on ajoute le même volume de solution de TMEDA (on a donc $n_{TMEDA}/n_{K_2S_2O_8} = 2$). Le mélange réactionnel est maintenu ainsi, sous agitation et balayage de diazote, pendant 1 heure. À la fin de la réaction, le mélange réactionnel est ajouté, sous agitation, à 350 mL d'éthanol absolu contenu dans un Erlenmeyer, afin de faire précipiter le monomère. La suspension est maintenue sous agitation pendant 1 heure. Le polymère est alors récupéré par filtration de la suspension sur Büchner. Il est ensuite disposé pendant 12 heures à 90°C , dans l'enceinte d'une étuve sous vide, afin d'évaporer les résidus d'éthanol. On récupère alors une masse blanchâtre, filamenteuse pour les bas taux de charge, caillouteuse et compacte pour les forts taux de charge. Le polymère est alors remis en solution dans 50 mL d'eau pure ("milliQ") à chaud (50°C environ). Cette solution est purifiée par dialyse conformément à la méthode décrite pour les PSS (il faut prévoir toutefois des volumes de dégagement plus grands, l'AMAMPS ayant pour l'eau une affinité très grande). Après quinze jours de dialyse soignée, l'AMAMPS est extrait de la solution par lyophilisation.

Remarque : La réaction de polymérisation se produit dès l'ajout de la solution de TMEDA. Ceci se remarque par le dégagement soudain de chaleur. Le caractère exothermique est caractéristique des réactions de polymérisation par voie radicalaire. On remarque enfin que la quantité de chaleur dégagée par la réaction est d'autant plus importante que la fraction initiale en monomère acrylamide est élevée.

7.1.3 Caractérisation chimique des AMAMPS

Distribution des longueurs de chaîne

La distribution des longueurs de chaînes n'a pas été établie sachant, *a priori*, qu'elle est large (polymérisation radicalaire). Essafi rapporte, par exemple, une longueur moyenne valant environ 1250 monomères par chaîne pour un indice de polydispersité voisin de 2.6. Nous supposons que les AMAMPS que nous avons synthétisés ont des caractéristiques voisines.

Mesure du taux de charge par RMN

Nous proposons ci-dessous une méthode très simple par RMN du proton pour déterminer le taux de charge f .

La figure 7.2 représente le spectre typique d'un AMAMPS partiellement sulfoné ($f = 27\%$). Aux très faibles déplacements chimiques δ , on remarque quatre bandes ou pics caractéristiques.

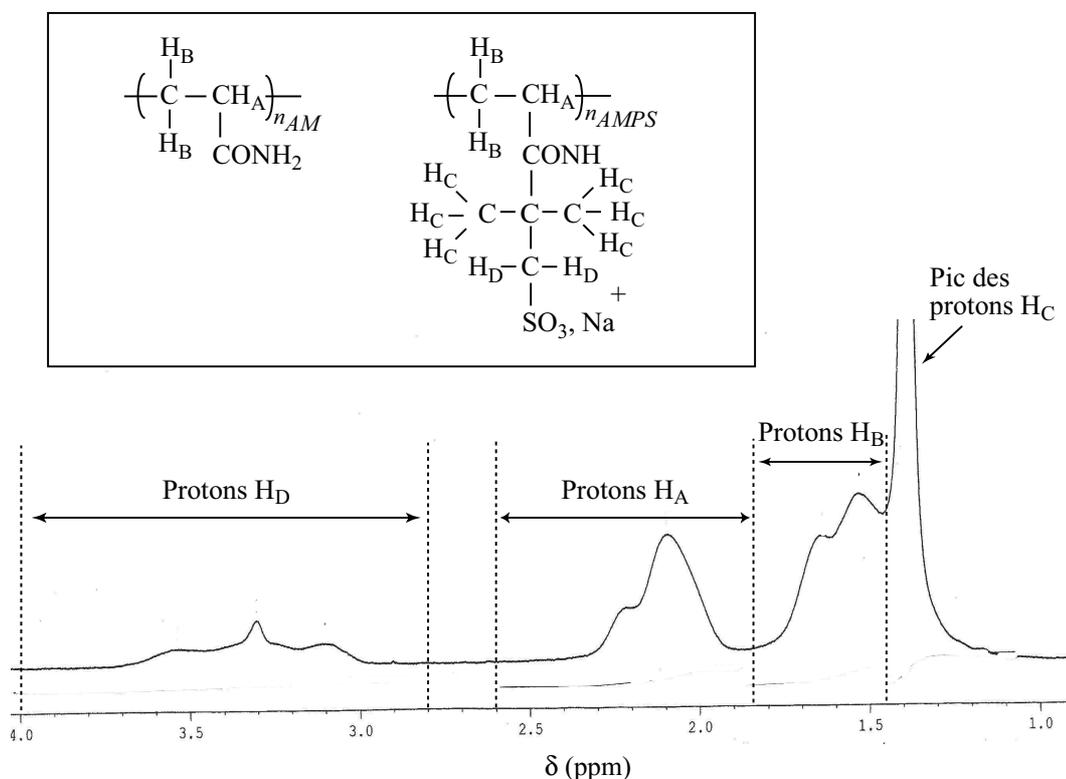


Figure 7.2: Spectre typique en RMN du proton de l'AMAMPS (ici $f = 27\%$) et assignation des principaux pics dans la zone des faibles déplacements chimiques : $1 \leq \delta \leq 4$ ppm. Dans l'encadré, on représente les deux monomères constituant l'AMAMPS et contenant les protons H_A , H_B , H_C et H_D qui apparaissent en RMN.

Un premier pic intense ($\delta = 1.39 - 1.4$ ppm) est attribué aux protons H_C , les moins déblindés car liés à un atome de carbone aliphatique. Les deux bandes suivantes sont attribuées aux protons du squelette, respectivement H_B (deux pics à $\delta = 1.55$ et $\delta = 1.65$ ppm) et H_A (deux pics à 2.1 et 2.2 ppm). Les protons H_A sont les plus déblindés car ils sont liés à un groupement amide. La dernière bande est assignée aux protons H_D qui sont fortement déblindés du fait de la proximité du groupe sulfonate fortement attracteur d'électrons. Elle se caractérise par un pic central, semblable à un téton, situé à $\delta = 3.3$ ppm.

La séparation des bandes et pics associés aux différents protons paraît suffisamment bonne pour pouvoir estimer le taux de charge f . Sachant que les pics respectifs des protons H_B et H_C se recouvrent partiellement, nous utilisons de préférence les bandes associées aux protons H_A et H_D . En notant I_A et I_D les intensités intégrées respectivement entre 1.85 ppm et 2.5 ppm (protons H_A) et entre 2.8 et 4 ppm (protons H_D), on a alors simplement :

$$f(\%) = \frac{n_{AMPS}}{n_{AMPS} + n_{AM}} \times 100 = \frac{I_D/2}{I_A} * 100 \quad (7.1)$$

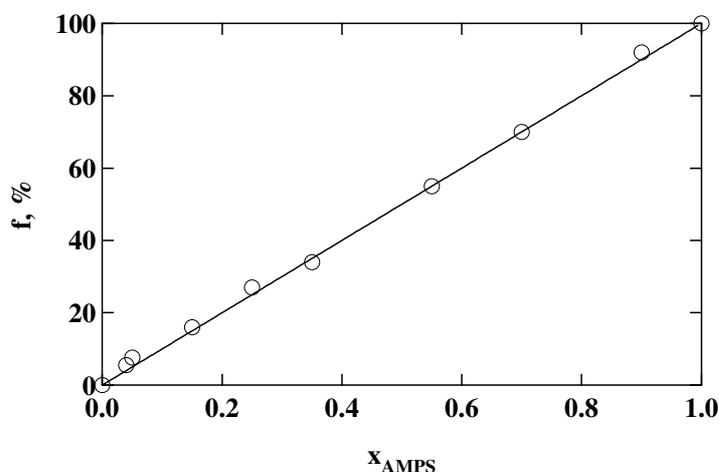


Figure 7.3: Taux de charge $f(\%)$ déterminé par RMN en fonction de $(x_{AMPS})_{t=0}$, fraction molaire en monomère AMPS dans le mélange initial AM+AMPS. La droite a pour équation $f(\%) = 100 \times (x_{AMPS})_{t=0}$.

Contrôle de f

Le taux de charge chimique f est très simplement contrôlé par la fraction en monomères AMPS dans le mélange initial : $(x_{AMPS})_{t=0} = [(n_{AMPS})/(n_{AM} + n_{AMPS})]_{t=0}$. La figure 7.3 représente ainsi le taux de charge f mesuré par RMN en fonction de x_{AMPS} . Avec une très bonne approximation, nous obtenons $f(\%) \simeq 100 \times x_{AMPS}$. De cette manière, nous avons synthétisé une série de 10 AMAMPS possédant des taux de charges régulièrement répartis entre 0 et 100%¹.

Taux d'hydratation

Le taux d'hydratation a été déterminé par pesée selon la méthode décrite page 115. Nous trouvons que le taux d'hydratation est indépendant de f et vaut en moyenne 11.0% en masse.

7.1.4 Conclusion

L'AMAMPS est un polyélectrolyte hydrophile de référence. Nous disposons à présent d'une série d'AMAMPS de taux de charge f bien définis et variant entre 0% et 100%. Par contre, contrairement au PSS, nous n'avons ni contrôle, ni connaissance de la distribution des longueurs de chaîne.

¹Les valeurs des taux de charge, correspondant aux points de la figure 7.3, sont 0%, 5.5%, 7.6%, 16%, 27%, 34%, 55%, 70%, 92% et 100%

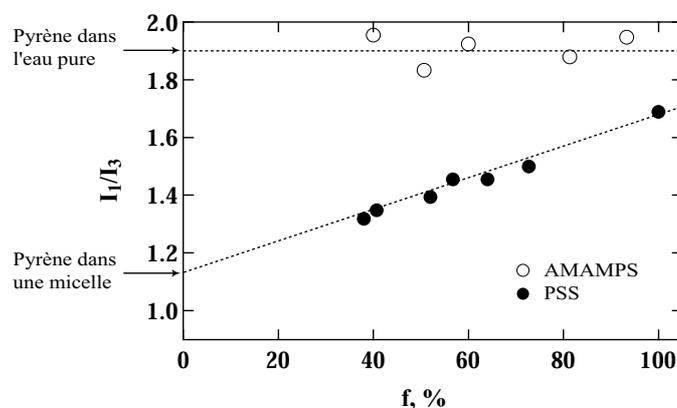


Figure 7.4: Rapport I_1/I_3 du spectre d'émission de fluorescence du pyrène pour des solutions de polyélectrolyte à la concentration $C_p = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le comportement du PSS, polyélectrolyte hydrophobe, est comparé à celui de l'AMAMPS, polyélectrolyte hydrophile de référence. Les deux flèches indiquent la valeur du rapport I_1/I_3 dans le cas de molécules de pyrène en solution dans l'eau pure ($I_1/I_3 = 1.9$) et dans celui du pyrène à l'intérieur de micelles à cœur hydrophobe ($I_1/I_3 = 1.15$). D'après Essafi *et al.* [61].

7.2 Conformation de la chaîne unique des polyélectrolytes hydrophobes

7.2.1 Existence de petites zones hydrophobes

Comme il a été expliqué, il est prédit que la chaîne unique d'un polyélectrolyte hydrophobe adopte une conformation en collier de perles. Cette conformation est supposée persister en régime semi-dilué si bien qu'à toutes concentrations, on doit trouver des perles en solution. Une manière indirecte de traquer les perles est d'utiliser des sondes hydrophobes fluorescentes dont le spectre d'émission est sensible à la constante diélectrique locale. Ces sondes peuvent être des molécules élaborées, comme des complexes du chrome [81] mais la sonde la plus employée est la molécule de pyrène. En effet, lorsque le pyrène est excité à 334 nm, son spectre de fluorescence présente cinq pics caractéristiques dont le rapport d'intensité du premier sur le troisième, I_1/I_3 , dépend très fortement de la constante diélectrique locale du milieu où se trouve le pyrène : 0.6 dans un solvant apolaire comme l'hexane contre 1.9 dans l'eau. Or, le pyrène, qui est une molécule très hydrophobe, a une tendance naturelle à chercher les zones apolaires pour s'y solubiliser préférentiellement. Ainsi, la simple connaissance du rapport I_1/I_3 permet de savoir s'il existe des domaines ayant localement une très faible constante diélectrique. Utilisé libre, le pyrène permet ainsi de caractériser les systèmes moléculaires organisés à cœur hydrophobe (micelle, cylindre) ou les polyélectrolytes modifiés hydrophobes. En 2002, Kanagalingam *et al.*, par exemple, ont greffé sur des polymères hydrosolubles des molécules de pyrène qui servent, dans ce cas, à la fois de greffon hydrophobe associatif et de sonde locale de polarité [82, 83].

Essafi *et al.* ont employé la technique d'émission de fluorescence du pyrène sur des solutions aqueuses de polyélectrolytes hydrophile (AMAMPS) et hydrophobe (PSS). Leur résultat principal est présenté figure 7.4 dans laquelle le rapport I_1/I_3 est tracé en fonction du taux de charge f pour des solutions d'AMAMPS et de PSS à la concentration $C_p = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solutions

dans l'eau pure "sans sel ajouté"). Quel que soit le taux de charge de l'AMAMPS, le pauvre pyrène ne trouve pas de zones apolaires dans la solution et le rapport I_1/I_3 est celui du pyrène en solution dans l'eau pure. Autrement dit, la constante diélectrique est homogène et vaut celle de l'eau. Par contre, dans le cas des solutions de PSS, le pyrène trouve des zones ayant localement une faible constante diélectrique et le rapport I_1/I_3 est plus faible que celui du pyrène dans l'eau pure. En outre, I_1/I_3 diminue lorsque f diminue, ce qui signifie que la fraction de molécules de pyrène ayant trouvé un domaine apolaire pour s'y loger, augmente. Dit d'une autre manière, les zones hydrophobes peuvent accueillir de plus en plus de molécules de pyrène. Le rapport I_1/I_3 extrapolé à taux de charge nul vaut environ 1.15, valeur trouvée également lorsque le pyrène est entièrement solubilisé à l'intérieur de micelles à cœur hydrophobe et plongées dans l'eau². Ceci est la preuve expérimentale que, à l'échelle locale des chaînes, il y a une différence fondamentale entre un polyélectrolyte hydrophobe comme le PSS et un polyélectrolyte hydrophile comme l'AMAMPS. Dans le cas du PSS, il existe des zones ayant localement une constante diélectrique très faible. Ces zones peu polaires peuvent être soit au sein même de la chaîne, soit partagées entre plusieurs chaînes. Or, si elles mettaient en jeu plusieurs chaînes, elles seraient probablement suffisamment grandes pour accueillir plusieurs molécules de pyrène. Cette situation se traduirait par l'apparition d'un pic excimère caractéristique (émission large à 480 nm) et Essafi *et al.* rapportent n'avoir jamais détecté la présence de tels excimères. Les zones apolaires sont donc très petites (elles ne peuvent accueillir plusieurs molécules de pyrène³).

En somme, cette étude montre que dans une solution de polyélectrolyte hydrophile comme l'AMAMPS, la constante diélectrique est homogène et vaut localement celle de l'eau pure. Au contraire, dans une solution de polyélectrolyte hydrophobe comme le PSS, il existe des zones possédant localement une très faible constante diélectrique. Ces zones, qui sont petites, dispersées sur les chaînes et qui ne sont pas partagées entre plusieurs chaînes, pourraient être les perles ainsi qu'elles sont décrites dans le modèle du collier de perles. Cependant, ces mesures d'émission de fluorescence ne permettent pas d'obtenir d'informations quantitatives comme la taille des zones apolaires ou leur nombre par chaîne. On retiendra donc de cette étude que, même dans le cas des PSS très hydrophobes, il n'y a pas d'association inter-chaînes. De plus, si les perles existent, elles sont petites (quelques nanomètres) et possèdent une constante diélectrique très faible. Leurs propriétés, enfin, semblent dépendre du taux de charge f de la chaîne.

7.2.2 Une solution expérimentale : la trappe à perles

Aucune expérience n'a permis, à ce jour, d'observer directement la conformation d'un polyélectrolyte hydrophobe flexible comme le PSS. L'émission de fluorescence est une technique qui, indirectement, montre l'existence de petites zones hydrophobes mais ne permet pas de mesures quantitatives. Il semble nécessaire d'imaginer une expérience permettant d'observer et de caractériser ces perles qui semblent bien exister. Nous proposons le principe de la trappe à perles. Cher lecteur, nous vous laissons rêver à ce dispositif et passons au paragraphe suivant.

²Dans ce cas, le surfactant, utilisé pour former les micelles, est le dodécylstyrènesulfonate de sodium. C'est une molécule chimiquement très proche du PSS.

³La taille caractéristique d'une molécule de pyrène est de 1 nm environ.

7.3 Mesure du taux de charge effectif

7.3.1 Renormalisation de la charge des polyélectrolytes hydrophiles

Une des propriétés fondamentales des polyélectrolytes fortement chargés est la renormalisation de la charge. La formulation théorique la plus simple de ce phénomène est le modèle de condensation de Manning-Oosawa (voir pages 46 à 48). Nous rappelons brièvement son résultat. Lorsque la chaîne est faiblement chargée, $f < a/|Z|l_B$, tous les contre-ions sont libres et $f_{eff} = f$. Dans le cas contraire, $a/|Z|l_B \leq f \leq 1$, le potentiel près de la charge devient suffisamment fort pour piéger une partie des contre-ions. La chaîne prend alors un taux de charge effectif : $f_{eff} = a/|Z|l_B$.

Expérimentalement, ce phénomène a été très largement étudié [84]. Les expériences sont variées : mesure d'indice de réfraction, de conductivité, de pression osmotique [85], RMN de l'isotope 23 du sodium [86], électrophorèse capillaire [87, 88]. Récemment, Hinderberger *et al.* ont montré que la résonance paramagnétique électronique (RPE) pouvait donner des informations sur la condensation des contre-ions et, notamment, sur les processus dynamiques d'échange entre ions "libres" et ions "liés"⁴ [89].

Toutes ces expériences sont en accord avec une saturation plus ou moins nette de la charge effective au-delà de la valeur $f = a/l_B$ dans le cas de contre-ions monovalents. La valeur du taux de charge effectif f_{eff} que prend alors la chaîne est en accord semi-quantitatif avec la valeur $f_{eff} = a/l_B$ prédite par le modèle de Manning-Oosawa. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, on admet donc que le modèle de condensation de Manning-Oosawa donne une bonne prédiction du taux de charge effectif à grande dilution.

7.3.2 Charge effective et polyélectrolytes hydrophobes

Expérimentalement, le phénomène de renormalisation de la charge des polyélectrolytes hydrophobes a été très peu étudié. Citons deux expériences :

- Essafi *et al.* ont mesuré, par stress osmotique, les coefficients osmotiques de solutions de polyélectrolytes fortement chargés ($f > 30\%$) en fonction du taux de charge f et de la concentration C_p . Ils montrent que le comportement du PSS est fondamentalement différent de celui de l'AMAMPS, polyélectrolyte hydrophile : la réduction du taux de charge dans le cas des PSS est anormalement grande.
- Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles à squelette vinylique, il a été montré que la mobilité électrophorétique dépend linéairement de f pour $f < 35\%$ puis devient approximativement constante pour $f \geq 35\%$ [87, 88]. Le comportement électrophorétique du PSS est très différent puisque la mobilité électrophorétique dépend de f dans toute la gamme $35\% \leq f \leq 100\%$ [80]. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons dit que l'électrophorèse capillaire permettait d'avoir une idée de la distribution des taux de charge entre chaînes dans le cas des PSS. Ceci ne serait pas possible pour un polyélectrolyte hydrophile au-dessus du seuil de condensation.

Pour mesurer le taux de charge effectif f_{eff} de nos PSS en fonction du taux de charge chimique f , nous avons réalisé deux types d'expériences : potentiométrie et cryoscopie.

⁴Les sondes de spin sont malheureusement des contre-ions multivalents forts complexes.

7.3.3 Mesure de f_{eff} par potentiométrie

Principe

Le principe consiste à mesurer le potentiel généré par l'activité des contre-ions sodium à l'aide d'une électrode spécifique. Le potentiel étant lié à l'activité des ions libres par une loi de Nernst, il est *a priori* possible, une fois l'électrode étalonnée, de déterminer la concentration des contre-ions sodium libres, C_{Na}^{libres} , dans des solutions de PSS ou d'AMAMPS. Connaissant précisément la concentration C_p du polymère, on en déduit facilement le taux de charge effectif : $f_{eff}(\%) = 100 * C_{Na}^{libres} / C_p$.

Dispositif expérimental

Nous utilisons une électrode spécifique au sodium à référence interne (Sodium combination glass body electrode, ref 27502-43, Cole Parmer, USA). Lorsque l'électrode est plongée dans une solution contenant des ions sodium, il apparaît une différence de potentiel entre les deux compartiments de l'électrode. Nous l'appellerons plus simplement E , potentiel d'électrode. En théorie E doit être mesuré à courant nul. En pratique, les voltmètres non spécifiques à ce type de mesure ne possèdent jamais des impédances suffisamment élevées (au mieux 10^{11} Ohms). Nous utilisons donc un pH-mètre/millivoltmètre (Portames 913 X pH, Knick, Allemagne) permettant la mesure de E dans de bonnes conditions (impédance d'entrée supérieure à 10^{12} Ohms, courant de polarisation inférieur à 1 pA.). Les mesures sont transmises à un ordinateur de type PC *via* une interface RS232. On peut ainsi enregistrer l'évolution du potentiel au cours du temps.

L'électrode doit être manipulée avec soin. La membrane sélective est très fragile mécaniquement et surtout chimiquement (elle craint les protons). Ainsi l'électrode ne doit jamais tremper dans une solution dépourvue de sels, ni être en contact avec des milieux acides. Par conséquent, l'utilisation d'eau distillée pour le stockage comme pour le rinçage de l'électrode est à proscrire. Nous préparons donc la série de solutions suivantes :

- Tampon ammoniacal (TA) : mélange équimolaire de NH_4Cl et de sa base conjuguée NH_4OH . Le pH est alors tamponné à $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$. Le pouvoir tampon est d'autant plus fort que la concentration totale du TA est élevée.
- Solution de stockage de l'électrode : solution de NaCl à 5 mol.L^{-1} dans TA 0.08 mol.L^{-1} .
- Solution de rinçage de l'électrode : TA 0.08 mol.L^{-1} .

Mesures

Nous souhaitons mesurer le potentiel d'électrode de solutions de polyélectrolytes (PSS et AMAMPS) à la concentration $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'électrode est sélective aux ions Na^+ mais elle est fortement perturbée par la présence des petits cations chimiquement proches des ions Na^+ , comme les protons H^+ . De plus, le contact avec les protons, on l'a dit, détériore la membrane. On doit donc réaliser les mesures en milieu tamponné. Or, nous voulons faire les mesures de charge effective sur des solutions de polyélectrolyte "sans sel ajouté". Nous avons trouvé qu'un bon compromis consistait à effectuer la mesure sur des solutions possédant une concentration totale en TA de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. De la sorte, le pH est maintenu à une valeur supérieure à 7. D'autre part, la concentration en ions

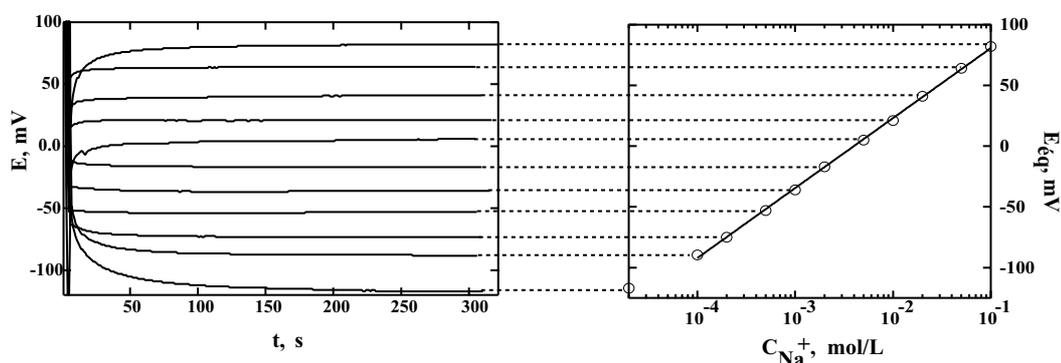


Figure 7.5: Étalonage de l'électrode spécifique aux ions sodium. À gauche, le potentiel d'électrode E est tracé en fonction du temps t pour différentes concentrations en sodium C_{Na^+} . La valeur d'équilibre $E_{\text{éq}}$, atteinte au bout de cinq minutes environ, est reportée à droite où elle est tracé en fonction de la concentration C_{Na^+} de la solution étalon. En échelle semi-logarithmique, $E_{\text{éq}}$ dépend linéairement de la concentration C_{Na^+} (loi de Nernst). A 20 °C, la droite résultant de l'ajustement linéaire a une pente de 57.6 ± 0.5 mV et une ordonnée à l'origine de 138.2 ± 1.3 mV.

apportés par le TA est 100 fois plus faible que celle du polymère. Elle devient donc négligeable dès que le taux de charge effectif du polymère est supérieur à 1%.

Lorsqu'elle n'est pas utilisée, l'électrode est plongée dans la solution de stockage, très riche en sels. Avant toute utilisation, nous trempions l'électrode pendant une heure dans un grand volume d'une solution de NaCl à 10^{-4} mol.L $^{-1}$ dans TA 0.08 mol.L $^{-1}$. L'électrode est ensuite rincée par la solution de rinçage, essuyée délicatement et plongée dans la solution possédant la plus basse concentration en ions sodium. La mesure est réalisée dans des flacons hauts en polypropylène (Nalgène) contenant environ 20 mL de solution à doser. Les solutions sont maintenues à température constante (20 °C, le plus souvent) dans un bain thermostaté. Lorsque l'équilibre est atteint, l'électrode est retirée, rincée avec la solution de rinçage, essuyée délicatement puis plongée dans la solution immédiatement plus concentrée. On poursuit les mesures ainsi de suite.

L'étalonnage de l'électrode a été effectué dans les conditions de mesures décrites précédemment à l'aide d'une série de solutions de chlorure de sodium ayant des concentrations précisément connues entre $2 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ et 10^{-1} mol.L $^{-1}$. Le suivi du potentiel avec le temps permet de déterminer la valeur d'équilibre du potentiel $E_{\text{éq}}$ qui, typiquement, est atteinte en 5 minutes. Dans la figure 7.5, on montre les courbes $E = f(t)$. À côté, les valeurs d'équilibre sont tracées en fonction du logarithme de la concentration en ion sodium C_{Na^+} . La dépendance linéaire montre bien que le potentiel dépend de C_{Na^+} selon une loi de Nernst et l'ajustement linéaire permet d'obtenir la relation :

$$E_{\text{éq}} \text{ (mV)} = 138.2 + 57.6 \log \left(\frac{C_{Na^+}}{C_0} \right) \quad (7.2)$$

où C_0 est la concentration standard de référence (1 mol.L $^{-1}$). La pente obtenue est très proche de la valeur théorique $RT \ln(10)/\mathcal{F} = 58.2$ mV à 20°C (R est la constante des gaz parfaits et \mathcal{F} la constante de Faraday, charge d'une mole d'électrons, soit 96500 C).

La même étude à différentes températures a montré la robustesse de la loi de Nernst pour décrire le comportement de l'électrode. En effet, lorsqu'on détermine les valeurs des pentes de

la droite d'étalonnage en fonction de la température T , on trouve :

$T(^{\circ}\text{C})$	10	20	40
Pente (mV)	55.1	57.6	62.3

L'ajustement linéaire (passant par l'origine) de la pente en fonction de T possède une pente de 0.197 mV.K^{-1} . À titre de comparaison, la valeur de Nernst vaut $RT \ln(10)/\mathcal{F} = 0.198 \text{ mV.K}^{-1}$.

Faisons maintenant le point sur les avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'électrode spécifique pour déterminer la concentration de contre-ions Na^+ libres :

- Inconvénient
 - Le potentiel est déterminé au millivolt près. Le comportement logarithmique amplifie les erreurs. Par exemple, une erreur de 1 mV représente une erreur de relative de 4% sur la concentration ; une erreur de 2 mV représente 8% d'erreur relative.
- Avantages
 - Le comportement logarithmique permet de caractériser une gamme très étendue de concentrations. En supposant que le taux de charge effectif minimum détectable est de 1%, il devrait être possible de mesurer f_{eff} pour des concentrations en polymère variant entre 10^{-3} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Une fois les courbes d'étalonnage établies, la mesure est simple et rapide
 - Il est possible de faire des expériences à température contrôlée

L'effet polyélectrolyte

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des solutions d'AMAMPS et de PSS à la concentration $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans TA⁵ 0.08 mol.L^{-1} . Dans le cas de l'AMAMPS, le taux de charge effectif que nous mesurons est simplement proportionnel à f (pente 0.6) et nous n'observons pas de saturation. Or, on sait que l'AMAMPS doit présenter une saturation de f_{eff} plus ou moins marquée. En outre, selon cette mesure, on ne remarque aucune différence de comportement entre le PSS et l'AMAMPS. Il semble donc que la réponse de l'électrode soit sensible à f (lié à la concentration totale en ions sodium) plutôt qu'à f_{eff} (lié à la concentration en ions libres). Il est possible que cet effet soit dû à l'adsorption du polyélectrolyte sur l'électrode. La membrane échange alors ses ions avec les contre-ions du polyélectrolyte adsorbé et la réponse de l'électrode est proportionnelle à f quelle que soit la nature du polyélectrolyte. Par contre, le mécanisme de l'adsorption, s'il y en a, demeure incompris.

Protection de l'électrode

Afin d'empêcher l'adsorption éventuelle de polyélectrolyte sur l'électrode, nous protégeons celle-ci par une membrane de dialyse (Spectra/Por 4, Spectrum) de seuil de coupure $MWCO = 12000\text{-}14000 \text{ Da}$ empêchant les polyélectrolytes⁶ d'atteindre l'électrode. Une fois la membrane

⁵On rappelle que TA désigne le tampon ammoniacal : mélange équimolaire d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium.

⁶Les longueurs de chaînes des polyélectrolytes étudiés sont : $N = 930$ pour le PSS et $N = 1200$ (longueur moyenne estimée) pour l'AMAMPS.

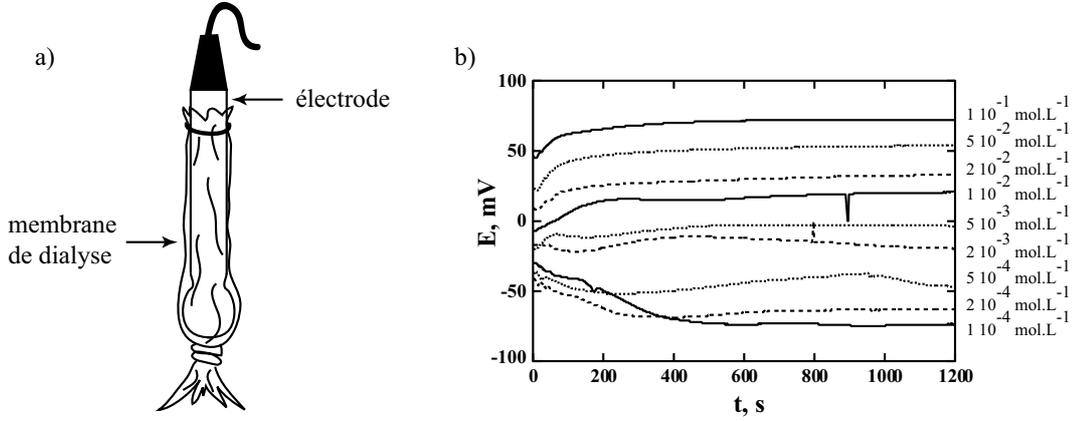


Figure 7.6: a) Pour protéger l'électrode de l'action des polyélectrolytes, nous l'habillons d'une membrane de dialyse. b) Courbes $E = f(t)$ établies, à l'aide de l'électrode protégée par la membrane, pour une série de solutions étalons de NaCl ayant des concentrations variant entre 10^{-4} et 10^{-1} mol.L $^{-1}$.

copieusement rincée à l'eau distillée, nous la trempions quelques heures dans la solution de TA 0.08 mol.L $^{-1}$. Nous enrobons alors l'électrode avec la membrane de dialyse qui est nouée à son extrémité inférieure et maintenue sur l'électrode à l'aide d'un élastique (voir le schéma a) de la figure 7.6). L'étalonnage de ce nouveau dispositif a été établi de la même manière que pour l'électrode nue. Les courbes $E = f(t)$ sont présentées dans la figure 7.6b). On remarque tout d'abord que les temps d'équilibrage ont été considérablement augmentés et valent approximativement 20 minutes. On note également que le comportement n'est plus monotone pour les concentrations les plus faibles. Les potentiels d'équilibre, enfin, sont plus resserrés et s'échelonnent entre -74 mV ($C_{Na^+} = 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$) et 72 mV ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$). À titre de comparaison, $E_{\acute{e}q}$ déterminé par l'électrode nue varie, dans la même gamme de concentrations, entre -90 mV et 82 mV. Néanmoins, on retrouve un comportement linéaire de $E_{\acute{e}q}$ en fonction de $\log(C_{Na^+})$ et l'ajustement linéaire permet d'obtenir :

$$E_{\acute{e}q}(mV) = 116.6 + 49.0 \log \left(\frac{C_{Na^+}}{C_0} \right) \quad (7.3)$$

Nous estimons que la mesure est précise à 2 mV près soit 8% d'erreur relative sur la détermination de C_{Na^+} .

Résultats

Nous avons utilisé le dispositif électrode+membrane pour mesurer la concentration d'ions sodium libres dans les solutions d'AMAMPS et de PSS à la concentration $C_p = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. La figure 7.7a) représente le premier résultat obtenu. L'AMAMPS fortement chargé obéit qualitativement à la loi de condensation de Manning-Oosawa alors que la situation pour le PSS est notablement différente. En effet, dans le cas du PSS, f_{eff} est significativement plus faible que la

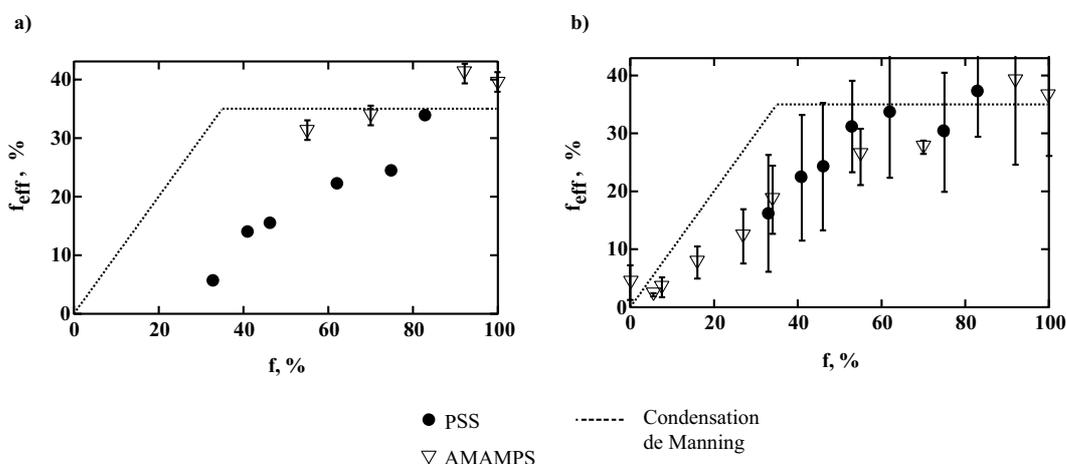


Figure 7.7: a) Premier résultat de la mesure de f_{eff} en fonction de f réalisée à l'aide du dispositif électrode+membrane. L'AMAMPS obéit qualitativement au modèle théorique de condensation de Manning (pointillés). Au contraire, le PSS dévie significativement de ce comportement théorique et son taux de charge effectif est notablement plus faible que celui de l'AMAMPS. b) Après un grand nombre de mesures, on remarque une dispersion très grande des résultats (les barres d'erreur représentent ici l'amplitude des valeurs trouvées et les points indiquent les moyennes). On ne distingue plus la différence de comportements entre AMAMPS et PSS. Ni l'un, ni l'autre n'est en accord avec le modèle de Manning.

valeur théorique de 35% et décroît avec le taux de charge chimique f de manière approximativement linéaire. L'extrapolation à taux de charge effectif nul correspond à $f = 17\%$. Ce premier résultat est en bon accord avec les résultats d'Essafi *et al.* obtenus par mesure de pression osmotique. Cependant, la répétition des mesures a montré une reproductibilité très mauvaise des résultats. Dans la figure 7.7b), les valeurs moyennes de f_{eff} sont tracées en fonction de f . Les barres d'erreur, qui représentent ici l'amplitude des résultats, sont très grandes et démontrent le caractère non significatif de ces résultats. De nouveau, l'AMAMPS et le PSS se comportent de manière identique avec f_{eff} approximativement proportionnel à f . Dans le cas de l'électrode nue, nous avons attribué ce comportement à l'adsorption du polymère. Ici, nous en ignorons son origine. L'électrode s'est-elle dégradée au cours du temps⁷ ? La membrane finit-elle par laisser passer du polymère ? Y a-t-il du polymère adsorbé irréversiblement sur l'électrode ? Finalement, notre dispositif membrane+électrode paraît peu robuste et inadapté à la mesure du taux de charge effectif des polyélectrolytes.

Mesure de f_{eff} par potentiométrie : conclusion

Nous avons essayé de mesurer le taux de charge effectif f_{eff} de polyélectrolytes à l'aide d'une électrode spécifique aux ions sodium. Dans le cas de solutions contenant uniquement des ions simples, le méthode est fiable et robuste. Elle n'est pas d'une très grande précision mais permet de déterminer des concentrations variant entre $2 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-1} mol.L⁻¹. Par contre, la réponse de l'électrode est fortement perturbée par la présence de polyélectrolyte en solution. Pour protéger

⁷Selon le fabricant, la longévité de l'électrode est de 6 mois seulement.

l'électrode de l'action du polyélectrolyte, nous l'avons enveloppée d'une membrane de dialyse. Ce dispositif a fourni dans un premier temps des résultats prometteurs. La qualité des mesures s'est ensuite très nettement dégradée. Selon les premières mesures, il semblerait que l'AMAMPS suivent approximativement le modèle de condensation de Manning alors que la renormalisation de la charge dans le cas du PSS paraît anormalement grande. Pour confirmer ou réfuter la réalité de ces comportements, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de caractérisation plus fiables et plus précises.

7.3.4 Détermination de f_{eff} par mesures de propriétés osmotiques

Les déterminations les plus précises pour déterminer le taux de charge effectif f_{eff} d'un polyélectrolyte reposent sur la mesure de propriétés colligatives, c'est-à-dire ne dépendant que de la concentration en solutés (et pas de la nature des solutés). La concentration totale en solutés est appelé osmolarité et s'exprime en Osmol.L^{-1} . Par exemple, une solution de NaCl à 0.1 mol.L^{-1} possède une osmolarité de 0.2 Osmol.L^{-1} . Dans le cas d'un polyélectrolyte, participent à l'osmolarité aussi bien la chaîne de polyélectrolyte que chaque contre-ion libre. La contribution de la chaîne est donc le plus souvent négligeable devant celle des contre-ions forts nombreux. Par exemple, pour un polyélectrolyte totalement chargé comportant $N = 1000$ monomères, on compte 1000 contre-ions pour une chaîne. Dans le cas d'un taux de charge effectif de 35% (condensation de Manning), on a 350 contre-ions libres pour une chaîne et dans le cas limite $f_{eff} = 1\%$, on a encore 10 contre-ions libres par chaîne. Autrement dit, l'osmolarité vaut, avec une très bonne approximation, la concentration en ions libres, c'est-à-dire $C_p f_{eff}$.

Pour déterminer l'osmolarité d'une solution, il suffit, en principe, de quantifier l'un des effets suivants :

1. Pression osmotique (tonométrie)
2. Abaissement du point de fusion. C'est l'effet cryoscopique, mis à profit lors du salage des routes en hiver.
3. Augmentation du point d'ébullition. C'est l'effet ébullioscopique, observé lorsque l'on jette du sel dans de l'eau en ébullition.
4. Diminution de la tension de vapeur

Afin de déterminer le taux de charge effectif de solutions d'AMAMPS et de PSS, Essafi *et al.* en ont mesuré la pression osmotique. Pour cette thèse, nous avons procédé par cryoscopie (mesure de l'abaissement du point de fusion).

Mesure de f_{eff} par cryoscopie

L'effet cryoscopique

Considérons l'équilibre solide/liquide d'un corps pur S possédant une température de fusion T_F^{pur} . L'équilibre se traduit par l'égalité des potentiels chimiques μ associés à chacune des phases :

$$S(S) \rightleftharpoons S(L) \text{ avec } \mu_{S(S)} = \mu_{S(L)} \quad (7.4)$$

Introduisons maintenant n_A moles de solutés A dans les n_S moles de solvant. La fraction molaire du solvant ne vaut plus 1 mais $x_S = n_S / (n_S + n_A)$. Le solvant liquide voit donc son

potentiel chimique diminuer et prendre la valeur $\mu_{S(L)}^*$:

$$\mu_{S(L)}^* = \mu_{S(L)}^0 + RT \ln(x_S) \quad (7.5)$$

Si le soluté n'est pas soluble dans le solvant solide, le potentiel de S dans la phase solide, quand elle existe, vaut simplement le potentiel standard :

$$\mu_{S(S)}^* = \mu_{S(S)}^0 \quad (7.6)$$

A l'équilibre liquide/solide qui se produit à une température de fusion T_F *a priori* différente de T_F^{pur} , il y a égalité des potentiels chimiques de S, soit :

$$\mu_{S(S)}^* = \mu_{S(L)}^* \text{ à } T = T_F \quad (7.7)$$

D'après 7.5 et 7.6, on obtient la relation :

$$R \ln x_S = \frac{\mu_{S(S)}^0 - \mu_{S(L)}^0}{T} = \frac{-\Delta G_{fusion}^0}{T} \quad (7.8)$$

D'après la loi de Gibbs-Helmholtz, on a par ailleurs :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (7.9)$$

En combinant 7.8 et 7.9, on obtient une expression différentielle que l'on intègre sachant que $x = 1$ correspond à $T = T_F^{pur}$ et $x = x_S$ à $T = T_F$:

$$\int_1^{x_S} d(\ln(x)) = \int_{T_F^{pur}}^{T_F} \frac{\Delta H_{fusion}^0}{RT^2} dT \quad (7.10)$$

On trouve ainsi :

$$\frac{T_F - T_F^{pur}}{T_F T_F^{pur}} = \frac{R \ln x_S}{\Delta H_{fusion}^0} \quad (7.11)$$

Quelques remarques :

- La chaleur latente molaire de fusion est positive quel que soit le solvant considéré puisqu'elle correspond à une transformation endothermique. La fraction x_S du solvant devenant plus petite que 1 lorsqu'on lui ajoute du soluté, on trouve bien un abaissement de la température de fusion par rapport à celle du corps pur : $T_F < T_F^{pur}$. Il est donc justifié de mettre du sel sur les routes en hiver pour éviter qu'elles se recouvrent de verglas.
- Cet abaissement du point de fusion ($T_F - T_F^{pur}$) ne dépend que de la fraction molaire en solvant x_S . Cet effet ne dépend donc que de la concentration du soluté et pas de sa nature, il s'agit bien d'une propriété colligative.
- Il est habituel d'écrire l'équation 7.11 de manière plus simple. En effet, pour des faibles concentrations en solutés ($x_A \ll 1$), on a $\ln x_S = \ln(1 - x_A) \simeq -x_A$. De même, les températures T_F et T_F^{pur} sont très proches, si bien que l'on suppose $T_F T_F^{pur} \simeq (T_F^{pur})^2$.

Lorsque ces approximations sont valables, il y a proportionnalité entre l'abaissement de la température de fusion et la fraction molaire de soluté x_A :

$$T_F^{pur} - T_F = \frac{R(T_F^{pur})^2}{\Delta H_{fusion}^0} x_A \quad (7.12)$$

Il suffit maintenant de relier x_A à l'osmolarité en A que l'on note C_A^{Osm} . Pour des faibles concentrations en solutés, on peut écrire :

$$x_A \simeq \frac{n_A}{n_S} = \frac{n_A}{(\rho_S/M_S)V_S} = C_A^{Osm} \frac{M_S}{\rho_S} \quad (7.13)$$

où ρ_S , M_S et V_S désignent respectivement la masse volumique, la masse molaire et le volume du solvant. Quelle que soit la nature du ou des solutés, l'abaissement du point de fusion du solvant est donc proportionnel à l'osmolarité totale C^{Osm} de la solution :

$$(T_F^{pur} - T_F) = \frac{M_S R (T_F^{pur})^2}{\rho_S \Delta H_{fusion}^0} C^{Osm} \quad (7.14)$$

- Dans le cas de l'eau, l'application numérique de l'équation précédente donne, avec $\Delta H_{fusion}^0 \simeq 5980 \text{ J.mol}^{-1}$, la relation pratique suivante :

$$(T_F^{pur} - T_F) = 1.87 C^{Osm} \quad (7.15)$$

Autrement dit, pour chaque osmole par litre de solution, le point de fusion de l'eau s'abaisse de 1.87°C .

Mesure de l'osmolarité

Nous utilisons un osmomètre Roebing dont la mesure de l'osmolarité est basée sur l'effet cryoscopique décrit ci-dessus. L'appareil fonctionne de la manière suivante. La solution, dont on veut déterminer l'osmolarité, est tout d'abord refroidie en-dessous de son point fusion. La solidification de la solution alors surfondue est provoquée par le choc créé par une aiguille. L'appareil enregistre alors la température du solide qui se réchauffe. La détection du plateau au changement de phase permet de connaître la température de fusion T_F . Pour pouvoir en déduire C^{Osm} , il faut connaître précisément T_F^{pur} et la constante de proportionnalité liant l'abaissement du point de fusion à l'osmolarité. Pour cela, une première mesure sur le solvant pur permet de déterminer T_F^{pur} ⁸. Ensuite, le passage d'une solution possédant une osmolarité connue permet de déterminer la constante de proportionnalité (proche de $1.87 \text{ K.Osmol}^{-1}\text{L}$ dans le cas de l'eau). Dès lors, la mesure du point de fusion d'une solution inconnue permet d'en déterminer son osmolarité. L'appareil que nous utilisons permet des mesures d'osmolarités dans l'eau comprises entre 10^{-3} (mesure de la température au millième de degré) et 1 Osmol.L^{-1} . La précision absolue de la mesure est de $10^{-3} \text{ Osmol.L}^{-1}$.

Cryoscopie des solutions de polyélectrolyte

La cryoscopie est une technique très simple. Cependant, comme elle repose sur une mesure de température, elle est incapable de détecter les faibles concentrations en solutés (inférieures à

⁸En fait, cela revient à étalonner la sonde de température

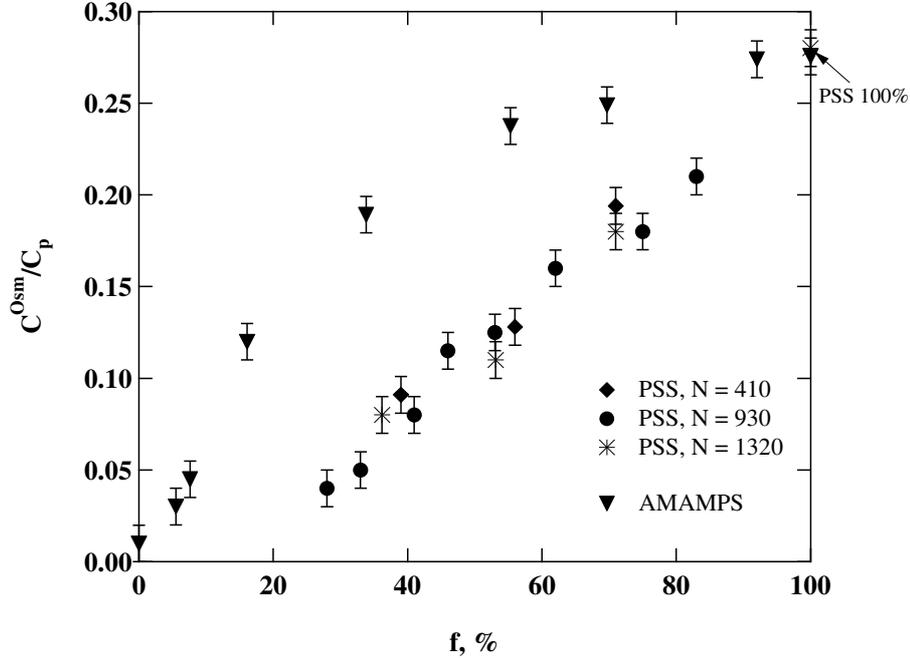


Figure 7.8: Résultats des mesures de cryoscopie réalisées sur des solutions de PSS et d'AMAMPS à la concentration $C_p = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'osmolarité C^{Osm} divisée par la concentration en polymère C_p est tracée en fonction du taux de charge chimique f .

$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Toujours en considérant le taux de charge limite $f_{eff} = 1\%$, il n'est donc pas possible de mesurer l'osmolarité des contre-ions libres pour des solutions de polyélectrolyte ayant une concentration en polymère inférieure à $C_p = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. Or, Essafi *et al.* ont montré, par mesure de pression osmotique, que 0.1 mol.L^{-1} était précisément la concentration limite, au-delà de laquelle la contribution des chaînes aux propriétés colligatives n'était plus négligeable. L'étude du phénomène de renormalisation de la charge n'a donc pu être faite qu'à une seule concentration en polyélectrolyte : $C_p = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une série de solutions (20 mL environ) d'AMAMPS et de PSS ($N = 930$) à différents taux de charge chimiques f ont été préparées à une concentration C_p voisine de 0.1 mol.L^{-1} et connue précisément (voir le paragraphe 6.2.3 page 120). Le solvant, l'eau "milliQ", est tout d'abord utilisé pur pour la détermination de T_F^{pur} . Chaque mesure est réalisée plusieurs fois sur des volumes de $100 \mu\text{L}$ environ.

Résultats

En supposant que l'osmolarité C^{Osm} des solutions est proportionnelle à la concentration des ions libres, le rapport C^{Osm}/C_p représente, à une constante de proportionnalité près, le taux de charge effectif f_{eff} . Dans la figure 7.8, ce rapport est tracé en fonction du taux de charge chimique f (déterminé par RMN). Dans le cas de la chaîne unique d'un polyélectrolyte hydrophile, la condensation de Manning se traduirait dans cette représentation par une première partie linéaire à bas taux de charge suivie d'une saturation, $C_p/C^{Osm} = cte$, pour les taux de

charge plus élevés. La frontière correspondant à la transition se situerait à $f^{crit} = a/l_B = 35\%$. L'AMAMPS, qui est utilisé comme polyélectrolyte hydrophile de référence, présente qualitativement deux régimes de part et d'autre de $f^{crit} = 35\%$ mais, contrairement à la condensation de Manning, la transition entre les deux régimes est douce. Pour $f < 35\%$, le rapport C^{Osm}/C_p croît fortement et de manière approximativement linéaire avec f . Tous les monomères AMPS ont donc libéré leurs contre-ions. Pour $f \geq 35\%$, C^{Osm}/C_p n'est pas constant comme dans le modèle de Manning mais croît faiblement avec le taux de charge f . En comparaison avec le premier régime, cela signifie qu'un nombre important de contre-ions sont piégés par la chaîne et ne participent pas à l'osmolarité de la solution. L'AMAMPS, qui est un polyélectrolyte hydrophile de référence, a donc un comportement en accord qualitatif avec la condensation de Manning d'une chaîne isolée fortement étirée. La situation du PSS est fondamentalement différente. En effet, à taux de charge identique, le rapport C^{Osm}/C_p est considérablement plus faible que celui de l'AMAMPS. Nous n'observons pas de phénomène de saturation de la charge à $f \geq 35\%$ mais plutôt une croissance approximativement linéaire en fonction de f . Ce comportement linéaire, extrapolé à $f = 100\%$, rejoint la valeur de l'AMAMPS. Nous indiquons également par une flèche le résultat de la mesure pour un PSS 100%, obtenu par polymérisation du styrènesulfonate⁹, qui se situe également à la position de l'AMAMPS 100%. Autrement dit, à $f = 100\%$, le PSS se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile classique. Par contre lorsque f diminue, f_{eff} diminue fortement avec le taux de charge chimique. Le caractère hydrophobe se manifeste donc par une diminution "anormale" (par rapport au cas des polyélectrolytes hydrophiles) du taux de charge effectif. L'extrapolation linéaire du rapport C^{Osm}/C_p à osmolarité nulle correspond à un taux de charge chimique théorique $f^* = 18\%$. Une osmolarité nulle correspond à la situation théorique où tous les contre-ions seraient piégés par la chaîne. Il n'est pas étonnant que cette situation se trouve en-dessous et non loin de la limite de solubilité ($f \simeq 27\%$) du PSS. Pour pouvoir solubiliser le PSS, il est nécessaire de libérer des contre-ions. Cette valeur, $f^* = 18\%$, est en outre en accord avec les premiers résultats obtenus par potentiométrie (on avait trouvé $f^* \simeq 17\%$).

Bilan : f_{eff} en fonction de f

Il serait intéressant de pouvoir traduire le rapport C^{Osm}/C_p en terme de taux de charge effectif. Nous remarquons tout d'abord $C^{Osm}/C_p = 0.01$ pour $f = 0\%$. Cette valeur correspond approximativement à la contribution des chaînes et des ions résiduels du solvant. Le terme $(C^{Osm}/C_p - 0.01)$ est donc une estimation de la contribution exclusive des contre-ions à l'osmolarité. Pour convertir ce terme en taux de charge f_{eff} , nous avons besoin d'une référence. Or, f_{eff} a été déterminé sur les mêmes systèmes (AMAMPS et PSS) à partir des coefficients osmotiques déterminés par la technique du stress osmotique. Cette technique est laborieuse mais permet, dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, de relier précisément le coefficient osmotique Φ_p à f_{eff} . Ainsi, pour l'AMAMPS à $f = 100\%$, Essafi *et al.* trouvent $\Phi_p = 0.18$, valeur qui a été déterminée indépendamment par Takahashi *et al.* par mesure directe de la pression osmotique [85]. Cette valeur correspond à $f_{eff} = 36\%$ pour l'AMAMPS à $f = 100\%$, ce qui est très proche de la valeur théorique de Manning (35%). Nous utilisons donc l'AMAMPS $f = 100\%$ comme point de référence et admettons que le taux de charge effectif doit alors être $f_{eff} = 36\%$. Le terme $C^{Osm}/C_p - 0.01$ valant 0.265 pour l'AMAMPS $f = 100\%$, nous utilisons la formule empirique suivante :

⁹Ce PSS a été synthétisé par Thomas E. P. Seery.

$$f_{eff}(\%) = \frac{C^{Osm}/C_p - 0.01}{0.265} * 36\% \quad (7.16)$$

Le taux de charge effectif ainsi déterminé est tracé dans la figure 7.9 en fonction de f pour l'AMAMPS et les PSS de différentes longueurs de chaîne ($N = 410, 930$ et 1320). Les résultats de l'étude par cryoscopie (symboles pleins) sont comparés à ceux d'Essafi *et al.* déterminés par stress osmotique (symboles clairs). On remarque tout d'abord un très bon accord entre les deux techniques, aussi bien pour le comportement de l'AMAMPS que pour celui des PSS à différentes longueurs de chaîne. L'AMAMPS, polyélectrolyte de référence, présente un comportement proche de la condensation de Manning d'une chaîne chargée fortement étirée. On trouve en effet à bas taux de charge, $0 \leq f \leq 16\%$, $f_{eff} \simeq f$: le potentiel créé par la chaîne est faible et tous les contre-ions sont libres. À forts taux de charge chimique, $f \geq 60\%$, on retrouve un comportement proche de la condensation de Manning avec $f_{eff} \simeq cte \simeq 35\%$. Remarquons que l'on détermine $f_{eff} = 36\%$ pour l'AMAMPS à $f = 100\%$. Contrairement au modèle de Manning, la transition entre les deux régimes est progressive et s'effectue sur une gamme assez large de taux de charge : $16\% < f < 60\%$.

Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophobe comme le PSS, le comportement est fondamentalement différent. A taux de charge chimique identique, le taux de charge effectif f_{eff} est très nettement inférieur à celui de l'AMAMPS. Remarquons que cette différence est observée par trois techniques (premiers résultats de potentiométrie, cryoscopie et stress osmotique), ce qui confirme la réalité de cette réduction "anormale" de la charge effective. En outre, les résultats obtenus par stress osmotique correspondent exactement à ceux obtenus par cryoscopie, ce qui permet de valider la mesure cryoscopique comme un bon outil pour l'étude de la charge effective des polyélectrolytes. Sur la gamme restreinte des longueurs de chaîne présentées ici ($N = 410$ à 1320), nous n'observons pas d'effet de la longueur de chaîne¹⁰. Cela signifie que, si la réduction de f_{eff} est due à des changements de conformation, ces transitions conformationnelles doivent être indépendantes de N , ce qui est le cas, par exemple, dans le modèle du collier de perles. Ainsi, indépendamment de la technique de mesure (stress osmotique ou cryoscopie) et de la longueur des chaînes, le taux de charge effectif f_{eff} semble varier linéairement avec le taux de charge chimique f . L'ajustement linéaire de l'ensemble des points, techniques et longueurs de chaîne confondues, a pour équation :

$$f_{eff}(\%) = \frac{f(\%) - 18}{100 - 18} 36\% \quad (7.17)$$

La droite d'ajustement passe par deux points intéressants ($f^* = 18\%$; $f_{eff} = 0\%$) et ($f = 100\%$; $f_{eff} = 36\%$). Nous retrouvons la valeur $f^* = 18\%$ pour laquelle le taux de charge effectif serait nul. Nous rappelons que cette valeur est inférieure mais proche de la limite de solubilité du PSS dans l'eau (estimée légèrement inférieure à 27%). L'ajustement linéaire donne, pour $f = 100\%$, $f_{eff} = 36\%$. On retrouve ainsi exactement la valeur mesurée pour l'AMAMPS à 100% ainsi que celle du PSS obtenu par polymérisation du styrènesulfonate (PSS 100% indiqué par une flèche). Cette valeur est également très proche de la valeur donnée par le modèle de condensation de Manning : $f_{eff} = a/l_B = 35\%$.

¹⁰Il faut remarquer que nous observons des déviations notables dans le cas de petites chaînes. Pour $N = 122$, les osmolarités sont systématiquement plus élevées. Nous attribuons cet effet à la contribution des chaînes à l'osmolarité qui augmente lorsque N diminue. Dans ce cas, il est difficile d'interpréter C^{Osm}/C_p en terme de taux de charge effectif.

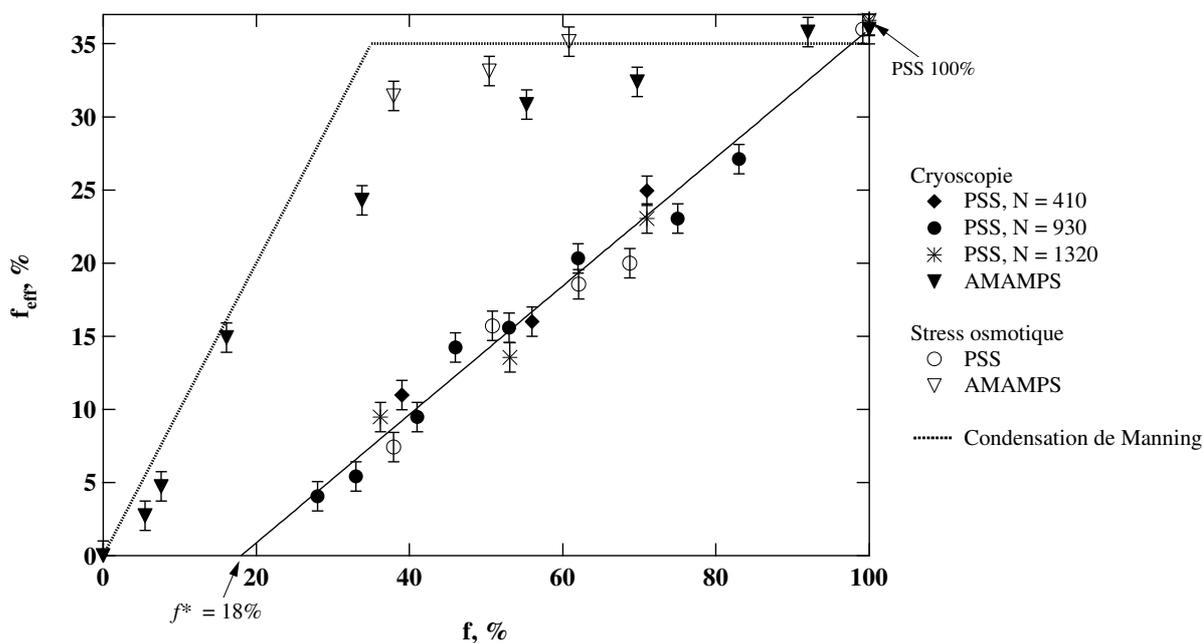


Figure 7.9: Taux de charge effectif f_{eff} en fonction du taux de charge chimique f . Le comportement de PSS de différentes longueurs de chaînes N est comparé à celui d'un polyélectrolyte hydrophile de référence, l'AMAMPS. Aux résultats obtenus par cryoscopie sont ajoutés ceux d'Essafi *et al.* obtenus par stress osmotique [60]. La concentration en polymère est de 0.1 mol.L^{-1} . Le tracé en pointillé représente le phénomène théorique de condensation de Manning-Oosawa. La droite est la représentation de l'ajustement linéaire de l'ensemble des points relatifs au PSS, longueurs de chaînes et techniques confondues. Cette droite passe par les points ($f^* = 18\%$; $f_{eff} = 0$) et ($f = 100\%$; $f_{eff} = 36\%$).

En somme, lorsque tous ses monomères sont sulfonés, le PSS se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile classique et $f_{eff} \simeq a/l_B$. Pour les faibles taux de sulfonation, il existe un taux de charge f^* tel que la charge effective est nulle. Entre les deux, le taux de charge effectif est proportionnel à $(f - f^*)$.

Interprétation

Comment interpréter cette réduction anormale du taux de charge effectif dans le cas du PSS ?

Grâce aux mesures d'émission de fluorescence du pyrène (voir paragraphe 7.2.1), nous savons qu'il existe des domaines ayant localement une très faible constante diélectrique. Si on admet l'existence d'une conformation en collier de perles, cela signifie que le cœur des perles est très apolaire. Or, dans un milieu de très faible constante diélectrique ϵ_r , la force de cohésion entre les ions de charges opposées est très grande (inversement proportionnelle à ϵ_r). Cela signifie que, pour les monomères sulfonés situés à l'intérieur de la perle, les contre-ions restent associés aux groupements sulfonates sous forme de paires d'ions. Seuls les groupes à la surface des perles et en contact avec l'eau sont dissociés. La charge effective est donc considérablement réduite par piégeage des contre-ions au cœur des perles.

Nous avons montré qu'il était possible de reprendre le modèle du collier de perles en tenant compte de cet effet. Pour cela, on suppose l'existence d'une longueur de pénétration δ qui est la profondeur sur laquelle la constante diélectrique est suffisamment élevée pour que les paires d'ions soient dissociées. Seuls les groupes ionisables situés à la surface de la perle dans l'écorce d'épaisseur δ sont chargés ; le cœur de la perle est électriquement neutre. Dans ce cas, la condition de Rayleigh se traduit par (voir équation 3.27 page 62) :

$$D_p \sim a \left(\frac{\delta}{a} \right)^{-2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1} f^{-2} \quad (7.18)$$

Nous pouvons alors estimer f^* (taux de charge pour lequel $f_{eff} = 0\%$) comme étant le taux de charge à partir duquel l'énergie d'attraction effectuée par la perle sur un contre-ion devient inférieure à l'énergie $k_B T$ de ce dernier :

$$(\rho D_p^2 \delta f) \frac{l_B}{D_p} k_B T \sim k_B T \quad (7.19)$$

Sachant que ρ est la densité d'un globule, on a $\rho \sim \tau a^{-3}$ et on trouve pour f^* :

$$f^* \sim \tau \frac{\delta}{a} \quad (7.20)$$

Cette relation est vraie si la profondeur de pénétration δ est indépendante de f . Dans cette équation, deux termes sont inconnus τ , la température réduite liée à la qualité du solvant, et δ . On ne peut donc pas comparer numériquement le terme $\tau \delta / a$ à la valeur 0.18 que nous avons déterminée expérimentalement. Il est par contre intéressant de remarquer que, selon 7.20, on a : $\delta \sim (f^* / \tau) a$. Sachant que $f^* = 0.18$ et que τ est inférieur à 1 mais probablement proche de 1 (le PSS est en très mauvais solvant à faible taux de sulfonation), on trouve que la profondeur de pénétration est très petite. Cela signifie que, si cette description de perles à cœur neutre est valable, l'écorce contenant les charges à la surface de la perle est extrêmement fine.

Afin d'éprouver ce modèle, on peut estimer le taux de charge effectif f_{eff} en fonction de f . Sachant que la majorité des monomères sont contenus dans les perles, le taux de charge effectif de la chaîne vaut environ celui d'une perle. On a ainsi :

$$f_{eff} \sim \frac{\rho D_p^2 \delta f}{\rho D_p^3} \sim \frac{\delta}{D_p} f \quad (7.21)$$

Connaissant l'expression de D_p (éq. 7.18), on trouve pour f_{eff} :

$$f_{eff} \sim \left(\frac{\delta}{a}\right)^3 \frac{l_B}{a} f^3 \quad (7.22)$$

Dans le cas où δ ne dépend pas de f , cette approche donne donc une variation en f^3 , ce qui n'est clairement pas le cas dans les expériences. Ainsi, si le modèle de perle à cœur neutre et écorce chargée est valable, il est probable que l'épaisseur δ dépende de f . Ceci n'est pas surprenant car on peut imaginer qu'il y a d'autant plus d'eau dans la perle que le taux de sulfonation est élevé. Dans le cas du PSS lyophilisé, par exemple, nous avons montré qu'il y a deux molécules d'eau en moyenne par groupe sulfonate (voir la figure 6.6 page 117). Puisque nous n'avons aucune connaissance de la variation possible de δ avec f , nous voyons qu'il est difficile d'utiliser ce modèle de perle chargée en surface. Il n'est donc pas possible de faire de prédiction à partir de la donnée simple du taux de charge chimique f . Nous ne trouvons pas non plus de justification théorique à la proportionnalité de f_{eff} avec $f - f^*$.

Par conséquent, nous admettons dorénavant que l'équation empirique 7.17 reliant f_{eff} à f est valable pour tous les PSS que nous étudions. Nous admettons que cette loi est indépendante de la concentration dans la gamme de C_p que nous caractérisons. Dans les modèles théoriques, enfin, nous prendrons le taux de charge égal à f_{eff} , déterminé à partir de f selon 7.17.

Enfin, on peut se demander si l'équation 7.17 est généralisable aux polyélectrolytes hydrophobes de type copolymère statistique monomère hydrophobe/monomère chargé. Pour cela, il serait intéressant de répéter cette étude sur d'autres systèmes chimiques, afin de vérifier s'il existe ou non, indépendamment de la nature chimique du polyélectrolyte hydrophobe, une relation générale de la forme :

$$f_{eff} = \frac{f - f^*}{1 - f^*} \frac{a}{l_B} \quad (7.23)$$

Notons que f_{eff} et f sont exprimés ici en fraction molaire (valeurs sans dimension entre 0 et 1).

Projet d'expérience

Nous avons entamé un projet qui n'a pas encore fourni de résultat. Il ne s'agit pas de vérifier si la relation précédente est vraie pour un grand nombre de polyélectrolytes (autre projet possible) mais d'essayer de comprendre le mécanisme de piégeage des contre-ions dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes. En effet, dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, la réduction du taux de charge chimique provient essentiellement de l'interaction électrostatique entre la chaîne et les contre-ions. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, au moins pour les bas taux de charge chimique, il semble qu'un grand nombre de contre-ions soient piégés par la chaîne du fait de la constante diélectrique localement très faible. Il y a donc clairement deux mécanismes en jeu. Pour vérifier cela, il serait intéressant de déplacer le seuil de condensation de Manning.

Nous avons projet de reprendre l'étude présentée ici mais en utilisant un solvant à longueur de Bjerrum variable. Le solvant de choix est le N-méthylformamide (NMF) [90]. Les molécules de NMF ont en effet tendance à s'aligner *via* des liaisons hydrogène [91, 92]. L'alignement de ces molécules conduit à la formation de dipôles supramoléculaires dont la conséquence est une valeur très élevée de la constante diélectrique [93]. Or les liaisons hydrogène sont très sensibles à la température. Par conséquent, la constante diélectrique dépend fortement de la température et varie entre $\epsilon_r \simeq 200$ à 10°C et $\epsilon_r \simeq 100$ à 70°C . On peut donc aisément faire varier la longueur de Bjerrum du solvant par un simple contrôle de la température. l_B varie ainsi entre 0.45 nm (70°C) et 0.30 nm (10°C), valeur qui est très proche de la taille du monomère $a = 0.25$ nm. Dans le dernier cas, la valeur du seuil de condensation est de 83% au lieu de 35% dans l'eau. Cette étude devrait permettre de faire la distinction entre le mécanisme électrostatique de la condensation de Manning et le piégeage des contre-ions par la chaîne possédant, localement, une constante diélectrique très faible. Pour l'instant, nous avons seulement réalisé¹¹ un appareil, qu'on appelle "epsilon-mètre", permettant de mesurer ϵ_r en fonction de la température. Sa conception, de type condensateur cylindrique, est très fortement inspirée de l'appareil utilisé par Conner *et al.* [94].

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'AMAMPS, un polyélectrolyte que nous utilisons comme polyélectrolyte hydrophile de référence. Sa synthèse est simple et nous avons fabriqué une série d'AMAMPS possédant des taux de charge chimique f régulièrement répartis entre 0 et 100%. Nous avons ensuite présenté les résultats de l'étude d'Essafi *et al.* par émission de fluorescence du pyrène. Leurs expériences montrent, dans le cas de polyélectrolytes hydrophobes comme le PSS, l'existence de petites zones hydrophobes réparties le long de la chaîne. Cependant, elles ne permettent pas de caractériser quantitativement ces zones hydrophobes. Il est donc nécessaire d'envisager une nouvelle expérience permettant de caractériser les perles, si elles existent. Pour cela, nous avons utilisé le dispositif de la trappe à perles qui sera largement décrit dans la partie IV.

La partie principale de ce chapitre concerne la mesure du taux de charge effectif f_{eff} . Nous avons, pour effectuer celle-ci, utilisé deux techniques : potentiométrie et cryoscopie. Dans l'étude par potentiométrie, nous avons été confrontés à un grand nombre de difficultés expérimentales. En protégeant l'électrode de mesure par une membrane de dialyse, nous avons obtenus quelque résultats prometteurs puis la qualité de la mesure s'est très rapidement dégradée. Au contraire, la méthode par cryoscopie s'est avérée simple et fiable. Elle repose sur la mesure de l'abaissement de température de solidification d'un solvant qui est lié à l'osmolarité de la solution. Les valeurs de l'osmolarité ainsi déterminée montrent clairement une différence de comportement entre le PSS et l'AMAMPS. Nous avons alors interprété ces résultats en terme de taux de charge effectif f_{eff} . Les valeurs de f_{eff} sont en accord quantitatif avec celles d'Essafi *et al.*, déterminées indépendamment par mesure de coefficients osmotiques. Nous obtenons ainsi une loi de comportement liant f_{eff} à f . Dans le cas du polyélectrolyte hydrophile de référence, l'AMAMPS, f_{eff} obéit approximativement au modèle de condensation de Manning-Oosawa. Par contre, dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophobe comme le PSS, la situation est fondamentalement différente. En effet, le PSS obéit à la condensation de Manning uniquement lorsqu'il est totalement sulfoné, auquel cas il se comporte exactement comme un polyélectrolyte hydrophile. À

¹¹L'"epsilon-mètre" a été fabriqué, au laboratoire, par Lahcène Cherfa.

bas taux de charge, il existe un taux de charge f^* tel que le taux de charge effectif est nul. On trouve $f^* = 18\%$, valeur qui se situe légèrement au-dessous de la limite de solubilité du PSS dans l'eau (27% environ). Ceci confirme que c'est bien la dissociation des charges qui permet de solubiliser le PSS. Pour les taux de charge intermédiaires, $f^* < f < 100\%$, le taux de charge effectif est proportionnel à $(f - f^*)$. Ce comportement complexe est intégralement contenu dans la loi empirique reliant f_{eff} à f . Celle-ci est indépendante de la longueur des chaînes et peut s'écrire :

$$f_{eff}(\%) = \frac{f(\%) - f^*}{100 - f^*} 36\% = \frac{f(\%) - 18}{100 - 18} 36\% \quad (7.24)$$

L'origine de cette diminution "anormale" de f_{eff} par rapport au cas hydrophile est attribuée à l'existence de zones apolaires, probablement les perles, le long de la chaîne. À l'intérieur de ces perles, la constante diélectrique est localement très faible (ce qui est montré par les expériences d'émission de fluorescence du pyrène) et empêche la dissociation des paires d'ions sulfonate-sodium. Deux mécanismes de diminution de f sont donc possibles : 1) l'interaction électrostatique entre la chaîne et les contre-ions pour les PSS à forts taux de charge chimiques (condensation de Manning) et 2) le piégeage des contre-ions non dissociés dans les zones apolaires de la chaîne (les perles ?) possédant localement une constante diélectrique très faible.

Désormais, nous admettons que la loi empirique donnée par l'équation 7.24 est valable pour tous les PSS que nous utilisons, indépendamment de la longueur de chaîne et de la concentration en polymère.

◇ Chapitre 8

Structure en régime semi-dilué

Nous avons vu au chapitre précédent que la chaîne isolée d'un polyélectrolyte hydrophobe se distingue de celle d'un polyélectrolyte hydrophile par deux aspects :

- Il est prédit que la conformation de la chaîne soit une sorte de collier de perles. Plusieurs expériences montrent, indirectement, que cette conformation est possible : fluorescence du pyrène, RMN du proton [67] et diffusion des neutrons aux petits angles [65].
- Le taux de charge effectif f_{eff} est considérablement réduit par rapport à celui d'un polyélectrolyte hydrophile de même charge chimique f . Nous avons ainsi établi une loi empirique liant f_{eff} à f :

$$f_{eff}(\%) = \frac{f(\%) - f^*}{100 - f^*} 36\% = \frac{f(\%) - 18}{100 - 18} 36\% \quad (8.1)$$

Quelles sont les conséquences de ces deux effets sur l'interaction entre les chaînes ? Pour les étudier, nous caractérisons les propriétés structurales de solutions de PSS en régime semi-dilué, dans l'espace réciproque (diffusion des rayons X aux petits angles) comme dans l'espace réel (technique de la sonde colloïdale en microscopie à force atomique (AFM)). Nous mesurons, en particulier, la longueur de corrélation ξ_c en fonction du taux de charge f , de la longueur des chaînes N et de la concentration en polymère C_p .

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques permettant de sonder, dans l'espace réciproque et dans l'espace réel, la structure des solutions de polyélectrolytes en régime semi-dilué et nous en donnons les principaux résultats. Nous décrivons ensuite l'étude, dans l'espace réciproque, que nous avons réalisée par SAXS. Le paragraphe suivant est consacré à l'étude dans l'espace réel qui a été réalisée par AFM (technique de la sonde colloïdale). Nous discutons enfin de la longueur de corrélation ξ_c , mesurée indépendamment par ces deux techniques.

8. Structure en régime semi-dilué

8.1	Résultats préliminaires	159
8.1.1	Structure des polyélectrolytes hydrophiles en régime semi-dilué	159
8.1.2	Longueur de corrélation des polyélectrolytes hydrophiles : conclusion	161
8.1.3	Le cas des polyélectrolytes hydrophobes	162
8.2	Structure des solutions de PSS étudiée par SAXS	163
8.2.1	Dispositif expérimental	163
8.2.2	Spectres $I(q)$	164
8.2.3	Analyse et interprétation	165
8.2.4	Résumé des observations	170
8.3	Forces oscillantes mesurées par AFM	170
8.3.1	Dispositif expérimental	171
8.3.2	Courbes de force	171
8.3.3	Mesure de la longueur de corrélation et comparaison avec les résultats de SAXS	172
8.3.4	Autres grandeurs caractéristiques	174
8.3.5	Résumé des observations	176
8.4	Bilan : longueur de corrélation des polyélectrolytes hydrophobes	177
8.5	Conclusion	180

8.1 Résultats préliminaires

8.1.1 Structure des polyélectrolytes hydrophiles en régime semi-dilué

Le modèle isotrope

Ce modèle dû à de Gennes *et al.* [38] a été présenté à la fin du chapitre 2. Nous rappelons que l'hypothèse forte consiste à postuler l'existence d'une longueur de corrélation, ξ_c , qui caractérise tout le système. ξ_c est à la fois la distance à laquelle les chaînes se repoussent mutuellement et la longueur sur laquelle la chaîne reste localement étirée. La solution semi-diluée est ainsi vue comme un réseau enchevêtré de chaînes pour lequel la taille de la maille élémentaire est la longueur de corrélation. En utilisant le concept de blobs de corrélation, nous avons montré que ξ_c en solvant θ s'exprime de la manière suivante (éq. 2.63 page 51) :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/6} f_{eff}^{-1/3} \quad (8.2)$$

Expérience dans l'espace réciproque : diffusion aux petits angles

En donnant l'accès aux transformées de Fourier des fonctions de corrélation de paire, les expériences les mieux adaptées pour caractériser la structure des solutions de polyélectrolyte sont la diffusion aux petits angles des neutrons (SANS) [95, 96] et des rayons X (SAXS) [97, 98] ainsi que la diffusion statique de la lumière pour les concentrations les plus faibles [99, 100]. Les longueurs d'onde mises en jeu permettent de caractériser la solution autour de la longueur de corrélation sur une échelle comprise typiquement entre 1 et 100 nm. L'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q ($q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffusé et θ l'angle de diffusion) présente un maximum large que l'on appelle pic du polyélectrolyte¹. Ce pic, systématiquement observé dans le cas des solutions de polyélectrolyte sans sel ajouté, est associé à un ordre liquide puisqu'aucun pic d'ordre supérieur n'a jamais été observé. La position du pic, q^* , est une mesure de la longueur de corrélation :

$$q^* \sim \frac{1}{\xi_c} \quad (8.3)$$

Influence de la concentration en polymère

Le résultat fondamental obtenu par les expériences de diffusion aux petits angles est la variation de la position du pic q^* en fonction de la concentration en polymère C_p . Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, on trouve toujours :

$$q^* \sim a^{1/2} C_p^{1/2} \quad (8.4)$$

Cette loi de puissance est un des résultats expérimentaux les plus fermement établis de la physique des polyélectrolytes. Dans le cas du PSS totalement sulfoné, elle a été vérifiée sur presque 5 ordres de grandeur en concentration. En terme de longueur de corrélation, l'équation 8.4 se traduit par :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2} \quad (8.5)$$

Ceci est en parfait accord avec les prédictions du modèle isotrope (équation 8.2).

¹L'expression bosse du polyélectrolyte serait plus appropriée.

Influence du taux de charge et de la condensation des contre-ions

Au chapitre précédent, nous avons étudié le taux de charge effectif f_{eff} en fonction du taux de charge chimique f . Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophile, nous avons observé un comportement proche de la condensation de Manning-Oosawa : $f_{eff} = f$ pour $f < a/l_B$ et $f_{eff} = a/l_B$ pour $a/l_B \leq f \leq 1$. Il est donc intéressant de comparer les propriétés structurales de part et d'autre du "seuil de condensation" a/l_B .

- Pour $f < a/l_B$, Nishida *et al.* ont trouvé que la position du pic q^* varie comme $f^{1/3}$ [101]. Sachant que dans ce régime $f_{eff} \sim f$ et qu'on a toujours $q^* \sim \xi_c^{-1}$, la longueur de corrélation varie donc comme $f_{eff}^{-1/3}$, ce qui est de nouveau en accord avec la prédiction du modèle isotrope (éq. 8.2).
- Pour $a/l_B \leq f \leq 1$, Essafi *et al.* ont montré que q^* est indépendant de f [102]. Sachant que le taux de charge effectif, dans ce cas, ne dépend plus de f , ce résultat confirme une nouvelle fois l'équation 8.2.

Ces deux résultats montrent indirectement que le phénomène de condensation de Manning reste approximativement vrai en régime semi-dilué. Essafi *et al.* sont allés plus loin et ont clairement montré que l'ensemble des propriétés structurales sont indépendantes de f au-dessus du seuil de condensation de Manning. Ainsi, la forme, la position et la largeur à mi-hauteur du pic ainsi que l'extrapolation du facteur de structure à $q = 0$ sont indépendants de f [102].

Expériences dans l'espace direct : forces oscillantes*Principe*

Les expériences de diffusion des neutrons et des rayons X caractérisent la structure des solutions dans l'espace réciproque. Dans le cas des solutions de polyélectrolyte, la structure se manifeste par la présence d'un pic dans le facteur de structure dont la position q^* est directement liée à ξ_c ($q^* \sim \xi_c^{-1}$). La transformée de Fourier inverse du facteur de structure permet d'obtenir la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Le pic large dans l'espace réciproque se traduit par des oscillations amorties de $g(r)$ dont la période est de l'ordre de ξ_c . Imaginons maintenant que la solution soit confinée entre deux parois planes et parallèles, séparées de la distance z . Lorsque z devient comparable à ξ_c , le profil de concentration dans la direction normale aux parois présente, conformément à $g(r)$, des oscillations amorties. La force exercée sur une paroi en fonction de la distance d'approche r est alors oscillante et la période d de ces oscillations est de l'ordre de ξ_c , longueur de corrélation dans le volume. La relation précise entre ξ_c et d a été traitée théoriquement dans deux cas. Châtelier et Joanny ont calculé le profil de concentration d'un polyélectrolyte au voisinage d'une surface de charge opposée. Dans le cas de solutions avec peu de sel ajouté, ils montrent que le profil de concentration présente des oscillations amorties. Dans le cas d'une solution sans sel ajouté, la période d'oscillation vaut $2\pi\sqrt{2}/q^*$ [103]. Dans le cas de parois neutres et hydrophobes plongées dans une solution de polyélectrolyte n'interagissant pas avec les parois, Yethiraj a montré que la période d'oscillation varie avec la concentration en polymère comme ξ_c , c'est-à-dire $d \sim c_p^{-1/3}$ en régime dilué et $d \sim c_p^{-1/2}$ en régime semi-dilué [104]. On retient donc qu'il est possible d'estimer la longueur de corrélation d'une solution de polyélectrolytes par mesure dans l'espace réel. Pour cela il faut confiner le liquide entre deux parois très proches. La force en fonction de la distance qui sépare les parois présente des oscillations dont la période d donne une estimation de ξ_c .

Technique du plateau poreux et mesure de la pression de disjonction

Elle consiste tout d'abord à confiner la solution de polyélectrolyte dans un film de savon, suspendu à l'aide de la méthode du plateau poreux [105]. On mesure ensuite la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur h du film [106]. On observe alors une stratification du film correspondant à des oscillations de pression dont la période est la hauteur d'un saut Δh . Ces oscillations en présence de polyélectrolyte dans le film ont été observées pour la première fois par Bergeron *et al.* [9]. Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophile en régime semi-dilué, on observe alors $\Delta h \sim a^{-1/2}C_p^{-1/2}$, ce qui est bien en accord avec $\Delta h \sim \xi_c$ [107]. Cependant, cette étude a été réalisée en utilisant un surfactant de charge opposée à celle du polyélectrolyte, ce qui rend les interprétations délicates puisqu'il est connu que les polyélectrolytes forment des complexes avec les surfactants de charge opposée. Théodoly *et al.* ont donc repris la mesure en utilisant, pour former le film, un surfactant neutre puis un surfactant de même charge que le polyélectrolyte [108]. Dans les deux cas, ils retrouvent la loi $\Delta h \sim a^{-1/2}C_p^{-1/2}$ mais, contrairement aux études utilisant des surfactants de charge opposée, ils obtiennent une relation d'égalité entre Δh et ξ_c , mesurée indépendamment par SAXS : $\Delta h \simeq \xi_c$.

La mesure de la pression de disjonction de films fins permet donc d'obtenir des informations sur la structure des solutions de polyélectrolytes. Dans le cas où le surfactant est neutre ou porte la même charge que le polyélectrolyte, elle permet d'obtenir assez précisément la longueur de corrélation ξ_c . Elle présente cependant deux inconvénients :

1. L'emploi de surfactants est nécessaire pour la suspension du film. Il n'est donc pas possible de caractériser des solutions pures de polyélectrolyte.
2. Elle ne permet d'obtenir que les parties répulsives de la courbe d'oscillation. En pratique, on détermine donc essentiellement d , la période des oscillations. Les autres paramètres comme la distance caractéristique d'amortissement ou l'amplitude des oscillations sont plus délicats à obtenir.

AFM (colloidal probe technique)

Une autre technique a été proposée par Ducker, Senden et Pashley [109]. Elle consiste à confiner la solution entre un plan et une sphère fixée sur le cantilever d'un microscope à force atomique (AFM). C'est Milling qui l'a appliquée pour la première fois aux solutions de polyélectrolyte [110]. Il établit ainsi la courbe d'oscillation complète (parties répulsives et attractives) et montre que la période d'oscillation d varie comme $a^{-1/2}C_p^{-1/2}$. L'avantage de cette technique est qu'elle peut s'appliquer directement sur la solution pure de polyélectrolyte. Elle permet en outre d'obtenir la courbe d'oscillation complète ainsi que les trois paramètres qui la caractérisent : période d , amplitude A et distance caractéristique d'amortissement λ des oscillations.

8.1.2 Longueur de corrélation des polyélectrolytes hydrophiles : conclusion

Deux approches expérimentales très différentes permettent de sonder la structure des solutions de polyélectrolyte.

- Dans l'espace réciproque, les expériences les plus riches sont la diffusion des neutrons et la diffusion des rayons X aux petits angles. Le résultat principal est l'apparition d'un pic large dont la position permet d'obtenir la longueur de corrélation ξ_c . Au-delà du seuil de

condensation de Manning, toutes les propriétés structurales sont indépendantes du taux de charge f .

- Dans l'espace réel, le confinement d'une solution de polyélectrolyte se traduit par l'apparition de forces oscillantes dont la période d permet d'estimer ξ_c .

Toutes ces expériences sont en accord avec le modèle isotrope et montrent systématiquement :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2} \quad (8.6)$$

8.1.3 Le cas des polyélectrolytes hydrophobes

Par diffusion des rayons X, Essafi *et al.* ont montré que les propriétés de structure de polyélectrolytes hydrophobes comme les PSS étaient fondamentalement différentes de celles des polyélectrolytes hydrophiles classiques. Ils trouvent par exemple que la longueur de corrélation ξ_c varie comme $C_p^{-\alpha}$ avec α variant, en fonction de f , entre de 1/2 et 1/3 [60, 61, 62]. Ce résultat très surprenant (l'exposant 1/2 est une référence) fut confirmé ensuite par Heinrich *et al.* qui obtiennent $\alpha = 0.465$ à $f = 69\%$ dans le cas d'étoiles de polyélectrolyte enchevêtrées [111]. Les valeurs numériques de l'exposant α sont dispersées mais la dépendance de l'exposant α avec f est évidente.

Plus surprenant encore, Theodoly *et al.* ont mesuré la longueur de corrélation ξ_c de solutions de PSS par mesure de pression de disjonction [108]. Ils trouvent $\xi_c \sim C_p^{-1/2}$ quel que soit le taux de charge f !

Nous rappelons enfin que, dans le cadre du modèle théorique du collier de perles, le régime semi-dilué est divisé en deux sous-régimes (voir le paragraphe 3.3 page 64). Pour $c_p^* < c_p < c_p^{corde/perle}$, la longueur de corrélation est grande devant la distance entre perles et on retrouve le comportement d'une solution localement étirée :

$$\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2} \tau^{1/4} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/4} f_{eff}^{-1/2} \quad (8.7)$$

Pour $c_p > c_p^{corde/perle}$, la longueur de corrélation est inférieure à la distance entre perles et la solution est très semblable à une suspension de perles se repoussant mutuellement et on a :

$$\xi_c \sim c_p^{-1/3} \tau^{1/3} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (8.8)$$

La concentration de transition $c_p^{corde/perle}$ séparant le régime de la corde ($\xi_c \sim a^{-1/2} c_p^{-1/2}$) du régime de la perle ($\xi_c \sim c_p^{-1/3}$) dépend de f_{eff} :

$$c_p^{corde/perle} \sim a^{-3} \tau^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/2} f_{eff} \quad (8.9)$$

Expérimentalement, la transition entre deux sous-régimes semi-dilués n'a été observée que dans le cas d'un polyélectrolyte solvophile en solution dans un solvant non aqueux. Les deux sous-régimes sont dans ce cas : $\xi_c \sim C_p^{-1/2}$ puis $\xi_c \sim C_p^{-1/7}$ [25].

Dans une situation aussi trouble, il semble intéressant de faire une étude systématique, dans l'espace réciproque comme dans l'espace réel, de la longueur de corrélation ξ_c de solution de PSS à taux de charge f et longueurs de chaîne N variés [112].

Pour cela, ξ_c a été mesuré dans l'espace réciproque par SAXS. Dans l'espace réel, nous choisissons d'utiliser la méthode par AFM car elle permet de caractériser des solutions de polyélectrolyte pures, sans surfactant ajouté. Les mesures d'AFM ont été réalisées par Dan Qu et Andreas Fery au laboratoire MPI de Golm².

8.2 Structure des solutions de PSS étudiée par SAXS

8.2.1 Dispositif expérimental

Préparation des solutions

Nous utilisons une série de PSS bien définis dont les caractéristiques principales, longueurs de chaîne N , taux de charge f et taux de charge effectif f_{eff} sont données dans le tableau 8.1. La majorité des PSS ont été synthétisés selon le procédé décrit au chapitre 5 de la partie II. Les deux PSS possédant une longueur de chaîne $N = 5800$ proviennent d'une autre source³. La caractérisation chimique (taux de charge et longueur de chaîne) de l'ensemble des PSS a été effectuée en utilisant les méthodes décrites au chapitre 6. On remarque que la plupart des polymères sont très peu polydisperses ($I_p \leq 1.4$). Seuls les PSS de longueur de chaîne élevée présentent une polydispersité large ($I_p = 2.1$ pour $N = 2520$ à $f = 89\%$), voire très large ($I_p = 2.5$ pour $N = 5800$).

Nous préparons une série de solutions dans l'eau pure ("eau milliQ") selon la méthode décrite au paragraphe 6.2.2 (page 118). La gamme de concentrations, pour laquelle il est possible d'établir les spectres de diffusion quel que soit le taux de charge, est étroite. Tout d'abord, l'intensité du pic du polyélectrolyte est faible pour les PSS fortement chargés ($f \geq 90\%$). Dans ce cas, la concentration C_p doit donc être suffisamment élevée pour que le spectre soit exploitable. Inversement, dans le cas des PSS à faibles taux de charge, le caractère hydrophobe est important et le PSS devient insoluble à concentration élevée. Pour satisfaire ces deux conditions, nous préparons des solutions dans la gamme de concentration $0.02 \text{ mol.L}^{-1} \leq C_p \leq 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. Chaque solution est conservée, à l'abri de la lumière, dans des flacons de polypropylène étanches.

Juste avant la mesure, la solution est introduite dans un tube capillaire (diamètre intérieur : 2 mm). Ce dernier est ensuite fermé à son extrémité supérieure par du ruban Teflon. Chaque capillaire ainsi préparé constitue un échantillon.

SAXS

Les mesures sont réalisées sur la ligne BM26⁴ du synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Nous utilisons un rayonnement X fortement monochromatique ($\Delta\lambda/\lambda \simeq 2 \cdot 10^{-4}$) à la longueur d'onde $\lambda = 0.124 \text{ nm}$ (10.0 keV). Le détecteur, un compteur à gaz à un quadrant (1D), est situé à 7.8 m de l'échantillon. Le vecteur de diffusion q ($q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ où θ est l'angle de diffusion) varie entre 0.1 et 0.9 nm^{-1} .

²Max-Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm, Allemagne.

³Ces PSS ont été synthétisés au laboratoire par Mauricio Carbajal-Tinoco.

⁴Ligne DUBBLE, CRG belgo-hollandais.

N	f (%)	$\langle f \rangle$ (%)	f_{eff} (%)	I_p
120	34	35	7.0	1.15
410	39	35	9.2	1.12
	56	55	17	1.18
	71	70	23	1.16
	91	90	32	1.27
1320	36	35	7.9	1.15
	53	55	15	1.21
	71	70	23	1.38
	91	90	32	1.19
2520	54	55	15.8	1.37
	89	90	31.2	2.1
5800	57	55	17.1	2.5
	90	90	31.6	2.5

Tableau 8.1: Principales caractéristiques des PSS utilisés pour cette étude : longueur de chaîne N , taux de charge chimique f , taux de charge effectif f_{eff} et indice de polydispersité I_p de la distribution des longueurs de chaîne. f_{eff} est calculé à partir de f selon la loi empirique établie au chapitre précédent : $f_{eff}(\%) = (f(\%) - 18)/82 \times 36$ (éq. 7.24 page 155). Les taux de charge chimiques peuvent être regroupés en quatre taux de charge chimiques "moyens" $\langle f \rangle$: 35, 55, 70 et 90%.

8.2.2 Spectres $I(q)$

Les spectres $I(q)$ des solutions de PSS présentent tous un maximum large identifiable au "pic" du polyélectrolyte. Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophile, on rappelle que ce "pic" est indépendant, en position et en forme, du taux de charge f pour $f > 35\%$ (seuil de condensation de Manning) [102]. Dans le cas du PSS, la situation est très différente. Dans la figure 8.1, on représente l'évolution typique des spectres $I(q)$ en fonction du taux de charge f , toutes choses étant égales par ailleurs. On remarque que lorsque f décroît, le maximum large devient plus intense, plus étroit et se déplace vers les petites valeurs de q . Dans le tableau 8.2, nous donnons, pour cette même série la valeur de la position du maximum q^* en fonction du taux de charge f . Pour pouvoir comparer la largeur des pics, nous avons mesuré leur largeur à mi-hauteur dans la représentation normalisée $I(q)/I(q^*)$ en fonction de q/q^* . Les valeurs $\Delta q/q^*$ correspondantes sont également données dans le tableau. Les valeurs numériques de q^* comme de $\Delta q/q^*$ confirment bien l'évolution qualitative décrite ci-dessus.

Comment cette évolution se traduit-elle dans l'espace réel ? La présence du pic signifie que la solution est organisée autour d'une longueur caractéristique que nous assimilons à la longueur de corrélation ξ_c :

$$\xi_c \simeq \frac{2\pi}{q^*} \quad (8.10)$$

La longueur de corrélation augmente donc au fur et à mesure que f diminue. Elle varie ainsi, dans l'exemple présenté ci-dessus, entre 11 et 18 nm (voir le tableau 8.1). Autrement dit, les chaînes se repoussent mutuellement sur des distances de plus en plus grandes. Dans le même temps, les fluctuations de concentration sont de plus en plus réduites puisque les pics sont de

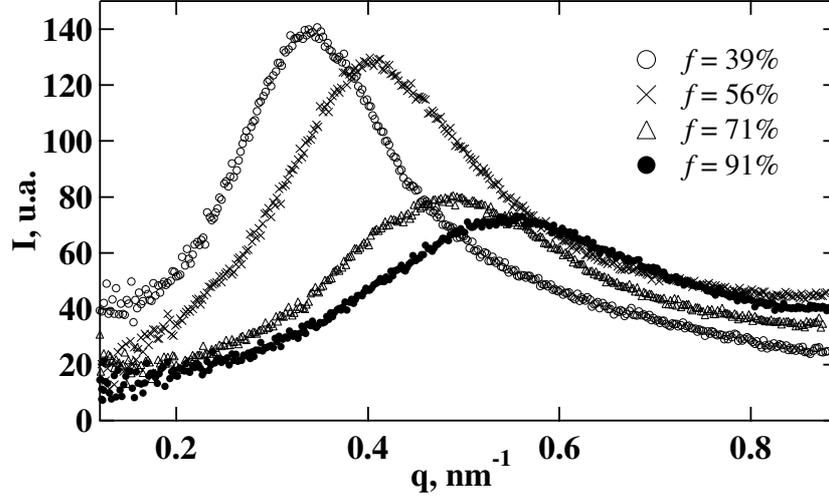


Figure 8.1: Intensité diffusée (unités arbitraires) en fonction du vecteur de diffusion q pour une série de PSS à quatre taux de charge chimiques : 39%, 56%, 71% et 91%. La concentration est de 0.1 mol.L^{-1} et la longueur des chaînes vaut $N = 410$ monomères/chaîne.

f	39%	56%	71%	91%
$q^*(\pm 0.005 \text{ nm}^{-1})$	0.345	0.405	0.490	0.550
$\Delta q/q^*(\pm 0.1)$	0.55	0.60	0.63	0.76
$\xi_c = 2\pi/q^*(\pm 0.3 \text{ nm})$	18.2	15.5	12.8	11.4

Tableau 8.2: Quelques valeurs numériques correspondant à la figure 8.1 : position du maximum q^* , longueur de corrélation ξ_c correspondante et largeur du "pic" $\Delta q/q^*$ en fonction du taux de charge f ($C_p = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $N = 410$).

plus en plus étroits lorsque f diminue.

8.2.3 Analyse et interprétation

Déplacement du pic avec le taux de charge

Comment interpréter la variation de la position du pic en fonction de f . Rappelons que, dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophile, le pic ne se déplace pas pour $f > 35\%$, car f_{eff} est alors constant. Par contre, il se déplace avec f pour $f < 35\%$ car, dans ce cas, le taux de charge effectif de la chaîne varie ($f_{eff} = f$). C'est donc bien f_{eff} et pas f qui détermine les propriétés structurales (la position du pic, par exemple). Or, au chapitre précédent, nous avons montré que, dans le cas du PSS, f_{eff} dépend fortement de f . Par conséquent, faire varier f revient à faire varier f_{eff} et ce, quel que soit le taux de charge chimique. De ce point de vue, le pic se déplacerait avec f simplement parce que f_{eff} varie avec f . On remarque, d'ailleurs, que les approches théoriques isotropes montrent toutes une augmentation de ξ_c lorsque f_{eff} diminue. Selon les cas, ξ_c varie comme $f_{eff}^{-1/3}$ (polyélectrolyte hydrophile), $f_{eff}^{-1/2}$ (polyélectrolyte hydrophobe, régime de la corde), $f_{eff}^{-2/3}$ (régime de la perle). Physiquement, les objets étant

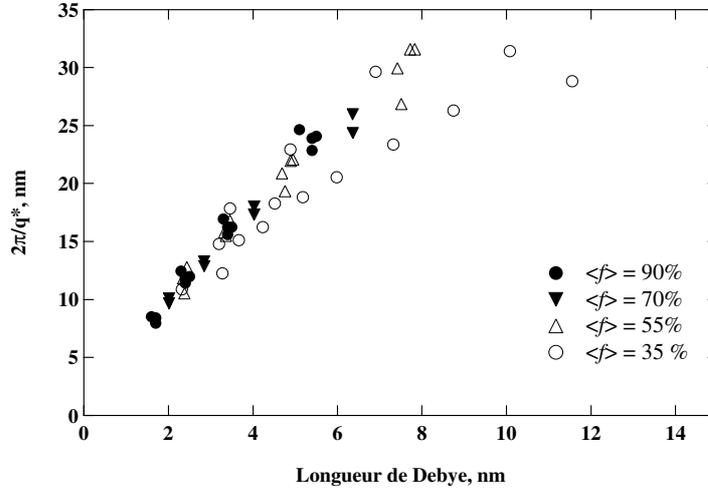


Figure 8.2: Longueur de corrélation $2\pi/q^*$ en fonction de la longueur de Debye λ_D pour l'ensemble des PSS étudiés. Les points, indépendamment de la longueur des chaînes et de la concentration, sont regroupés en quatre taux de charge moyens $\langle f \rangle$ (voir le tableau 8.1)

localement de plus en plus compacts lorsque f_{eff} diminue, la longueur de corrélation, dans une approche isotrope, doit nécessairement augmenter.

Une autre manière de tenir compte de la "condensation" des contre-ions consiste à comparer ξ_c à une autre longueur caractéristique, la longueur de Debye λ_D . En effet, ξ_c est aussi la distance moyenne à laquelle les chaînes se repoussent mutuellement. La longueur de corrélation doit donc avoir le même ordre de grandeur que λ_D . Pour estimer λ_D , nous devons faire le décompte des ions libres en solution. La concentration d'ions résiduels contenus dans l'eau "milliQ", dans des conditions normales d'utilisation, peut être estimée à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (voir, par exemple, le paragraphe 2.2.3 page 39). La concentration des contre-ions libérés par un PSS à la concentration C_p vaut $C_p f_{eff}$. Nous supposons alors que la loi empirique de renormalisation de la charge, établie au chapitre précédent, reste valable quelle que soit la concentration C_p . Les valeurs de f_{eff} , estimées en fonction de f , sont données dans le tableau 8.1. On remarque que le taux de charge effectif minimum est de 7%. La concentration minimale en PSS étudiée ici étant $C_p = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, les contre-ions libérés par le PSS auront toujours une concentration supérieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Par conséquent, l'essentiel des ions libres en solution sont les contre-ions libérés par les chaînes de polyélectrolyte. La longueur de Debye peut donc, dans ce cas, être estimée de la manière suivante :

$$\lambda_D = \left(\frac{1000 N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} C_p f_{eff} \right)^{-1/2} \quad (8.11)$$

Le figure 8.2 représente, pour l'ensemble des solutions étudiées, la longueur de corrélation, $\xi_c = 2\pi/q^*$, en fonction de la longueur de Debye calculée selon 8.11. En premier lieu, on remarque que ξ_c est une fonction croissante de λ_D et que les points, indépendamment de C_p , N ou f , sont peu dispersés. Cela montre que l'échelle de longueur sur laquelle la solution est organisée est bien de l'ordre de λ_D . De plus, cela valide indirectement la loi liant f_{eff} à f établie au chapitre précédent. On remarque également que ξ_c est systématiquement plus grande que λ_D (d'un facteur 3 à 4, en

prenant $\xi_c = 2\pi/q^{*5}$). La portée des interactions électrostatiques est donc significativement plus grande que λ_D . Enfin, on remarque que la proportionnalité entre ξ_c et λ_D n'est observée que pour les plus forts taux de charges ($\langle f \rangle = 90\%$). Dans ce cas, le PSS se comporte approximativement comme un polyélectrolyte hydrophile et on retrouve le comportement classique : $\xi_c \sim \lambda_D$. Pour les autres taux de charge, ξ_c dévie progressivement au fur et à mesure que $\langle f \rangle$ diminue. Ceci montre que, sauf peut-être pour $\langle f \rangle = 90\%$, nous ne sommes jamais dans la situation du régime de la corde pour laquelle il est prédit $\xi_c \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2} f_{eff}^{-1/2} \sim \lambda_D$ (voir éq. 8.7).

En somme, nous lions qualitativement le déplacement du pic avec le taux de charge chimique au phénomène de condensation des contre-ions. Lorsque f diminue, un grand nombre de contre-ions sont piégés par la chaîne et f_{eff} décroît. Il y a de moins en moins de contre-ions libres dans la solution, la portée des répulsions électrostatiques s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la longueur de corrélation ξ_c , distance à laquelle les chaînes se repoussent mutuellement. Cette approche purement électrostatique ne prend pas en compte la conformation des chaînes. Nous savons qu'une conformation localement étirée doit se traduire par $q^* \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2}$ (polyélectrolyte hydrophile ou polyélectrolyte hydrophobe dans le régime de la corde) et qu'une concentration importante d'objets globulaires chargés (régime de la perle) doit se traduire par $q^* \sim C_p^{-1/3}$. Par conséquent, nous étudions maintenant précisément comment varie la position du maximum q^* en fonction de C_p .

Position du pic en fonction de C_p

Nous déterminons systématiquement la position du pic q^* en fonction de la concentration C_p pour différentes longueurs de chaîne N et différents taux de charge f . L'ensemble des résultats est présenté en échelle logarithmique dans la figure 8.3. On remarque tout d'abord que les résultats se regroupent naturellement selon les quatre taux de charge moyens 35, 55, 70 et 90%. Pour les taux de charge moyens 55, 70 et 90%, plusieurs longueurs de chaîne sont étudiées. Clairement, la position q^* du pic de corrélation est indépendante de N , ce qui montre bien le caractère isotrope des solutions de polyélectrolyte, du moins à cette échelle d'observation (1-100 nm). Afin de vérifier si les chaînes forment effectivement un réseau enchevêtré, on estime le nombre moyen N_c de monomères par blob de corrélation :

$$N_c \simeq C_p \xi_c^3 \quad (8.12)$$

On en déduit alors la fraction de la chaîne x_{ch} contenue par blob :

$$x_{ch} = \frac{N_c}{N} \simeq \frac{C_p (2\pi/q^*)^3}{N} \quad (8.13)$$

Pour tous les points représentés dans la figure 8.3, on trouve $x_{ch} < 1$. Ceci est en accord avec la formation d'un réseau de chaînes enchevêtrées.

En somme, les chaînes forment un réseau isotrope et la position q^* du pic de corrélation est indépendante de N .

Par contre, on observe une forte influence du taux de charge f . Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophile fortement chargé, on rappelle que, quel que soit f , on a $q^* \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2}$. Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophobe comme le PSS, la situation est très différente. En effet, seuls les PSS de forts taux de charge ($\langle f \rangle = 90\%$) se rapprochent de ce comportement de référence et

⁵Le préfacteur pour un liquide est généralement inférieur à 2π .

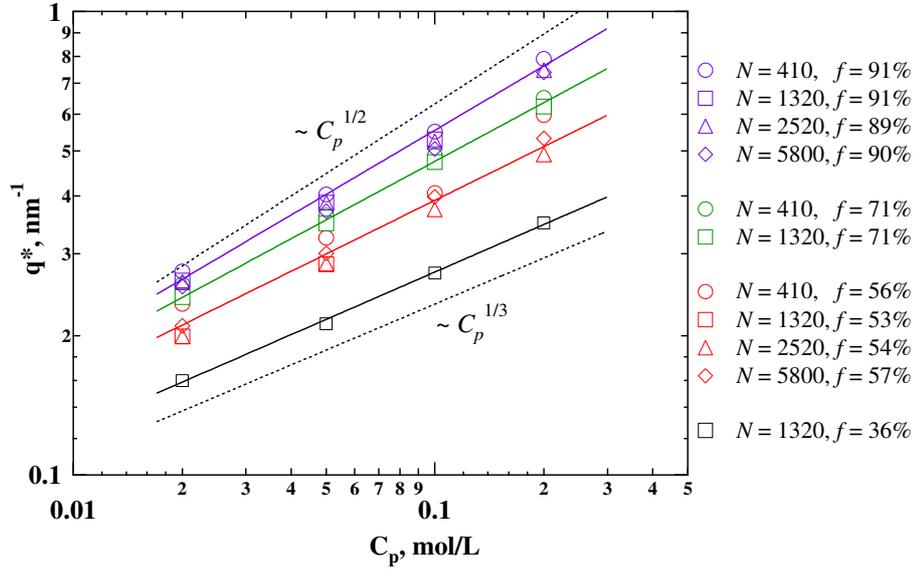


Figure 8.3: Position du pic q^* en fonction de la concentration en polymère (échelle logarithmique) pour des PSS de longueurs de chaîne N et de taux de charge f variés. Les points se regroupent naturellement selon les quatre taux de charge moyens 35, 55, 70 et 90%. De bas en haut, les droites en trait plein ont une pente de 0.34, 0.38, 0.42 et 0.46. Les droites en traits pointillés indiquent les deux comportements limites $q^* \sim C_p^{1/3}$ et $q^* \sim C_p^{1/2}$.

on trouve que q^* varie comme $C_p^{0.46}$. Pour les taux de charge plus faibles, on a toujours $q^* \sim C_p^\alpha$ mais l'exposant α décroît progressivement lorsque $\langle f \rangle$ diminue, c'est-à-dire au fur et à mesure que le PSS devient plus hydrophobe. Pour le plus bas taux de charge, $f = 36\%$, on se rapproche du comportement $C_p^{1/3}$ et on trouve $q^* \sim C_p^{0.34}$. Trouver un exposant de C_p différent de 1/2 est très inhabituel dans le cas de solutions de polyélectrolytes enchevêtrés. L'origine de cet effet est clairement dû à la nature hydrophobe du squelette et on doit tenir compte de la conformation des chaînes. Dans le cadre du modèle du collier de perles, deux sous-régimes sont prévus : le régime de la corde ($q^* \sim a^{1/2} c_p^{1/2}$) pour $c_p^* < c_p < c_p^{corde/perle}$ et le régime de la perle ($q^* \sim c_p^{1/3}$) pour $c_p > c_p^{corde/perle}$. Une telle transition n'est jamais observée. Au contraire, il semble qu'on ait, en fonction du taux de charge, un exposant de C_p compris entre 1/2 et 1/3. Cependant, la gamme de concentrations que nous explorons est étroite. Nous ne pouvons donc pas savoir si ces exposants intermédiaires restent valables sur une gamme étendue de concentrations ou si, au contraire, nous sommes dans une zone de concentration correspondant à la transition entre le régime de la corde et le régime de la perle. Dans ce cas, le PSS serait proche du régime de la corde à $\langle f \rangle = 90\%$, puis se rapprocherait du régime de la perle au fur et à mesure que $\langle f \rangle$ décroît. Ceci est en accord qualitatif avec la dépendance en f_{eff} de la concentration de transition $c_p^{corde/perle}$:

$$c_p^{corde/perle} \sim a^{-3} \tau^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/2} f_{eff} \quad (8.14)$$

Lorsque $\langle f \rangle$ décroît, f_{eff} diminue et la concentration de transition est de plus en plus petite.

Au contraire, les estimations numériques de $c_p^{corde/perle}$, qui sont délicates car nous ne con-

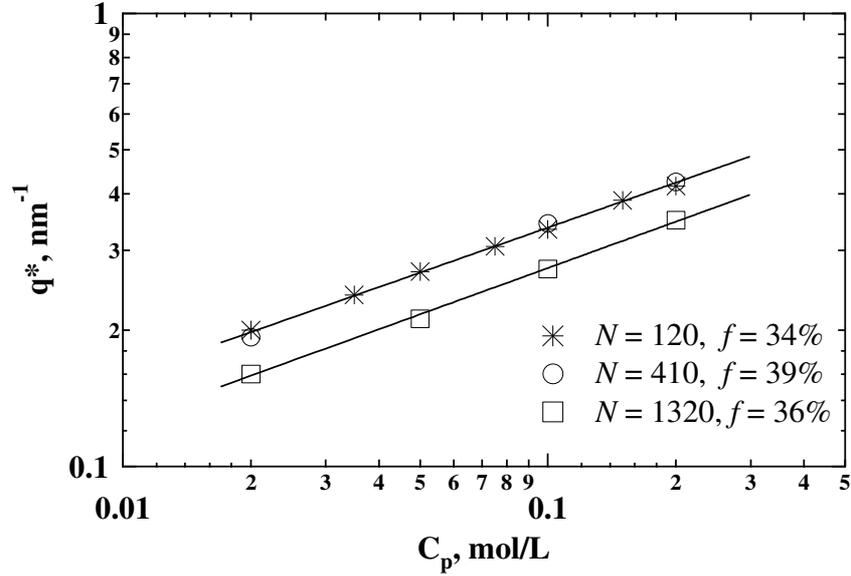


Figure 8.4: Position du pic q^* en fonction de la concentration en polymère (échelle logarithmique) pour les PSS les plus hydrophobes ($\langle f \rangle = 35\%$). Pour $N = 122$ et $N = 410$, la droite ajustée possède une pente de 0.33. Pour $N = 1320$, la droite ajustée possède une pente de 0.34.

naissions pas les préfacteurs numériques, donnent des valeurs supérieures à 10 mol.L^{-1} en prenant un facteur τ voisin de 1 (cas très hydrophobe). Ceci tendrait à montrer que, quel que soit f , les solutions seraient dans le régime de la corde. On devrait donc trouver $q^* \sim a^{1/2} C_p^{1/2}$ quel que soit f , ce qui n'est clairement pas le cas.

Considérons maintenant, plus en détail, le cas des PSS les plus hydrophobes. La figure 8.4 représente ainsi q^* en fonction de C_p pour les trois PSS les plus hydrophobes : $N = 120$, $N = 410$ et $N = 1320$ pour $\langle f \rangle = 35\%$. On remarque, contrairement aux situations précédentes, une certaine dépendance de la longueur des chaînes. Reprenons l'estimation de x_{ch} , fraction de la chaîne contenue par blob de corrélation. Pour $N = 122$ et $N = 410$, on trouve une fraction de l'ordre de 1. Autrement dit, on a une chaîne par blob de corrélation : les objets sont individualisés. De plus, on prévoit, d'après le modèle du collier de perles, que la taille des perles augmente fortement avec f_{eff} . Lorsque les chaînes sont très petites, il est possible qu'il n'y ait pas assez de monomères pour former une grosse perle. Dans ce cas, les petites chaînes ne forment pas un collier de perles mais un globule. Pour les deux petites chaînes à bas taux de charge, la solution peut être imaginée comme une suspension de petits globules chargés individualisés. On trouve d'ailleurs un exposant de C_p valant 0.33, ce qui est la signature d'une organisation à trois dimensions : $q^* \sim C_p^{1/3}$. Par contre, lorsque la chaîne possède suffisamment de monomères, comme ici $N = 1320$, on peut avoir la conformation d'un collier de perles à l'équilibre. On trouve pour ce polymère une fraction de chaîne par blob voisine de 0.5. Les chaînes sont probablement enchevêtrées et on peut imaginer, très grossièrement, que l'on a dans ce cas, deux perles par chaîne et une perle par blob. L'exposant trouvé pour C_p , enfin, est proche mais légèrement supérieur à $1/3$: $q^* \sim C_p^{0.34}$.

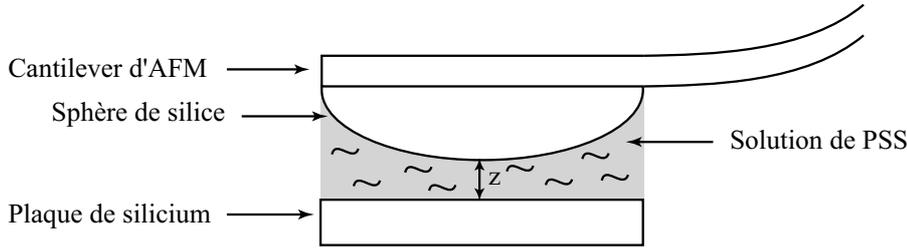


Figure 8.5: Principe de la technique de la sonde colloïdale. À l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), on mesure la force F en fonction de la distance z séparant une particule colloïdale sphérique d'un plan, le dispositif étant immergé dans la solution de PSS (les proportions ne sont pas respectées).

8.2.4 Résumé des observations

La structure des solutions de PSS a été étudiée par SAXS. Nous nous sommes limités à l'étude de la position q^* du pic de corrélation en fonction de la longueur de chaîne N , du taux de charge f et de la concentration en polymère C_p . Sauf dans le cas des chaînes courtes très hydrophobes, les solutions sont vues comme un réseau isotrope de chaînes enchevêtrées et q^* est indépendant de N . Par contre, q^* dépend fortement de f . Cette dépendance est liée à la fois à la condensation des contre-ions (la distance sur laquelle les chaînes se repoussent mutuellement augmente lorsque f_{eff} diminue) et aux changements de conformation. L'influence de la conformation, qui est intimement liée à la nature hydrophobe du squelette, se manifeste dans la dépendance de q^* avec C_p . Pour un taux de charge donné, on trouve $q^* \sim C_p^\alpha$ sur toute la gamme de concentrations étudiée. α semble décroître progressivement de $1/2$ à $f = 100\%$ pour atteindre $1/3$ lorsque l'on se rapproche de la limite de solubilité ($f = 35\%$). Ce résultat confirme les observations déjà faites sur les PSS par Essafi *et al.* et sur les étoiles possédant des bras de PSS enchevêtrés [111]. Obtenir un exposant α différent de $1/2$ pour un polyélectrolyte en régime semi-dilué est très inhabituel. Ce comportement est très clairement lié à la nature hydrophobe du squelette puisqu'on se rapproche de $\alpha = 1/3$ au fur et à mesure que f diminue, c'est-à-dire que le PSS devient plus hydrophobe.

Nous devons maintenant confirmer la réalité de ce comportement. L'intensité $I(q)$ obtenue par SAXS contient en effet la contribution des trois facteurs de structure partiels : monomère/monomère, monomère/contre-ion et contre-ion/contre-ion. De plus, rappelons que l'exposant de C_p déterminé dans l'espace réel par mesure de pression de disjonction vaut $1/2$ quel que soit f [108]. Il paraît donc essentiel de mesurer maintenant la longueur de corrélation ξ_c dans l'espace réel. Ceci a été effectué par microscopie à force atomique (AFM) en utilisant la technique de la sonde colloïdale. C'est l'objet du paragraphe suivant.

8.3 Forces oscillantes mesurées par AFM

Ces expériences ont été réalisées, sur les mêmes échantillons de PSS, par Dan Qu et Andreas Fery au laboratoire MPI de Golm.

8.3.1 Dispositif expérimental

Principe de la mesure

Le principe de la mesure est schématisé dans la figure 8.5. La solution de PSS est confinée dans une géométrie sphère-plan entre une plaquette de silicium couverte d'une fine couche de silice et une bille de silice. La bille est collée à un cantilever d'AFM dépourvu de pointe. La force F est mesurée en fonction de la distance z séparant la sphère du plan. Cette méthode, introduite par Ducker [109], est connue sous le nom de technique de la sonde colloïdale (colloidal probe technique).

Il faut noter que, sachant que la silice, dans l'eau, est neutre ou chargée négativement, les chaînes de PSS ne s'adsorbent pas sur les surfaces en contact avec la solution.

Description de l'appareillage

Les courbes de forces $F(z)$ sont obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique commercial (Molecular probe force, Asylum Research, USA) équipé d'un dispositif de mesure précise de l'extension du piezo (LVDT sensor). La sonde colloïdale est une bille de silice de $7 \mu\text{m}$ de diamètre (Bangs Laboratories) collée, avec de la colle epoxy et à l'aide d'un micromanipulateur, sur un cantilever sans pointe (Ultrasharp Contact Silicon Cantilever, MikroMash). Le substrat plan est une plaquette très propre de silicium couverte d'une fine couche de silice. L'ensemble cantilever-particule est nettoyé juste avant la mesure par nettoyage plasma pendant 20 min. (Nettoyeur Plasma PD-32G, Harrick Scientific, USA).

Pour la mesure, une goutte de solution de PSS est déposée sur la plaquette de silicium fraîchement nettoyée puis la sonde colloïdale est plongée dans la goutte. Les courbes de force sont effectuées à 0.2 Hz, ce qui correspond à une vitesse du piezo comprise, en fonction de la distance parcourue, entre 200 nm.s^{-1} et 800 nm.s^{-1} . Cette vitesse n'a pas d'influence sur les courbes de force.

Description des mesures

Les courbes de force $F(z)$ sont établies pour des solutions de PSS possédant la longueur de chaîne $N = 410$ et différents taux de charge f . Les concentrations étudiées varient entre $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_p = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour chaque solution, 30 à 50 courbes de forces sont mesurées à 4 ou 5 endroits différents sur chaque substrat et ce, pour 2 à 4 substrats différents.

8.3.2 Courbes de force

Une série de courbes de force $F(z)$ typiques est présentée dans la figure 8.6 en fonction du taux de charge f (série a) et en fonction de la concentration C_p (série b). Dans tous les cas, on observe des oscillations qui se propagent sur une distance de plusieurs dizaines de nanomètres. Les courbes sont fortement amorties et on peut les ajuster à des sinusoides dans une enveloppe exponentiellement décroissante :

$$F(z) = A \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \cos\left(2\pi\frac{z}{d} + \phi\right) \quad (8.15)$$

Cette expression contient trois paramètres importants :

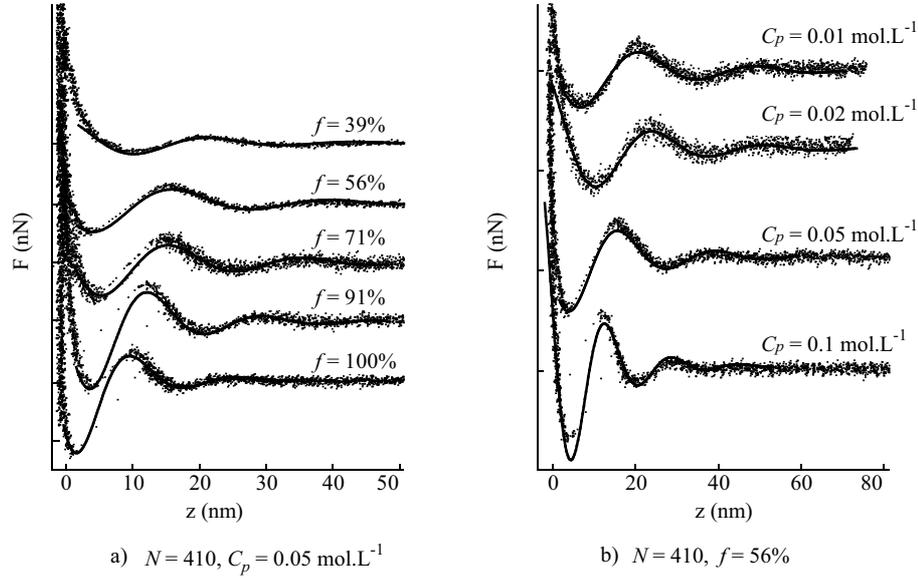


Figure 8.6: Courbes de force en fonction de la distance, $F(z)$, pour les solutions de PSS à $N = 410$ monomères. a) Influence du taux de charge f pour une solution à la concentration $C_p = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$. b) Influence de la concentration C_p à taux de charge fixé $f = 56\%$. Pour chaque graphe, l'abscisse représente la distance z entre les surfaces en nm et l'ordonnée, la force (une graduation = 1 nN). Les courbes ont été décalées selon l'axe des ordonnées.

- A : Amplitude des oscillations
- λ : Distance caractéristique d'amortissement des oscillations
- d : Période des oscillations

8.3.3 Mesure de la longueur de corrélation et comparaison avec les résultats de SAXS

La période d des oscillations est la distance caractéristique sur laquelle la solution est organisée selon l'axe perpendiculaire aux surfaces. Dans la figure 8.7, on compare d à la longueur de corrélation dans le volume déterminé par SAXS pour des solutions identiques. Indépendamment du taux de charge et de la longueur des chaînes, l'accord entre les deux techniques est remarquable puisque l'on trouve :

$$d \text{ (nm)} = 1.05 \frac{2\pi}{q^*} + 1.2 \quad (8.16)$$

Cette correspondance quasi-parfaite entre d et $2\pi/q^*$ est probablement fortuite mais elle démontre que d est une mesure de la longueur de corrélation ξ_c du volume.

Ceci montre également que la technique de la sonde colloïdale est un outil fiable pour mesurer dans l'espace réel des propriétés de structure en solution.

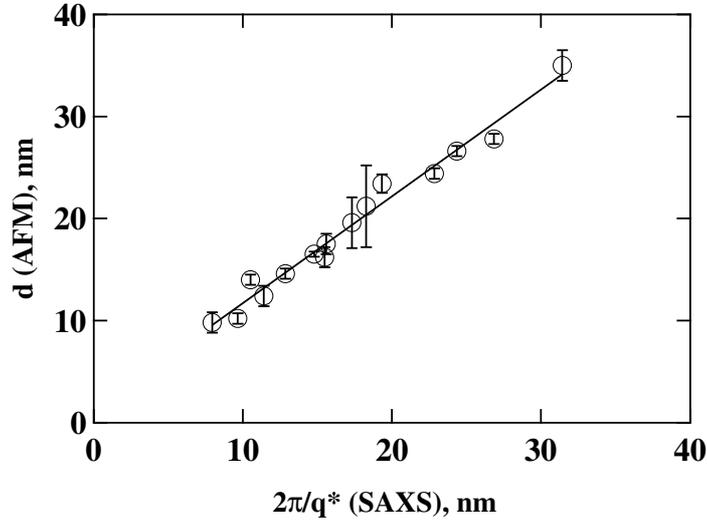


Figure 8.7: Comparaison entre la période d des oscillations de la force mesurée en fonction de la distance par AFM et la longueur de corrélation $2\pi/q^*$ déterminée par SAXS. La barre d'erreur selon x est de l'ordre de la taille des points. La droite, qui représente le meilleur ajustement des points, a une pente de 1.05 ± 0.04 et une ordonnée à l'origine de 1.2 ± 0.8 nm

Nous étudions donc maintenant la variation de d , qui est une mesure de ξ_c , en fonction de la concentration C_p en polymère (ce qui est l'analogie dans l'espace réel de q^* en fonction de C_p dans l'espace réciproque). Ainsi, dans la représentation logarithmique de la figure 8.8, d est tracée en fonction de C_p pour différents taux de charge f . On retrouve, pour d , le comportement en loi de puissance de la longueur de corrélation ξ_c :

$$d \sim C_p^{-\alpha} \quad (8.17)$$

La loi de puissance demeure vraie sur toute la gamme de concentrations étudiées ($10^{-2} \leq C_p \leq 0.5$ mol.L $^{-1}$.) et on n'observe pas de transition de type régime de la corde/régime de la perle. L'ajustement de d à une loi de puissance selon C_p fournit les coefficients α suivants :

f	39%	56%	71%	91%	100%
$\alpha (\pm 0.02)$	0.31	0.32	0.38	0.46	0.51

Pour la première fois, nous obtenons, dans l'espace réel, la confirmation d'un exposant de C_p différent de $1/2$ pour les PSS partiellement sulfonés. Comme il été observé en SAXS, celui-ci décroît avec le taux de charge de $1/2$ à $f = 100\%$ à environ $1/3$ au voisinage de la limite de solubilité.

Ces résultats sont en désaccord avec les mesures de pression de disjonction qui montrent que la période des oscillations varie comme $C_p^{-1/2}$ quel que soit f [108]. Comment interpréter cette différence ? La technique de la sonde colloïdale permet de caractériser directement la structure de la solution. Par contre, les mesures de pression de disjonction nécessitent l'emploi d'un surfactant pour suspendre le film. Dans le cas des expériences mentionnées ci-dessus, Théodoly *et al.* utilisent un surfactant anionique. Les interfaces côté liquide sont donc chargées négativement et, de ce point de vue, très proches des parois en silice que nous utilisons. Par

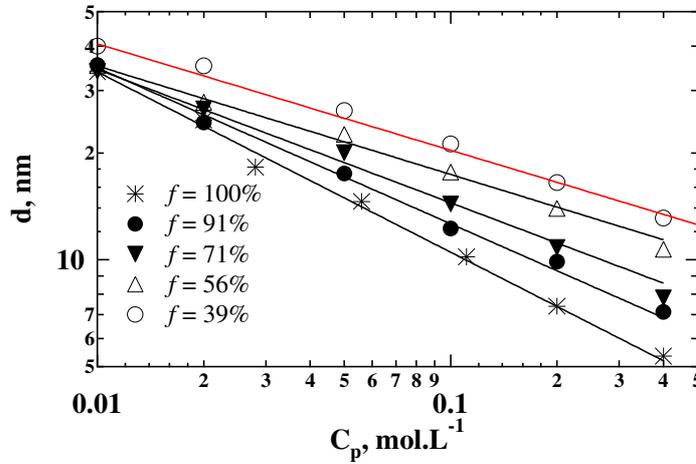


Figure 8.8: Période d des oscillations, qui est une mesure de la longueur de corrélation dans l'espace réel, en fonction de C_p , pour la longueur de chaîne $N = 410$ et plusieurs taux de charge f (représentation logarithmique). En fonction du taux de charge, les droites ajustées ont, de haut en bas, une pente de -0.31 , -0.32 , -0.38 , -0.46 et -0.51 .

contre, il y a des surfactants dans le volume alors que les expériences d'AFM s'effectuent sur des solutions pures. Il est possible que ces surfactants interagissent avec les PSS par interaction hydrophobe, les queues apolaires se logeant dans les perles (si elles existent) et les têtes chargées décorant leur surface. Selon cette image naïve, le PSS ainsi complexé ressemblerait à s'y tromper à un polyélectrolyte hydrophile fortement chargé. La structure serait alors celle d'une solution de polyélectrolyte hydrophile et on trouverait $\xi_c \sim C_p^{-1/2}$ quel que soit le taux de charge. Afin de tester cette hypothèse, nous collaborons à un projet, initié par Olivier Théodoly, qui consiste à reprendre l'étude SAXS que nous avons présentée ici mais en ajoutant aux solutions de PSS des surfactants anioniques de manière à rendre hydrophiles ces polyélectrolytes naturellement hydrophobes.

8.3.4 Autres grandeurs caractéristiques

Les courbes de forces sont caractérisées par trois paramètres : la période d , l'amplitude A et la distance d'amortissement λ des oscillations (voir éq. 8.15 page 171). Nous avons vu que d renseigne sur la distance caractéristique sur laquelle la solution est organisée. A est liée à la cohésion de la structure et λ à la distance sur laquelle elle persiste.

Distance d'amortissement

On trouve tout d'abord que, à taux de charge fixé, λ dépend de C_p et varie comme $C_p^{-1/2}$ quel que soit le taux de charge. D'autre part, on trouve que λ est une fonction décroissante de f pour une concentration donnée. Il semble donc que λ augmente lorsque le nombre de contre-ions diminue. Or, les contre-ions contribuent à la portée des interactions électrostatiques

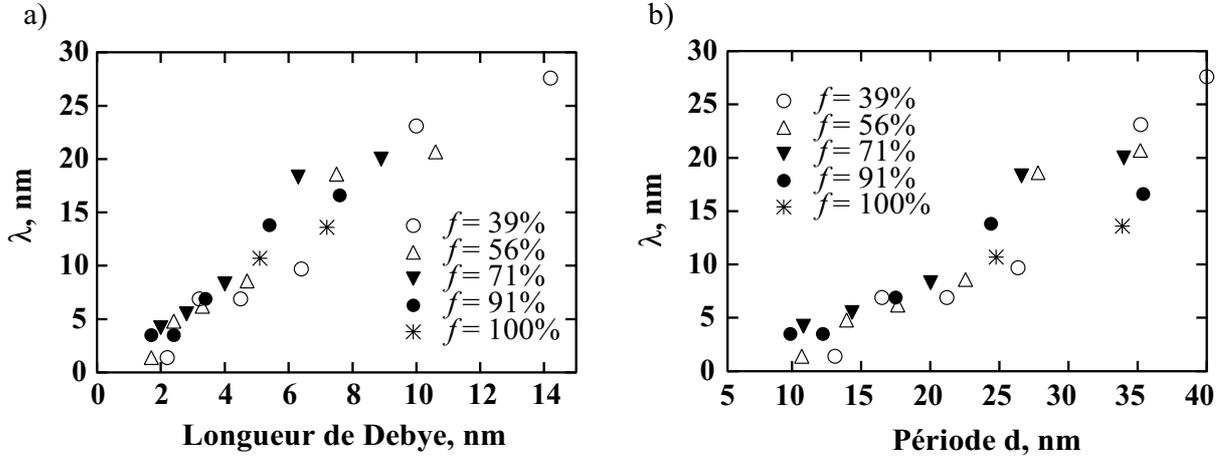


Figure 8.9: a) Distance caractéristique d'amortissement λ en fonction de la longueur de Debye. Indépendamment de f , λ dépend linéairement de λ_D . b) Distance caractéristique d'amortissement en fonction de la période des oscillations d . On remarque que λ est systématiquement plus faible que d .

par l'intermédiaire de la longueur de Debye dont on rappelle l'expression ci-dessous :

$$\lambda_D = \left(\frac{1000 N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} C_p f_{eff} \right)^{-1/2} \quad (8.18)$$

Dans la figure 8.9a), on trace la distance d'amortissement λ en fonction de λ_D . La relation est linéaire et ce, quel que soit f . On trouve ainsi :

$$\lambda \text{ (nm)} \simeq 2.2\lambda_D - 0.8 \quad (8.19)$$

La distance λ sur laquelle la structure se fait ressentir fortement est donc environ deux fois la longueur de Debye, qui est la mesure de la portée des interactions électrostatiques. Il est intéressant de remarquer que cette propriété, proportionnalité entre λ et λ_D , est indépendante de f , donc de la conformation de la chaîne. Elle est uniquement liée à la présence des charges libres en solution. Encore une fois, cela confirme la loi liant f_{eff} avec f établie au chapitre précédent.

Il faut bien distinguer λ de la période d des oscillations. En effet, λ et d sont deux grandeurs voisines de la longueur de Debye. La relation de proportionnalité n'est cependant vraie que pour λ car c'est une grandeur qui ne dépend que de la concentration en charges libres. Par contre, d dépend à la fois de la distance à laquelle les chaînes se repoussent mutuellement et de la conformation des chaînes, ce qui se traduit par un exposant de C_p variant entre 1/2 et 1/3.

Pour finir, la figure 8.9b) représente la distance d'amortissement λ en fonction de la période des oscillations d . On remarque tout d'abord qu'il n'y a pas de réelle corrélation entre les deux grandeurs sinon que λ tend à augmenter en même temps que d . On note surtout que λ est systématiquement plus faible que d . Cela montre bien le caractère évanescent de la structure qui, grossièrement, ne se ressent plus au-delà d'une longueur de corrélation (on n'observe guère plus qu'une oscillation dans les courbes de force). Ceci est une confirmation, dans l'espace réel, de l'ordre liquide que l'on associe à la structure de la solution de polyélectrolyte.

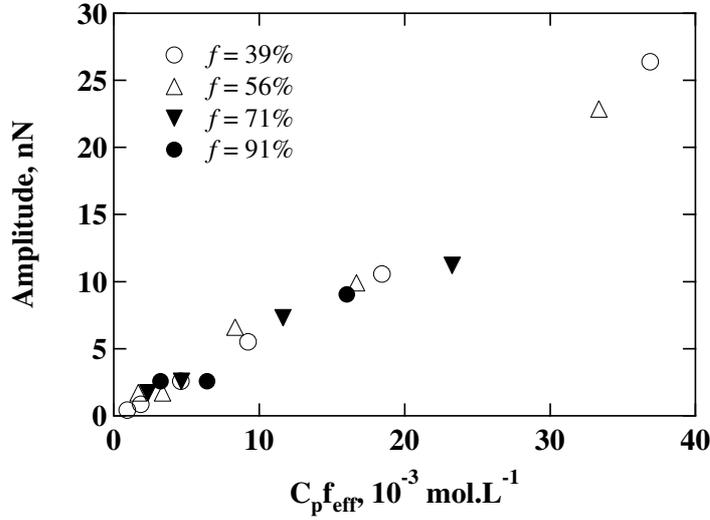


Figure 8.10: Amplitude A de la force $F(z)$ en fonction de la concentration en charges effectives $C_p f_{eff}$.

Amplitude des oscillations

Le dernier paramètre lié à la structure de la solution est l'amplitude A des oscillations qui mesure la "force" de la structure. La figure 8.10 représente l'amplitude A en fonction de la concentration en charges effectives $C_p f_{eff}$. On remarque que, si on excepte les fortes amplitudes, A croît de manière approximativement linéaire avec la concentration en charges effectives et ce, indépendamment de la conformation des chaînes (le comportement est le même quel que soit f). Plus la concentration $C_p f_{eff}$ est grande, plus les chaînes sont effectivement chargées et plus la concentration des contre-ions libres, donc la pression osmotique, est grande. Par conséquent, la "force" de la structure est une fonction croissante de la concentration en charges effectives.

8.3.5 Résumé des observations

Nous avons montré que la technique de la sonde colloïdale permet de caractériser dans l'espace réel la structure des solutions de polyélectrolytes hydrophobes. Dans tous les cas (solutions sans sel ajouté), la force $F(z)$ présente des oscillations fortement amorties (évanescentes serait plus approprié) et $F(z)$ peut s'écrire :

$$F(z) = A \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \cos\left(2\pi \frac{z}{d} + \phi\right) \quad (8.20)$$

Trois paramètres donnent ainsi des informations sur la structure de la solution :

- La période d des oscillations est assimilable à la longueur de corrélation dans le volume puisque l'on trouve $d \simeq 2\pi/q^*$ où q^* est la position du pic de corrélation observé en SAXS. d varie comme $C_p^{-\alpha}$ où α est un exposant compris entre 1/2 et 1/3 et dépendant de f .
- La distance d'amortissement λ est proportionnelle à la longueur de Debye λ_D et ne dépend pas de la conformation des chaînes. λ est systématiquement inférieure à d , ce qui montre

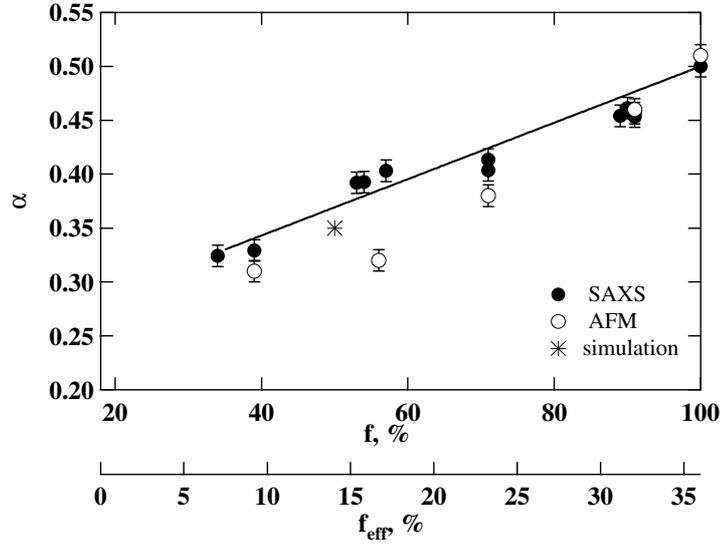


Figure 8.11: Bilan : Exposant α de la loi de puissance $\xi_c \sim C_p^{-\alpha}$ en fonction du taux de charge f (axe des abscisses supérieur) et du taux de charge effectif f_{eff} (axe des abscisses inférieur). Les cercles pleins ont été déterminés par SAXS. Les cercles clairs ont été obtenus par AFM avec la technique de la sonde colloïdale. L'étoile est le résultat d'une simulation récente [55, 58]. La droite en trait point relie les points ($f = 35\%$; $\alpha = 1/3$) et ($f = 100\%$; $\alpha = 1/2$).

le caractère évanescent de la structure et confirme l'ordre liquide tel qu'il est observé dans l'espace réciproque.

- L'amplitude A des oscillations est proportionnelle à la concentration en charges effectives $C_p f_{eff}$ de la solution.

Remarquons enfin que toutes les observations confirment la loi empirique de réduction de la charge effective, établie au chapitre précédent et liant f_{eff} à f .

8.4 Bilan : longueur de corrélation des polyélectrolytes hydrophobes

Le résultat essentiel de cette étude concerne la longueur de corrélation ξ_c en volume. Nous effectuons ici le bilan des observations faites dans l'espace réciproque et dans l'espace réel.

Dans l'espace réciproque, la longueur de corrélation est déterminée par diffusion des rayons X aux petits angles. ξ_c est alors simplement prise égale à $2\pi/q^*$ où q^* est la position du pic de corrélation.

Dans l'espace réel, nous supposons que la période d des oscillations de la force mesurée par AFM est une mesure directe de ξ_c .

Pour chaque PSS, nous avons étudié systématiquement ξ_c en fonction de C_p . Sur la gamme des concentrations étudiées, nous trouvons toujours :

$$\xi_c \sim N^0 C_p^{-\alpha} \quad (8.21)$$

Dans la figure 8.11, on représente, indépendamment de N , α en fonction du taux de charge chimique f et du taux de charge effectif f_{eff} . À fort taux de charge, $f > 60\%$, l'accord entre les résultats obtenus par SAXS et ceux obtenus par AFM est très bon. Une certaine déviation est observée aux bas taux de charge mais l'accord général demeure correct.

On remarque tout d'abord que seul le PSS totalement sulfoné se comporte rigoureusement comme un polyélectrolyte hydrophile, l'exposant α valant, dans ce cas, exactement $1/2$. Dans tous les autres cas, α est strictement inférieur à $1/2$. De plus, α décroît progressivement avec f , linéairement semble-t-il, pour atteindre une valeur proche de $1/3$. On peut interpréter les deux exposants limites. L'exposant $1/2$, on l'a déjà dit, est caractéristique des solutions de polyélectrolyte hydrophile et il est bien obtenu pour les chaînes fortement chargées sans caractère hydrophobe ($f = 100\%$). À l'opposé, pour les plus bas taux de charge, $f \simeq 35\%$, les chaînes sont si hydrophobes qu'elles sont très semblables à des globules faiblement chargés. Dans le cas des longues chaînes, si le collier de perles existe, les perles sont grosses et peu nombreuses et la contribution des cordes est peu visible. Dans tous les cas, la solution peut être imaginée comme une suspension d'objets globulaires se repoussant mutuellement (perles et globules sont légèrement chargés). On trouve alors un exposant $1/3$, ce qui est la signature d'une organisation tridimensionnelle que l'on trouve, par exemple, pour les suspensions de colloïdes chargés.

Pour les taux de charge intermédiaires, $40\% < f < 100\%$, l'exposant α prend une valeur comprise entre $1/3$ et $1/2$. Cette situation est délicate à interpréter et elle n'est prévue par aucun modèle théorique. La solution n'est alors ni dans le régime de la corde, ni dans le régime de la perle. Ceci signifie que le blob de corrélation ne contient ni un collier de perles étiré, ni une seule perle, mais probablement une fraction de collier de perles, suffisamment globulaire pour que l'exposant soit inférieur à $1/2$ et suffisamment étiré localement pour que l'exposant soit plus grand que $1/3$. De plus, puisque la conformation en collier de perles résulte d'une instabilité, elle est certainement fortement fluctuante, ce qui peut également modifier la valeur de l'exposant α . Les fluctuations des perles, en nombre et en taille, sont d'ailleurs clairement montrées par les simulations numériques de Limbach *et al.* [55, 58]. Ces auteurs ont également calculé la position du pic q^* du facteur de structure pour 100, 200 et 300 monomères. Pour un taux de charge $f = 50\%$, ils trouvent $q^* \sim N^0 C_p^{0.35}$ sur 5 décades de concentrations. Ce point, qui est représenté par une étoile dans la figure 8.11, est en accord quantitatif avec les exposants que nous avons déterminés expérimentalement. Malheureusement, les simulations établissent le facteur de structure du polyion uniquement et elles sont encore limitées à des chaînes relativement petites (500 monomères au maximum). De plus, si les contre-ions sont explicitement pris en compte, la constante diélectrique est supposée uniforme et égale à celle de l'eau alors que l'intérieur des perles est très certainement fortement apolaire.

Nous interprétons ainsi très qualitativement la transition de $\alpha = 1/3$ à $\alpha = 1/2$. À très bas taux de charge, lorsque l'on est proche de la limite de solubilité du PSS dans l'eau, le caractère hydrophobe est très marqué et les chaînes sont soit des globules, soit des colliers composés d'un nombre réduit de grosses perles. La structure de la solution est dominée par des objets sphériques qui se repoussent mutuellement et α vaut $1/3$ quelle que soit la concentration. Lorsque f_{eff} augmente, l'instabilité de Rayleigh conduit à la formation de petites perles et les chaînes s'étirent. L'exposant est alors supérieur à $1/3$ car il y a toujours plus d'une perle par blob de corrélation. La concentration qui permettrait d'avoir une perle par blob est probablement très grande (la taille des perles décroît très rapidement lorsque les instabilités se produisent). Lorsque f_{eff} continue à augmenter, la chaîne devient rapidement fortement étirée, parce que les répulsions électrostatiques augmentent mais aussi parce que la qualité du solvant s'améliore. La

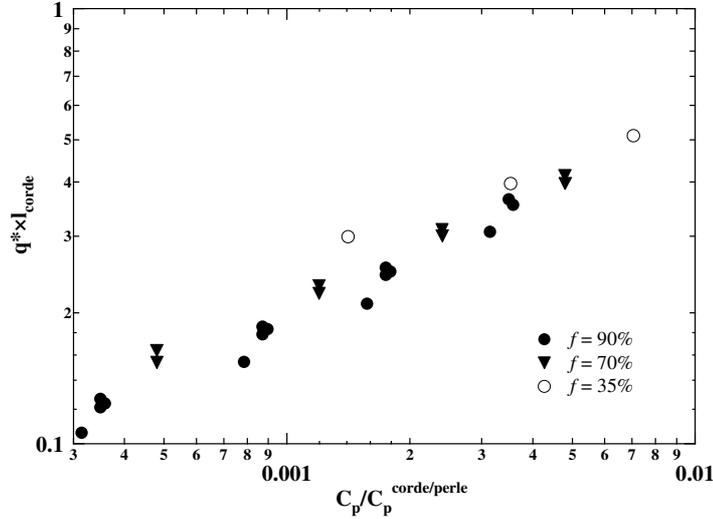


Figure 8.12: q^*l_{corde} en fonction de $C_p/C_p^{corde/perle}$. q^* est la position du pic de corrélation déterminé en SAXS et l_{corde} la longueur prédite par le modèle du collier de perles. La concentration C_p est divisée par $C_p^{corde/perle}$, concentration de transition entre les régimes de la corde et de la perle. Les points, indépendamment de N , ont été rassemblés selon les taux de charge moyens $\langle f \rangle$ 90%, 70% et 35%. Pour chacun de ces taux de charge, l'ajustement à une loi de puissance donne un exposant de 0.48, 0.41 et 0.35 respectivement.

présence de perles et probablement l'existence de fluctuations pourraient expliquer un exposant inférieur à 1/2. Nous sommes proches du régime de la corde et très éloignés du celui de la perle. Enfin, à $f = 100\%$, le PSS se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile et α vaut 1/2. Une expérience intéressante, si elle était possible, serait d'étendre le régime de concentrations. Si les exposants α que nous avons déterminés dans cette étude restent vrais, cela signifie qu'ils sont le signe d'une structure complexe du régime semi-dilué. Si, au contraire, il existe un régime à concentration suffisamment faible tel que $\xi_c \sim C_p^{-1/2}$ et un second régime à forte concentration tel que $\xi_c \sim C_p^{-1/3}$, cela signifie que les régimes respectivement de la corde et de la perle existent pour des concentrations difficiles à atteindre expérimentalement. Dans les conditions expérimentales usuelles, les solutions de PSS seraient alors dans un régime intermédiaire de transition.

Afin de comparer ces deux possibilités, nous traçons dans la figure 8.12, q^*l_{corde} en fonction de $C_p/C_p^{corde/perle}$. Nous normalisons q^* par la longueur de la corde prédite dans le modèle du collier de perles car la transition entre les deux régimes se produit lorsque ξ_c devient comparable à l_{corde} . Nous estimons l_{corde} à l'aide de l'équation 3.20 (page 61) en prenant le paramètre τ égal à 1. La concentration est divisée par la concentration de transition entre le régime de la corde et celui de la perle $C_p^{corde/perle}$. Ainsi, lorsque $C_p/C_p^{corde/perle}$ augmente, cela signifie que l'on se rapproche de la transition vers le régime de la perle. On remarque tout d'abord que les valeurs numériques sont très différentes de l'unité. Ceci provient de l'ignorance des préfacteurs numériques dans les expressions de l_{corde} et de $C_p^{corde/perle}$ et montre une des limitations des approches de type loi d'échelles. On supposera néanmoins que, pour les petites valeurs de $C_p^{corde/perle}$, la solution est proche du régime de la corde et, inversement, proche du régime de

la perle pour les valeurs les plus grandes de la concentration réduite. Dans cette représentation, les points ont tendance à se regrouper, ce qui montre la pertinence de la comparaison de ξ_c à l_{corde} . On trouve ainsi que le comportement proche de $C_p^{1/2}$ pour $\langle f \rangle = 90\%$ ($\alpha \simeq 0.48 \pm 0.02$) se situe pour les plus faibles valeurs de $C_p/C_p^{corde/perle}$. À l'opposé, la variation en $C_p^{1/3}$ est repoussée aux valeurs les plus grandes de $C_p/C_p^{corde/perle}$. Ceci est donc en accord qualitatif avec les prédictions de Dobrynin *et al.* pour qui q^* doit passer de $C_p^{1/2}$ à $C_p^{1/3}$ à la concentration $C_p^{corde/perle}$. Il y a cependant un fait troublant. Malgré le bon recouvrement des trois séries aux différents taux de charge, on remarque que pour chacune d'elle, l'exposant persiste sur une gamme étendue de valeurs $C_p/C_p^{corde/perle}$. Ainsi, dans une même région de concentrations réduites où plusieurs séries coexistent, par exemple entre $1.5 \cdot 10^{-3}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, chaque série conserve son exposant. Cela signifie que la position par rapport à $C_p^{corde/perle}$ ne suffit pas à déterminer l'exposant. Cela montre également que l'on peut aussi envisager la possibilité que l'exposant conserve sa valeur, comprise entre 1/3 et 1/2, sur une gamme très étendue de concentrations.

8.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure de solutions semi-diluées de PSS à taux de charge f et longueurs de chaîne N variés. Pour cela, nous avons mesuré la longueur de corrélation ξ_c en utilisant deux techniques : la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour une mesure dans l'espace réciproque et la microscopie à force atomique (AFM) qui caractérise la structure dans l'espace réel. En SAXS, ξ_c est estimée à partir de la position q^* du pic de corrélation : $\xi_c \simeq 2\pi/q^*$. En AFM, en utilisant la technique de la sonde colloïdale, nous observons que la force en fonction de l'épaisseur de confinement $F(z)$ présente systématiquement des oscillations dont nous associons la période d à la longueur de corrélation : $\xi_c \simeq d$. À l'aide de ces deux techniques, nous mesurons systématiquement ξ_c en fonction de f , N et de la concentration en polymère C_p . Les résultats d'AFM et de SAXS sont en accord quantitatif et on trouve sur toute la gamme de concentrations étudiée ($1.10^{-2} \leq C_p \leq 0.4$ mol.L⁻¹)⁶ :

$$\xi_c \sim N^0 C_p^{-\alpha} \quad (8.22)$$

L'exposant α dépend de f (ou f_{eff}) et décroît progressivement de 1/2 à $f \simeq 100\%$ jusqu'à 1/3 au voisinage de la limite de solubilité (figure 8.11). L'origine de ce comportement est liée très certainement à la conformation des chaînes, depuis celle d'un polyélectrolyte hydrophile à $f = 100\%$ jusqu'au globule à $f \simeq 35\%$ en passant par le collier de perles pour les taux de charge intermédiaires. L'existence d'exposants compris entre 1/3 et 1/2 n'a été prédite par aucune théorie mais a été observée dans des simulations numériques récentes [55]. Nous ne savons pas si ces exposants persisteraient sur une gamme de concentrations plus large ou s'ils seraient le signe d'un caractère transitoire entre les deux régimes dits respectivement de la corde ($\alpha = 1/2$) et de la perle ($\alpha = 1/3$). Nous émettons enfin l'hypothèse que les exposants intermédiaires restent vrais sur une gamme très large de concentrations.

Dans l'espace réel, nous avons également mesuré la distance d'amortissement λ ainsi que l'amplitude A des oscillations. λ est une mesure de la distance caractéristique sur laquelle

⁶L'indépendance de ξ_c avec N a été établie par SAXS uniquement. Les expériences de SAXS ont été réalisées pour des concentrations $2.10^{-2} \leq C_p \leq 0.2$ mol.L⁻¹.

la structure de la solution se propage. On trouve que λ est proportionnelle à la longueur de Debye λ_D , indépendamment de f , et vaut approximativement $2\lambda_D$. λ ne dépend donc que de la concentration en contre-ions libres et pas de la conformation des chaînes. En outre, on trouve que λ est systématiquement plus faible que d , ce qui montre le caractère évanescent de la structure que l'on associe à un ordre liquide.

L'amplitude A des oscillations ne dépend que de la concentration en charges effectives : $A \sim C_p f_{eff}$. Cette croissance est liée à la fois à l'augmentation de la charge effective des chaînes et à la pression osmotique exercée par les contre-ions libres.

Toutes les observations sont compatibles avec la loi empirique, établie au chapitre précédent, donnant le taux de charge effectif f_{eff} en fonction du taux de charge chimique f (éq. 7.24 page 155).

En somme, les solutions de polyélectrolyte hydrophobe forment, en régime semi-dilué, un réseau isotrope de chaînes enchevêtrées caractérisé par une longueur unique, la longueur de corrélation ξ_c . ξ_c dépend à la fois de la quantité de contre-ions libres en solution et de la conformation des chaînes, ce qui se traduit par un exposant de C_p variant entre 1/2 et 1/3. Les autres propriétés structurales sont d'origine électrostatique et dépendent principalement de la concentration en charges effectives $C_p f_{eff}$.

◇ Chapitre 9

Propriétés dynamiques

Dans ce chapitre, nous étudions la dynamique des polyélectrolytes en solution à deux échelles d'observation :

- Dynamique d'une chaîne parmi les autres
- Dynamique collective d'un grand nombre de chaînes

Pour cela, nous tentons de mesurer les coefficients d'auto-diffusion des chaînes D_{auto} et de diffusion coopérative D_{coop} des PSS en solutions dans l'eau pure, en fonction de leur taux de charge f et de leur longueur de chaîne N . D_{auto} peut être obtenu par recouvrement de fluorescence après photoblanchiment tandis que D_{coop} est *a priori* mesurable en diffusion dynamique de la lumière. En fait, on verra que cette technique fait apparaître, comme pour les polyélectrolytes hydrophiles, deux modes de relaxation. Il est alors intéressant de comparer les dynamiques, lente et rapide, des polyélectrolytes hydrophobes à celles des polyélectrolytes hydrophiles.

9. Propriétés dynamiques

9.1	Préambule	185
9.1.1	Dynamique des solutions de polymère neutre	185
9.1.2	Le cas des polyélectrolytes	187
9.1.3	Bilan et plan d'expériences	189
9.2	Dynamique d'une chaîne parmi les autres : tentative par FRAP . .	190
9.2.1	Expériences de FRAP	190
9.2.2	Résultats	194
9.2.3	Conclusion	195
9.3	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	196
9.3.1	DLS des polyélectrolytes hydrophiles	196
9.3.2	Mise en œuvre de la DLS des PSS	199
9.3.3	Résultats	201
9.3.4	Fonctions d'autocorrélation	201
9.3.5	Dynamique du mode lent	208
9.4	Conclusion	211

9.1 Préambule

9.1.1 Dynamique des solutions de polymère neutre

Les chaînes de polyélectrolyte, en solution, ne sont pas figées mais animées d'un mouvement d'agitation perpétuelle. Il existe deux manières de caractériser cette dynamique :

- Dynamique d'une chaîne parmi les autres. Dans ce cas, on suit le mouvement d'une chaîne cheminant parmi les autres et on lui associe un coefficient d'auto-diffusion D_{auto} (D_{self} en anglais). Pour cela, il est souvent nécessaire de marquer les chaînes chimiquement. L'utilisation de marqueurs fluorescents permet de mesurer D_{auto} en observant le recouvrement de fluorescence après photoblanchiment local (FRAP). On peut également utiliser des marqueurs photochromes (diffusion de Rayleigh forcé) [113]. Une troisième technique consiste à appliquer un champ magnétique pulsé et à suivre le mouvement des chaînes par RMN (pulsed field gradient NMR ou PFGNMR) [114]. Cette dernière présente l'avantage de ne pas nécessiter de marquage chimique mais elle n'est pas utilisable pour des concentrations faibles en polymère.
- Dynamique collective. Si on observe un grand nombre de chaînes, la dynamique collective se traduit par des fluctuations temporelles de concentration. L'intensité diffusée par la solution d'un rayonnement cohérent présente des fluctuations dont le temps caractéristique τ est celui des fluctuations de concentration. Dans les cas usuels, τ est proportionnel à q^{-2} où q est le vecteur de diffusion. Dans ce cas, on associe à la dynamique collective un coefficient de diffusion apparent, appelé également coefficient de diffusion coopérative :

$$D_{coop} = \frac{q^{-2}}{\tau} \quad (9.1)$$

La technique la plus couramment utilisée pour caractériser la dynamique collective est la diffusion dynamique de la lumière (DLS), appelée également diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS) [115, 116], dont on rappellera le principe au paragraphe 9.3.

On représente schématiquement la différence entre dynamique d'une chaîne et dynamique collective dans la figure 9.1. En régime dilué, les fluctuations de concentrations sont dues à la diffusion des chaînes dans le volume et on a $D_{coop} = D_{auto}$. En appliquant la loi de Stokes-Einstein aux pelotes isolées de taille $R \sim aN^\nu$ (on prend le rayon hydrodynamique égal à R), on a :

$$D_{auto} = D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta R} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-\nu} \quad (9.2)$$

Pour un polymère neutre en bon solvant, il est prédit que l'exposant ν vaille $3/5$. Adam et Delsanti ont confirmé cette valeur par DLS [117]. En régime semi-dilué, de Gennes a montré que la diffusion collective correspond au mode de fluctuation autour de la longueur de corrélation ξ_c du réseau enchevêtré [118] :

$$D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta \xi_c} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^0 (C_p a^3)^{3/4} \quad (9.3)$$

D_{coop} est indépendant de N car le réseau est isotrope et sa valeur augmente avec la concentration en polymère car les mailles sont de plus en plus petites. L'exposant de C_p déterminé

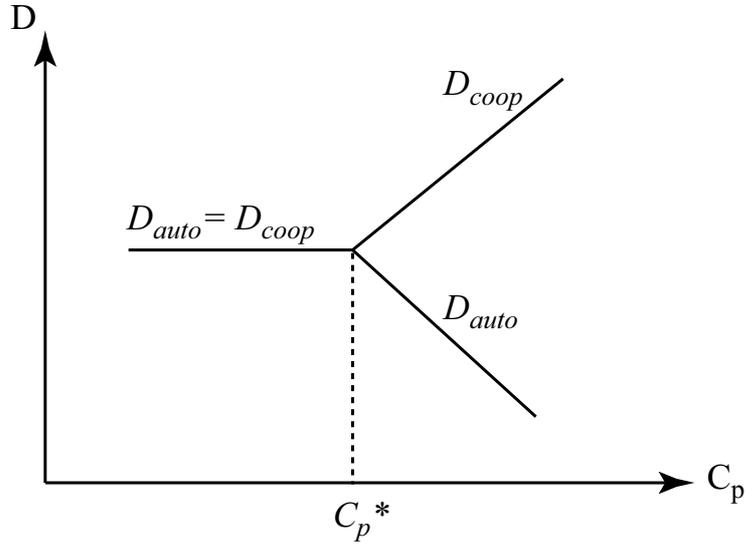


Figure 9.1: Comparaison schématique entre le coefficient de diffusion d'une chaîne parmi les autres D_{auto} et le coefficient de diffusion coopérative D_{coop} en fonction de la concentration en polymère C_p . C_p^* , qui est la concentration d'enchevêtrement critique, définit la transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué.

expérimentalement est légèrement inférieur (0.67 au lieu de 3/4) [117] mais D_{coop} est toujours une fonction croissante de la concentration.

Par contre, le mouvement d'une chaîne parmi les autres est ralenti lorsque C_p augmente puisque les mailles sont de plus en plus resserrées. Dans le modèle de reptation, la chaîne est contrainte par ses voisines à cheminer dans un tube qui a pour diamètre la longueur de corrélation ξ_c [118]. Le tube, qui est composé de N/N_c sous-unités contenant chacune N_c monomères, a une longueur $N/N_c \xi_c$. Le temps caractéristique de reptation τ_{rept} vaut donc $\tau_{rept} \sim \eta(N/N_c \xi_c)^3 / (k_B T)$. Le coefficient de diffusion D_{auto} de la chaîne de taille $R \sim (N/N_c)^{1/2} \xi_c$ s'écrit :

$$D_{auto} \sim \frac{R^2}{\tau_{rept}} \sim \frac{k_B T}{\eta(N/N_c)^2 \xi_c} \quad (9.4)$$

Pour un polymère en bon solvant, $\xi_c \sim a(C_p a^3)^{-3/4}$ et, puisque $N_c \sim C_p \xi_c^3$, on a :

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-2} (C_p a^3)^{-7/4} \quad (9.5)$$

On remarque que D_{auto} décroît avec C_p ainsi qu'avec la longueur des chaînes. Dans le cas des polymères neutres, les exposants de N et de C_p ont été vérifiés expérimentalement [113].

9.1.2 Le cas des polyélectrolytes

Dynamique en régime dilué

Comme pour les polymères neutres, les coefficients d'auto-diffusion et coopératif sont confondus en régime dilué. Pour un polyélectrolyte de taille L en régime dilué, on a :

$$D_{auto} = D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta L} \quad (9.6)$$

- Pour un polyélectrolyte hydrophile en solvant θ , on a d'après l'équation 2.40 (page 45) :

$$D_{auto} = D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-1} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (9.7)$$

- Pour un polyélectrolyte hydrophobe, connaissant la taille du collier $L_{collier}$ (éq. 3.30, page 63), on trouve :

$$D_{auto} = D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-1} \tau^{1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} f_{eff}^{-1} \quad (9.8)$$

En pratique, nous avons vu que la plupart des expériences sont réalisées en régime semi-dilué car la valeur de la concentration de transition C_p^* est très faible ($C_p^* \sim a^{-3} N^{-2}$)¹.

Diffusion coopérative en régime semi-dilué

Le coefficient de diffusion coopératif en régime semi-dilué est associé aux fluctuations autour de la longueur de corrélation ξ_c . En ignorant le couplage avec les contre-ions, on a :

$$D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta \xi_c} \quad (9.9)$$

- Pour un polyélectrolyte hydrophile en solvant θ , connaissant ξ_c (éq. 2.63 page 51), on a :

$$D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta a} (C_p a^3)^{1/2} N^0 \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/6} f_{eff}^{1/3} \quad (9.10)$$

On retrouve que D_{coop} doit être indépendant de N (réseau isotrope) et augmenter avec la concentration.

- Pour un polyélectrolyte hydrophobe, on doit distinguer les régimes de la corde ($\xi_c \sim a^{-1/2} C_p^{-1/2}$) et de la perle ($\xi_c \sim C_p^{-1/3}$). D'après 3.37 et 3.41, on a, en fonction de la concentration :

$$D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta a} (C_p a^3)^{1/2} N^0 \tau^{-1/4} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/4} f_{eff}^{1/2} \quad \text{pour } C_p^* < C_p < C_p^{corde/perle} \quad (9.11)$$

$$D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta a} (C_p a^3)^{1/3} N^0 \tau^{-1/3} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/3} f_{eff}^{2/3} \quad \text{pour } C_p > C_p^{corde/perle} \quad (9.12)$$

¹Ceci n'est pas vrai pour les polyélectrolytes hydrophobes les moins chargés dont la conformation compacte repousse C_p^* à très forte concentration.

Pour des concentrations usuelles, $10^{-2} < C_p < 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$, nous avons montré au chapitre précédent que la longueur de corrélation varie comme $C_p^{-\alpha}$ avec α variant, en fonction de f , entre 1/2 et 1/3. Le coefficient de diffusion coopératif s'écrit, dans ce cas :

$$D_{coop} \sim \frac{k_B T}{\eta a} (C_p a^3)^\alpha N^0 \quad (9.13)$$

La variation de D_{coop} en fonction de C_p devrait donc dépendre de f . Dans tous les cas, on trouve, avec une description isotrope, que D_{coop} est indépendant de N .

Auto-diffusion en régime semi-dilué

En régime semi-dilué, la chaîne est divisée par la pensée en N/N_c blobs de corrélation de taille ξ_c et contenant chacun N_c monomères. Le temps de relaxation τ_{ξ_c} pour les N_c monomères à l'intérieur d'un blob est $\tau_{\xi_c} \sim \eta \xi_c^3 / (k_B T)$. À une échelle plus grande, les interactions hydrodynamiques sont écrantées et le temps de relaxation de la chaîne formée par les N/N_c blobs est donné par le modèle de Rouse $\tau_{Rouse} \sim \tau_{\xi_c} * (N/N_c)^2$. Le coefficient d'auto-diffusion de la chaîne de taille $R \sim (N/N_c)^{1/2} \xi_c$ (en solvant θ) vaut alors :

$$D_{auto} \sim \frac{R^2}{\tau_{Rouse}} \sim \frac{k_B T}{\eta (N/N_c) \xi_c} \quad (9.14)$$

• Pour un polyélectrolyte hydrophile, sachant que $N_c \sim C_p \xi_c^3$ et connaissant ξ_c (éq. 2.63 page 51), on a :

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-1} C_p^0 \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (9.15)$$

La dépendance en N^{-1} a été vérifiée expérimentalement par Oostwal *et al.* par RMN à champ pulsé (PFGNMR) pour des PSS $f = 100\%$ à des concentrations comprises entre 2.10^{-2} et 0.2 mol.L^{-1} . Ils observent par contre que D_{auto} décroît significativement lorsque C_p augmente.

À concentration très élevée, il est probable qu'un modèle de reptation décrive mieux la dynamique de la chaîne parmi les autres. Dans ce cas, on a :

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta (N/N_c)^2 \xi_c} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-2} (C_p a^3)^{-1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-5/6} f_{eff}^{-5/3} \quad (9.16)$$

On retrouve l'exposant N^{-2} caractéristique de la reptation ainsi que la diminution de D_{auto} lorsque C_p augmente.

• Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, le comportement doit être très similaire à celui du polyélectrolyte hydrophile pour les concentrations correspondant au régime de la corde, et en différer fortement dans le régime de la perle. Pour une dynamique de Rouse, on a toujours :

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta (N/N_c) \xi_c} \sim \frac{k_B T}{\eta} N^{-1} C_p \xi_c^2 \quad (9.17)$$

Connaissant ξ_c dans le régime de la corde (éq. 3.37 page 66) et dans le régime de la perle (éq. 3.41 page 66), on a :

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta a} C_p^0 N^{-1} \tau^{1/2} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/2} f_{eff}^{-1} \quad \text{pour } C_p^* < C_p < C_p^{corde/perle} \quad (9.18)$$

	PE hydrophile		PE hydrophobe			
	Dilué	Semi-dilué	Dilué	Corde	Perle	$\xi_c \sim C_p^{-\alpha}$
D_{auto} (Rouse)	$\sim C_p^0 N^{-1}$	$\sim C_p^0 N^{-1}$	$\sim C_p^0 N^{-1}$	$\sim C_p^0 N^{-1}$	$\sim C_p^{1/3} N^{-1}$	$\sim C_p^{1-2\alpha} N^{-1}$
D_{auto} (rept)		$\sim C_p^{-1/2} N^{-2}$		$\sim C_p^{-1/2} N^{-2}$	$\sim C_p^{1/3} N^{-2}$	$\sim C_p^{2-5\alpha} N^{-2}$
D_{coop}	$\sim C_p^0 N^{-1}$	$\sim C_p^{1/2} N^0$	$\sim C_p^0 N^{-1}$	$\sim C_p^{1/2} N^0$	$\sim C_p^{1/3} N^0$	$\sim C_p^\alpha N^0$

Tableau 9.1: Lois d'échelle prédites pour les coefficients d'auto-diffusion D_{auto} et de diffusion coopérative D_{coop} des polyélectrolytes hydrophiles (en solvant θ) et hydrophobes en solution aqueuse. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, le régime semi-dilué est divisé en deux sous-régimes dits respectivement de la corde et de la perle. D'après le chapitre précédent, nous savons que, pour les PSS partiellement sulfonés à la concentration $10^{-2} < C_p < 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$, la longueur de corrélation ξ_c varie comme $C_p^{-\alpha}$. Nous donnons les lois d'échelle correspondant à cette situation. Enfin, en régime semi-dilué, deux mécanismes d'auto-diffusion des chaînes sont possibles : dynamique de Rouse et reptation (rept).

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta a} (C_p a^3)^{1/3} N^{-1} \tau^{1/2} \left(\frac{l_B}{a}\right)^{-2/3} f_{eff}^{-4/3} \quad \text{pour } C_p > C_p^{corde/perle} \quad (9.19)$$

On remarque dans ce cas un comportement très inhabituel car D_{auto} augmente avec la concentration C_p .

De plus, sachant que nous avons déterminé expérimentalement $\xi_c \sim a(C_p a^3)^{-\alpha}$ pour des concentrations comprises entre 10^{-2} et 0.4 mol.L^{-1} , on prévoit pour D_{auto} :

$$D_{auto} \sim \frac{k_B T}{\eta a} N^{-1} (C_p a^3)^{1-2\alpha} \quad (9.20)$$

L'exposant de C_p devrait donc varier entre 0 à $f = 100\%$ et $1/3$ à $f \simeq 35\%$.

Dans le cas d'un mouvement de reptation des chaînes, on procède comme pour les polyélectrolytes hydrophiles mais en distinguant les deux sous-régimes respectivement de la corde et de la perle.

9.1.3 Bilan et plan d'expériences

Nous résumons les principales prédictions dans le tableau 9.1. Pour le régime semi-dilué, on retient que :

- Dans tous les cas, D_{coop} est indépendant de N et augmente avec la concentration.
- D_{auto} décroît en N^{-1} pour une dynamique de Rouse et en N^{-2} dans le cas de la reptation des chaînes
- La dépendance en C_p de D_{auto} est complexe. Indépendamment des modèles (Rouse ou reptation), la nature hydrophobe du squelette doit se manifester par des variations de l'exposant de C_p . Dans le cadre du modèle du collier de perles, on devrait observer une transition en fonction de la concentration. Selon nos observations concernant la structure

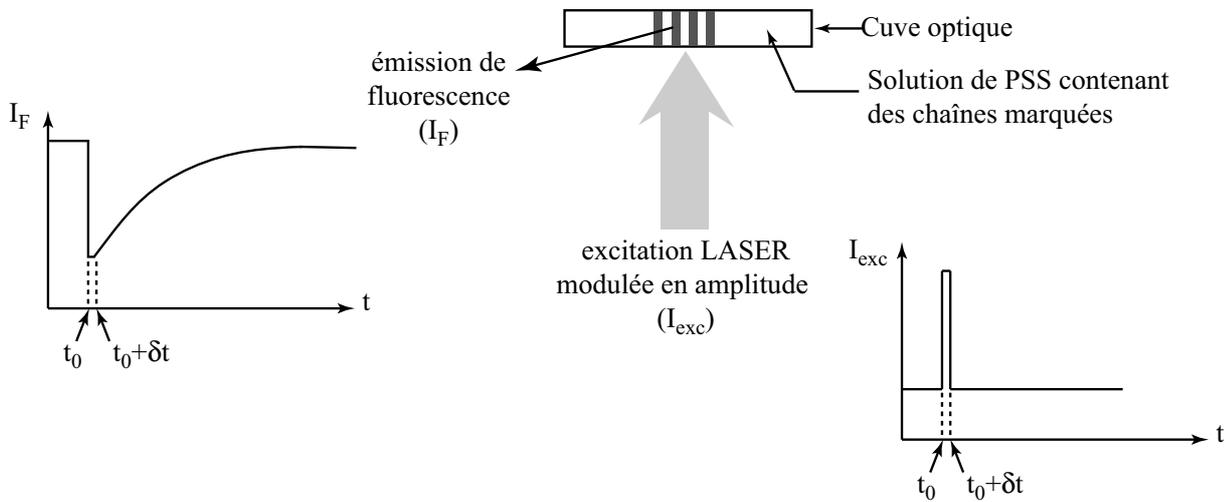


Figure 9.2: Principe de la technique du recouvrement de fluorescence après photoblanchiment (FRAP).

des chaînes, on prévoit un changement progressif avec un exposant de C_p dépendant de f (puisque α dépend de f).

Dans un premier temps, nous projetons d'étudier la dynamique d'une chaîne parmi les autres qui, *a priori*, devrait être sensible à la nature hydrophobe du squelette. Pour cela, nous tentons de mesurer les coefficients d'auto-diffusion par FRAP.

La dynamique collective est ensuite étudiée par DLS. Les expériences étant réalisées dans l'eau pure, nous serons probablement confrontés au mystère du mode lent.

9.2 Dynamique d'une chaîne parmi les autres : tentative par FRAP

9.2.1 Expériences de FRAP

Le principe du FRAP

Comme nous le verrons, le photoblanchiment des polyélectrolytes hydrophobes a posé des problèmes inattendus. Nous ne nous attarderons donc pas sur les détails expérimentaux.

Le principe du FRAP (Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment) est schématisé dans la figure 9.2. On introduit tout d'abord dans la solution de polyélectrolyte quelques chaînes marquées par des molécules fluorescentes notées F. On observe alors, perpendiculairement à un faisceau LASER d'excitation, l'intensité de fluorescence I_F émise par la solution. À l'instant t_0 , on tue la fluorescence des molécules F se trouvant dans le faisceau d'excitation. Pour cela, on augmente violemment ($\times 10000$) et pendant un temps très court δt l'intensité du LASER d'excitation (ce processus est appelé photoblanchiment). Au temps $t_0 + \delta t$, toutes les chaînes se trouvant dans le faisceau d'excitation sont en deuil et l'intensité de fluorescence est nulle. Petit à petit, ces chaînes "noires" diffusent et sortent du faisceau d'excitation tandis que des chaînes fluorescentes intactes y pénètrent. Grâce à l'auto-diffusion des chaînes, l'intensité de

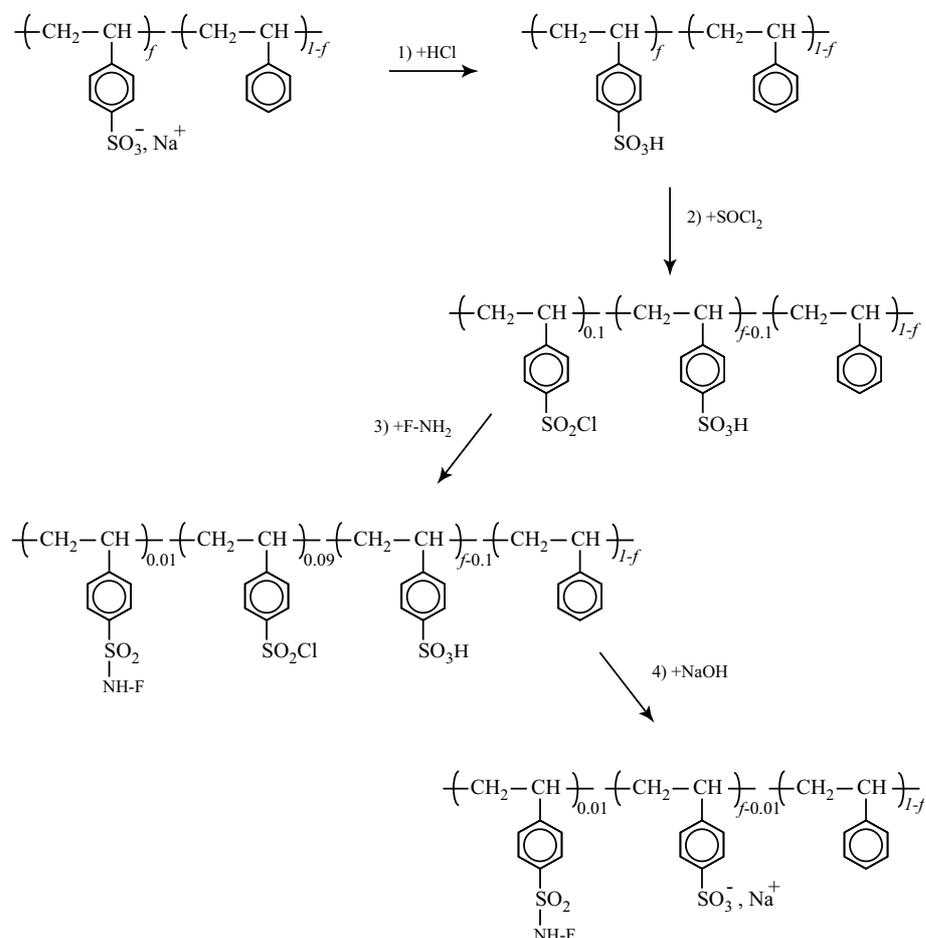


Figure 9.3: Les quatre étapes du marquage par un fluorophore F, représentées pour un monomère moyen de PSS (f est ici la fraction molaire, entre 0 et 1, en styrènesulfonate) : 1) acidification, 2) conversion en chlorure de styrènesulfonyle de 10% des monomères, 3) marquage par création d'une liaison sulfonamide et 4) hydrolyse en milieu basique. La figure est donnée pour un taux de marquage de 1% molaire.

fluorescence est progressivement recouverte. Le temps caractéristique de recouvrement τ_{FRAP} vaut environ, pour une distance caractéristique d , $\tau_{FRAP} \simeq d^2/D_{auto}$. Pour un coefficient d'auto-diffusion typique d'un polyélectrolyte $D_{auto} \simeq 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et une largeur du faisceau LASER de 1 mm, on a : $\tau_{FRAP} \simeq 10^6$ secondes, soit une bonne dizaine de jours. Pour que l'expérience soit réalisable en un temps raisonnable, le LASER est dédoublé en amplitude par une lame semi-réfléchissante. La solution, qui est placée exactement dans la zone de recouvrement des faisceaux, est donc excitée par une intensité modulée spatialement (franges d'interférences). La distance caractéristique vaut maintenant l'interfrange i . Pour $i = 10 \mu\text{m}$, on estime $\tau_{FRAP} \simeq 100$ s.

Marquage fluorescent des PSS

Principe

Nous avons mis au point une synthèse permettant d'accrocher de manière contrôlée des

molécules fluorescentes à la chaîne. Son principe est schématisé dans la figure 9.3. Adapté de Heart et Noller [119], il repose sur la création d'une liaison sulfonamide entre un chlorure de sulfonyle lié à un cycle aromatique et le dérivé amino- du fluorophore F que l'on souhaite greffer (étape 3). Pour cela, 10% des monomères sont convertis en chlorure de sulfonyle par traitement au chlorure de thionyle du PSS sous forme acide (étape 2). La forme acide du PSS est obtenue par action d'acide chlorhydrique sur le PSSNa (étape 1). La réaction entre F-NH₂ et -SO₂Cl étant totale, le taux de marquage est directement contrôlé par la quantité de F-NH₂ introduite dans le mélange réactionnel. Enfin, l'hydrolyse par une solution de soude permet de convertir en sulfonate les groupements chlorure de sulfonyle non marqués ainsi que les groupements acide sulfonique (étape 4). Le PSS ainsi marqué est alors dialysé contre de l'eau pure puis extrait par lyophilisation.

Quelques remarques :

- La première étape (acidification des groupes sulfonate) est indispensable car la conversion en chlorure de sulfonyle (étape 2) s'effectue par élimination de SO₂ et de HCl dont les protons sont apportés par les groupes acide sulfonique.
- L'hydrolyse des groupes -SO₂Cl en sulfonate (étape 5) est facilitée lorsque le polymère est soluble dans l'eau. C'est pourquoi, on ne convertit que 10% des monomères en chlorure de sulfonyle (étape 2).

Cette méthode de marquage présente deux avantages :

- N'importe quelle sonde fluorescente F peut être accrochée à condition que la molécule F-NH₂ existe.
- Le taux de marquage est contrôlé. Il est possible de fabriquer des PSS marqués à différents taux de marquage que nous limitons au maximum à 2% molaire. On s'assure ainsi que le marquage ne modifie pas les propriétés physiques des chaînes.

Synthèse

Nous décrivons ci-dessous les différentes étapes de la synthèse de marquage. On note F-NH₂ le marqueur fluorescent libre.

1. Acidification. À 100 mL d'une solution aqueuse de PSS ($C_p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutés 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 5 mol.L⁻¹. Après une heure de traitement, la solution est filtrée puis dialysée pendant quatre jours contre de l'eau pure. Le HPSS, forme acide du PSS, est alors extrait par lyophilisation.

2. Conversion en chlorure de polystyrènesulfonyle (PSS/SO₂Cl). Avant la réaction, le HPSS est déshydraté pendant une nuit sous vide à 90°C. Dans un ballon fermé de 250 mL, 300 mg de HPSS sec sont alors dissous dans 30 mL de DMSO (diméthylsulfoxyde) anhydre (conservé sur tamis moléculaire). La solution est portée à 50°C puis purgée par barbotage de diazote sec. Toujours à 50°C, après avoir stoppé le courant de diazote, un volume de chlorure de thionyle (SOCl₂) est introduit tel que $n_{\text{SOCl}_2}/n_{\text{HPSS}} = 0.1$. Le mélange réactionnel est maintenu à 50°C pendant 15 minutes environ. Dans l'éventualité où tout le chlorure de thionyle n'aurait pas réagi, on élimine cet excès à l'aide d'un évaporateur rotatif ($T_{\text{eb}}(\text{SOCl}_2) = 79^\circ\text{C}$).

3. Marquage. Dans un flacon protégé de la lumière, on dissout tout d'abord dans 10 mL de DMSO n_{FNH_2} moles de F-NH₂, avec $n_{\text{FNH}_2} = x n_{\text{HPSS}}$, où x est la fraction molaire de marqueur

Molécule F-NH ₂	Fournisseur	Marqueur libre	Polymère marqué
Fluoresceinamine (isomère 1)	Aldrich	496/550	445/530
Aminométhylcoumarine	Fluka	354/430	360/440
Aminonaphtalène-sulfonate de sodium	Acros		300/420

Tableau 9.2: Liste des marqueurs utilisés. Pour chacun, on donne le fournisseur ainsi que les propriétés de fluorescence (longueurs d'onde d'absorption/d'émission en nm) lorsque le marqueur est libre, en solution dans l'eau. On donne également les propriétés de fluorescence pour le PSS marqué correspondant (absorption/émission en nm dans l'eau pure)

que l'on souhaite greffer (inférieure à 0.02). Cette solution est maintenue sous agitation, à l'abri de la lumière et à une température modérée (40-50°C). Le marquage se fait ensuite à température ambiante par ajout goutte à goutte (l'introduction des 10 mL est répartie sur 1 h) à l'aide d'une ampoule à brome dans un réacteur contenant la solution de PSS/SO₂Cl. L'ensemble du montage est protégé de la lumière par du papier aluminium. Le mélange réactionnel est maintenu ainsi, sous agitation, pendant 15 heures environ. Les solutions, en fonction des marqueurs utilisés, ont alors les teintes suivantes :

Fluoresceinamine (isomère 1)	orangé
Aminométhylcoumarine	jaune pâle
Aminonaphtalènesulfonate de sodium	jaune pâle

4. Hydrolyse basique. Aux 40 mL de solution de polymère marqué, sont ajoutés 160 mL d'eau Millipore. L'hydrolyse basique est effectuée par ajout goutte à goutte de soude concentrée (9.5 mol.L⁻¹) jusqu'à ce que le *pH* de la solution atteigne 10. Il arrive parfois que la solution soit turbide à cette étape. Dans ce cas, la solution est maintenue sous agitation à température modérée (50°) jusqu'à ce que le trouble disparaisse.

5. La solution est alors purifiée par dialyse contre de l'eau pure. Au bout de quinze jours de dialyse, le PSS marqué est extrait par lyophilisation.

Molécules synthétisées

Trois marqueurs F-NH₂ ont été utilisés, le groupe F étant respectivement la fluoresceine, la méthylcoumarine et le naphthalènesulfonate. Leurs propriétés de fluorescence dans l'eau et celles des PSS marqués correspondants sont résumées dans le tableau 9.2. Mis à part un effet légèrement bathochrome (déplacement vers les longueurs d'onde plus petites) pour la fluoresceinamine et hyperchrome (effet opposé) pour l'aminométhylcoumarine, les propriétés de fluorescence des chaînes marquées sont très voisines de celles des marqueurs libres.

9.2.2 Résultats

PSS marqués avec la fluorescéinamine

Avec le NBD², la fluorescéine est le fluorophore le plus couramment utilisé pour les expériences de FRAP car elle se photoblanchit très facilement [120]. Dans la grande majorité des cas, elle est utilisée à l'état libre et sert de traceur. La fluorescéinamine est très proche chimiquement de la fluorescéine. Nous vérifions tout d'abord qu'elle se photoblanchit à l'état libre dans les conditions expérimentales de notre dispositif de FRAP. Notre montage est bien adapté aux dynamiques lentes. Pour pouvoir suivre la diffusion des marqueurs libres, nous dissolvons une très faible quantité de fluorescéinamine libre dans une solution très concentrée en sucrose dont la viscosité élevée permet de ralentir l'auto-diffusion des molécules.

Dans l'eau pure à $pH = 5-7$ (en présence de sucrose), la fluorescéinamine fluoresce modérément et le photoblanchiment est assez difficile. À pH légèrement basique ($pH = 8$), la fluorescence est intense et le photoblanchiment est très facile. Nous ajoutons ensuite à la solution des molécules de PSS non marquées. Les observations sont identiques à celles faites sans polyélectrolyte ajouté. La fluorescéine libre n'est donc pas perturbée par la présence des chaînes de PSS non marquées. Notre dispositif de FRAP est donc adapté au suivi des molécules de fluorescéinamine libres diffusant lentement.

Nous essayons alors de mesurer les coefficients d'auto-diffusion de chaînes de PSS marquées par la fluorescéinamine parmi d'autres chaînes non marquées. L'expérience est effectuée dans l'eau pure et sans sucrose ajouté (les chaînes diffusent suffisamment lentement pour être suivies par FRAP). Surprise malheureuse, il est impossible de photoblanchir les chaînes marquées !

Tentatives

Nous avons fait varier les paramètres suivants :

- pH de la solution entre 5 et 10
- Puissance lumineuse du LASER lors du flash de photoblanchiment entre 40 mW et 2W
- Temps de photoblanchiment entre 500 ms et 5 s
- Viscosité de la solution par ajout de sucrose

Aucune de ces tentatives n'a permis le photoblanchiment des chaînes de PSS marquées.

Autres marqueurs

Nous avons également marqué les chaînes avec l'aminométhylcoumarine qui, à l'état libre, est photoblanchissable. Les conditions expérimentales du FRAP sont rendues délicates car nous devons utiliser la raie ultra-violette du LASER (350 nm). Nous observons la belle fluorescence bleue des chaînes marquées mais, encore une fois, il est impossible de photoblanchir les chaînes.

Enfin, nous avons utilisé l'aminonaphtalènesulfonate qui est un marqueur intéressant car il permet de ne pas diminuer le nombre de charges chimiques (il y a en effet un groupement sulfonate par molécule de marqueur). La longueur d'onde minimale à laquelle nous pouvons l'exciter est de 350 nm. Nous observons tout de même sa fluorescence bleue mais ce fluorophore ne se photoblanchit pas non plus.

²NBD = 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole

Discussion

Comment comprendre l'impossibilité de photoblanchir les chaînes de PSS marquées ?

Les électrons d'une molécule fluorescente dans un état excité occupent des niveaux d'énergie élevés. Ceci se traduit par une réactivité chimique accrue et donc une grande fragilité de la molécule lorsqu'elle est excitée. La molécule est photoblanchie si elle subit sous l'action d'une molécule extérieure (un oxydant généralement) une transformation chimique qui lui fasse perdre ses propriétés fluorescentes. Le photoblanchiment est donc un processus chimique photo-induit.

Or, nous rappelons que :

- les marqueurs sont photoblanchissables lorsqu'ils sont libres, en présence ou non de PSS
- le greffage ne modifie pratiquement pas les propriétés de fluorescence (émission et absorption)
- lorsqu'ils sont greffés, les marqueurs ne sont plus photoblanchissables
- selon certains auteurs, les PSS $f = 100\%$, marqués à la fluorescéine, sont photoblanchissables [121]

Par conséquent le caractère non photoblanchissable des PSS marqués partiellement sulfonés semble être lié à la nature hydrophobe du squelette. Le greffage (étape 3) se fait dans des conditions de bon solvant pour le polymère. Les marqueurs, en très faible quantité (moins de 2% molaire) se répartissent donc statistiquement sur le squelette. Or, dans l'eau, une conformation en collier de perles est prévue pour le PSS et la majorité des monomères sont contenus dans les perles denses. La probabilité pour que les quelques marqueurs greffés se trouvent à l'intérieur ou au voisinage d'une perle est donc très grande. Logé dans une perle, un marqueur est bien protégé de l'agression des molécules oxydantes (l'eau, par exemple). Il reste fluorescent mais il devient très difficile à photoblanchir. Ce mécanisme permet d'expliquer la plupart de nos observations sauf le fait que les spectres des marqueurs libres et greffés sont pratiquement identiques. Notons enfin que nous avons fait une expérience qui va dans le sens d'une protection des molécules fluorescentes par les chaînes des polyélectrolytes. Nous avons ajouté aux solutions de PSS marqués des molécules de BDK (2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, Acros) libres qui sont des promoteurs de photoblanchiment car elles oxydent les molécules fluorescentes excitées. Même en présence de ces blanchisseurs d'élite, le photoblanchiment reste impossible, preuve que les fluorophores sont bien protégés.

Pour attester le rôle de la nature hydrophobe des chaînes sur le caractère photoblanchissable des polyélectrolytes marqués, nous projetons d'étudier le cas des polyélectrolytes hydrophiles (PSS $f = 100\%$, AMAMPS), faiblement hydrophobes (PSS $f \simeq 90\%$) et des PSS partiellement sulfonés hydrophobes ($35\% < f < 90\%$) en solution dans un bon solvant comme le DMSO.

Enfin, nous ne pouvons pas exclure pas des erreurs de manipulation lors de la mise en œuvre du FRAP ni l'existence de réactions insoupçonnées lors du marquage fluorescent.

9.2.3 Conclusion

Nous avons tenté de mesurer les coefficients d'auto-diffusion de polyélectrolytes hydrophobes par FRAP. Pour cela, nous avons mis au point une synthèse permettant de greffer de manière contrôlée n'importe quel fluorophore F à condition que le dérivé amino F-NH₂ existe. Aucun des PSS marqués de cette manière n'étant photoblanchissable, nous n'avons pas pu déterminer

leurs coefficients d'auto-diffusion. Nous émettons l'hypothèse que cet effet est dû à la protection des fluorophores par la chaîne localement globulaire (perle ?).

Par contre, la dynamique à l'échelle d'un grand nombre de chaînes a été étudiée par diffusion dynamique de la lumière. C'est l'objet du paragraphe suivant.

9.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

9.3.1 DLS des polyélectrolytes hydrophiles

Principe de la DLS

La diffusion d'un rayonnement cohérent par une solution de polyélectrolytes présente des fluctuations temporelles liées aux fluctuations de concentration des diffuseurs dans la solution. L'analyse des fluctuations permet de déterminer des modes dynamiques de relaxation caractérisés par un temps de relaxation τ , un coefficient de diffusion $D = 1/(\tau q^2)$ (q est le vecteur de diffusion) et une amplitude A .

Les modes de relaxation des solutions de polyélectrolyte

Lors d'une expérience de DLS sur une solution de polyélectrolyte dans l'eau pure, on observe systématiquement deux temps de relaxation très différents : $\tau_f \simeq 1-10 \mu\text{s}$ et $\tau_s \simeq 1-10 \text{ ms}$. Si on fait la même expérience avec un polymère neutre (même longueur de chaîne), on observe un temps de relaxation unique τ_{neutre} , tel que :

$$\tau_f < \tau_{neutre} < \tau_s \quad (9.21)$$

Il est donc habituel d'associer τ_f à un mode rapide ("fast mode" en anglais) et τ_s à un mode lent ("slow mode")

Depuis presque trente ans, ces deux modes ont été l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales [122, 123, 124, 125] et théoriques [126, 127], sans pour autant aboutir à des conclusions claires. Nous en résumons, dans ce qui suit, les principaux résultats.

Le mode rapide

Le mode rapide est assez bien compris. Il est associé à la dynamique couplée des chaînes de polyélectrolyte aux contre-ions. En effet, les petits ions diffusent très rapidement en solution. L'ion sodium, par exemple, a un coefficient de diffusion $D \simeq 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Le couplage des chaînes de polyélectrolyte aux petits contre-ions se traduit alors par une dynamique plus rapide que si elles étaient neutres. Ceci est confirmé par l'augmentation de D_f lorsque les contre-ions du polyélectrolyte sont remplacés par des contre-ions plus rapides [128]. Il est important de remarquer que le mode rapide n'est pas l'auto-diffusion des chaînes. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles (PSS $f = 100\%$), Sehgal a ainsi montré que D_f est approximativement 10 fois plus grand que D_{self} [121].

En solution sans sel, D_f prend typiquement des valeurs comprises entre 10^{-6} et $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Sa valeur décroît fortement lorsque la concentration en sel ajouté augmente car les interactions électrostatiques sont de plus en plus écrantées. En régime semi-dilué et sans sel ajouté, D_f est indépendant de la longueur des chaînes N et de la concentration C_p . L'indépendance en N est conforme à une description isotrope et un écrantage hydrodynamique proportionnel à ξ_c .

La variation $D_f \sim C_p^0$ montre que le mode rapide est différent du simple mode de diffusion coopératif pour lequel on a, en régime semi-dilué $D_{coop} \sim C_p^{1/2}$ (voir tableau 9.1). La prise en compte du couplage électrostatique permettrait d'expliquer la variation $D_f \sim C_p^0$ [127].

Le mystère du mode lent

En 1977, Lin et Schur observent l'apparition d'un mode "extraordinaire" lorsqu'ils diminuent la concentration en sels ajoutés de solution de polylysine [129]. Schmitz *et al.* sont ensuite les premiers à rendre compte de l'existence simultanée des deux modes pour une concentration en sels ajoutés inférieure à C_s^{crit} . Pour $C_s > C_s^{crit}$, ils n'observent qu'un mode et définissent un régime ordinaire. Pour $C_s < C_s^{crit}$, ils parlent d'éclatement des coefficients de diffusion. C_s^{crit} correspond ainsi à la transition ordinaire-extraordinaire. Drifford et Dalbiez font alors le lien avec la condensation des contre-ions et montrent que la transition se produit lorsque la concentration en sels ajoutés vaut exactement la concentration en charges effectives :

$$C_s^{crit} = C_p f_{eff} \quad (9.22)$$

Depuis, il a été établi que le terme d'éclatement des coefficients de diffusion n'est pas correct. En effet, l'utilisation de corrélateurs modernes couplée à une analyse multi-angles montre que le mode lent existe quelle que soit la concentration en sels. Lorsque la concentration en sels ajoutés augmente, la contribution du mode lent à l'intensité totale ($A_s/(A_s + A_f)$) diminue progressivement au profit de celle du mode rapide et devient très faible pour $C_s \gg C_s^{crit}$. Ceci a été clairement montré dans le cas du PSS $f = 100\%$ [90, 130].

Dans le cas des solutions de polyélectrolytes en régime dilué dans l'eau pure ($C_s = 0$), nous donnons ci-dessous les principaux résultats expérimentaux :

- D_s décroît lorsque C_p augmente [131]. Cette dépendance est une fonction de N [132], ce qui est en désaccord avec une description isotrope de la solution.
- D_s varie approximativement avec la longueur des chaînes comme $\sim N^{-1}$ [132]. Cette exposant fait penser à un coefficient d'auto-diffusion des chaînes (voir tableau 9.1).
- $D_s(q) = 1/(\tau q^2)$ est une fonction croissante de q^2 , ce qui est la signature de grands objets [116]. Le rayon de giration R_G associé au mode lent est généralement mesuré par diffusion statique de la lumière (SLS). On trouve typiquement $R_G \simeq 100$ nm quels que soient N et C_p .
- Ermi et Amis font le parallèle entre le mode lent et la remontée aux petits angles observée en SANS. Le raccord entre les spectres de SANS et de SLS (diffusion de lumière statique) leur permettent de mesurer un rayon de giration de 90 nm environ, indépendamment de la concentration C_p [133]. Le mode lent peut donc être associé soit à des fluctuations à grande échelle, soit à des domaines multi-chaînes.
- Il est possible de faire disparaître le mode lent en filtrant la solution à travers des membranes possédant une porosité inférieure à R_G [134]. Ceci va dans le sens de l'existence de domaines multi-chaînes. Effet remarquable, il semble que le mode lent réapparaisse après filtration, ce qui montrerait que l'origine du mode lent est une attraction entre les chaînes [135]. Ceci montre également que le mode lent n'est pas lié à la présence d'impuretés dans la solution.

- Les propriétés du mode lent évoluent très lentement au cours du temps, D_s augmentant tandis que A_s diminue. Sedláč interprète ce résultat en domaines multi-chaînes dont la taille reste constante (environ 100 nm) et dont la densité diminue progressivement [136].
- Dans un mélange de deux polymères, on observe un seul mode lent, ce qui pourrait montrer que le mode lent n'est pas lié aux propriétés d'une chaîne unique [137].
- L'application d'un champ électrique externe oscillant fait disparaître le mode lent [138]. Ceci montre que le mode lent a une composante électrostatique.

Notons également qu'il est difficile de savoir dans quelle mesure le mode lent rend précisément compte de la dynamique collective. En effet, la diffusion de lumière est très sensible aux grands objets car les vecteurs d'onde sont très petits (par exemple, pour $\lambda = 500$ nm, q^{-1} varie entre 30 nm pour $\theta = 150^\circ$ et 200 nm pour $\theta = 20^\circ$). Le mode lent, de par sa grande taille, peut masquer d'autres effets à plus petite échelle.

En somme, dans une solution de polyélectrolyte sans sels ajoutés, il existe toujours une dynamique, très lente, mettant en jeu plusieurs chaînes. Cette dynamique peut être associée soit à des fluctuations à longue distance, soit à l'existence de domaines multi-chaînes diffusant lentement ou fluctuant (entrée et sortie des chaînes dans les domaines). Les observations expérimentales vont plutôt dans le sens de l'existence de domaines multi-chaînes. La taille de ces domaines, 100 nm environ, dépasse largement la taille d'une chaîne et est approximativement indépendante de N et C_p . D_s diminue lorsque C_p augmente (domaines moins denses ?) ainsi que lorsque N augmente (entrées sorties des chaînes par auto-diffusion ?).

À ce jour, il n'existe aucune théorie permettant d'expliquer la nature ou l'origine des modes lents. Des corrélations de position se propageant à longue distance (effet d'orientation locale) sont difficilement envisageables pour des polyélectrolytes flexibles. Le mode lent pourrait par contre être lié à l'existence de forces attractives.

L'existence de forces attractives entre chaînes de même charge paraît contre-intuitif. Cet effet est pourtant clairement observé lorsqu'une petite quantité d'ions multivalents est introduite dans une solution de polyélectrolytes rigides comme l'ADN ou les filaments de F-actine. Dans la situation limite de deux chaînes très étirées fortement chargées, cet effet a été expliqué par différentes approches théoriques [29, 139, 140, 141] et montré dans les simulations numériques [142]. À chaque fois, c'est la présence de contre-ions condensés près de la chaîne qui est à l'origine de l'attraction. C'est Oosawa, le premier, qui a fait le lien entre condensation des contre-ions et force attractive [42] en prenant en compte la fluctuation de positions des contre-ions [143] localisés près de la chaîne. Ces fluctuations de charge créent un champ électrique qui induit des fluctuations de charge opposée sur la chaîne voisine qui interagissent à leur tour avec celles de la première chaîne. La force attractive induite domine la répulsion entre les chaînes pour des distances entre chaînes inférieures typiquement à $|Z|l_B$ où Z est la valence du contre-ion. Dans le cas de contre-ions monovalents, cette distance est donc très petite, de l'ordre de 0.7 nm dans l'eau. Indépendamment des approches théoriques, la force attractive est toujours à courte portée et, pour des concentrations usuelles en polyélectrolytes, elle ne peut dominer la répulsion électrostatique que dans le cas de contre-ions multivalents. Dans le cas de contre-ions monovalents, Ray et Manning ont proposé un mécanisme montrant une force attractive pour des distances inter-chaînes comprises entre 5 et 9 nm. Leur modèle repose sur l'analogie avec le

recouvrement des orbitales atomiques qui est à l'origine des liaisons chimiques. Ils considèrent le cas de deux chaînes filiformes et parallèles, fortement chargées, dont les contre-ions "condensés" se répartissent dans une zone cylindrique entourant chaque fil chargé. Lorsque la distance entre les chaînes est telle que les deux zones fusionnent, les contre-ions "condensés" sont partagés par les deux chaînes et leur gain entropique se traduit par une force attractive. Le mode lent pourrait alors être vu comme une collection de chaînes partageant leur contre-ions. Cependant, le modèle de Ray et Manning, décrit dans une géométrie limite, est pratiquement indépendant de la concentration en sels ajoutés. Or, les propriétés du mode lent D_s et A_s en dépendent très fortement. Enfin, il n'est pas exclu que le caractère intrinsèquement hydrophobe du squelette favorise une attraction entre les chaînes (selon certains auteurs, dans le cas du PSS, la présence des noyaux aromatiques confère un caractère hydrophobe aux chaînes même à $f = 100\%$).

En somme, le mode lent pourrait être lié à l'existence de forces attractives ayant pour origine la condensation des contre-ions ou la nature faiblement hydrophobe des chaînes. Le fait qu'il présente imperturbablement une taille caractéristique de l'ordre de 100 nm demeure un mystère.

Bilan et plan d'expériences

- Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, le mode rapide est assez bien compris. Il est lié au couplage des chaînes avec les petits ions libres. Sachant que les PSS présentent une condensation "anormale" des contre-ions, il serait intéressant de mesurer D_f en fonction de f et f_{eff} pour des solutions sans sel ajouté.

- Les perles, parce qu'elles sont denses, ont un indice probablement différent du reste de la chaîne. On peut imaginer trouver un mode propre à la dynamique de ces perles dans le cas des PSS hydrophobes.

- Le mode lent demeure un mystère. Les deux origines envisagées sont la présence de contre-ions "condensés" près des chaînes et éventuellement des effets hydrophobes.

- Nous avons supposé l'existence d'un certain nombre de contre-ions piégés au cœur des perles hydrophobes. Ces contre-ions ne peuvent pas être partagés entre plusieurs chaînes. Le mode lent devrait donc dépendre de la conformation des chaînes, c'est-à-dire de f .

- Si le mode lent est lié à des effets hydrophobes, il devrait également être très sensible à f .

- Nous ne connaissons pas d'étude ayant caractérisé la dynamique coopérative des polyélectrolytes hydrophobes. Nous projetons d'étudier systématiquement le comportement dynamique des PSS en solution dans l'eau pure en fonction de la longueur des chaînes N , du taux de charge f et de la concentration C_p .

9.3.2 Mise en œuvre de la DLS des PSS

Préparation des solutions

Les expériences de diffusion de lumière sont très sensibles à la présence de particules insolubles de petites tailles (poussières, polymère insoluble). Nous avons donc porté un soin particulier à la préparation des solutions.

Les cellules utilisées pour la DLS sont des tubes neufs en verre Pyrex. Chaque tube est nettoyé à l'eau savonneuse, rincé à l'eau, soniqué pendant 1 heure, rincé à nouveau et stocké dans un bain d'eau distillée. L'intérieur du tube est ensuite nettoyé par de la vapeur d'acétone saturante à l'aide d'un dispositif de notre conception (le tube est simplement disposé verticalement et tête en bas dans un montage de distillation ; la vapeur d'acétone passe par une aiguille verticale dont l'extrémité est en contact avec le fond du tube ; une partie de la vapeur est alors contrainte de se condenser sur les parois du tube, le reste est condensé en haut de montage par un condenseur refroidi à l'eau). Après un traitement de quinze minutes, les tubes sont fermés tête en bas, transportés dans une salle blanche, mis à sécher puis refermés.

Toutes les étapes suivantes sont réalisées en salle blanche (sas de protection, combinaison intégrale jetable, flux d'air descendant, etc.). Pour chaque PSS, on prépare par pesée une solution mère à la concentration $C_p = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'eau Millipore. La solution est disposée dans un tube en polypropylène (tubes cryogéniques Corning, nettoyés comme les tubes en Pyrex) et laissée sous agitation pendant 24 heures. La solution mère est alors filtrée à travers une membrane en PVDF de porosité $0.45 \mu\text{m}$ (filtre pour seringue 25 mm, membrane Durapore, Millipore). Par dilution dans l'eau Millipore, on prépare ensuite une série de solutions à des concentrations variant entre 0.1 et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions ainsi préparées sont disposées dans des tubes en polypropylène semblables à celui de la solution mère et laissées sous agitation pendant 24 heures au minimum.

Juste avant la mesure, chaque solution est filtrée (PVDF, $0.45 \mu\text{m}$), les gouttes filtrées étant introduites directement dans la cellule de DLS. Lorsque la cellule contient 2 mL environ, elle est fermée et protégée par du ruban Teflon. Nous l'utilisons ainsi pour réaliser l'expérience de DLS (hors salle blanche).

En raison des étapes de filtration, il est important de mesurer la concentration réelle des solutions. Ceci est effectué, après l'analyse en DLS, en utilisant la méthode par absorption du rayonnement UV décrite à partir de la page 122.

Expériences de DLS

Les expériences de DLS ont été réalisées à l'Université du Connecticut lors de ma visite au Professeur Thomas Seery³. Nous utilisons un autocorrélateur BI9000-AT (Brookhaven Instruments) permettant des acquisitions comprises entre $0.025 \mu\text{s}$ et 10 s. La source lumineuse est un LASER à argon Innova 70-3 (Coherent), utilisé à la longueur d'onde 514.5 nm et à une puissance variant entre 100 mW et 1W. Nous avons exploré la gamme angulaire 25° - 150° à l'aide d'un goniomètre automatique BI200SM (Brookhaven). Les vecteurs de diffusion q ($q = 4\pi n/\lambda \sin(\theta/2)$) ainsi sondés sont compris entre $5.6 \cdot 10^{-3}$ et $3.1 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ($30 < 1/q < 180 \text{ nm}$). Le bain de décaline (adaptateur d'indice) dans lequel plonge la cellule de DLS est thermostaté à 25°C .

Analyse des données

L'autocorrélateur permet d'obtenir la fonction d'autocorrélation de l'intensité $G^{(2)}(t)$:

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (9.23)$$

³Adresse : Institute of Materials Science, U-13, University of Connecticut, 97 North Eagleville Rd, Storrs, CT, USA

La fonction d'autocorrélation du champ électrique $G^{(1)}(t)$ s'écrit :

$$G^{(1)}(t) = \langle E(0)E^*(t) \rangle \quad (9.24)$$

où $E^*(t)$ est le complexe conjugué de $E(t)$. En général, on a :

$$G^{(2)}(t) = G^{(2)}(\infty) + \beta |G^{(1)}(t)|^2 \quad (9.25)$$

Le coefficient β est une constante d'appareillage *a priori* inconnue. On obtient alors facilement un signal proportionnel à la fonction d'autocorrélation normalisée du champ électrique $g^{(1)}$:

$$g^{(1)}(t) = \frac{G^{(1)}(t)}{\sqrt{G^{(2)}(\infty)}} \sim \sqrt{\frac{G^{(2)}(t) - G^{(2)}(\infty)}{G^{(2)}(\infty)}} \quad (9.26)$$

Dans l'expression ci-dessus, on remarque l'importance du terme $G^{(2)}(\infty)$, qui représente la moyenne de l'intensité au carré. On veillera donc toujours à ce que cette valeur soit correctement déterminée et on ne conserve que les expériences pour lesquelles $G^{(2)}(t)$ décrit, à temps longs, une horizontale bien définie. Le temps d'acquisition par angle est de 15 minutes et $G^{(2)}(t)$ est mesurée pour 11 angles compris entre 25° et 150° ⁴.

Nous calculons alors le terme proportionnel à $g^{(1)}(t)$ à l'aide de l'équation 9.26. Dans le cas où la dynamique présente plusieurs temps de relaxation, on peut représenter $g^{(1)}(t)$ comme la convolution d'une décroissance exponentielle à un spectre de temps de relaxation $s(\tau)$:

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty s(\tau) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) d\tau \quad (9.27)$$

De ce point de vue, $g^{(1)}(t)$ est la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation. Nous utilisons alors la méthode CONTIN de Provencher qui permet d'obtenir $s(t)$ en effectuant la transformée de Laplace inverse du signal proportionnel à $g^{(1)}(t)$.

9.3.3 Résultats

9.3.4 Fonctions d'autocorrélation

Dans la figure 9.4, on représente une série de fonctions d'autocorrélation $\sim g^{(1)}(t)$ pour un PSS de longueur de chaîne $N = 1320$, à la concentration $C_p = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et différents taux de charge chimiques f .

On remarque tout d'abord de grandes similitudes entre les fonctions d'autocorrélation et, qualitativement, on n'observe pas d'effet marquant du taux de charge chimique f . Ceci est très surprenant. En effet, toutes les propriétés observées jusque-là (conformation, taux de charge effectif, structure) étaient fortement dépendantes de f , autrement dit, de la nature plus ou moins hydrophobe des chaînes. Ces effets pouvaient être expliqués dans le cadre du modèle du collier de perles. Ici, au contraire, la dynamique coopérative semble ne pas dépendre ou dépendre faiblement de f .

D'autre part, toutes les fonctions d'auto-corrélation mettent clairement en évidence un mode dont le temps de relaxation est très grand et compris entre 1 et 10 ms. Il s'agit indéniablement du mode lent, caractéristique des solutions de polyélectrolytes hydrophiles sans sel. Ceci montre

⁴Ces angles sont 25° , 30° , 40° , 50° , 60° , 70° , 80° , 90° , 100° , 110° , 130° et 150° .

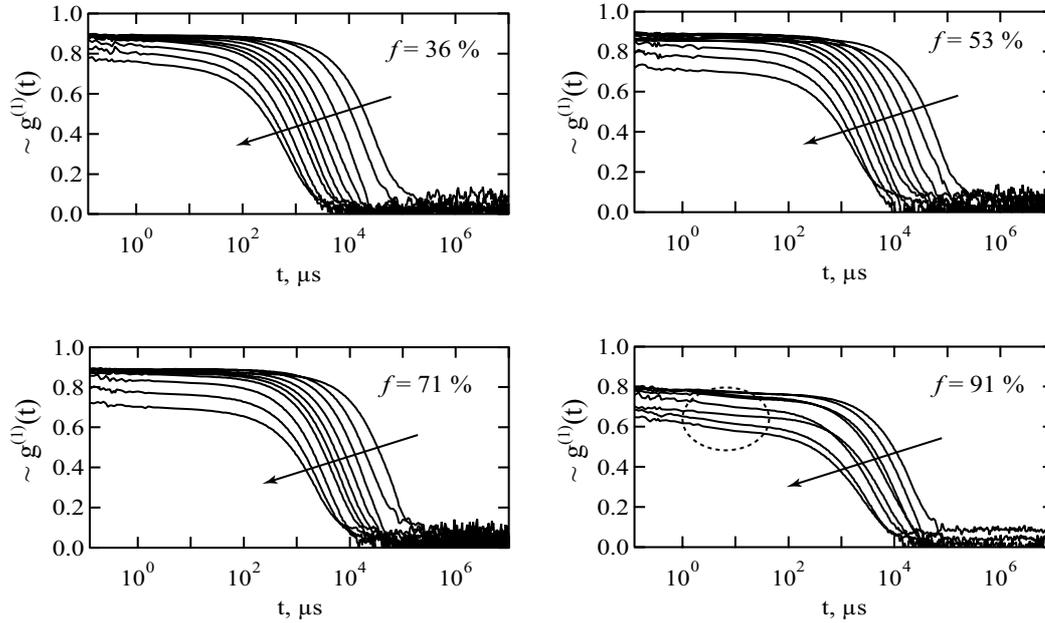


Figure 9.4: Fonctions d'autocorrélation $\sim g_b^{(1)}(t)$ en fonction du taux de charge f pour des solutions de PSS de longueur de chaîne $N = 1320$, en solution dans l'eau pure à la concentration $C_p = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Chaque graphe représente une série de fonctions $\sim g_b^{(1)}(t)$ (unité arbitraire) pour des angles variant entre 25 et 150° . La flèche donne le sens des vecteurs de diffusion q croissants. La zone entourée de pointillés est attribuée à une relaxation rapide.

que le mode lent existe dans les solutions de polyélectrolytes hydrophobes, indépendamment de f et qu'il domine largement la dynamique observée en DLS.

Visiblement, il n'apparaît pas de dynamique à temps court. Dans ces solutions très pures, le mode rapide, dont les temps caractéristiques sont typiquement compris entre 1 et $10 \mu\text{s}$, est pratiquement invisible. Ce n'est que dans le cas du PSS fortement chargé ($f = 90\%$) et pour les angles les plus grands que l'on peut deviner un mode de relaxation rapide (signalée par la zone en pointillés dans la figure 9.4).

Afin de caractériser plus quantitativement les fonctions d'autocorrélation, nous établissons pour chacune le spectre $s(t)$ des temps de relaxation en utilisant la méthode décrite au paragraphe précédent (équation 9.27 et commentaires qui suivent). Les résultats sont présentés dans la figure 9.5. Par souci de clarté, on ne représente que les spectres correspondant à l'angle $\theta = 60^\circ$. Les spectres font systématiquement apparaître, sous la forme d'un pic intense, le mode lent autour d'un temps caractéristique de l'ordre de 10 ms . Aucun autre mode n'apparaît significativement. Comme nous l'avons mentionné, c'est pour le PSS $f = 90\%$ que le mode rapide est le plus visible mais son amplitude est excessivement faible comparativement au mode lent. Le temps de relaxation du mode rapide est de l'ordre de $10 \mu\text{s}$, ce qui est une valeur typique pour les polyélectrolytes hydrophiles. Pour les autres taux de charge, le mode rapide est pratiquement invisible. Nous interprétons la très faible amplitude du mode rapide comme une conséquence de la réduction très forte du taux de charge. D'après le chapitre 7, nous pouvons estimer le taux de charge effectif des PSS présentés dans les figures 9.4 et 9.5. À l'aide de l'équation empirique 7.24 (page 155), nous calculons ainsi :

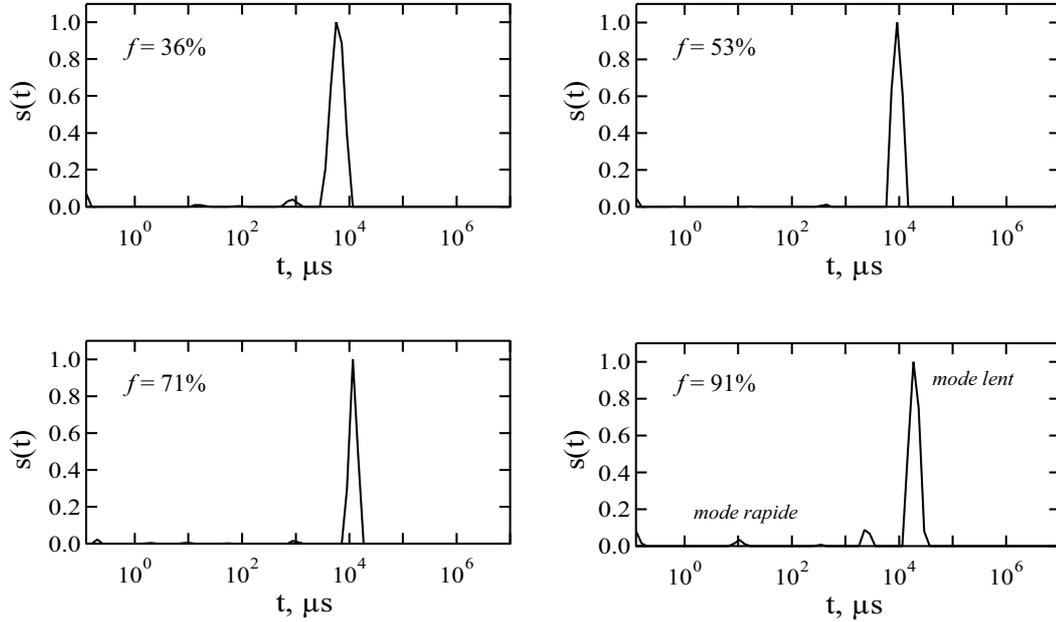


Figure 9.5: Spectres des temps de relaxation correspondant aux fonctions d'autocorrélation présentées dans la figure 9.4 pour l'angle $\theta = 60^\circ$. La fonction $s(t)$ a été normalisée par l'amplitude maximale du mode lent.

$f(\%)$	36	53	71	91
f_{eff}	7.9	15	23	32

Les solutions de PSS étant très pures, on peut considérer que la majorité des ions libres sont les contre-ions libérés par les chaînes à la concentration $C_p f_{eff}$. Or, il est habituel de considérer le mode rapide comme provenant du couplage chaîne/petits ions libres de charge opposée. Dans notre cas, $C_p f_{eff}$ est toujours très faible et sa valeur maximale est obtenue pour $f = 90\%$. Ceci pourrait expliquer pourquoi le mode rapide n'est visible que pour le PSS de plus fort taux de charge et que son amplitude est extrêmement faible.

D'autre part, la représentation en $s(t)$ est intéressante car elle permet de positionner assez précisément le temps de relaxation τ_s du mode lent. Alors que les différences n'étaient pas visibles sur les fonctions d'autocorrélation brutes, on remarque dans la figure 9.5 que le taux de charge f a une influence faible mais significative sur le temps de relaxation du mode lent : τ_s augmente lorsque f augmente. Cet effet sera discuté ultérieurement.

Conclusion partielle : Par DLS, nous avons caractérisé la dynamique coopérative de solutions de PSS en fonction du taux de charge f . Dans tous les cas, nous observons l'existence d'un mode lent qui domine largement la dynamique en solution. Le mode rapide apparaît avec une intensité très faible dans le cas du plus fort taux de charge et est pratiquement invisible dans les autres cas. Dans ce paragraphe, nous avons présenté les résultats pour une concentration C_p et une longueur de chaînes N . Les observations que nous avons faites dans ce cas restent valables quels que soient C_p et N . Une chose remarquable est que le mode lent existe même aux plus

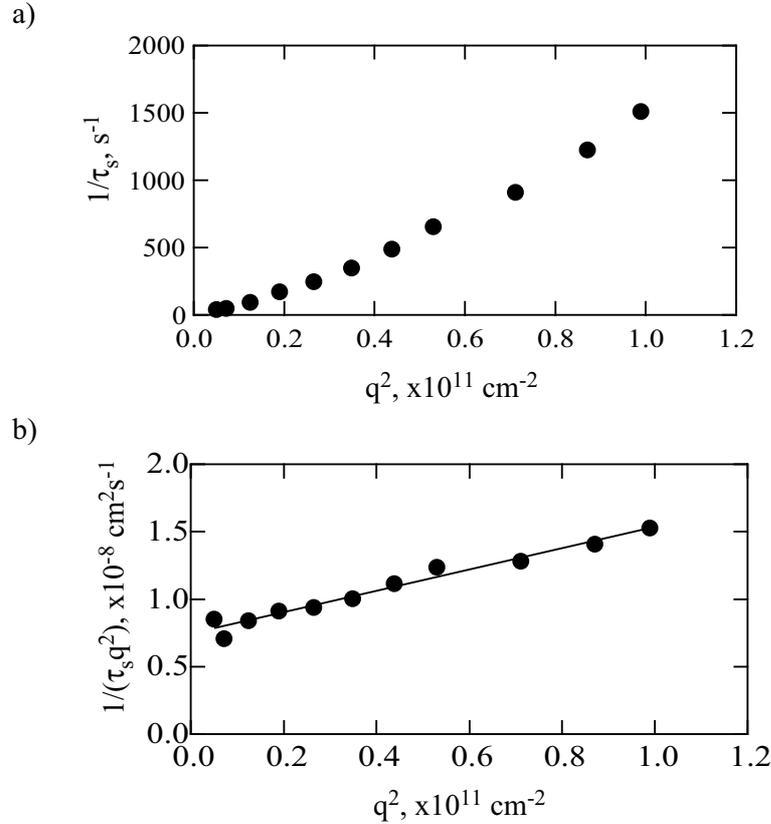


Figure 9.6: Temps de relaxation du mode lent τ_s en fonction du vecteur de diffusion q . Exemple du PSS $N = 1320$, $f = 36\%$ et $C_p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: a) $1/\tau_s$ vs. q^2 et b) $1/(\tau_s q^2)$ vs. q^2

faibles concentrations. Par conséquent, nous ne pourrions pas caractériser le mode rapide dans les conditions de notre étude (eau pure sans sel ajouté). Ainsi, nous nous consacrons, dans ce qui suit, à l'étude du mode lent.

Temps de relaxation τ_s en fonction de q

Pour chaque vecteur de diffusion q , nous établissons $g^{(1)}(t)$ puis $s(t)$ afin de déterminer précisément le temps de relaxation τ_s associé au mode lent. Indépendamment de N , C_p et f , nous observons que $1/\tau_s$ ne varie pas linéairement en fonction de q^2 . On en donne une illustration dans la figure 9.6a) pour le PSS $N = 1320$, $f = 36\%$ et $C_p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mode lent ne peut donc pas être associé à la diffusion lente d'un objet de petite taille. Dans la figure 9.6b), on trace $1/(\tau_s q^2)$ (homogène à un coefficient de diffusion) en fonction de q^2 . Le fait que $1/(\tau_s q^2)$ soit une fonction croissante de q^2 est la signature d'un objet de grande dimension. En outre, cette croissance qui est linéaire est bien décrite par la formule de Burchard :

$$\frac{1}{\tau_s q^2} = D_s^{q=0} (1 + C q^2 R_G^2) \quad (9.28)$$

où C est une constante prenant des valeurs, en fonction de la morphologie, comprises entre 0.1 et 0.2, $D_s^{q=0}$ un coefficient de diffusion extrapolé à angle nul et R_G un rayon de giration associé

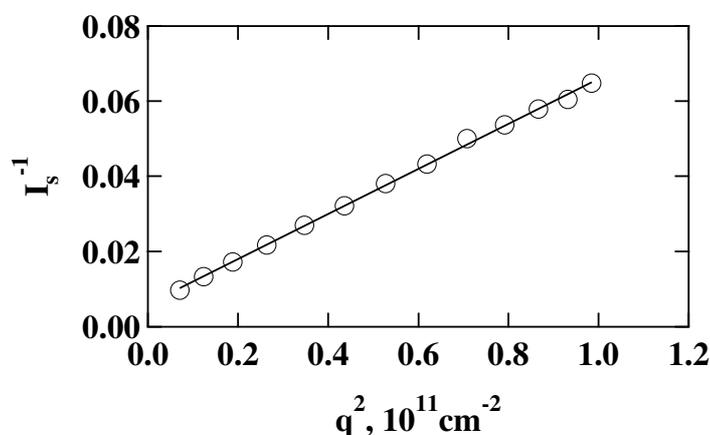


Figure 9.7: Inverse de l'intensité normalisée du mode lent (unité arbitraire) en fonction de q^2 pour le PSS $N = 1320$, $f = 36\%$, $C_p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

au mode lent [144].

Nous avons la preuve que le mode lent est associé à un objet de grande taille. Il serait intéressant de caractériser celle-ci en fonction des paramètres f , N et C_p .

Taille caractéristique du mode lent

Nous avons déterminé le rayon de giration R_G associé au mode lent par deux méthodes.

La première utilise les résultats de la DLS. Pour une solution donnée, nous déterminons $\tau_s(q)$ puis traçons $1/(\tau_s q^2)$ en fonction de q^2 (voir figure 9.6). L'ajustement linéaire et l'utilisation de l'équation 9.28 permettent de déterminer R_G^{app} associé au mode lent. Arbitrairement, nous prenons la valeur intermédiaire 0.15 pour la constante C .

R_G a été également déterminé par diffusion de lumière statique (SLS). Celle-ci a été opérée sur le dispositif de la DLS en mesurant $I(q)$, l'intensité diffusée par les solutions en fonction du vecteur de diffusion q sur la gamme angulaire $30^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ ($30 \text{ nm} < 1/q < 120 \text{ nm}$). Dans les mêmes conditions, nous mesurons également $I_{eau}(q)$, l'intensité diffusée par l'eau pure, et $I_{benzène}(q)$, celle diffusée par du benzène (l'utilisation du benzène comme référence est arbitraire mais elle est courante dans la littérature et cela permet, éventuellement, de comparer les intensités trouvées entre différents auteurs). On calcule alors $I_s(q)$, intensité normalisée associée au mode lent :

$$I_s(q) = \frac{A_s}{\sum A_i} \frac{I(q) - I_{eau}(q)}{I_{benzène}(q)} \quad (9.29)$$

Le terme $A_s/\sum A_i$, rapport de l'amplitude du mode lent sur la somme des amplitudes de tous les autres modes, représente la contribution du mode lent à la diffusion. Dans notre cas, grâce aux spectres des temps de relaxation, (voir figure 9.5), nous savons que les amplitudes de tous les autres modes sont largement négligeables devant celle du mode lent. Avec une très

bonne approximation, on a donc :

$$I_s(q) \simeq \frac{I(q) - I_{eau}(q)}{I_{benzène}(q)} \quad (9.30)$$

La mesure de R_G à partir de $I_s(q)$ est délicate puisque le mode lent est associé à un objet de grande dimension. Une représentation de Guinier montre d'ailleurs que la partie linéaire couvre la première moitié seulement des vecteurs de diffusion. Néanmoins, sachant que :

$$\frac{I_s(q)}{I_s(0)} \simeq 1 - \frac{q^2 R_G}{3} \quad (9.31)$$

on détermine un rayon de giration apparent R_G^{app} , en écrivant :

$$I_s^{-1} \simeq I_s(0)^{-1} \left(1 + \frac{q^2 R_G^{app2}}{3} \right) \quad (9.32)$$

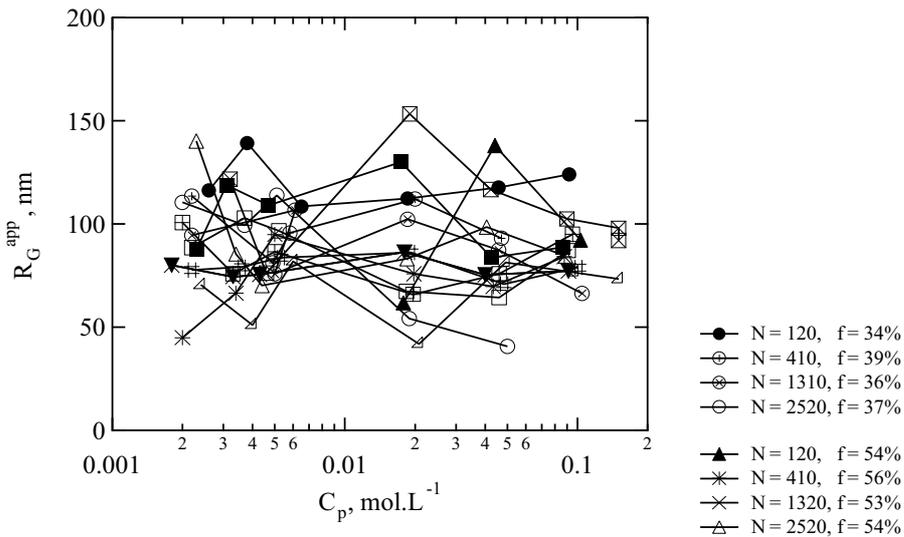
Dans la figure 9.7, on représente $I_s^{-1}(q)$ en fonction de q^2 , toujours pour le même PSS ($N = 1320$, $f = 36\%$, $C_p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Dans ce cas, on remarque que l'on peut déterminer assez précisément R_G^{app} . Il faut néanmoins noter que la linéarité observée dans cet exemple est exceptionnellement bonne. En général, on observe une certaine ondulation des points autour de la droite d'ajustement. Néanmoins, l'estimation de R_G^{app} par cette méthode semble correcte, dans la limite de concentrations suffisamment élevées ($> 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Résultats

Les résultats de l'étude systématique du rayon de giration associé au mode lent R_G^{app} en fonction de N , f et C_p sont rassemblés dans les figures 9.8a) (par DLS, à partir de $1/(\tau_s q^2)$ vs. q^2) et 9.8b) (mesure par SLS). On remarque tout d'abord que, malgré leur caractère imprécis, les deux techniques sont en bon accord. Les valeurs déterminées par DLS sont légèrement inférieures à celles obtenues par SLS, ce qui peut s'expliquer par notre choix arbitraire $C = 0.15$. Les deux techniques montrent ainsi un même résultat, aussi surprenant que manifeste : R_G^{app} vaut approximativement 100 nm, quels que soient f , N et C_p . Ce résultat appelle plusieurs commentaires :

- Toutes les études faites sur les polyélectrolytes hydrophiles rapportent une valeur de R_G proche de 100 nm, indépendamment de N et C_p . Pour la première fois, nous trouvons que, dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, R_G vaut également 100 nm et est indépendant de f .
- L'hypothèse de la formation du mode lent par interactions hydrophobes est clairement réfutée puisqu'il n'y aucune différence visible entre les PSS hydrophiles ($f = 90\%$) et les PSS les plus hydrophobes ($f \simeq 35\%$).
- Le mode lent a toujours une taille caractéristique de 100 nm, même pour les petites chaînes aux plus bas taux de charge. Or, d'après le chapitre précédent, nous savons que, dans ce cas, les chaînes sont probablement des petits globules individualisés. Le mode lent semble donc exister même pour des chaînes qui ne sont pas enchevêtrées.

a) DLS



b) SLS

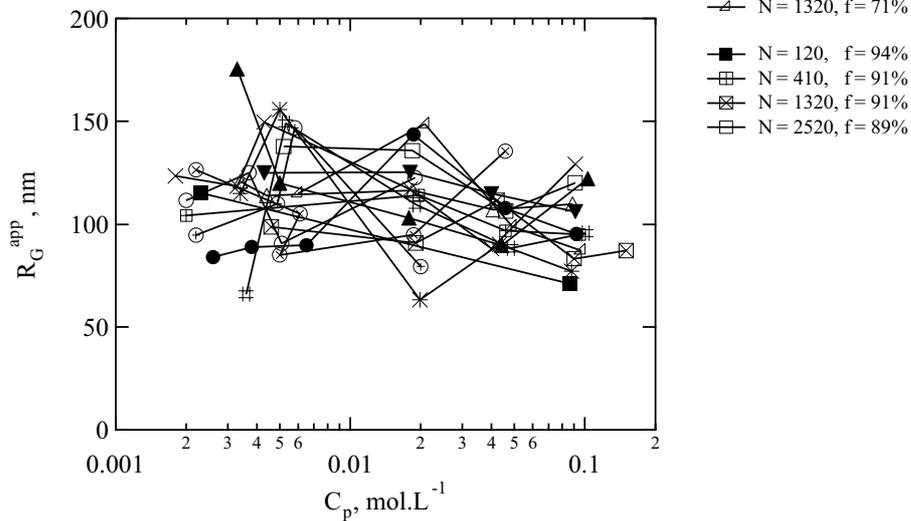


Figure 9.8: Détermination, a) par DLS et b) par SLS, du rayon apparent R_G^{app} associé au mode lent pour des solutions de PSS dans l'eau pure en fonction de la longueur des chaînes N , du taux de charge f et de la concentration C_p .

- La taille du mode lent reste inchangée, même pour les concentrations les plus faibles. Cet effet, qui est également observé dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, est probablement l'aspect le plus mystérieux du mode lent.
- L'origine du mode lent est pratiquement toujours liée à la présence de contre-ions condensés au sens de Manning, éventuellement partagés entre plusieurs chaînes. Or, nous avons vu au chapitre 7 qu'il y a probablement coexistence de deux mécanismes de réduction de f : condensation au sens de Manning (ces contre-ions peuvent participer aux interactions attractives) et piégeage des contre-ions au cœur des perles (ces contre-ions ne peuvent pas participer à l'attraction). L'indépendance de R_G^{app} selon f pourrait signifier soit que la quantité d'ions condensés au sens de Manning est également indépendante de f , soit que le phénomène de condensation des contre-ions ne suffit pas à expliquer l'origine du mode lent.

Par conséquent, deux études semblent indispensables pour déterminer si le mode lent est lié à la condensation des contre-ions :

1. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, faire une étude par DLS au-dessous du seuil de condensation de Manning. Pour cela, on peut soit utiliser des polyélectrolytes faiblement chargés, soit un solvant possédant une constante diélectrique très élevée comme le NMF à basse température.
2. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes, mesurer f_{eff} en l'absence de condensation de Manning (expériences dans le NMF à basse température, projet en cours, décrit page 153)

Taille du mode lent : conclusion

Par DLS et SLS, nous avons trouvé que le rayon de giration apparent du mode lent, R_G^{app} , vaut approximativement 100 nm, indépendamment de N , f et C_p . L'origine du mode lent paraît donc dissociée des propriétés intrinsèques des chaînes (conformation et caractère hydrophobe). Sa nature est probablement électrostatique puisque seuls l'ajout de sel [90] ou l'application d'un champ électrique extérieur [138] permettent de modifier son imperturbable taille. Le rôle de la condensation des contre-ions dans sa formation reste à démontrer. Enfin, nous nous représenterons désormais le mode lent comme un domaine multi-chaînes de grande dimension. Sa dynamique est liée soit à sa propre diffusion dans la solution, soit à son caractère transitoire (le mode lent se forme puis se défait) soit par les entrées et sorties des chaînes fluctuant à sa périphérie. Nous la caractérisons dans le paragraphe suivant.

9.3.5 Dynamique du mode lent

Sedlák est l'auteur qui a étudié de la manière probablement la plus approfondie la dynamique collective des PSS $f = 100\%$ (hydrophiles) dans l'eau pure [125, 132]. Nos polymères ne différant des siens que par le taux de charge chimique f , nous adoptons son formalisme pour présenter nos résultats. Nous comparerons ainsi, vis à vis de la DLS, le comportement des PSS hydrophobes ($35 \leq f \leq 90\%$) à celui des PSS hydrophiles ($f = 100\%$).

On rappelle que $1/(\tau_s q^2)$ est une fonction linéaire de q^2 (voir figure 9.6). Nous choisissons alors de caractériser la dynamique du mode lent par le coefficient $D_s^{q=0}$, obtenu par extrapolation de $1/(\tau_s q^2)$ en fonction de q^2 à vecteur de diffusion nul.

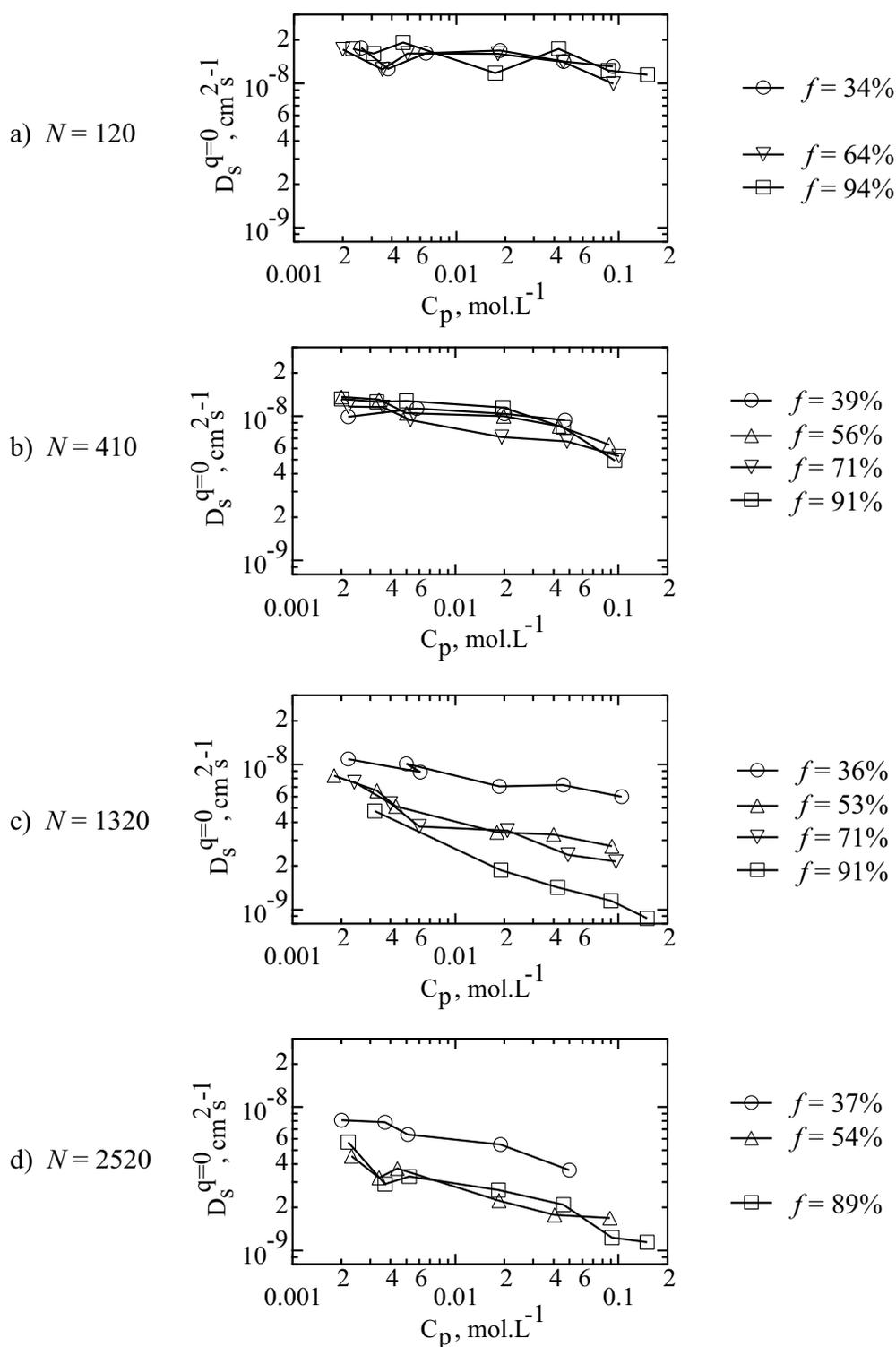


Figure 9.9: Coefficient de diffusion du mode lent extrapolé à vecteur de diffusion nul en fonction de la concentration C_p pour quatre longueurs de chaîne et différents taux de charge par longueur de chaîne.

La figure 9.9 représente $D_s^{q=0}$ en fonction de la concentration⁵ C_p pour quatre longueurs de chaînes et différents taux de charge par longueur de chaîne.

On remarque tout d'abord que $D_s^{q=0}$ décroît avec C_p quels que soient N et f . Par conséquent, il ne s'agit pas du mode coopératif de fluctuation autour de la longueur de corrélation puisque nous avons montré au chapitre précédent que, dans tous les cas, ξ_c est une fonction décroissante de la concentration. Le coefficient coopératif est donc nécessairement une fonction croissante de C_p (voir, par exemple, le tableau 9.1). Le mode lent n'est pas lié non plus à l'auto-diffusion des chaînes puisque dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophobe, on prévoit, pour une dynamique de Rouse, une fonction indépendante de C_p ou faiblement croissante (voir 9.1). Par contre, si le mode lent est associé à des domaines multi-chaînes diffusant lentement dans la solution, il est normal que $D_s^{q=0}$ décroisse avec la concentration. Alors que le taux de charge a peu d'effet, la longueur de chaîne N influence assez fortement la manière dont $D_s^{q=0}$ décroît avec C_p . Pour quantifier cet effet, on représente la variation de $D_s^{q=0}$ en fonction de C_p comme une loi de puissance $D_s^{q=0} \sim C_p^{-\nu}$. Les exposants ν ainsi déterminés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (les valeurs dont l'imprécision est supérieure à ± 0.05 ont été exclues) :

	$\langle f \rangle = 35\%$	$\langle f \rangle = 55\%$	$\langle f \rangle = 70\%$	$\langle f \rangle = 90\%$
$N = 120$	0.04 ± 0.02		0.08 ± 0.05	0.08 ± 0.04
$N = 410$	0.02 ± 0.04	0.18 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.18 ± 0.05
$N = 1320$	0.16 ± 0.02	0.32 ± 0.04	0.36 ± 0.07	0.46 ± 0.02
$N = 2520$	0.23 ± 0.04	0.29 ± 0.05		0.34 ± 0.08

Ces résultats sont à prendre avec précaution puisque la qualité des ajustements est assez mauvaise. Néanmoins cela permet une estimation quantitative de $D_s^{q=0}$ en fonction de C_p . Alors que ν dépend faiblement de f (ce pourrait être une fonction faiblement croissante), il semble que ν dépende significativement de N , croissant d'une valeur pratiquement nulle (inférieure à 0.1) à $N = 120$ pour atteindre approximativement 0.3 à $N = 2520$. Dans les cas des polyélectrolytes hydrophiles, le même effet est observé et il a été étudié soigneusement par Sedlák [132]. L'influence de N sur la dépendance en C_p n'est donc pas liée à des effets hydrophobes. De plus, elle montre un certain caractère anisotrope à grande échelle. Ceci est étonnant puisque l'on sait, grâce à la diffusion des rayons X, que la solution est isotrope à plus petite échelle.

On remarque également que, indépendamment de C_p , l'intensité absolue de $D_s^{q=0}$ dépend de N . L'analyse en fonction de N montre que $D_s^{q=0}$ est une fonction systématiquement décroissante de N . On représente alors $D_s^{q=0}$ comme une loi de puissance : $D_s^{q=0} \sim N^{-\beta}$. Encore une fois, cette analyse est imprécise puisqu'elle couvre à peine plus d'une décade de longueurs de chaîne et l'ajustement des points à une loi de puissance est mauvais. Néanmoins, on rassemble dans le tableau ci-dessous les valeurs de l'exposant β (les valeurs dont l'imprécision est supérieure à ± 0.1 ont été exclues).

	$\langle f \rangle = 35\%$	$\langle f \rangle = 55\%$	$\langle f \rangle = 70\%$	$\langle f \rangle = 90\%$
$C_p = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0.24 ± 0.08	0.35 ± 0.07	0.34 ± 0.02	0.33 ± 0.07
$C_p = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0.26 ± 0.05	0.45 ± 0.05	0.53 ± 0.09	
$C_p = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.37 ± 0.01	0.59 ± 0.09	0.68 ± 0.01	
$C_p = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.36 ± 0.06	0.57 ± 0.09	0.67 ± 0.07	0.80 ± 0.06
$C_p = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$		0.64 ± 0.03	0.58 ± 0.07	0.82 ± 0.07

⁵On rappelle que cette concentration est mesurée précisément par absorption UV.

On retrouve le couplage entre C_p et N mais la dépendance de β avec la concentration paraît assez faibles. Par contre, pour les concentrations strictement supérieures à 2.10^{-3} mol.L $^{-1}$, il apparaît une influence de f assez nette. Indépendamment de C_p , β semble croître d'une valeur voisine de 0.35 à $\langle f \rangle = 35\%$ à approximativement 0.8 pour $\langle f \rangle = 90\%$. Dans le cas des PSS $f = 100\%$, Sedlák rapporte un exposant $\beta = 1.1$ [132]. Il y aurait donc un effet de f dans la dépendance en N qui pourrait être liée aux changements de conformations des chaînes. Plus f est faible, plus la chaîne est compacte et plus l'influence de N est faible. Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, la dépendance en N^{-1} pouvait faire penser à la contribution de l'auto-diffusion des chaînes fluctuant à la périphérie des domaines multi-chaînes. Cette vision est erronée puisque, dans tous les cas (au moins pour $\langle f \rangle > 35\%$), on conserverait la dépendance en N^{-1} (voir tableau 9.1). Ceci confirme l'observation faite quant à la diminution de $D_s^{q=0}$ avec C_p .

9.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique des polyélectrolytes hydrophobes en solution.

Nous avons tenté de mesurer les coefficients d'auto-diffusion des chaînes par recouvrement de fluorescence après photoblanchiment (FRAP). Pour cela, nous avons mis au point une méthode permettant de marquer les chaînes de PSS par n'importe quel marqueur fluorescent F à condition que le dérivé amino F-NH $_2$ existe. Dans les cas des PSS hydrophobes, nous n'avons pas réussi à photoblanchir les chaînes marquées et la mesure de D_{auto} fut impossible.

La dynamique collective des solutions de PSS dans l'eau pure a été étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Nous nous sommes essentiellement contentés de présenter une série de résultats expérimentaux complexes et mal compris.

- Le mode lent domine largement la dynamique collective. L'amplitude du mode rapide est très faible pour les PSS $\langle f \rangle = 90\%$ et pratiquement nulle pour les taux de charge plus faibles. Cet effet pourrait être une conséquence de la concentration très faible en contre-ions libérés par les chaînes dans le cas des PSS à bas taux de charge.
- Le mode lent peut être associé à l'existence de domaines (permanents ou temporaires) multi-chaînes dont la taille est de l'ordre de 100 nm, indépendamment de N , f et C_p . Son origine est donc totalement dissociée des propriétés intrinsèques des chaînes, en particulier de leur nature hydrophobe. Elle ne semble pas liée non plus à la structure à petite échelle puisque nous avons montré que celle-ci est très sensible à la concentration en polymère ainsi qu'à la conformation des chaînes. Le rôle de la condensation des contre-ions dans la formation du mode lent paraît discutable. Il est probable qu'il s'agisse d'un effet électrostatique à grande échelle (fluctuation de la charge, fluctuation de champs électrique ?).
- La dynamique du mode lent est fort complexe. Sa représentation en termes de lois de puissance est très discutable. Deux effets, néanmoins, sont évidents. Le coefficient de diffusion associé au mode lent $D_s^{q=0}$ décroît significativement lorsque la concentration augmente (diffusion des domaines ?). Cette dépendance est également une fonction croissante de la longueur des chaînes N , ce qui montre un certain caractère anisotrope à grande échelle. D'autre part, $D_s^{q=0}$ décroît lorsque N augmente. Cette dépendance, proche de N^{-1} dans

le cas des PSS hydrophiles, s'affaiblit avec le taux de charge pour devenir approximativement $N^{-0.35}$ pour les PSS les plus faiblement chargés. Ceci est le seul effet clair de f sur les propriétés dynamiques associées au mode lent et pourrait être lié au changement de conformation des chaînes.

En somme, la dynamique collective des polyélectrolytes hydrophobes est très semblable à celle des polyélectrolytes hydrophiles. L'existence du mode lent semble être une propriété universelle des solutions de polyélectrolyte dans l'eau pure.

Conclusion de la troisième partie

Dans la deuxième partie, nous avons présenté un procédé permettant de fabriquer de manière contrôlée des PSS monodisperses à taux de charge chimique f et longueurs de chaîne N variés. Dans cette partie nous avons caractérisé les principales propriétés physiques de ces PSS en solution dans l'eau pure, en fonction de f , N et de la concentration C_p :

- Taux de charge effectif mesuré par potentiométrie et cryoscopie
- Structure des solutions par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par la technique de la sonde colloïdale en microscopie à force atomique (AFM)
- Dynamique collective par diffusion de la lumière dynamique

Ainsi, nous avons observé que le taux de charge effectif f_{eff} ne dépend que du taux de charge chimique et obéit à la loi empirique suivante :

$$f_{eff}(\%) = \frac{f(\%) - f^*}{100 - f^*} \frac{a}{l_B} = \frac{f(\%) - 18}{100 - 18} 36\% \quad (9.33)$$

f^* est un taux de charge théorique, situé en-dessous de la limite de solubilité expérimentale, pour lequel la charge effective de la chaîne serait nulle. Il existe donc un grand nombre de contre-ions piégés par la chaîne. Cet effet est interprété comme le résultat de deux mécanismes : condensation de Manning et piégeage des contre-ions dans les zones hydrophobes (les perles ?) de la chaîne.

Cet effet de réduction de la charge est fondamental et permet d'interpréter plusieurs propriétés structurales : amortissement et amplitude des forces oscillantes, déplacement du pic de corrélation. De plus, la conformation des chaînes est à l'origine d'un résultat très inhabituel pour un polyélectrolyte : la longueur de corrélation ξ_c ne varie pas comme $\xi_c \sim aN^0(C_p a^3)^{-1/2}$. En effet, nous avons trouvé :

$$\xi_c \sim aN^0(C_p a^3)^{-\alpha} \quad (9.34)$$

où l'exposant α décroît progressivement en fonction de f , de $1/2$ à $f = 100\%$ pour atteindre $1/3$ au voisinage de la limite de solubilité. L'exposant $1/2$ est la signature d'un comportement de polyélectrolyte hydrophile lorsque le PSS est totalement chargé, la valeur $1/3$ est celle de l'organisation tridimensionnelle de grosses perles ou de globules se repoussant mutuellement. Entre les deux, on remarque que l'exposant décroît à mesure que les perles sont plus grosses et moins nombreuses mais nous ne connaissons pas de théorie expliquant cette décroissance progressive. Ces résultats confirment quantitativement des tendances observées antérieurement [60, 65, 111].

À petite échelle, la nature hydrophobe du squelette se manifeste donc par des propriétés originales. Par contre, la dynamique collective observée à grande échelle ne dépend pratiquement

pas du caractère plus ou moins hydrophobe des chaînes. Elle se manifeste par l'apparition du mode lent dont les caractéristiques sont indépendantes des propriétés intrinsèques des chaînes comme de la manière dont elles sont organisées. De plus, alors que la solution est isotrope à une échelle comparable à la longueur de corrélation ($\xi_c \sim N^0$), elle possède un certain caractère anisotrope à très grande échelle.

En somme, les propriétés statiques des solutions de polyélectrolytes hydrophobes présentent des propriétés fondamentalement différentes de celles des polyélectrolytes hydrophiles. Nos interprétations reposent sur l'hypothèse d'une conformation en collier de perles de la chaîne unique. Or, à ce jour, aucune expérience n'a permis l'observation directe de cette conformation. Dans le volume, ceci est probablement très difficile. Par contre, en imaginant que l'on puisse fixer les chaînes sur une surface, l'observation semble possible puisqu'il existe des outils permettant de caractériser très finement les interfaces solide-liquide (AFM, réflectivité des rayons X, ellipsométrie). Pour cela, il est nécessaire d'étudier les propriétés interfaciales des polyélectrolytes hydrophobes. C'est l'objet de la partie suivante.

Partie IV

Propriétés aux interfaces

Introduction

Les polyélectrolytes hydrophobes, par nature, sont amphiphiles. Par conséquent, ils s'adsorbent spontanément sur les surfaces hydrophobes [145, 146]. Par ailleurs, parce qu'ils sont chargés en solution, les polyélectrolytes hydrophobes s'adsorbent également sur les surfaces de charge opposée.

Si une surface solide, hydrophobe ou cationique, est plongée dans une solution de PSS, un grand nombre de chaînes vont la recouvrir, plus ou moins rapidement. Cette surface jonchée de chaînes peut ensuite être caractérisée très finement par microscopie à force atomique, ellipsométrie ou réflectivité des rayons X. On espère ainsi pouvoir caractériser les chaînes adsorbées et répondre à la question : les chaînes ont-elles une conformation en collier de perles ?

Dans cette partie, on présente tout d'abord un procédé de fabrication des surfaces solides planes modèles, les unes hydrophobes, les autres cationiques. On décrit ensuite l'étude détaillée de l'adsorption des polyélectrolytes par ellipsométrie et par réflectivité des rayons X haute énergie. On conclut par un bilan sur les propriétés d'absorption des polyélectrolytes sur les surfaces solides : polyélectrolyte hydrophobe *vs.* polyélectrolyte hydrophile et surface chargée *vs.* surface hydrophobe.

◇ Chapitre 10

Trappes à perles

Pour adsorber les PSS, nous souhaitons disposer de surfaces solides planes qui doivent être les unes hydrophobes et les autres cationiques. En supposant que les chaînes de PSS peuvent s'adsorber sur ces surfaces sans changer leur conformation en collier de perles, nous les appelons familièrement trappes à perles.

Dans ce chapitre, nous présentons un procédé permettant la fabrication de telles surfaces. Nous montrons tout d'abord que les plaquettes de silicium constituent des substrats de choix. Nous décrivons ensuite la modification chimique de ces plaquettes permettant l'obtention de surfaces hydrophobes ou cationiques. Nous présentons enfin la caractérisation des surfaces ainsi préparées.

10. Trappes à perles

10.1 Surfaces hydrophobes et surfaces chargées	221
10.1.1 Nature des surfaces	221
10.1.2 Propriétés des couches de silice	221
10.1.3 Choix des silanes	223
10.2 Fabrication des surfaces	225
10.2.1 Matériel	225
10.2.2 Premier nettoyage	226
10.2.3 Activation de la surface	226
10.2.4 Greffage	226
10.3 Caractérisation des surfaces	227
10.3.1 Épaisseur de la couche greffée	227
10.3.2 Rugosité de la couche	228
10.3.3 Caractérisation par AFM	228
10.4 Conclusion	229

10.1 Surfaces hydrophobes et surfaces chargées

10.1.1 Nature des surfaces

Comme on le verra, la réflectivité des rayons X s'effectue à angles rasants. La surface doit donc être plane à grande échelle. À petite échelle, on souhaite que la surface soit peu rugueuse afin que l'interface surface solide/polymère soit bien définie. Il faut également que cette surface soit naturellement chargée ou que l'on puisse la modifier chimiquement.

Les surfaces qui semblent le mieux répondre à ces critères sont celles des plaquettes de silicium. En effet, leur usinage permet d'obtenir des surfaces planes (parallèles à un plan cristallin), de rugosité souvent faible (0.2 à 0.6 nm) et généralement assez planes à grande échelle (dans le cas des plaquettes épaisses).

En fait, la surface des plaquettes de silicium est couverte d'une fine couche de silice SiO_2 . La présence de cette silice est précieuse parce qu'elle est chargée négativement dans l'eau (en fonction du pH) et parce que l'on peut la traiter chimiquement.

On peut donc envisager deux possibilités pour rendre la surface positivement chargée : soit on y adsorbe un polyélectrolyte cationique, soit on y greffe chimiquement des groupes qui sont chargés positivement dans l'eau pure. Afin de bien contrôler la nature du substrat solide, nous choisissons de modifier chimiquement la surface de silice.

Pour les substrats hydrophobes, il est possible d'utiliser soit une surface naturellement hydrophobe (plaquette de Teflon), soit de modifier chimiquement la surface de silice d'une plaquette de silicium. De même, nous adoptons la seconde possibilité car elle permet l'obtention de substrats avec un état de surface bien contrôlé.

10.1.2 Propriétés des couches de silice

La surface d'une couche de silice comporte un grand nombre de groupes silanol $-\text{Si}-\text{OH}$ (4 à 6 sites par nanomètre carré). Cette surface, ultra-réactive, se contamine très facilement : adsorption de molécules gazeuses ou formation de liaisons hydrogène avec l'eau, les alcools, les acides carboxyliques et les amines. Avant toute utilisation, une surface de silice doit être décontaminée par un nettoyage poussé.

Il est assez facile de greffer des molécules sur une surface de silice. Cela repose toujours sur la création d'une liaison siloxane $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ selon la réaction fondamentale :



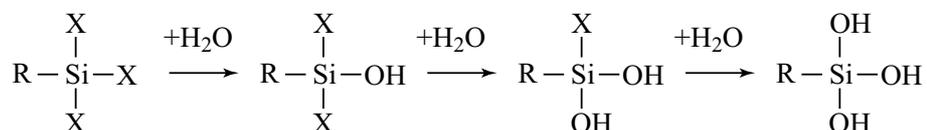
(Les substituants R, qui sont arbitraires et ne sont pas nécessairement identiques, indiquent simplement la tétravalence du silicium)

Cette réaction permet par exemple de fabriquer de la silice à température ambiante à partir d'alcoxydes $\text{Si}(\text{OR})_4$ (chimie douce, procédé sol-gel) :

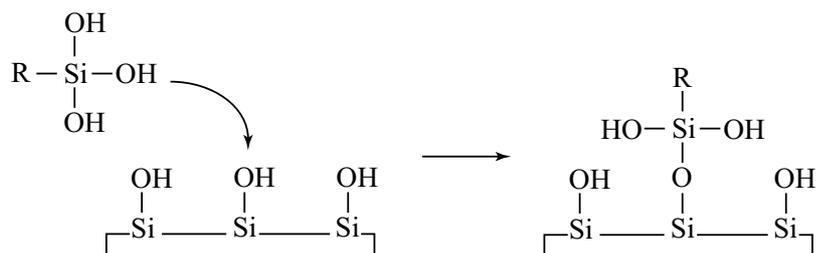


C'est aussi grâce à elle que des microorganismes comme les diatomées¹ sont capables de fabriquer leur coquille minérale en un temps record.

¹Les diatomées sont des algues unicellulaires entourées d'une coque en silice très finement ornementée. Lors de la division cellulaire, les deux cellules produites emportent chacune la moitié de la coque. Elles sont alors capables de reconstituer très rapidement la moitié de la coque manquante.

1. Hydrolyse *in situ* du silane

2. Condensation avec un silanol de la surface



3. La réaction se poursuit et les molécules greffées en surface peuvent se condenser entre elles pour former une monocouche dense

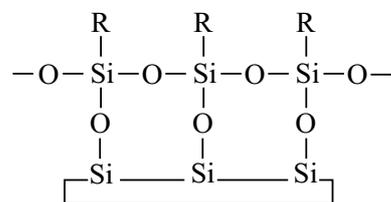


Figure 10.1: Mécanisme général du greffage d'un silane trifonctionnel $\text{RSi}(\text{X})_3$ sur une surface de silice active (comportant des silanols en surface).

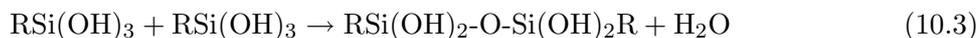
Il est possible de mettre à profit la réaction de l'équation 10.1 pour greffer des molécules sur une surface de silice. La molécule à greffer doit comporter un groupe silanol mais celui-ci, on l'a dit, est très réactif et rend la molécule trop instable. On utilise à la place un silane de formule générale $\text{RSi}(\text{X})_3$ où X est un substituant alkoxy, chloro, trifluoroacétoxy ou diméthylamino. La figure 10.1 représente le mécanisme de greffage d'un silane $\text{RSi}(\text{X})_3$ sur une surface de silice active (comportant des groupes silanols en surface). Les substituants -X sont tout d'abord hydrolysés en silanol par l'eau présente *in situ*. Un des groupes silanol formés peut se condenser selon la réaction 10.1 sur un silanol de la surface. La densité de silanols en surface étant importante, la couche formée est dense et la condensation peut se produire entre molécules greffées voisines pour former un réseau réticulé à 2 dimensions.

En réalité la réaction de condensation sur la surface est toujours en compétition avec celle entre les greffons libres portant des groupes silanols. Celle-ci s'apparente à une réaction de

Silane	Fournisseur	Nature de la surface	Nom de la surface
3-aminopropyl-triméthoxysilane	Aldrich	Cationique	APS
3-mercaptopropyl-triméthoxysilane	Alfa Alesar	Neutre	SH
Phényltriméthoxysilane	Aldrich	Hydrophobe	ϕ

Tableau 10.1: Silanes utilisés pour la modification des surfaces siliceuses des plaquettes de silicium. Pour chacun, on donne le nom du fournisseur, la nature chimique de la surface lorsqu'elle est plongée dans l'eau pure ($5 \leq pH \leq 7$) et le nom que l'on donne à la surface modifiée.

polymérisation et conduit à la formation d'oligomères :



Cette propagation peut être linéaire, comme dans l'équation donnée ci-dessus, ou tridimensionnelle. Le meilleur moyen d'éviter cette réaction parasite, qui conduit à la formation de couches épaisses et inhomogènes, est de limiter au maximum la formation des groupes silanols dans le volume. Pour cela, il faut que le milieu réactionnel contienne une quantité très faible de molécules d'eau, si possible près de la surface, et juste suffisante pour activer les silanes à greffer.

Il est donc facile de greffer des molécules de silane sur une surface de silice. Par contre, fabriquer des monocouches denses de manière contrôlée est une opération bien plus délicate à mettre en pratique. D'une manière générale, la chimie des surfaces est extrêmement sensible aux conditions opératoires.

Lorsque les silanes greffés forment une monocouche dense, on remarque que la surface est totalement couverte de groupements R. Or, on trouve dans le commerce des silanes présentant une grande variété de substituants R. Il est donc possible d'apporter des propriétés chimiques variées aux surfaces de silice couvrant les plaquettes de silicium.

10.1.3 Choix des silanes

Nous choisissons d'utiliser des triméthoxysilanes car ce sont probablement les moins réactifs des silanes substitués. On espère ainsi un meilleur contrôle du greffage. En fonction de la propriété de surface désirée (hydrophobe ou chargée), on emploie un des silanes listés dans le tableau 10.1. En fonction de la nature du substituant R-, les propriétés chimiques de la surface dans l'eau pure ($5 \leq pH \leq 7$) sont variées. La surface est cationique lorsqu'elle comporte des fonctions amines ($pK_A \simeq 9.2$), neutre dans le cas de thiols ($pK_A \simeq 10 - 11$) et très hydrophobe quand elle est couverte de noyaux benzéniques. Dans la figure 10.2, on représente schématiquement les surfaces obtenues en fonction du ou des silanes utilisés. Dans le cas d'un mélange de silanes aminopropyl- et mercaptopropyl-, il est envisageable de faire varier la charge de la surface sans modifier le pH de la solution.

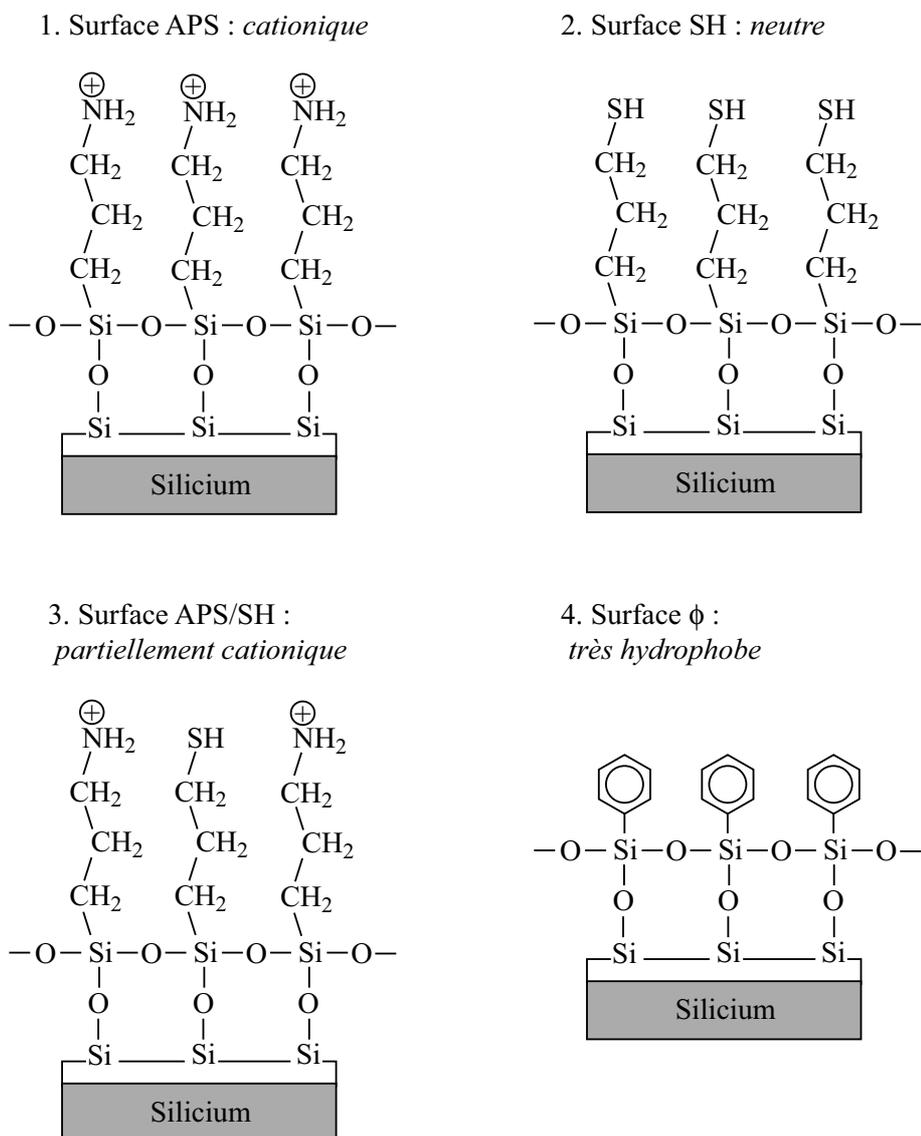


Figure 10.2: Représentation schématique de monocouches denses auto-assemblées obtenues par greffage de différents silanes sur la surface de silice d'une plaquette de silicium. En fonction de la nature du silane, la surface, dans l'eau pure, peut être cationique, neutre, partiellement cationique ou hydrophobe.

10.2 Fabrication des surfaces

Dans ce paragraphe, nous présentons la méthode que nous avons appliquée pour modifier les surfaces de plaquettes de silicium. Celle-ci a été développée à partir d'une procédure donnée par Claire Laurens, inspirée des travaux de Tardivat *et al.* [147] et Silberzan *et al.* [148]. Notre méthode contient probablement des étapes superflues (de nettoyage et de rinçage, notamment) mais elle permet l'obtention de surfaces assez bien contrôlées. Un peu par superstition, nous l'avons toujours appliquée de la même manière.

10.2.1 Matériel

Le problème de l'eau

On rappelle que la présence d'eau favorise la formation d'oligomères de silane (réactions 10.3 et 10.4) et donc l'épaississement des couches. Une très faible quantité d'eau est cependant nécessaire pour hydrolyser les silanes en silanols réactifs. Nous choisissons de travailler dans les conditions les plus anhydres possibles, l'apport des molécules d'eau se faisant lors de l'activation de la couche de silice, par les traces contenues dans les solvants et, éventuellement, par l'atmosphère.

Silanes

Seules les surfaces APS et ϕ ont été fabriquées. Les silanes correspondants (voir tableau 10.1) sont conservés sous azote.

Plaquettes de silicium

Les substrats solides sont des plaquettes de silicium, polies sur la surface (100), dopées au bore et fournies par Siltronix (Archamps, France). Pour les expériences d'ellipsométrie et d'AFM, nous utilisons des plaquettes de 2 pouces de diamètre (50.8 mm) et 0.25 mm d'épaisseur. Ces plaquettes sont découpées à l'aide de pointes diamantées avant le greffage. Pour les expériences de réflectivité des rayons X, nous utilisons des plaquettes épaisses (2 mm) et de 1 pouce de diamètre (25.4 mm). Les plaquettes sont manipulées à l'aide de pinces teflonées (on peut employer, par exemple, une pince métallique enturbannée de ruban Teflon).

Solvants

Les solvants, chloroforme et toluène, sont anhydres et de qualité analytique. Le fournisseur (Merck) garantit une quantité d'eau inférieure à 0.01% dans le cas du chloroforme et 0.03% dans celui du toluène. Nous conservons ces solvants sur tamis moléculaire.

Verrerie

Avant greffage, toute la verrerie est mise à l'étuve, sous vide et à 90°C. Pour le greffage, nous utilisons des boîtes de Pétri en verre Pyrex.

10.2.2 Premier nettoyage

Cette étape n'est pas effectuée dans le cas d'une plaquette de silicium neuve. Dans le cas contraire, la plaquette est tout d'abord rincée à l'eau distillée, nettoyée à l'eau légèrement savonneuse et rincée de nouveau. Elle est alors traitée par le mélange appelé "piranha".

Pour cela, sous hotte aspirante, on dispose la plaquette au fond d'un bécher de forme haute. Le bécher est lui-même mis au centre d'un grand cristalliseur afin de récupérer d'éventuelles projections de liquide. À part, on prépare deux petits béchers, l'un contenant de l'eau oxygénée à 50% en volume (Prolabo, qualité Rectapur), l'autre un volume double d'acide sulfurique 98% (Prolabo, qualité Rectapur). Dans le bécher contenant la plaquette, on verse alors toute l'eau oxygénée. On introduit ensuite, avec précautions mais rapidement, tout l'acide sulfurique. Le piranha met, en général, quelques secondes à se réveiller. La hotte est fermée et on laisse le piranha réagir pendant 30 minutes environ. La plaquette est alors retirée précautionneusement. Elle est rincée largement à l'eau distillée puis au chloroforme et enfin séchée au diazote.

10.2.3 Activation de la surface

Les surfaces de silice étant très réactives, elles sont facilement contaminées. Il est nécessaire d'effectuer une opération de nettoyage poussé permettant la décontamination à l'échelle moléculaire et l'obtention d'un grand nombre de sites silanols actifs. Pour cela, la plaquette est tout d'abord balayée au diazote afin d'ôter les poussières macroscopiques. Elle est alors disposée dans une enceinte en inox, incluant une lampe UV et contenant une entrée et une sortie de gaz. On effectue alors les étapes suivantes (nettoyage UV-ozone) :

1. 5 minutes de balayage de l'enceinte par du dioxygène gazeux (Air liquide)
2. Fermeture des entrées et sorties gaz
3. 45 minutes d'exposition à la radiation UV
4. 5 minutes de balayage au dioxygène
5. 15 minutes de balayage au dioxygène barbotant dans de l'eau distillée

La dernière étape est réalisée afin de favoriser la fixation de molécules d'eau à la surface (par liaison hydrogène). C'est la seule étape d'introduction de molécules d'eau.

La surface de la plaquette ainsi activée (silanols et eau en surface) est caractérisée par ellipsométrie. Connaissant l'indice de la silice, $n_{SiO_2} = 1.46$, on mesure son épaisseur e_{SiO_2} à la surface du silicium. On trouve alors systématiquement une épaisseur comprise entre 1.5 et 2.0 nm.

10.2.4 Greffage

Juste avant le greffage, on prépare une solution par dilution de 1.5 mL de silane dans 50 mL de toluène. Aussitôt l'activation et après la mesure ellipsométrique, la surface est déposée, face active vers le haut, au fond d'une boîte de Pétri. On introduit alors 10 mL de la solution de silane diluée et on referme la boîte. On laisse agir pendant 15 minutes, en agitant deux ou trois fois à la main et très délicatement. Pendant ce temps, on prépare deux béchers, l'un contenant du chloroforme, l'autre du toluène. Au bout des quinze minutes, on retire la plaquette à l'aide

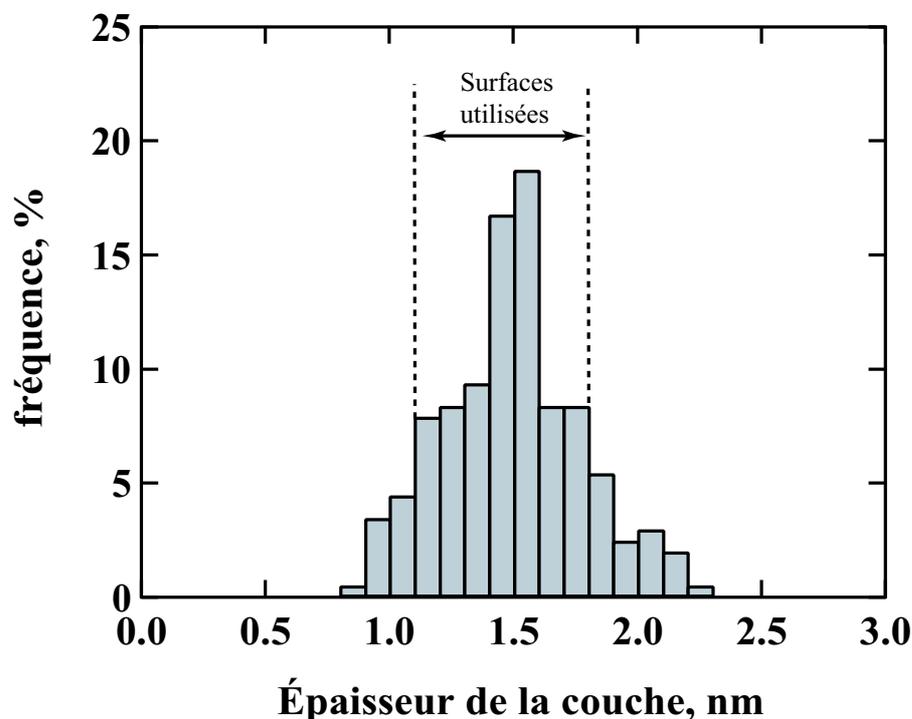


Figure 10.3: Distribution des épaisseurs des couches d'APS sur un lot de 203 surfaces synthétisées. Pour les expériences d'adsorption, nous utilisons celles ayant une épaisseur comprise entre 1.2 et 1.8 nm.

d'une pince teflonée. Le toluène est prélevé à la pipette Pasteur puis aspergé sur la surface. Cette opération est effectuée cinq fois. La surface est ensuite rincée cinq fois, de manière identique, avec le chloroforme. La surface est alors séchée au diazote puis disposée pendant quinze minutes dans une étuve sous vide à 90°C afin de la déshydrater totalement (on veut être sûr que le greffage ne se poursuive pas). Il est possible que cette étape décroche des silanes mal greffées. On rince alors de nouveau la surface au toluène puis au chloroforme. Elle est enfin séchée au diazote gazeux puis rangée dans une boîte adaptée (Fluoroware). En règle générale, nous utilisons les surfaces rapidement (quelques jours) après leur fabrication. Lorsqu'on doit les conserver longuement (plus d'une semaine), elles sont stockées dans une boîte étanche remplie de diazote gazeux.

10.3 Caractérisation des surfaces

10.3.1 Épaisseur de la couche greffée

L'épaisseur de la couche greffée est mesurée systématiquement par ellipsométrie sachant que l'on connaît précisément l'épaisseur de la sous-couche de silice (mesurée avant greffage) et que l'indice d'une couche auto-assemblée de silane vaut 1.45 environ. Dans le cas des surfaces ϕ , on trouve une épaisseur comprise entre 0.3 et 0.4 nm, ce qui correspond bien à l'épaisseur d'une monocouche.

Dans le cas des couches APS, l'épaisseur moyenne mesurée peut varier entre 1.0 nm et 2.4 nm,

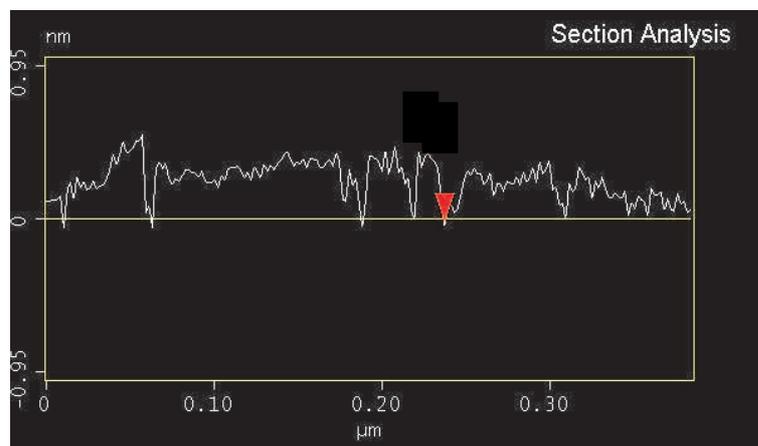


Figure 10.4: Section d'une image obtenue en topographie AFM d'une surface APS

l'épaisseur théorique d'une monocouche auto-assemblée étant estimée à 1.3 nm. La figure 10.3 représente la distribution des épaisseurs obtenues sur un peu plus de 200 surfaces préparées. Cette distribution est centrée autour de 1.5-1.6 nm, qui est l'épaisseur la plus couramment obtenue. Cette valeur est supérieure à la celle d'une monocouche théorique. Cet écart peut être dû à une erreur systématiquement faite en ellipsométrie (erreur sur l'indice de la couche) ou à des imperfections de la couche greffée elle-même. Néanmoins, compte tenu de la bonne reproductibilité du greffage, nous considérons qu'une couche possédant une épaisseur voisine de 1.5 nm est de bonne qualité. On remarque que l'on obtient quelques surfaces très (trop) épaisses (2 nm et plus). Dans ce cas, il y a probablement eu oligomérisation de silanes pendant le greffage. À l'opposé, certaines couches présentent des épaisseurs très faibles en moyenne. Celles-ci couvrent donc imparfaitement la surface. Pour les expériences d'adsorption, on décide de conserver les plaquettes dont l'épaisseur de la couche est comprise entre 1.2 et 1.8 nm, ce qui représente 78% des échantillons. Du point de vue de l'épaisseur moyenne des couches greffées, la préparation des plaquettes APS est donc assez bien contrôlée.

10.3.2 Rugosité de la couche

La rugosité est mesurée par réflectivité des rayons X dans l'air. Il faut noter que cette étude n'a pas été réalisée systématiquement. Pour les quelques échantillons caractérisés, nous avons trouvé une rugosité de l'ordre de 0.6 nm, valeur voisine de celle de la plaquette avant greffage (0.5 nm, typiquement).

10.3.3 Caractérisation par AFM

Nous n'avons pas fait d'étude systématique des couches greffées par AFM. Quelques surfaces ont été caractérisées par Laurent Rubatat au laboratoire DRFMC-SI3M du CEA à Grenoble. Sur des étendues latérales faibles (1 μm), les images en hauteur font apparaître une surface assez uniforme avec, par endroits, des petits trous de 0.4 nm de profondeur. La figure 10.4 représente la section topographique d'une image AFM. Outre les petits trous, on remarque également une certaine courbure à grande échelle.

Ces résultats sont à considérer avec précaution et une étude plus approfondie mériterait d'être effectuée.

10.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode (paragraphe 10.2) permettant de greffer des monocouches auto-assemblées à la surface de plaquettes de silicium. On obtient ainsi des surfaces solides, planes et possédant en surface un caractère hydrophobe ou cationique (charge opposée au PSS). Les couches ont été essentiellement caractérisées du point de vue de leur épaisseur moyenne. Selon ce critère, le greffage paraît assez bien contrôlé. Nous n'avons pas réalisé de caractérisation précise à l'échelle moléculaire. Les quelques observations effectuées (rayons X et AFM) n'ont pas mis en évidence de défauts majeurs. Cependant, il est probable que la couche comporte des défauts à très petite échelle : trous, surépaisseur locale, contamination. Néanmoins, sachant que la plus grande partie de notre étude sera la mesure de l'épaisseur de la couche de PSS adsorbée sur la surface, le bon contrôle de l'épaisseur des monocouches auto-assemblées semble un critère satisfaisant de qualité.

Nous disposons désormais de surfaces hydrophobes et de surfaces cationiques (lorsqu'elles sont dans l'eau) assez bien caractérisées. Nous allons les utiliser pour tenter d'attraper les chaînes de polyélectrolytes hydrophobes.

◇ Chapitre 11

Ellipsométrie *in situ* des couches de PSS adsorbées

La plupart des propriétés en volume de nos PSS ont été interprétées en supposant une conformation en collier de perles des chaînes. Cependant, celle-ci n'a jamais été observée directement. Il existe des preuves expérimentales de l'existence de zones hydrophobes dans la solution mais on ignore leur taille. Afin d'éprouver l'hypothèse du collier de perles, nous mettons à profit l'adsorption sur les surfaces solides pour mesurer la taille des perles. Pour cela, une série de PSS sont adsorbés sur des surfaces de charge opposée, immergées dans l'eau, dans des conditions où la conformation en collier de perles est supposée persister dans l'état adsorbé [149]. Par ellipsométrie spectroscopique, nous mesurons *in situ* l'épaisseur apparente h_{app} de la couche de PSS adsorbée. En interprétant h_{app} comme une mesure de la taille des perles D_p , il est possible de caractériser comment varie D_p en fonction du taux de charge f et de la longueur des chaînes N .

11. Ellipsométrie *in situ* des couches de PSS adsorbées

11.1 Principe de l'étude	233
11.1.1 Adsorption des polyélectrolytes hydrophobes sur les surfaces de charge opposée	233
11.1.2 Plan d'expérience	233
11.1.3 Mesure de l'épaisseur de la couche adsorbée par ellipsométrie	234
11.2 Mise en œuvre expérimentale	236
11.2.1 Schéma du montage	236
11.2.2 Surfaces et PSS étudiés	237
11.3 Étude en présence de sels ajoutés	237
11.3.1 Préparation des solutions	237
11.3.2 Conduite d'une expérience	237
11.3.3 Observations générales	237
11.3.4 Influence de f	239
11.4 Adsorption des PSS dans l'eau pure	243
11.5 Conclusion	244

11.1 Principe de l'étude

Nous mettons en œuvre l'adsorption électrostatique des PSS sur les surfaces cationiques APS immergées dans l'eau et mesurons, par ellipsométrie *in situ*, l'épaisseur de la couche de PSS adsorbée [150]. Nous souhaitons obtenir des informations sur la conformation des chaînes adsorbées.

11.1.1 Adsorption des polyélectrolytes hydrophobes sur les surfaces de charge opposée

Dans le cadre de leur modèle du collier de perles, Dobrynin et Rubinstein ont étudié théoriquement l'adsorption des polyélectrolytes hydrophobes sur les surfaces de charge opposée [149]. Une grande variété de régimes est prévue en fonction de la densité de charge σ de la surface et de la longueur de Debye λ_D . Néanmoins, dans un grand nombre de cas, ils montrent que la conformation de la chaîne en collier de perles des chaînes persiste lorsque les chaînes sont adsorbées.

Dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes faiblement chargés, Borisov *et al.* ont prévu un fort aplatissement des perles ou des globules sur la surface [151]. Cet effet est d'autant plus fort que l'attraction électrostatique avec la surface est forte, c'est-à-dire que la longueur de Debye est faible (pas ou peu de sels ajoutés).

11.1.2 Plan d'expérience

Nous planifions deux études :

1. Étude en présence de sels ajoutés. L'ellipsométrie permet de mesurer l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée. Afin d'avoir une estimation de la taille des perles, nous souhaitons que la couche adsorbée soit semblable à une monocouche dense de perles. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter suffisamment de sels pour écranter la répulsion entre perles et éviter les déformations dues à une attraction électrostatique trop forte sur la surface. La concentration en sels ne doit pas être non plus trop élevée car un écrantage électrostatique trop important empêche l'adsorption. D'autre part, lorsque λ_D est plus petite que la taille d'une perle, les interactions électrostatiques sont écrantées à l'échelle d'une perle et les perles coalescent pour former un globule sphérique. Nous choisissons alors d'utiliser une concentration en sels ajoutés $C_s = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. La longueur de Debye λ_D correspondante vaut approximativement 1 nm, valeur légèrement inférieure à la taille de quelques nanomètres prévue pour les perles. Dans le volume, le collier est ainsi fortement compacté sur ses perles. Il est d'ailleurs possible que le collier de perles soit si compact qu'il ne ressemble plus réellement à un collier de perles. Par contre, λ_D n'est probablement pas suffisamment petite pour provoquer la coalescence des perles. Ceci sera d'ailleurs vérifié expérimentalement. Enfin, l'attraction électrostatique par la surface étant écrantée à l'échelle d'une perle, on suppose que les perles adsorbées sont peu déformées.

Dans ces conditions, on suppose que la couche de PSS adsorbée est semblable à une monocouche dense de perles et que son épaisseur h_{app} , déterminée par ellipsométrie, est une mesure de la taille des perles D_p .

2. Étude de l'adsorption dans l'eau pure (sans sel ajouté)

11.1.3 Mesure de l'épaisseur de la couche adsorbée par ellipsométrie

Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane : après réflexion d'une onde lumineuse polarisée rectilignement, la polarisation devient elliptique.

Considérons tout d'abord une onde électromagnétique plane polarisée (OEMPP), de longueur d'onde λ , arrivant avec l'incidence ϕ_1 sur une interface séparant deux milieux d'indices n_1 et n_2 . Son vecteur champs électrique est décomposé en une composante parallèle (indice p) et une composante normale (indice s) au plan d'incidence. Au franchissement de l'interface, une OEMPP est réfléchiée et une OEMPP est transmise. Les relations de continuité permettent d'obtenir les coefficients de réflexion r en amplitude (relations de Fresnel) :

$$r_p = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad (11.1)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} \quad (11.2)$$

Les coefficients de réflexion ne dépendent que de ϕ_1 , n_1 et n_2 puisque ϕ_2 est lié à ϕ_1 par la relation de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad (11.3)$$

Une expérience d'ellipsométrie consiste à caractériser l'ellipse de l'onde réfléchiée en mesurant le rapport :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp(i\Delta) = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (11.4)$$

Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques. $\tan \Psi$ est le rapport des modules des coefficients de réflexion et Δ est la différence de phase introduite par la réflexion.

Dans le cas d'une interface parfaite, $\Delta = 0$. La connaissance de Ψ , de ϕ_1 et d'un indice permet de déterminer l'autre indice.

Considérons maintenant la situation d'une couche d'indice n_c , d'épaisseur homogène h_c , intercalée entre les deux milieux semi-infinis d'indice n_1 et n_2 . La couche intercalée introduit un facteur de déphasage $\exp(-ik_ch_c)$ avec :

$$k_c = \frac{2\pi n_c}{\lambda} \cos \phi_c = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_1^2 \sin^2 \phi_1} \quad (11.5)$$

On a alors pour chaque composante parallèle (p) et normale (s) :

$$r = \frac{r_{1c} + r_{c2} \exp(-2ik_ch_c)}{1 + r_{1c}r_{c2} \exp(-2ik_ch_c)} \quad (11.6)$$

où les coefficients r_{1c} et r_{c2} sont respectivement les coefficients de réflexion à l'interface milieu 1-couche et couche-milieu 2.

Ψ et Δ sont donc des fonctions complexes de ϕ_1 , n_1 , n_c , n_2 et h_c . Dans notre cas, le milieu 1 est constitué par l'eau dont on connaît n_1 et le milieu 2 est le substrat de silicium dont n_2 est également connu. À angle d'incidence fixé, les deux seules inconnues sont l'épaisseur de la couche h_c et son indice n_c . Connaissant Ψ et Δ , il est *a priori* possible de déterminer à la fois

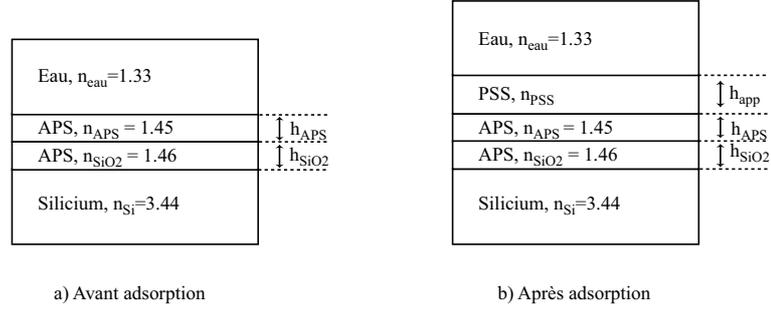


Figure 11.1: Représentation du modèle de couches successives pour notre système a) avant l'adsorption du PSS et b) après son adsorption.

h_c et n_c . Lorsque les couches sont très petites par rapport à la longueur d'onde, ce qui est notre cas, un développement au premier ordre en h_c/λ (approximation de Drude) montre que seules les variations Δ sont significatives (premier ordre en h_c/λ), celles de Ψ (deuxième ordre en h_c/λ) étant très faibles. En pratique, il est alors d'usage de supposer l'indice n_c connu et la mesure de Δ permet de déterminer h_c .

Application à notre système

Dans la figure 11.1, on représente schématiquement la composition en couches successives de notre système. Avant adsorption, la situation est celle décrite précédemment. Le silicium représente le milieu infini 2 sur lequel se produit la réflexion, l'eau le milieu infini 1 dans lequel se propage l'onde incidente, la couche de silice et la monocouche de silane intercalées entre les deux milieux. Dans cette situation, tous les paramètres sont connus, en particulier $n_{SiO_2} = 1.46$ et h_{SiO_2} déterminé avant greffage par ellipsométrie, ainsi que $n_{APS} = 1.45$ et h_{APS} mesuré après greffage et avant adsorption par ellipsométrie dans l'air. Néanmoins, on déterminera systématiquement h_{app} dans les conditions d'adsorption et avant l'introduction du polymère, c'est-à-dire lorsque la surface est en contact avec l'eau. Le système est alors parfaitement caractérisé. Après adsorption du PSS, deux nouvelles inconnues apparaissent : l'épaisseur de la couche adsorbée h_{PSS} et son indice n_{PSS} . h_{PSS} étant très petite ($h_{PSS}/\lambda \simeq 0.01$), la donnée de Ψ et Δ ne permet pas de déterminer à la fois h_{PSS} et n_{PSS} . Sachant que nous souhaitons des mesures assez précises de l'épaisseur, nous mesurons Ψ et Δ en fonction de la longueur d'onde λ . La connaissance de $\Psi(\lambda)$ et de $\Delta(\lambda)$ améliore fortement la précision. Dans le cas d'épaisseurs suffisamment grandes, les ajustements de $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ permettent d'estimer à la fois h_{PSS} et n_{PSS} . On trouve alors systématiquement une valeur n_{PSS} voisine de 1.45. Cette valeur est intermédiaire entre une couche de PSS sec ($n = 1.54$) et celle de l'eau ($n_{eau} = 1.33$), ce qui laisse supposer la présence d'eau dans la couche. En faisant une approximation linéaire, on a grossièrement :

$$n_{PSS} \simeq \Phi_{perle} n_{PSS} + (1 - \Phi_{perle}) n_{eau} \quad (11.7)$$

En reprenant l'image d'une monocouche dense de perles formant un réseau hexagonal à 2 dimensions, la fraction volumique occupée par les perles vaut $\Phi_{perle} = \pi/(3\sqrt{3}) \simeq 0.6$. On retrouve alors, à l'aide de l'équation 11.7, $n_{PSS} \simeq 1.45$. Par conséquent, dans ce qui suit, sachant que la détermination simultanée de h_{PSS} et n_{PSS} est difficile, on fixera l'indice de la couche $n_{PSS} = 1.45$ et on interprétera les angles ellipsométriques en terme de l'épaisseur apparente de

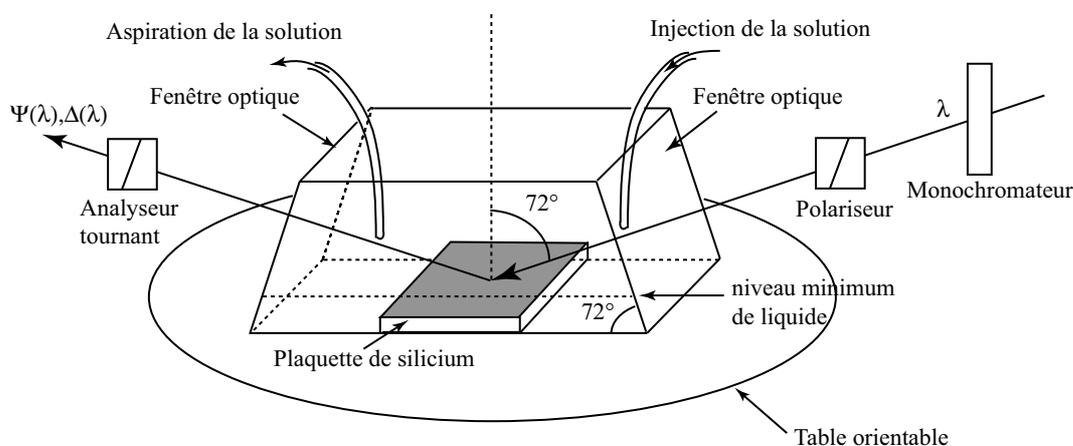


Figure 11.2: Schéma du montage ellipsométrique permettant de caractériser *in situ* l'interface solide/liquide à la surface d'une plaquette de silicium.

la couche de PSS, notée h_{app} . Le terme apparent est employé pour signifier qu'il existe toujours une incertitude sur la valeur absolue de l'épaisseur compte tenu de l'incertitude sur l'indice.

11.2 Mise en œuvre expérimentale

11.2.1 Schéma du montage

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec Michele Sferrazza lors de mon séjour à l'Université de Surrey (Guildford, Angleterre). La figure 11.2 représente le schéma du dispositif expérimental que nous avons utilisé. La plaquette de silicium est fixée au fond d'une cuve à l'aide d'un cavalier qui n'est pas représenté sur le schéma. La cuve, de notre fabrication, possède deux fenêtrés optiques (lamelles de microscope) disposées perpendiculairement au faisceau incident. L'ellipsométrie est réalisée avec un ellipsomètre commercial (VASE Woollam Inc, USA) à un angle de 72° par rapport à la normale de l'échantillon. Cette valeur, proche de l'angle de Brewster du silicium dans l'eau (69°), permet d'améliorer la sensibilité de la mesure ellipsométrique. Un monochromateur permet de faire varier la longueur d'onde λ du faisceau incident entre 400 nm et 700 nm avec un pas de 15 nm. Le dispositif polariseur/analyseur tournant permet alors de déterminer les angles ellipsométriques Ψ et Δ en fonction de λ . 100 rotations de l'analyseur sont effectuées par mesure.

L'alignement est effectué dans l'air, à l'aide de la table orientable qui permet des déplacements verticaux et angulaires. Le parallélisme de l'échantillon par rapport au faisceau est établi en amenant le faisceau à la verticale à l'aide d'un goniomètre motorisé. Le réglage en hauteur se fait sur le faisceau réfléchi pour une incidence de 72° .

Des tuyaux souples montés sur seringues permettent le remplissage et la vidange de la cellule. Lors de la mesure, la cellule est remplie de liquide (15 mL environ). Lors des changements de solutions (rinçage de la couche, par exemple), on s'assure que le niveau de liquide reste toujours au-dessus de l'échantillon.

11.2.2 Surfaces et PSS étudiés

Nous utilisons les plaquettes de silicium modifiées APS selon la méthode décrite au chapitre précédent. On rappelle que, dans ce cas, la surface en contact avec l'eau est constituée d'un grand nombre de groupes $-\text{NH}_3^+$ ($\text{pK}_A(-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2) \simeq 9$). Dans l'eau pure, les plaquettes modifiées APS sont donc des surfaces solides planes, cationiques et fortement chargées. Nous n'avons pas mesuré ni fait varier la densité de charge de la surface. Nous utilisons une surface neuve, fraîchement préparée, pour chaque nouvelle expérience d'adsorption.

Nous avons étudié l'ensemble de nos PSS dont une liste est donnée dans le tableau 6.3 (page 123). Nous utilisons également deux PSS commerciaux $f = 100\%$ de longueur de chaîne $N = 1320$ et $N = 410$. La concentration en PSS, dont nous n'avons pas décelé d'effet, est fixée, pour les expériences présentées dans ce chapitre, à $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

11.3 Étude en présence de sels ajoutés

11.3.1 Préparation des solutions

Chaque PSS est dissous dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à la concentration $C_s = C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl, qualité analytique, Aldrich). Dans ces conditions, on suppose que la couche de PSS adsorbée est semblable à un tapis dense de perles.

11.3.2 Conduite d'une expérience

Une étude d'adsorption comporte systématiquement les cinq étapes suivantes :

1. La plaquette est fixée dans la cellule puis l'alignement est réalisé dans l'air.
2. La cellule liquide est remplie d'eau pure (Millipore). On mesure $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ comme décrit précédemment ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$, 100 révolutions). La mesure est répétée cinq fois.
3. On aspire l'eau jusqu'à laisser 1 mm de liquide au-dessus de la surface puis on remplit la cuve d'une solution de NaCl à 0.1 mol.L^{-1} . On répète l'opération et on mesure $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$.
4. De manière identique au 2., on remplace la solution NaCl par une solution de PSS.
5. On remplace alors la solution par de l'eau pure en répétant l'opération vidange/remplissage cinq fois de manière à s'assurer qu'il n'y ait plus de polymère dans le volume.

11.3.3 Observations générales

Les spectres sont analysés en utilisant le modèle des couches successives présenté au paragraphe 11.1.3.

- L'étape 2 permet de mesurer l'épaisseur h_{APS} de la monocouche auto-assemblée lorsqu'elle est plongée dans un milieu aqueux. Pour un indice de $n = 1.45$, on trouve une épaisseur systématiquement plus grande que celle déterminée dans l'air et comprise entre 1.5 et 2.5 nm.

Nous ignorons comment interpréter cet effet.

- L'étape 3 permet de vérifier que la présence de sels dissous n'a pas d'effet sur la monocouche. On trouve toujours la même épaisseur que celle déterminée dans l'eau pure. La somme des résultats accumulés dans les étapes 2 et 3 permet une estimation assez précise de h_{APS} .

- L'étape 4 permet de caractériser les propriétés de la couche de PSS adsorbée lorsqu'elle est en équilibre avec une solution de PSS. Sachant que $n_{PSS} = n_{APS} = 1.45$, on détermine à partir des angles ellipsométriques l'épaisseur totale $h_{APS+PSS}$ d'une couche unique APS+PSS. Cette mesure est répétée cinq fois, ce qui permet d'estimer une valeur moyenne pour $h_{APS+PSS}$. On calcule alors l'épaisseur apparente de la couche de PSS : $h_{app} = h_{APS+PSS} - h_{APS}$. Cette analyse est assez grossière et repose sur des hypothèses comme la valeur de l'indice de la couche de PSS. Néanmoins, c'est une manière simple de caractériser s'il y a ou non adsorption de polymère sur la surface d'APS. De plus, la bonne résolution de l'appareil, l'accumulation sur un grand nombre de révolutions, l'analyse en longueur d'onde et la répétition des mesures nous permettent de penser que les variations de h_{app} donnent une bonne estimation de celles de l'épaisseur de la couche de PSS adsorbée. Dans ce contexte, on observe que tous les PSS s'adsorbent, quels que soient le taux de charge et la longueur des chaînes, et que l'épaisseur apparente de la couche prend des valeurs comprises entre 1 et 5 nm. Cette adsorption est extrêmement rapide. Nous n'observons en effet aucune variation d'épaisseur entre le premier spectre établi au bout de quinze minutes environ et le dernier, obtenu après plus d'une heure d'adsorption. Des études sur plusieurs heures montrent que l'épaisseur de la couche ne varie pas. La couche se forme donc très rapidement et atteint son épaisseur d'équilibre en quelques minutes. Ceci constitue une différence remarquable par rapport à l'adsorption très lente des PSS aux interfaces hydrophobes [145, 146]. En effet, celle-ci nécessite le temps que les chaînes atteignent l'interface hydrophobe par diffusion. Au contraire, dans le cas de l'adsorption sur une surface de charge opposée, l'attraction électrostatique joue le rôle de force motrice et l'adsorption est très rapide. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement la cinétique de cette adsorption (les chaînes s'adsorbent trop rapidement pour notre mesure).

- L'étape 5 revient à mettre en contact la couche de PSS adsorbée avec de l'eau pure. Quels que soient le taux de charge et la longueur des chaînes, l'épaisseur de la couche est identique à celle avant rinçage. Ceci montre le caractère profondément irréversible de l'adsorption électrostatique du PSS. Cet effet, qui est également observé dans le cas de l'adsorption à une interface hydrophobe des PSS [146], est une propriété assez générale de l'adsorption des polymères : la probabilité de désorber simultanément les nombreux points d'attache de la chaîne est très faible. Dans notre cas, cet effet peut être intéressant pour d'éventuelles applications. Une fois que le PSS a été déposé sur une surface à traiter, il ne s'en désorbe plus.

En somme, nous retenons que l'adsorption des PSS sur les surfaces de charge opposée est très rapide (l'épaisseur d'équilibre est atteinte en moins de quinze minutes) et qu'elle est irréversible. On étudie maintenant plus précisément l'épaisseur apparente h_{app} , mesurée après rinçage (la couche est ainsi bien définie), en fonction du taux de charge f et de la longueur des chaînes.

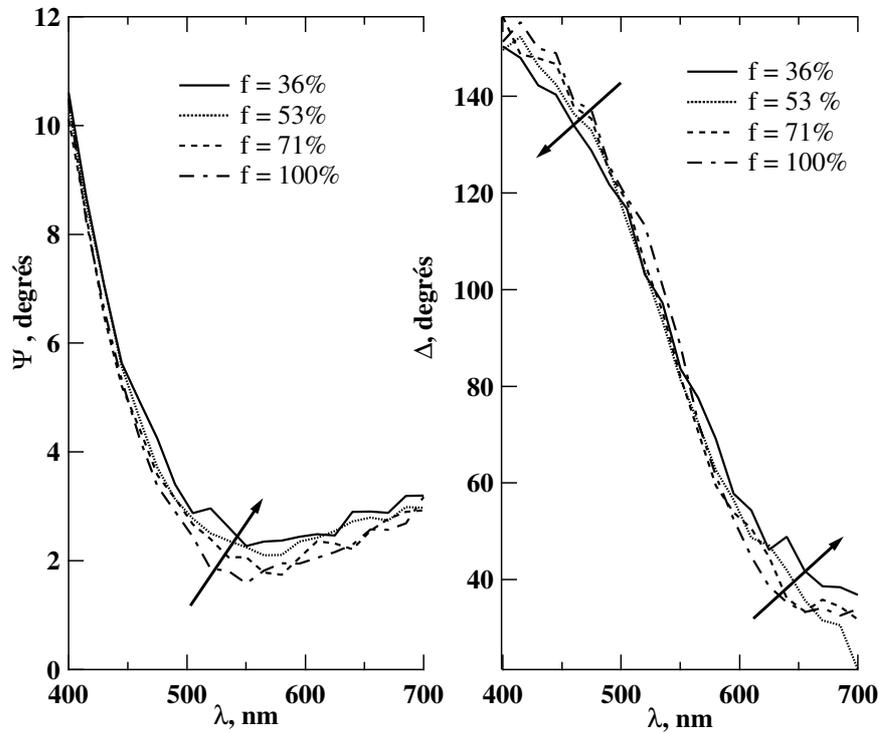


Figure 11.3: Angles ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde λ pour un PSS de longueur $N = 1320$ et quatre taux de charge chimique $f = 36\%$, 53% , 71% et 100% . Les flèches indiquent le sens des taux de charge décroissants.

11.3.4 Influence de f

La figure 11.3 représente une série de spectres bruts $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ pour un PSS de longueur de chaîne $N = 1320$ et quatre taux de charge f . On remarque tout d'abord que f a une influence évidente sur Ψ et Δ et ce, dans toute la gamme de longueurs d'ondes étudiée. Lorsque f décroît, Ψ est de moins en moins creusé tandis que l'inflexion de Δ augmente. Indépendamment de la manière dont on peut interpréter Ψ et Δ , cela signifie que **les caractéristiques de la couche dépendent de f** . À indice fixé, l'évolution des courbes Ψ et Δ va dans le sens d'une augmentation de l'épaisseur de la couche lorsque f diminue, c'est-à-dire pour des PSS de plus en plus hydrophobes. Cet effet est observé quelle que soit la longueur des chaînes.

Analysons plus quantitativement cette variation. On trace dans la figure 11.4 l'épaisseur de la couche de PSS h_{app} en fonction du taux de charge effectif f_{eff} déterminé à partir de f à l'aide de l'équation 7.24 (page 155). Tout d'abord, on remarque que l'épaisseur h_{app} augmente fortement lorsque f_{eff} décroît alors qu'elle est indépendante de la longueur des chaînes N (si on ignore, pour l'instant, les points noirs qui seront discutés ultérieurement). À l'aide d'un ajustement à une loi de puissance, on trouve :

$$h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-0.8} \quad (11.8)$$

Dans ces conditions d'adsorption, nous supposons, comme mentionné précédemment, que la couche est semblable à une monocouche dense de perles. De ce point de vue, h_{app} serait une

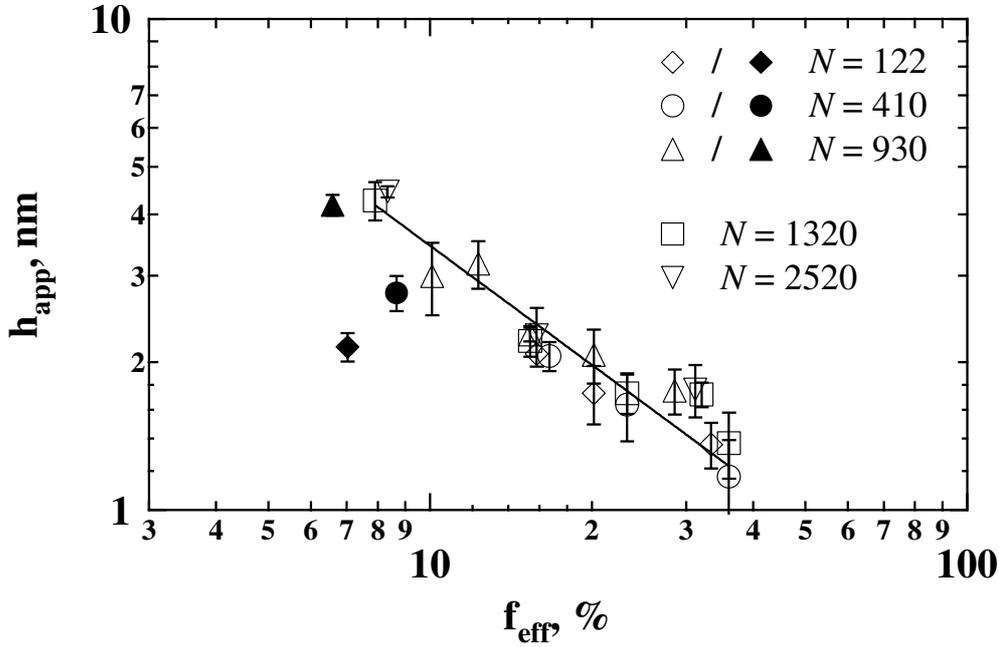


Figure 11.4: Épaisseur apparente h_{app} de la couche de PSS, mesurée après rinçage, en fonction du taux de charge effectif f_{eff} pour différentes longueurs de chaînes N (échelle logarithmique). L'adsorption est effectuée à la concentration $C_p = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ dans NaCl 0.1 mol.L $^{-1}$. La droite d'ajustement possède une pente de 0.8 ± 0.06 .

mesure de la taille de perles D_p ou, au moins, proportionnelle à celle-ci : $D_p \sim h_{app}$. Le résultat expérimental de l'équation 11.8 est donc, compte tenu des erreurs expérimentales, en bon accord avec la prédiction pour D_p du modèle du collier de perles (éq. 3.16 p. 60) :

$$D_p \sim aN^0 \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (11.9)$$

Plusieurs remarques doivent être effectuées à ce point.

- La détermination expérimentale de l'exposant de f_{eff} est discutable puisqu'elle est réalisée sur moins d'une décade en épaisseur comme en taux de charge. Or, f_{eff} est naturellement limité par la solubilité du PSS dans l'eau. Il est difficilement possible d'étudier h_{app} pour $f_{eff} < 5\%$. On estime cependant que l'accord entre l'exposant trouvé et celui prédit pour D_p est suffisamment bon pour que l'on puisse conclure que la conformation en collier de perles persiste dans l'état adsorbé.

- En supposant que la couche soit bien constituée de perles, les valeurs absolues de D_p sont probablement différentes de h_{app} . Néanmoins, notre étude permet d'estimer que la taille des perles varie entre 1 et quelques nanomètres. Nous sommes donc bien dans une situation où la taille des perles est comparable à la longueur de Debye. Cependant, les perles ne coa-

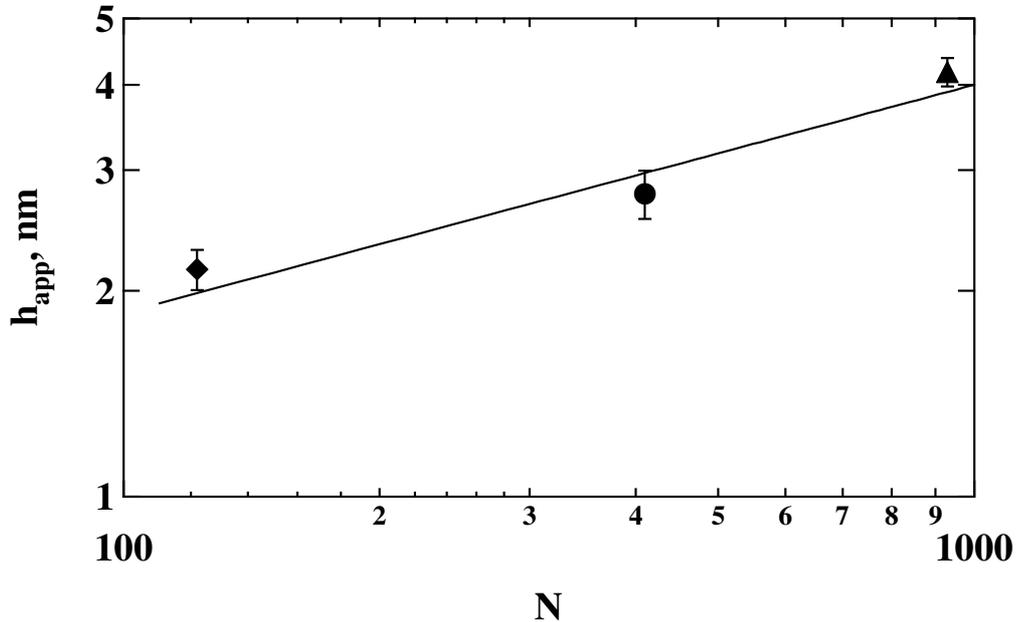


Figure 11.5: Epaisseur apparente h_{app} de la couche de PSS, en fonction de la longueur des chaînes N . Les points correspondent aux points noirs de la figure 11.4. La droite possède une pente de $1/3$.

lescent pas puisqu'il y a une influence nette de f_{eff} . La valeur de quelques nanomètres confirme également l'expérience d'émission de fluorescence du pyrène qui montre que les zones hydrophobes n'excèdent pas quelques nanomètres (voir le paragraphe 7.2.1 page 137).

- Avec la simple mesure en ellipsométrie, nous ne pouvons pas avoir d'information sur la forme des perles adsorbées. Il est d'ailleurs probable que celles-ci soient déformées par rapport à leur conformation en volume. Compte tenu du bon accord entre les exposants, on suppose que seulement de petites déformations doivent se produire. Ceci peut tout d'abord se comprendre par le fort écrantage de l'attraction (λ_D légèrement inférieure à D_p). Nous émettons également l'hypothèse que les perles sont stabilisées par effet ionomère. En effet, nous savons qu'un grand nombre de contre-ions sont piégés à l'intérieur des perles du fait de la très faible constante diélectrique locale (voir chapitre 7). Les paires d'ions qui en résultent s'attirent fortement par attraction dipolaire pour former des multiplets qui pourraient servir de points de réticulation physiques et stabiliser le cœur des perles.

- Toutes nos interprétations reposent sur une épaisseur de la couche proportionnelle et comparable à la taille des perles. Nous ne tenons pas compte du rôle de l'interaction électrostatique surface/polymère, ni de celui du fort écrantage.

En somme, pour la plupart des PSS, nous trouvons une loi de variation pour h_{app} en accord avec celle de la taille des perles D_p . On remarque cependant que trois points (points noirs) dévient significativement de la loi de puissance pour h_{app} . On remarque que ces points correspondent aux plus petites chaînes des plus bas taux de charge. Dans ce cas, f_{eff} étant faible, la taille théorique de la perle, $D_p \sim af_{eff}^{-2/3}$, est grande. Elle peut même être plus grande que

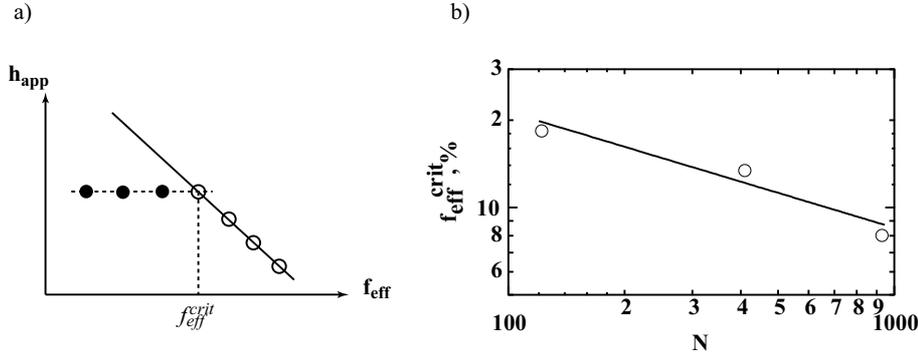


Figure 11.6: a) Principe de la détermination de f_{eff}^{crit} . b) f_{eff}^{crit} en fonction de N (unités logarithmiques). La droite possède une pente $-1/2$.

ce qu'il est permis par le nombre de monomères. Dans ce cas, la chaîne ne peut pas être un collier de perles comportant plusieurs perles de taille D_p mais un petit globule minimisant son interface avec le solvant. Ce globule est stable car son énergie électrostatique est inférieure à son énergie interfaciale. Dans cette situation, on s'imagine la couche de PSS comme un tapis dense de globules dont l'épaisseur apparente est une mesure de la taille du globule $R_{globule}$. Dans la figure 11.5, on trace h_{app} en fonction de la longueur N des chaînes. Nous n'avons que trois points sur à peine une décade de longueur de chaînes. Toutefois, la variation de h_{app} est en accord avec une loi de puissance :

$$h_{app} \sim aN^{1/3} \quad (11.10)$$

Ceci est donc en accord avec la loi de puissance prévue pour la taille d'un globule (éq. 3.6 p. 57) :

$$R_{globule} \sim a\tau^{-1/3}N^{1/3} \quad (11.11)$$

Ceci confirme bien la transition globule/collier de perles pour les longueurs de chaînes les plus courtes apparaissant à bas taux de charge. Une autre manière de considérer cet effet, est d'estimer, pour les différentes longueurs de chaîne, le taux de charge critique f_{eff}^{crit} auquel apparaît la transition globule/collier de perles. Le principe de cette estimation est schématisé dans la figure 11.6a). Pour une longueur N donnée, on suppose que le point noir représente la taille d'un globule. Tant que $f_{eff} < f_{eff}^{crit}$, le globule est stable et sa taille est constante. On devrait alors théoriquement, trouver une série de points possédant une épaisseur h_{app} constante jusqu'à $f_{eff} = f_{eff}^{crit}$. Pour les taux de charge supérieurs, l'instabilité de Rayleigh conduit à la formation de perles plus petites et h_{app} diminue. Dans notre cas, nous ne disposons que d'un point à $f_{eff} < f_{eff}^{crit}$. Nous supposons que l'épaisseur correspond à la taille du globule et on trace l'horizontale passant par le point noir. L'intersection avec la droite d'ajustement $h_{app} \sim af_{eff}^{-0.8}$ permet alors d'estimer f_{eff}^{crit} . La variation de f_{eff}^{crit} en fonction de N est donnée dans la figure 11.6b). Encore une fois, cette étude est très imprécise mais la variation est en accord avec :

$$f_{eff}^{crit} \sim N^{-1/2} \quad (11.12)$$

Or, théoriquement, la transition se produit lorsque l'énergie électrostatique devient comparable à l'énergie interfaciale du globule, ce qui conduit à (voir éq. 3.13 p. 60) :

$$f_{eff}^{crit} \sim \left(\frac{l_B}{a}\right)^{-1/2} N^{-1/2}\tau \quad (11.13)$$

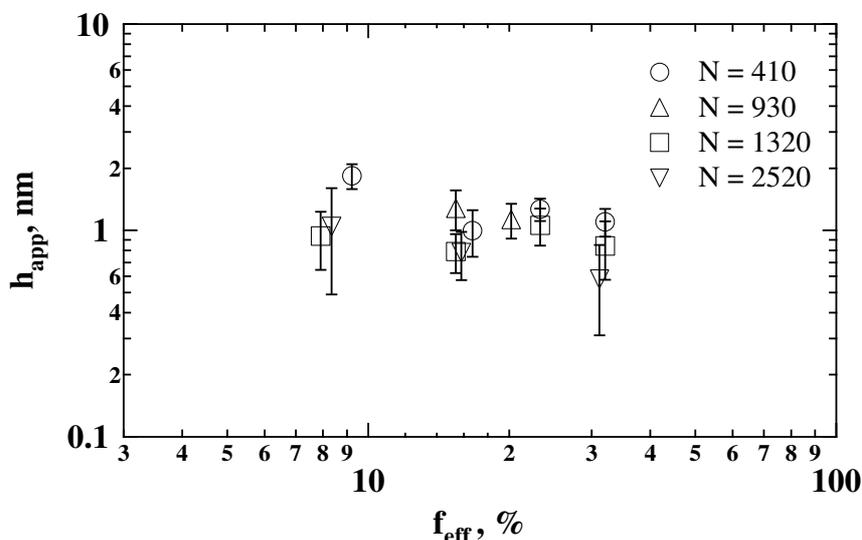


Figure 11.7: Adsorption des PSS dans l'eau pure : épaisseur apparente h_{app} en fonction du taux de charge effectif f_{eff} pour différentes longueurs de chaînes ($C_p = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$).

Ceci confirme bien que le changement d'épaisseur se produisant pour les plus petites chaînes est la signature d'une transition globule/collier de perles. Indirectement, ceci montre également que notre dispositif est sensible à la conformation des chaînes adsorbées et renforce l'idée que h_{app} est bien liée à la taille des perles ou des globules.

11.4 Adsorption des PSS dans l'eau pure

Nous avons étudié l'adsorption dans l'eau pure des mêmes PSS sur les surfaces APS. Les observations sont alors très différentes de celles faites en présence de sels ajoutés. En effet, quels que soient f et N , les courbes Ψ et Δ sont très peu différentes de celles obtenues avec les surfaces nues. Du point de vue de l'ellipsométrie, la couche est pratiquement invisible. Cela signifie soit que la couche est très fine, soit que la couche est peu dense, riche en eau, et que son indice est voisin de celui de l'eau pure. Dans cette situation, il est impossible de déterminer l'indice. Afin de comparer avec les résultats obtenus précédemment, nous utilisons le même indice (1.45) pour modéliser la couche de PSS mais l'indice réel pourrait être fort différent. La notion d'épaisseur apparente prend, dans ce cas, tous son sens. Dans la figure 11.7, on trace h_{app} ainsi déterminée en fonction de f_{eff} pour différentes longueurs de chaîne. Pour les raisons évoquées ci-dessus, il faut considérer ces résultats avec prudence. On remarque toutefois que h_{app} semble indépendante de f_{eff} et de N . De plus, l'épaisseur apparaît systématiquement plus petite, 1 nm environ, que celle de la couche de perles. Deux interprétations limites sont envisageables. La première suppose que la conformation en collier de perles persiste même dans ces conditions d'interaction électrostatique forte (stabilisation des perles par effet ionomère ?). Dans ce cas, une épaisseur plus faible que D_p signifie que la couche n'est pas dense et que les perles sont séparées les unes des autres d'une distance que l'on suppose uniforme et que l'on note d , avec $d \ll D_p$. On suppose alors très grossièrement que h_{app} est la taille des perles pondérée

par la fraction volumique de la monocouche d'épaisseur D_p qu'elles occupent :

$$h_{app} \sim D_p \frac{D_p^2}{(D_p + d)^2} \simeq \frac{D_p^3}{d^2} \quad (11.14)$$

La condition $h_{app} \sim f_{eff}^0$ et la variation de la taille de la perle $D_p \sim a f_{eff}^{-2/3}$ se traduisent par :

$$d \sim a f_{eff}^{-1} \quad (11.15)$$

On remarque alors que d varie avec f_{eff} comme la longueur de la corde qui sépare les perles d'un même collier dans le volume (éq. 3.20 page 61). Une possibilité plus sérieuse pour estimer la distance entre perles serait d'analyser les spectres $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ en imposant à l'épaisseur de la couche la taille h_{app} mesurée précédemment (en présence de sels) pour en déterminer l'indice de la couche supposée constituée d'eau et de perles. Il serait alors possible de déterminer la fraction volumique de perles dans la couche et donc, éventuellement, la distance entre perles. Nous n'avons pas réalisé cette étude.

La deuxième interprétation consiste à supposer que l'attraction électrostatique est si forte que les perles s'écrasent sur la surface pour former une couche homogène dont la taille est de l'ordre du blob thermique et ne dépend pas de f_{eff} . Cet effet a été prédit récemment par Borisov *et al.* dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes faiblement chargés [151].

11.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de PSS, à taux de charge chimique f et longueurs de chaînes N variés, sur des surfaces solides planes chargées positivement. L'épaisseur apparente h_{app} de la couche de PSS adsorbée est mesurée *in situ* par ellipsométrie spectroscopique.

Dans tous les cas, l'adsorption est extrêmement rapide et l'épaisseur d'équilibre est atteinte en quelques minutes. Ceci contraste avec le cas de l'adsorption hydrophobe dont la dynamique est limitée par la diffusion des chaînes vers l'interface. Nous avons également observé un caractère profondément irréversible de l'adsorption électrostatique : la couche persiste même lorsqu'elle est mise en contact avec de l'eau pure.

Nous avons étudié tout d'abord l'adsorption en présence de sels ajoutés à une concentration telle que $\lambda_D \simeq 1$ nm. Dans ce cas, nous avons supposé que la couche adsorbée est semblable à une monocouche dense de perles et interprétons h_{app} comme une mesure de la taille des perles D_p . h_{app} dépend fortement de f_{eff} et varie entre 1 et 5 nm, ce qui donnerait une première estimation de la taille des perles. Une taille de perles de quelques nanomètres confirme que la nature hydrophobe du squelette se manifeste par des effets intramoléculaires puisque les zones hydrophobes ne sont pas partagées entre plusieurs chaînes comme dans le cas des polyélectrolytes modifiés hydrophobes. Expérimentalement, nous avons déterminé :

$$h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-0.8} \quad (11.16)$$

Cette variation est en accord partiel avec celle de la taille des perles prévue par le modèle du collier de perles :

$$D_p \sim aN^0 f_{eff}^{-2/3} \quad (11.17)$$

Nous déduisons de ces résultats qu'il y a rétention de la conformation dans l'état adsorbé (aux faibles déformations près) et que notre mesure constitue, indirectement, une confirmation du modèle du collier de perles pour la chaîne unique.

Nous avons également observé un changement de comportement de h_{app} pour les PSS de plus bas taux de charge et de plus courte longueur de chaîne. Nous avons interprété celui-ci comme la signature d'une transition globule/collier de perles dépendant de N . Le taux de charge critique à laquelle se produit cette transition est en accord avec la prédiction $f_{eff}^{crit} \sim N^{-1/2}$. Pour $f_{eff} < f_{eff}^{crit}$, les chaînes adoptent une conformation de globule et on observe : $h_{app} \sim N^{1/3}$.

Dans le cas de l'adsorption dans l'eau pure, l'épaisseur apparaît très faible, de l'ordre de 1 nm, et indépendante de f comme de N . Ceci peut être dû à la densité faible de la couche du fait de la répulsion non écrantée entre perles d'une même chaîne et entre chaînes elle-mêmes. Il se pourrait également que les perles s'écrasent sous la force électrostatique avec la surface et forment une couche très mince, comparable à la taille du blob thermique.

Cette étude est fort incomplète et nos interprétations reposent sur des hypothèses qu'il faudrait vérifier. Certains paramètres sont inconnus, comme la densité surfacique de charge des surfaces cationiques et il faudrait la mesurer. Il serait également intéressant de la faire varier pour changer l'interaction électrostatique entre les chaînes et la surface tout en conservant le même écrantage entre perles (même quantité de sels ajoutés). Pour cela, on envisage la fabrication de couches mixtes APS/SH (voir la figure 10.2 page 224) dont on peut contrôler et faire varier la densité surfacique de charge sans modifier le pH de la solution. Il paraît également important d'étudier précisément le rôle de l'écrantage en faisant varier λ_D . Enfin, sachant l'incertitude que l'on a sur la détermination de l'épaisseur ainsi que sur la conformation des chaînes dans l'état adsorbé, il semble nécessaire de réaliser deux études complémentaires :

- Mesure de l'épaisseur de la couche adsorbée par une technique indépendante comme la réflectivité des rayons X
- Caractérisation *in situ* de la morphologie de la couche, par exemple par microscopie à force atomique (AFM)

◇ Chapitre 12

Réflectivité *in situ* des rayons X de haute énergie

Dans cette quatrième partie, nous étudions l'adsorption des PSS sur des surfaces solides planes. Au chapitre précédent, nous avons déterminé par ellipsométrie l'épaisseur apparente h_{app} des couches de PSS adsorbées sur des surfaces de charge opposée. Dans le cas de l'adsorption en présence de sels ajoutés, nous avons trouvé que l'épaisseur dépendait fortement du taux de charge effectif f_{eff} des PSS et permettait une estimation de la taille des perles. Nous souhaitons vérifier ceci par une technique indépendante : la réflectivité des rayons X de haute énergie.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le principe et la mise en œuvre de la réflectivité *in situ* des rayons X de haute énergie. Nous déterminons ensuite l'épaisseur de la couche adsorbée et comparons les résultats à ceux obtenus par ellipsométrie. Toutes choses étant égales par ailleurs, nous faisons ensuite la comparaison polyélectrolyte hydrophobe/polyélectrolyte hydrophile et surface de charge opposée/surface hydrophobe.

12. Réflectivité *in situ* des rayons X de haute énergie

12.1 Réflectivité des rayons X	249
12.1.1 Interaction rayons X-matière	249
12.1.2 Réflectivité spéculaire à une interface plane idéale	249
12.1.3 Réflectivité spéculaire sur un milieu stratifié homogène	251
12.1.4 Résumé	254
12.2 Dispositif expérimental	254
12.2.1 Rayonnement X de haute énergie	254
12.2.2 Cellule	255
12.2.3 Surfaces solides	255
12.2.4 Solutions de polyélectrolyte	257
12.2.5 Montage	257
12.2.6 Courbe de réflectivité	258
12.2.7 Déroulement d'une expérience	258
12.3 Courbes de réflectivité	259
12.3.1 Allure générale des courbes	259
12.3.2 Influence du taux de charge	260
12.3.3 Comparaison polyélectrolyte hydrophobe-polyélectrolyte hydrophile	260
12.3.4 Adsorption sans sel ajouté	261
12.3.5 Conclusion partielle	262
12.4 Épaisseur des couches adsorbées	263
12.4.1 Principe de l'analyse	263
12.4.2 Propriétés des couches de silane	264
12.4.3 Propriétés générales des couches de polyélectrolyte	264
12.4.4 Adsorption sur surface de charge opposée : polyélectrolyte hydrophobe <i>vs</i> polyélectrolyte hydrophile	265
12.4.5 Adsorption des polyélectrolytes hydrophobes : surface de charge opposée <i>vs</i> surface hydrophobe	269
12.5 Conclusion	270

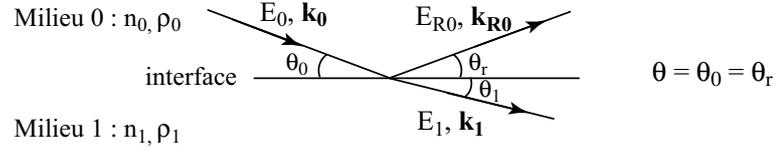


Figure 12.1: Schéma de la réflexion et de la réfraction d'un faisceau X à une interface plane idéale séparant deux milieux 0 et 1 possédant respectivement des indices complexes n_0 et n_1 et des densités électroniques ρ_0 et ρ_1 . L'onde plane est caractérisée par un champ électrique de norme E . Elle se propage dans le plan xOz selon le vecteur d'onde \mathbf{k} .

12.1 Réflectivité des rayons X

12.1.1 Interaction rayons X-matière

La réflectivité des rayons X permet d'obtenir des informations sur l'épaisseur h d'un film interfacial, sa densité électronique ρ et la rugosité de son interface σ .

Les rayons X possèdent une énergie largement supérieure à celle des ondes lumineuses visibles. Ceci se traduit par un pouvoir fortement pénétrant pour la plupart des matériaux qui est d'autant plus important que l'énergie du rayonnement est élevée.

L'interaction rayon X-matière se traduit par un indice de réfraction complexe [152] :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (12.1)$$

Dans le cadre du modèle de l'électron élastiquement lié, on obtient l'expression du terme de dispersion δ :

$$\delta = \frac{\rho r_e \lambda^2}{2\pi} \quad (12.2)$$

ρ est la densité électronique (nombre d'électrons par unité de volume), r_e la taille classique de l'électron ($r_e = 2.81 \cdot 10^{-15}$ m) et λ la longueur d'onde du rayonnement. La partie imaginaire β est liée à la longueur d'absorption $1/\mu$ selon :

$$\beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi} \quad (12.3)$$

La partie réelle de n est très légèrement inférieure à 1 (δ est de l'ordre de 10^{-6}). Par conséquent, la réflexion sur une interface n'est généralement significative que pour des angles rasants. La partie imaginaire, liée à l'absorption, est une quantité très petite (β est de l'ordre de 10^{-8}). Le coefficient d'absorption μ décroissant avec la longueur d'onde, β est d'autant plus faible que le rayonnement possède une énergie élevée ($E = hc/\lambda$, h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière).

12.1.2 Réflectivité spéculaire à une interface plane idéale

La figure 12.1 représente une interface plane idéale séparant deux milieux semi-infinis d'indices respectifs n_0 et n_1 . Le faisceau X incident est une onde plane qui se propage dans le plan xOz selon le vecteur d'onde \mathbf{k}_0 . Elle intercepte l'interface avec un angle θ_0 (incidence optique $\pi/2 - \theta_0$). L'onde est transmise dans le milieu 1 selon un angle θ_1 et se propage selon \mathbf{k}_1 . Elle est réfléchie

dans le milieu 0 selon θ_R et se propage selon \mathbf{k}_{R0} . L'angle total de diffusion est $2\theta = \theta_0 + \theta_R$. Ainsi, en réflectivité spéculaire [153, 154], on a $\theta_0 = \theta_R = \theta$ et le vecteur de transfert \mathbf{q} vaut :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{R0} - \mathbf{k}_0 = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \theta \mathbf{z} \quad (12.4)$$

Dans ces conditions, la relation de Snell-Descartes s'écrit :

$$n_0 \cos \theta = n_1 \cos \theta_1 \quad (12.5)$$

Dans le cas où la partie réelle de n_1 est inférieure à celle de n_0 , il existe un angle critique θ_c tel que $\theta_1 = 0$:

$$\cos \theta_c = \frac{n_1}{n_0} \quad (12.6)$$

Si on néglige l'absorption, on a, d'après 12.1 :

$$\cos \theta_c = \frac{1 - \delta_1}{1 - \delta_0} \quad (12.7)$$

Sachant que l'angle θ_c est extrêmement faible, de même que δ_0 et δ_1 , on développe l'expression ci-dessus à l'ordre 2, ce qui permet d'estimer θ_c :

$$\theta_c \simeq \sqrt{2(\delta_1 - \delta_0)} = \lambda \sqrt{\frac{(\rho_1 - \rho_0)r_e}{\pi}} \quad (12.8)$$

Pour $\theta \leq \theta_c$, la réflexion est totale et l'intensité réfléchie I_R vaut l'intensité incidente I_0 . La réflectivité $R(\theta)$ qui est définie comme le rapport $I_R(\theta)/I_0$ vaut alors dans ce cas :

$$R(\theta) = \frac{I_R(\theta)}{I_0} = 1 \quad \text{pour } \theta \leq \theta_c \quad (12.9)$$

L'onde qui pénètre dans le milieu 1 est évanescente, parallèle à l'interface et pénètre sur une profondeur $(4\pi/\lambda(\theta_c^2 - \theta^2))^{-1/2}$, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. On remarque que la valeur de θ_c est d'autant plus faible que la longueur d'onde est petite. Physiquement, cela signifie que plus le faisceau X possède une énergie élevée, plus il pénètre facilement dans le matériau et plus l'angle permettant la réflexion totale est petit. Typiquement, les valeurs de θ_c sont comprises entre 0 et quelques dixièmes de degrés. L'approximation de l'équation 12.8 est donc justifiée.

Pour des angles supérieurs à θ_c mais toujours très faibles, le coefficient de réflexion en amplitude du champ électrique est très voisin de celui pour la polarisation (s) (champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence) qui est donnée par la relation de Fresnel :

$$r(\theta) = \frac{E_{R0}(\theta)}{E_0(\theta)} = \frac{n_0 \sin \theta - n_1 \sin \theta_1}{n_0 \sin \theta + n_1 \sin \theta_1} \quad (12.10)$$

À l'aide de la relation de Snell-Descartes (éq. 12.5) et de l'expression de $\cos \theta_c$ (éq. 12.6), on obtient alors :

$$r(\theta) = \frac{\sin \theta - \sqrt{(n_1/n_0)^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{(n_1/n_0)^2 - \cos^2 \theta}} = \frac{\sin \theta - \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta}} \quad (12.11)$$

Lors d'une expérience de réflectivité, on mesure le rapport $R = I_R/I_0$:

$$R(\theta) = rr^* = |r(\theta)|^2 = \left| \frac{\sin \theta - \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta}} \right|^2 \quad (12.12)$$

On retrouve bien que la réflexion est totale pour $\theta = \theta_c$.

Pour des angles θ petits, le développement de θ au deuxième ordre permet d'estimer $R(\theta)$:

$$R(\theta) \simeq \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2 \quad (12.13)$$

Si on tient compte de l'absorption, l'expression de la réflectivité est peu modifiée :

$$R(\theta) \simeq \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad (12.14)$$

Pour des angles θ restant petits devant 1 mais très grands par rapport à θ_c , on obtient alors le comportement asymptotique de la réflectivité :

$$R(\theta) \simeq \left| \frac{\theta_c^2}{4\theta^2} \right|^2 = \frac{\theta_c^4}{16\theta^4} \quad \text{pour } \theta_c \ll \theta \ll 1 \quad (12.15)$$

De même, en fonction du vecteur de transfert q , on a :

$$R(q) = \frac{q_c^4}{16q^4} \quad \text{pour } q_c \ll q \quad (12.16)$$

Passé l'angle critique, l'intensité réfléchie décroît donc très fortement (en θ^{-4} ou q^{-4}), si bien qu'expérimentalement la gamme des vecteurs de transfert explorables est fortement limitée : q_{max} est typiquement de l'ordre de quelques nm^{-1} .

12.1.3 Réflectivité spéculaire sur un milieu stratifié homogène

Cette situation, qui correspond à la présence de $N - 1$ couches de densité électronique homogène intercalées parallèlement entre les deux milieux semi-infinis, est schématisée dans la figure 12.2. Dans notre cas, le milieu 0 correspondrait à l'eau et le milieu N au silicium. Dans une convention de propagation de type $\exp(i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}))$, chaque couche j d'épaisseur h_j introduit un facteur de déphasage :

$$a_j = \exp(-ik_{zj}h_j) \quad (12.17)$$

où k_{zj} est le projeté selon l'axe z du vecteur de propagation de l'onde dans la couche j :

$$k_{zj} = \frac{2\pi n_j}{\lambda} \sin \theta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_j^2 - n_j^2 \cos^2 \theta_j} \quad (12.18)$$

La relation de Snell-Descartes appliquée successivement entre le milieu 0 et la couche j permet d'obtenir :

$$n_j \cos \theta_j = n_0 \cos \theta \quad (12.19)$$

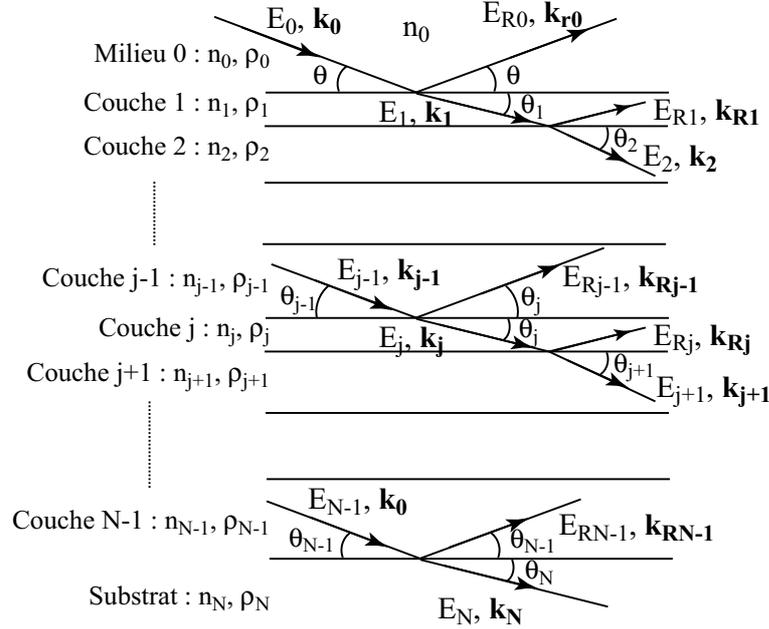


Figure 12.2: Représentation schématique des réflexions et réfractions multiples d'un faisceau X sur $(N - 1)$ couches planes intercalées entre le milieu semi-infini 0 et le milieu semi-infini N (substrat). Chaque couche j possède une épaisseur h_j , un indice complexe n_j et une densité électronique ρ_j .

Le terme k_{zj} peut ainsi s'exprimer uniquement en fonction de θ :

$$k_{zj} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_j^2 - n_0^2 \cos^2 \theta} \quad (12.20)$$

Connaissant l'expression des indices (éq. 12.1) et celle des termes dispersifs δ (éq. 12.2), un développement au deuxième ordre permet d'estimer k_{zj} en l'absence d'absorption :

$$k_{zj} \simeq \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\theta^2 + 2(\delta_0 - \delta_j)} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\theta^2 + \frac{r_e \lambda^2}{\pi} (\rho_0 - \rho_j)} \quad (12.21)$$

Pour tenir compte de l'absorption, il suffit de remplacer dans l'expression précédente les termes δ par $\delta + i\beta$.

Le facteur de déphasage a_j ne dépend donc que de l'angle d'incidence θ et des propriétés de la couche j (épaisseur h_j et densité électronique ρ_j). L'équation 12.21 montre également que la réflectivité est sensible à la présence des couches intercalées pour des différences de densité électronique $(\rho_0 - \rho_j)$ suffisamment importantes. La sensibilité la plus grande (situation idéale) est obtenue lorsque les couches intercalées possèdent une densité ρ_j intermédiaire entre celle du substrat (pour nous, le silicium) et celle du milieu 0 (pour nous, l'eau).

Interfaces idéales

Les interfaces sont dites idéales lorsqu'elles sont parfaitement planes et qu'elles séparent deux milieux de densités électroniques bien définies.

À chaque interface séparant une couche j de la couche supérieure $j-1$, Parratt a montré que l'écriture de la continuité des composantes tangentielles du champ électrique permet d'obtenir une formule de récurrence liant le coefficient de réflexion en amplitude $r_{j-1,j}$ à celui de la couche inférieure [155] :

$$r_{j-1,j} = \frac{E_{Rj-1}}{E_{j-1}} = a_{j-1}^2 \frac{r_{j,j+1} + F_{j-1,j}}{r_{j,j+1} F_{j-1,j} + 1} \quad (12.22)$$

a_{j-1} est le facteur de déphasage donné par les équations 12.17 et 12.21. $F_{j-1,j}$ est le coefficient de Fresnel à l'interface séparant la couche j de la couche $j-1$:

$$F_{j-1,j} = \frac{k_{zj-1} - k_{zj}}{k_{zj-1} + k_{zj}} \quad (12.23)$$

Les termes k_{zj} et k_{zj-1} sont donnés par la relation 12.21 et ne dépendent que de θ et des densités électroniques.

Sachant que $r_{n,n+1} = 0$, on peut calculer, de proche en proche en partant du substrat, tous les coefficients de réflexion jusqu'à $r_{0,1} = E_{R0}/E_0$. On obtient alors l'expression de la réflectivité qui peut être déterminée expérimentalement :

$$R(\theta) = \frac{I_R}{I_0} = |r_{0,1} r_{0,1}^*|^2 \quad (12.24)$$

La réflectivité est donc une fonction de θ et des propriétés des couches successives (épaisseur et densité électronique).

Interfaces rugueuses

En réalité, les interfaces sont rarement idéales. Les deux principaux écarts à l'idéalité sont les suivants :

- L'interface sépare deux milieux possédant chacun une densité électronique bien définie mais présente des fluctuations d'épaisseur.
- Les deux couches de part et d'autre de l'interface sont parallèles mais la transition entre les densités électroniques est continue. La transition se traduit par une zone d'épaisseur non nulle autour de l'interface.

On représente généralement la non idéalité de l'interface par une distribution gaussienne selon z dont l'écart type σ , homogène à une longueur, est appelé rugosité de l'interface. En tenant compte de la rugosité, Nevot et Croce ont montré que le coefficient de Fresnel de l'équation 12.23 devient [156] :

$$F_{j-1,j} = \frac{k_{zj-1} - k_{zj}}{k_{zj-1} + k_{zj}} \exp(-2k_{zj-1}k_{zj}\sigma_{j-1,j}^2) \quad (12.25)$$

Dans cette expression, $\sigma_{j-1,j}$ est la rugosité de l'interface séparant la couche j de la couche supérieure $j-1$. La réflectivité $R(\theta)$ est donc maintenant une fonction complexe de θ et des trois propriétés relatives à chacune des couches j : épaisseur h_j , densité électronique ρ_j et rugosité $\sigma_{j-1,j}$. Dans le cas des faibles épaisseurs, h_j et $\sigma_{j-1,j}$ sont fortement corrélées.

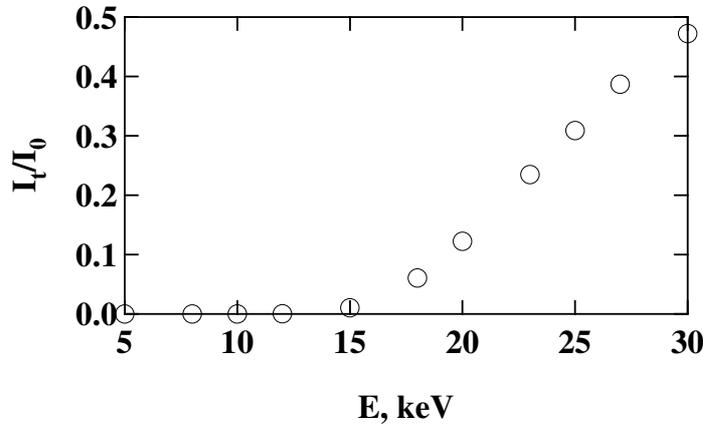


Figure 12.3: Rapport de l'intensité transmise I_t sur l'intensité incidente I_0 en fonction de l'énergie E d'un faisceau X ayant traversé de 25 mm d'eau pure.

12.1.4 Résumé

Une expérience de réflectivité spéculaire consiste à mesurer l'intensité réfléchie dans les conditions de Fresnel pour différents angles d'incidence θ . Une courbe de réflectivité représente $R(\theta)$, le coefficient de réflexion en intensité en fonction de θ . Pour des angles inférieurs à l'angle critique θ_c , la réflexion est totale

$$R(\theta) = R(q) = 1 \quad \text{pour } \theta \leq \theta_c, \quad q \leq q_c \quad (12.26)$$

La réflectivité décroît ensuite très fortement et atteint rapidement le comportement asymptotique :

$$R(\theta) = \frac{\theta_c^4}{16\theta^4}, \quad R(q) = \frac{q_c^4}{16q^4} \quad \text{pour } \theta \gg \theta_c, \quad q \gg q_c \quad (12.27)$$

Une expérience de réflectivité permet de caractériser des couches situées à l'interface entre deux milieux semi-infinis, par exemple un substrat solide et un substrat liquide. Le profil $R(\theta)$ permet *a priori* de déterminer, pour chaque couche présente à l'interface, trois propriétés importantes : épaisseur, densité électronique et rugosité. Il est important de remarquer que la sensibilité est d'autant meilleure que les *différences* de densité électronique (couche-substrat, couche-milieu supérieur et couche-couche) sont grandes. En outre, dans le cas de fines couches, le terme de rugosité joue un rôle important.

12.2 Dispositif expérimental

12.2.1 Rayonnement X de haute énergie

Nous souhaitons caractériser les propriétés des couches de PSS adsorbées sur les surfaces solides (hydrophobes et chargées) immergées dans l'eau. Par conséquent, les faisceaux incidents et réfléchis doivent traverser l'eau située au-dessus de la surface. Or, on l'a vu, les angles d'incidence sont rasants, si bien que la surface éclairée est très grande. Le substrat solide doit donc posséder des dimensions suffisamment grandes (25 mm, dans notre cas). Par conséquent,

le faisceau X est contraint de traverser une grande épaisseur d'eau. Or, l'eau a un pouvoir fortement absorbant¹. Pour une intensité incidente I_0 , l'intensité transmise I_t après une distance x parcourue dans l'eau est liée à la longueur d'absorption : $I_t = I_0 \exp(-\mu x)$. Le coefficient μ dépend fortement de l'énergie E du faisceau X ($E = hc/\lambda$) et, en général, décroît lorsque E augmente (le faisceau est plus pénétrant). Dans la figure 12.3, nous traçons le rapport I_t/I_0 en fonction de l'énergie du rayonnement X pour 25 mm d'eau traversés (ce qui est proche de notre cas). Pour un faisceau X fourni par une anode tournante disponible au laboratoire, on a $E = 8$ keV et $I_t/I_0 \simeq 7 \cdot 10^{-12}$: l'eau, dans ce cas, absorbe tout le rayonnement et l'expérience est infaisable. Par conséquent, nous avons utilisé un faisceau possédant une énergie bien plus élevée (27 keV) produit par le synchrotron de l'ESRF à Grenoble (ligne CRG française BM32, dirigée par François Rieutord). Dans ce cas, on a $I_t/I_0 \simeq 0.39$ et l'expérience de réflectivité est ainsi effectuée avec plus d'un tiers de l'intensité du faisceau (intense) fourni par le synchrotron. L'utilisation d'une énergie plus élevée permettrait d'augmenter l'intensité transmise mais cela se traduirait par des angles d'incidence plus faibles ($\theta_c \sim E^{-1}$, voir éq. 12.8) et donc une réalisation expérimentale plus difficile.

Le choix de la longueur d'onde ($\lambda \simeq 0.046$ nm) impose l'angle critique θ_c . D'après l'équation 12.8, à l'interface silicium ($\rho_0 = 0.700$)-eau ($\rho_1 = 0.334$), on a $\theta_c \simeq 0.048^\circ$, ce qui correspond à un vecteur de transfert critique $q_c \simeq 0.23$ nm⁻¹.

Or, on rappelle que la réflectivité décroît très fortement au-delà de l'angle critique ($R(\theta) \sim \theta^{-4}$). Dans notre cas, à $\theta = 0.6^\circ$ par exemple, on a $R(\theta) \simeq 1 \cdot 10^{-8}$. L'expérience doit donc être réalisée pour des angles très faibles par rapport à la surface ($0 \leq \theta \leq 0.76^\circ$, pour nos expériences). L'incidence rasante rend la réflectivité à l'interface solide-liquide particulièrement délicate à réaliser expérimentalement : la surface éclairée est très grande, le substrat doit être parfaitement plan et aligné très précisément par rapport au faisceau X.

12.2.2 Cellule

La cellule est schématisée dans la figure 12.4. Elle est constituée d'un support en Kelev (polymère hydrophobe) sur lequel la plaquette de silicium est maintenue par aspiration. Une fenêtre en Kapton (matériau très peu absorbant) permet le passage du faisceau X. La cellule est maintenue *via* la plaque de fixation sur le goniomètre multitechnique (GMT) du montage de réflectivité.

12.2.3 Surfaces solides

Les substrats solides sont des plaquettes de silicium modifiées en surface selon la méthode décrite au chapitre 10. Pour cette étude, nous avons utilisé les surfaces APS (cationiques) et ϕ (hydrophobes) dont la composition chimique est donnée dans la figure 10.2 (page 224).

Comme les angles d'incidence sont fortement rasants, nous avons utilisé des plaquettes possédant une surface importante (diamètre de 1 pouce soit 25.4 mm). La planéité, qui doit être très grande pour éviter la divergence du faisceau réfléchi, est vérifiée pour chaque plaquette en comparant la largeur du faisceau réfléchi à celle du faisceau incident. Enfin, nous avons utilisé des plaquettes de 2 mm d'épaisseur qui présentent une planéité plus grande que les plaquettes d'épaisseur inférieure et qui ne se déforment pas lors de leur maintien dans la cellule par aspiration.

¹Cet effet est d'ailleurs mis à profit en radiographie médicale.

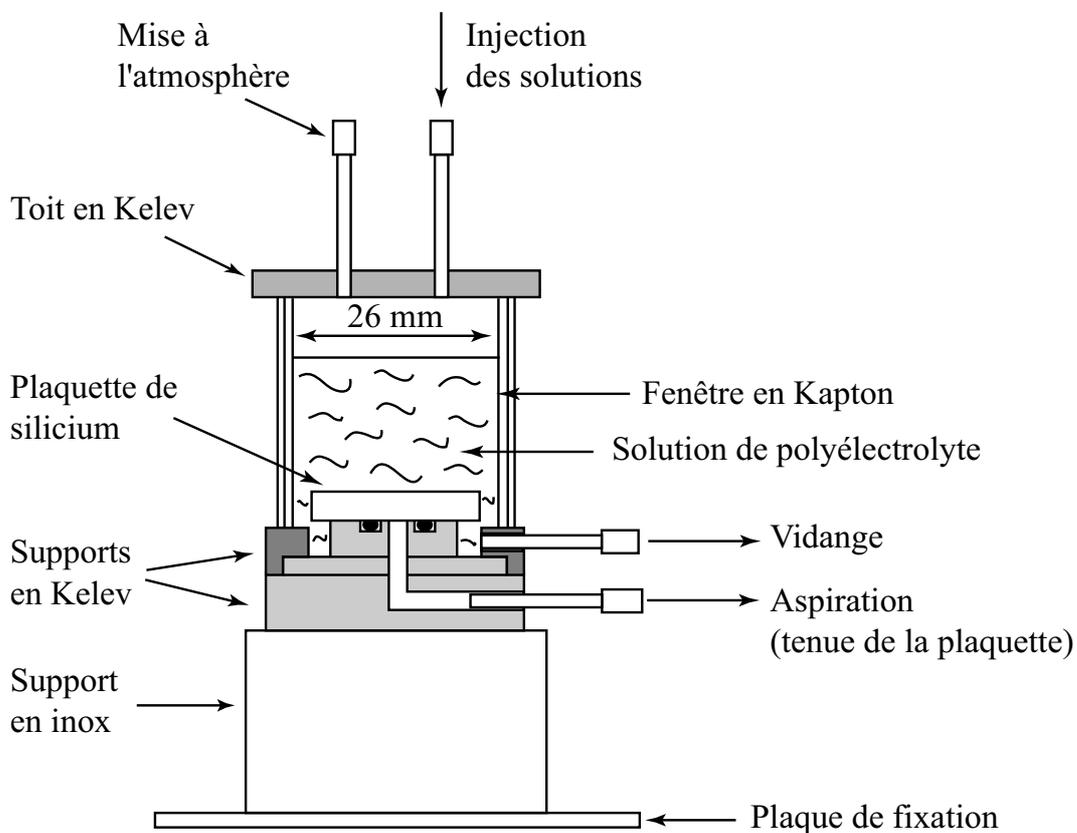
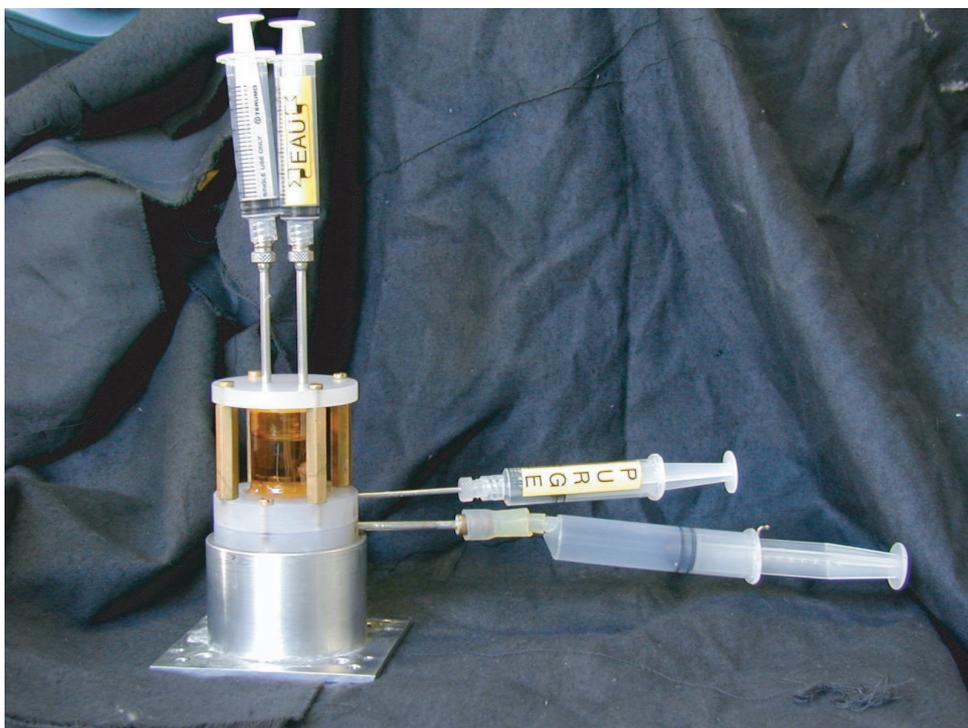


Figure 12.4: Photographie et schéma de la cellule de mesure pour la réflectivité à l'interface solide-liquide.

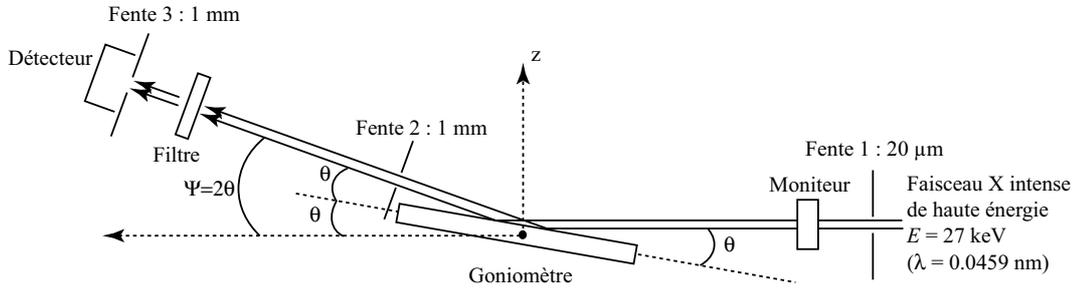


Figure 12.5: Schéma du montage de réflectivité (l'échelle n'est pas respectée).

Ces plaquettes (silicium 100, diamètre 1 pouce, épaisseur 2 mm) nous ont été fournies par Siltronix (Archamps, France).

12.2.4 Solutions de polyélectrolyte

Dans ce chapitre, nous souhaitons, entre autre, comparer les propriétés d'adsorption de polyélectrolytes hydrophobes à celles de polyélectrolytes hydrophiles de mêmes taux de charge. Comme polyélectrolyte hydrophobe modèle, nous utilisons les PSS de longueurs de chaîne N et taux de charge chimique f variés (voir le tableau 6.3 page 123). Comme polyélectrolyte hydrophile de référence, nous utilisons l'AMAMPS, dont la formule chimique est donnée dans la figure 7.1 et la synthèse décrite au paragraphe 7.1.2 (page 133). Les solutions de polyélectrolyte sont préparées à la concentration $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution aqueuse de chlorure de césium CsCl à la concentration 0.1 mol.L^{-1} . Le large excès de césium permet d'échanger au moins une partie des contre-ions Na^+ par Cs^+ . Ceci permet d'augmenter la densité électronique de la couche et donc son contraste avec la phase aqueuse (à 0.1 mol.L^{-1} , la densité électronique de la solution de CsCl vaut approximativement celle de l'eau pure). Chaque solution est filtrée ($0.45 \mu\text{m}$) avant l'expérience d'adsorption.

12.2.5 Montage

La figure 12.5 représente les principaux éléments du montage. Après la fente 1, le faisceau possède une hauteur h_1 de $20 \mu\text{m}$ (largeur 1 mm). À l'angle critique $\theta_c = 0.048^\circ$, l'empreinte du faisceau sur la plaquette du silicium est un rectangle de largeur 1 mm et de longueur $L = h_1/\sin\theta \simeq 23.9 \text{ mm}$. Une plaquette de 1 pouce (25.4 mm) de diamètre est donc presque totalement éclairée dans la direction du faisceau. La fente 2 ($h_2 = 1 \text{ mm}$) qui est située juste derrière la cellule, permet de couper une partie du faisceau diffusé. La fente 3 ($h_3 = 1 \text{ mm}$) est réglée de manière à prendre tout le faisceau réfléchi. Le compteur est un scintillateur ponctuel qui intègre l'intensité réfléchie sur la hauteur de la fente 3. Une série de quatre filtres télécommandés permet de réguler l'intensité arrivant au compteur. Le moniteur², situé en amont de la cellule, permet de connaître en permanence l'intensité incidente.

Le goniomètre permet des déplacements de la surface verticaux selon z (réglage en hauteur) et angulaires selon θ . Pour la réflectivité, le compteur est disposé dans la direction $\Psi = 2\theta$.

²le moniteur est constitué d'un scintillateur mesurant l'intensité diffusée par une lame de Kapton.

		Filtre (α)	θ ($^\circ$)		Ψ ($^\circ$)		N	t (s)
			initial	final	initial	final		
Réflectivité dans l'eau	1	146000	0	0.105	0	0.210	35	4
	2	58.4	0.09	0.285	0.18	0.57	65	2
	3	1	0.26	0.524	0.52	1.048	88	2
	4	1	0.52	0.76	1.04	1.52	60	4
Réflectivité dans CsCl 0.1M	1	146000	0	0.105	0	0.210	35	4
	2	58.4	0.09	0.24	0.18	0.48	50	2
	3	1	0.23	0.524	0.46	1.048	98	2
	4	1	0.52	0.76	1.04	1.52	60	4
Bruit de fond	1	1	0.2	0.76	0.5	1.62	56	5

Tableau 12.1: Différentes étapes permettant l'établissement de la courbe de réflectivité dans l'eau pure et dans CsCl 0.1 mol.L⁻¹. Pour chaque étape, nous donnons le coefficient d'atténuation α du filtre employé, la gamme des angles θ et Ψ mis en jeu, le nombre de points ainsi que le temps de comptage par point. Le bruit de fond est mesuré de manière identique dans l'eau et dans CsCl.

12.2.6 Courbe de réflectivité

La surface est tout d'abord alignée précisément par rapport au faisceau X (réglages en z et en θ). La réflectivité ($\Psi = 2\theta$) est ensuite réalisée dans les conditions données dans le tableau 12.1. Le bruit de fond est mesuré en $2\theta + 0.1^\circ$.

On peut mesurer alors point par point la réflectivité $R(\theta)$ en fonction de l'intensité $I(\theta)$ mesurée au compteur pour une incidence θ :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)\alpha(\theta) - I_{BF}(\theta)\alpha_{BF}(\theta)}{I(0)\alpha(0)} \quad (12.28)$$

I_{BF} est l'intensité du bruit de fond mesurée au compteur et α désigne le coefficient d'atténuation du filtre utilisé. Afin de prendre en compte les variations éventuelles de l'intensité absolue, on utilise l'intensité mesurée par le moniteur $I_{Mon}(\theta)$. On a ainsi :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)\alpha(\theta)/I_{Mon}(\theta) - I_{BF}(\theta)\alpha_{BF}(\theta)/I_{Mon}(\theta)}{I(0)\alpha(0)/I_{Mon}(0)} \quad (12.29)$$

Dans cette expression, le dénominateur est une constante mesurée en $z = 0$ et $\theta = 0$ avant la réflectivité et la mesure du bruit de fond.

12.2.7 Déroulement d'une expérience

• Une expérience d'adsorption sur surface de charge opposée se déroule typiquement en cinq étapes :

1. À sec, une surface neuve APS est fixée dans la cellule par aspiration
2. La cellule est remplie d'eau pure (Millipore)
3. Après alignement, on effectue la réflectivité *in situ* de la surface nue selon la méthode décrite dans le tableau 12.1 ("réflectivité dans l'eau")

4. L'eau est remplacée par une solution de polyélectrolyte. Durant cette opération, la surface reste en permanence immergée. Après alignement de confirmation, on effectue la réflectivité sur la couche de PSS adsorbée ("réflectivité dans CsCl 0.1M", voir tableau 12.1).
5. La couche est alors rincée en remplaçant la solution de polyélectrolyte en contact avec la surface par une solution d'eau pure (comme pour le 4., la couche reste immergée durant l'opération). Après alignement de confirmation, on établit alors la réflectivité après rinçage ("réflectivité dans l'eau", voir tableau 12.1).

Nous savons, depuis l'étude par ellipsométrie, que les temps caractéristiques d'adsorption sont inférieurs à quelques minutes. À l'étape 4, la durée nécessaire à l'alignement (10 à 15 minutes) est suffisante pour permettre l'adsorption.

- Dans le cas de l'adsorption des PSS sur une surface solide hydrophobe, le mécanisme est limité par la diffusion des chaînes vers l'interface.

1. Une surface neuve de type ϕ est immergée dans une solution de PSS ($C_p = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ dans CsCl 0.1 mol.L⁻¹).
2. 24 heures après, l'ensemble (surface solide+solution) est disposé dans la cellule de réflectivité. Après alignement, on effectue la mesure "réflectivité dans CsCl 0.1M" (voir tableau 12.1).
3. La couche est alors rincée et, après alignement, on effectue la mesure "réflectivité dans l'eau" (voir tableau 12.1).

12.3 Courbes de réflectivité

12.3.1 Allure générale des courbes

Dans la figure 12.6, on représente le profil typique du logarithme de la réflectivité $R(q)$ sur une plaquette modifiée APS (cationique) avant et après adsorption d'un PSS. Pour la surface APS plongée dans l'eau, on remarque la position très nette du vecteur de transfert critique ($q_c = 0.23$ nm⁻¹) et la décroissance très forte pour $q > q_c$, ce qui est la marque d'un bon réglage. Après adsorption du PSS et rinçage de la couche, la réflectivité possède la même allure générale (on a toujours $q_c = 0.23$ nm⁻¹) mais elle est significativement différente. On remarque que la courbe de réflectivité après adsorption est au-dessous de celle de la surface nue, la croise à $q_1 \simeq 0.9$ nm⁻¹ puis reste au-dessus jusqu'à $q_2 \simeq 0.26$ nm⁻¹. Les deux courbes ne se confondent enfin qu'à grands q ($q > q_2$). Sachant que, à une interface idéale, la réflectivité décroît en q^{-4} , il est intéressant de comparer ces mêmes courbes dans la représentation $q^4 R$ en fonction de q (insert de la figure 12.6). On retrouve bien sûr le même comportement mais cela permet d'amplifier la différence entre la surface nue et la même surface après adsorption pour les vecteurs q intermédiaires ($q_c < q < 1$ nm⁻¹). En somme, passé l'angle critique, la réflectivité sur une couche de PSS adsorbée est d'abord inférieure à celle sur la surface nue correspondante ($q_c \leq q \leq q_1$), puis supérieure ($q_1 < q \leq q_2$) et enfin égale pour $q > q_2$. Il est important de noter que ce comportement est observé quel que soit le PSS adsorbé. En outre, les valeurs des bornes q_1 et q_2 ainsi que l'amplitude des différences varient en fonction des caractéristiques de la couche adsorbée (épaisseur, rugosité et densité électronique). La technique de réflectivité X *in situ* est donc sensible à la présence de la couche de PSS adsorbée et permet, *a priori*, d'en déterminer les caractéristiques.

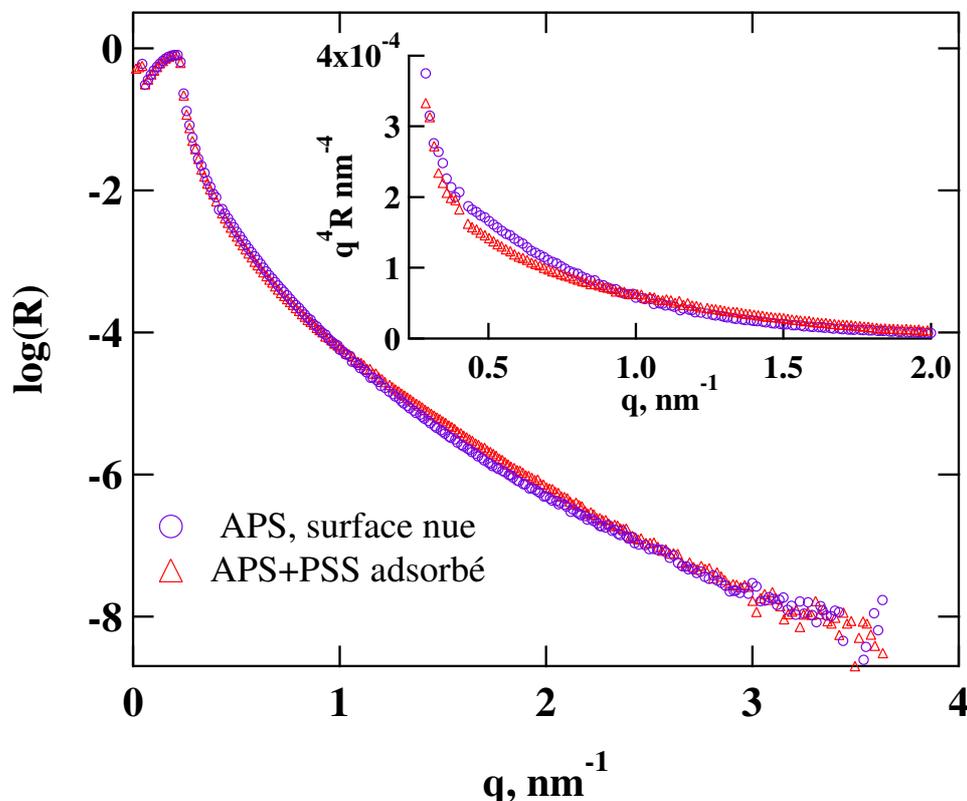


Figure 12.6: Logarithme de la réflectivité R en fonction du vecteur de transfert q pour une surface APS (cationique) avant et après adsorption d'un PSS ($N = 2320$, $f = 37\%$). Pour les mêmes points, on trace également q^4R en fonction de q (figure insérée).

12.3.2 Influence du taux de charge

Au paragraphe précédent, nous avons montré que la couche se manifeste, entre autre, par la différence entre les représentations en q^4R des réflectivités sur la couche de PSS et sur la surface APS nue correspondante (insert de la figure 12.6). Ainsi, dans la figure 12.7, on trace $\Delta q^4R = q^4R(\text{APS} + \text{PSS}) - q^4R(\text{APS})$ pour un PSS de longueur de chaîne $N = 930$ et différents taux de charge chimique f . Dans cette représentation, l'effet de f est évident. Lorsque f diminue, les optima des courbes se déplacent vers les vecteurs q plus petits tandis que leur amplitude augmente. De même, q_1 (première position où la courbe s'annule) décroît lorsque f décroît. Indépendamment des modèles d'analyse, ceci montre que l'épaisseur de la couche augmente lorsque le taux de charge chimique diminue, c'est-à-dire lorsque le PSS devient plus hydrophobe. Ceci confirme qualitativement les résultats de l'ellipsométrie.

12.3.3 Comparaison polyélectrolyte hydrophobe-polyélectrolyte hydrophile

Dans la figure 12.8, on représente la réflectivité différentielle Δq^4R pour un polyélectrolyte hydrophile, l'AMAMPS, à différents taux de charge chimique et adsorbé dans les mêmes condi-

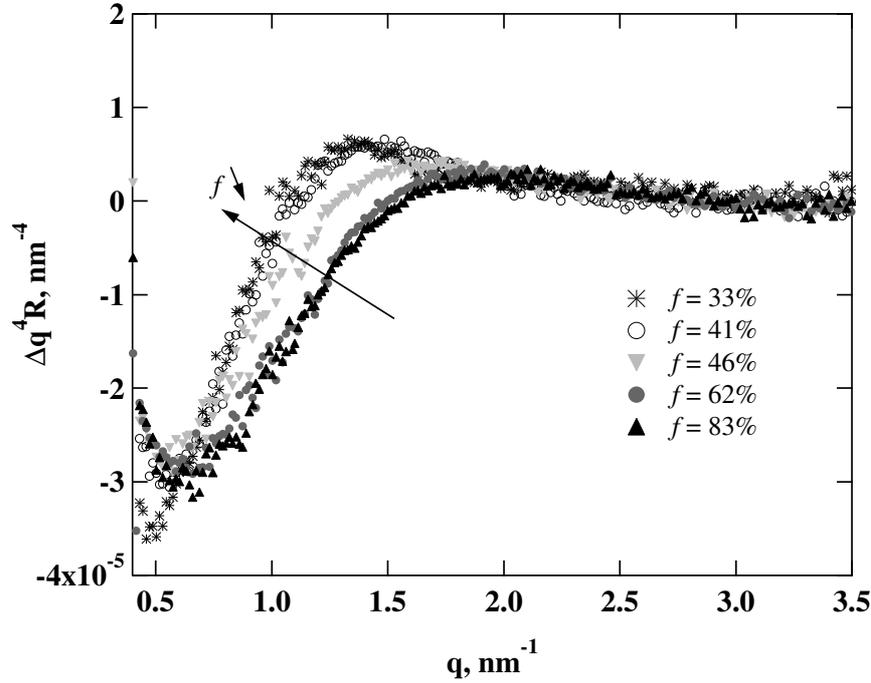


Figure 12.7: Réflectivité différentielle $\Delta q^4 R = q^4 R(\text{APS} + \text{PSS}) - q^4 R(\text{APS})$ en fonction du vecteur de transfert q pour des PSS de longueurs de chaîne $N = 930$ et de taux de charges f variant entre 33% et 83% ($C_p = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans $\text{CsCl } 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, mesure *in situ*). La flèche indique le sens des f décroissants.

tions que le PSS de la figure 12.7. On remarque tout d'abord que, contrairement au PSS, les courbes sont parfaitement indépendantes du taux de charge chimique f . En outre, les positions des maxima correspondent approximativement à celles du PSS 83% qui a alors un comportement de polyélectrolyte hydrophile. Par contre, les amplitudes sont bien plus faibles, ce qui montre qualitativement que la densité électronique est plus proche de celle de l'eau que dans le cas du PSS. Les propriétés de la couche (épaisseur, densité électronique et rugosité) ne dépendent donc pas de f lorsque le taux de charge est supérieur au seuil de condensation de Manning et que la charge effective est renormalisée à une valeur approximativement constante (voir la figure 7.9 page 151). L'effet de f observé dans le cas du PSS peut donc être attribué soit à la conformation des chaînes (présence des perles adsorbées), soit à une conséquence de la réduction de la charge effective (f_{eff} dépend de f), soit à une combinaison de ces deux effets.

12.3.4 Adsorption sans sel ajouté

Lorsque l'adsorption du PSS est réalisée dans l'eau pure, on s'aperçoit que les courbes de réflectivité après adsorption sont très proches de celles réalisées sur la surface nue. Toujours avec le même formalisme, dans la figure 12.9, on trace $\Delta q^4 R$ en fonction de q pour un PSS $N = 1320$ à quatre taux de charge 36%, 53%, 71% et 100%. On remarque que, quel que soit f , $\Delta q^4 R \simeq 0$ sur toute la gamme de q étudiée. S'il y a une couche de PSS adsorbée, cela signifie qu'elle est pratiquement invisible pour les rayons X. Autrement dit, elle est soit très fine, soit très peu

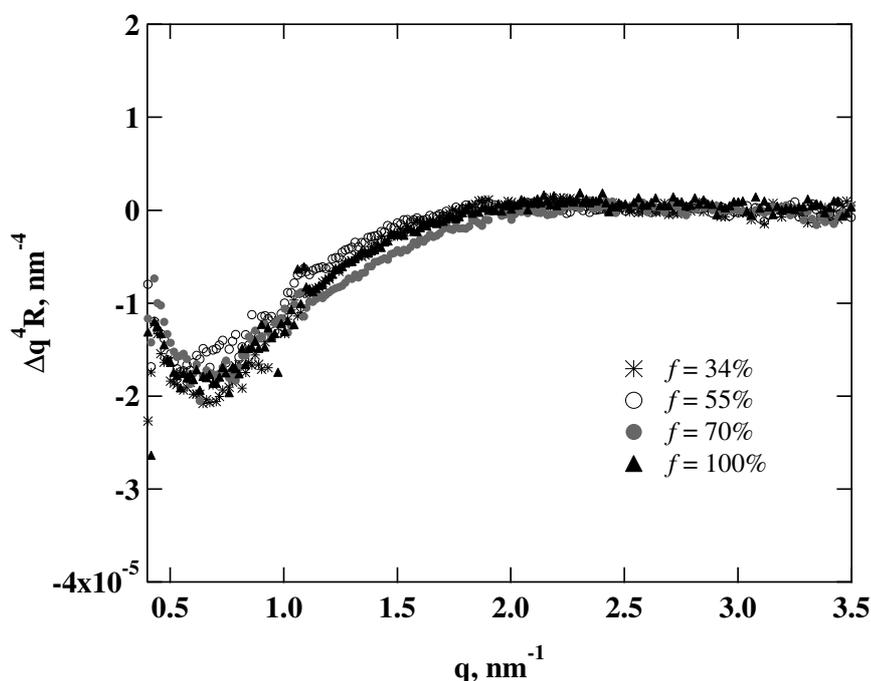


Figure 12.8: Réflectivité différentielle $\Delta q^4 R$ en fonction du vecteur de transfert q pour des AMAMPS (polyélectrolytes hydrophiles) possédant des taux de charges f variant entre 34% et 100%. Les conditions d'adsorption sont les mêmes que celles de la figure 12.7 ($C_p = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans CsCl 0.1 mol.L^{-1} , mesure *in situ*).

dense (sa densité électronique est alors voisine de celle de l'eau). Ceci confirme les observations faites en ellipsométrie (on avait trouvé $h_{app} \simeq 1 \text{ nm}$, quel que soit f).

12.3.5 Conclusion partielle

Indépendamment de tout modèle d'analyse, la simple observation des courbes de réflectivité permet d'obtenir des informations qualitatives sur les couches de polyélectrolyte adsorbé :

- Polyélectrolyte hydrophobe sur surface de charge opposée : en présence de sel, l'épaisseur de la couche dépend fortement de f . Cet effet peut être lié à la conformation des chaînes (tapis dense de perles) ou à la variation du taux de charge effectif f_{eff} avec f .
- Polyélectrolyte hydrophile sur surface de charge opposée : pour des taux de charge supérieurs au seuil de condensation de Manning (pour $f \geq 36\%$, $f_{eff} = cte$), les propriétés de la couche, en particulier son épaisseur, sont indépendantes de f .
- Polyélectrolyte hydrophobe adsorbé sans sel : la couche est très peu dense (répulsions intermoléculaires) ou très fine (les perles sont écrasées par l'attraction électrostatique non écrantée et l'épaisseur de la couche est alors de l'ordre de la taille d'un blob thermique).

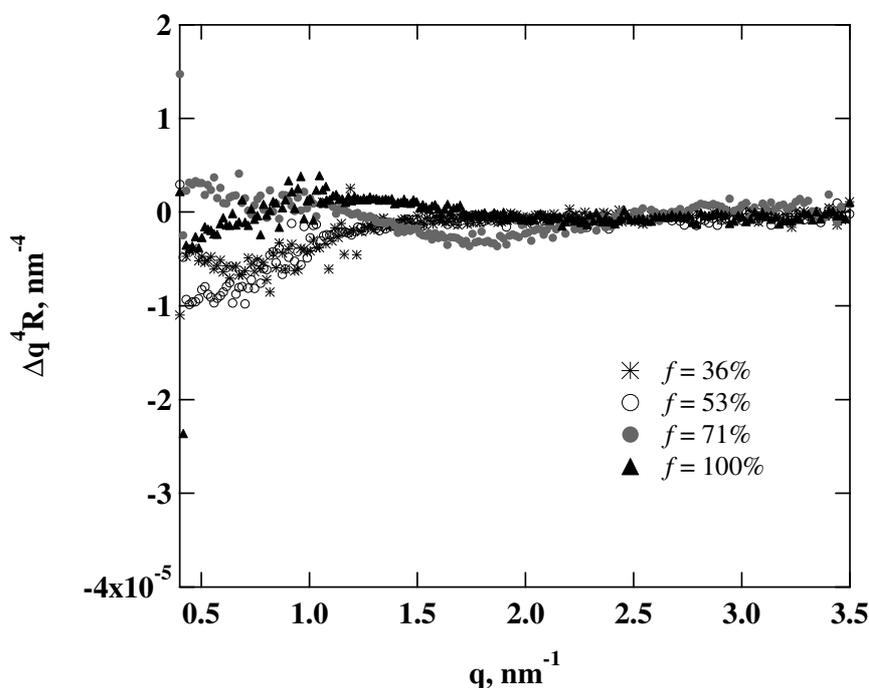


Figure 12.9: Réflectivité différentielle $\Delta q^4 R$ en fonction du vecteur de transfert q dans le cas de l'adsorption de PSS ($C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) en solution dans l'eau pure. Pour cette figure, la longueur des chaînes vaut $N = 1320$ et les taux de charge f varient entre 36% et 100%.

12.4 Épaisseur des couches adsorbées

12.4.1 Principe de l'analyse

Pour déterminer plus quantitativement les propriétés de la couche adsorbée (épaisseur, rugosité, densité électronique), nous utilisons la méthode récurrente de Parratt décrite au paragraphe 12.1.3 en considérant des interfaces rugueuses de type Nevot et Croce (voir équation 12.25). L'analyse est effectuée en trois étapes :

1. Propriétés de la couche de silane. Les paramètres suivants sont fixés : densités électroniques du silicium (0.700 \AA^{-3}), de la silice (0.670 \AA^{-3}) et de la phase supérieure, l'eau (0.334 \AA^{-3}) ; épaisseur de la silice (mesurée par ellipsométrie dans l'air) ; rugosité de l'interface silicium-silice (0.65 nm), rugosité de l'interface silice-silane (0.50 nm). On détermine alors les propriétés de la couche de silane immergée dans l'eau pure avant adsorption du polyélectrolyte : épaisseur, rugosité et densité électronique.
2. Propriétés *in situ* de la couche de polyélectrolyte adsorbé. Tous les paramètres (silicium, silice et silane) déterminés au point précédent sont fixés. Après adsorption, on détermine alors les propriétés (épaisseur apparente h_{app} , rugosité et densité électronique) de la couche adsorbée en équilibre avec la solution de polyélectrolyte.
3. Propriétés de la couche après rinçage. On détermine de nouveau les propriétés de la couche adsorbée lorsque la phase liquide supérieure a été remplacée par de l'eau pure.

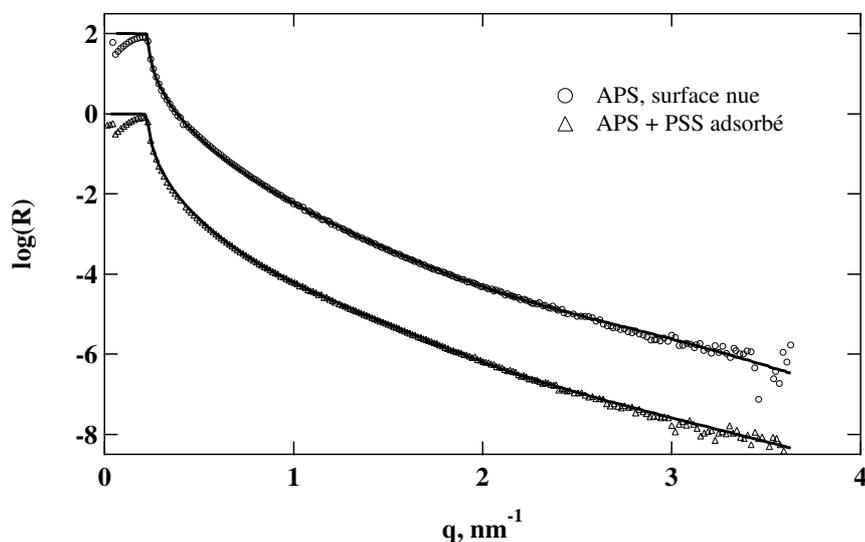


Figure 12.10: Ajustements obtenus par la méthode de Parratt pour une surface d'APS immergée dans l'eau avant et après adsorption d'un PSS ($N = 2520$, $f = 37\%$). Les points correspondent à ceux de la figure 12.6. Les courbes en trait continu sont les résultats des ajustements. Les points et la courbe d'ajustement relatifs à la surface APS nue ont été traduits verticalement.

Dans la figure 12.10, on donne deux exemples d'ajustement déterminés par la méthode de Parratt avant et après adsorption d'un PSS ($N = 2520$, $f = 37\%$). On remarque que les ajustements sont très bons sur toute la gamme de q , pour le silane immergé dans l'eau comme pour la couche de PSS adsorbée.

12.4.2 Propriétés des couches de silane

On trouve systématiquement une épaisseur comprise entre 1.0 et 1.5 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'ellipsométrie dans l'air (voir, par exemple, la figure 10.3 page 227). La rugosité est toujours comprise entre 0.65 et 0.80 nm, ce qui montre que la couche de silane reproduit approximativement la rugosité du substrat. Par contre, on trouve systématiquement une densité électronique très élevée (de 0.45 à 0.55 \AA^{-3} au lieu d'une valeur théorique de 0.29 \AA^{-3}). Ce résultat, qui demeure inexpliqué, est en accord avec les observations de Doerr *et al.* [157] et de Schwendel *et al.* [158].

12.4.3 Propriétés générales des couches de polyélectrolyte

Couches de PSS

On trouve, pour l'ensemble des PSS étudiés, une densité électronique de la couche comprise entre 0.36 et 0.40 \AA^{-3} (la majorité des valeurs se situe entre 0.37 et 0.38 \AA^{-3}). Nous n'observons pas de corrélation claire entre la densité électronique de la couche ρ_{PSS} et les propriétés du PSS. Néanmoins, ρ_{PSS} tend à prendre des valeurs plus élevées lorsque le taux de charge chimique est plus important. Cet effet, très faible, est probablement dû à la présence des contre-ions Cs^+ dans la couche, en plus grande concentration lorsque f est plus élevé.

La densité électronique de la couche est donc voisine de celle de la solution aqueuse à son contact (la densité électronique des solutions aqueuses de CsCl et de polyélectrolytes vaut approximativement celle de l'eau pure : $\rho_{eau} = 0.33$). Par conséquent, la technique de la réflectivité est handicapée par un contraste assez mauvais.

On trouve systématiquement des rugosités élevées, comprises entre 1.0 à 1.5 nm. L'interface polymère adsorbé-solution aqueuse n'est donc pas très bien définie. Ceci est néanmoins en accord avec l'image d'une couche de perles présentant des fluctuations d'épaisseurs. Il faut également remarquer que les rugosités sont comparables aux épaisseurs (faibles) mises en jeu. Le couplage épaisseur-rugosité est donc important, ce qui limite également la précision de la mesure pour la détermination de l'épaisseur.

Couches d'AMAMPS

Dans le cas de l'AMAMPS, la densité électronique est plus faible que celle du PSS et vaut approximativement 0.35 \AA^{-3} . Ceci peut se remarquer à l'allure des courbes $\Delta q^4 R$ de la figure 12.8 dont l'amplitude est plus faible que celles des PSS. Le contraste (donc la précision de la mesure) entre les couches d'AMAMPS et l'eau est donc encore plus mauvais que celui entre les couches de PSS et l'eau.

On trouve une rugosité systématiquement voisine de 1.0 nm. Les épaisseurs mises en jeu étant faibles, nous avons fixé arbitrairement la rugosité à 1.0 nm pour pouvoir estimer la densité électronique et l'épaisseur de la couche.

Conclusion

La technique de la réflectivité des rayons X haute énergie permet de déterminer *in situ* les propriétés des couches de polyélectrolyte adsorbé à une interface solide-liquide. La rugosité de la couche étant importante et sa densité électronique voisine de celle de la phase liquide supérieure (l'eau), la détermination de son épaisseur est assez imprécise. Néanmoins, en suivant la méthode décrite dans le paragraphe 12.4.1, nous avons déterminé systématiquement l'épaisseur des couches en fonction de la nature du polyélectrolyte adsorbé (hydrophobe ou hydrophile) et de celle de la surface (de charge opposée au polyélectrolyte ou hydrophobe)

12.4.4 Adsorption sur surface de charge opposée : polyélectrolyte hydrophobe vs polyélectrolyte hydrophile

Dans le cas du polyélectrolyte hydrophobe, le PSS, nous répétons l'expérience réalisée en ellipsométrie. Les chaînes de PSS sont adsorbées sur des surface de charge opposée dans des conditions telles que la couche adsorbée peut être imaginée comme un tapis dense de perles (on ajoute du sel pour que la longueur de Debye soit de l'ordre de la taille d'une perle). Dans ce cas, il est possible d'interpréter l'épaisseur apparente de la couche h_{app} comme une mesure de la taille de la perle. En ellipsométrie, nous avons trouvé que h_{app} augmente lorsque f_{eff} diminue et varie entre 1 et 5 nm (voir figure 11.4 page 240). Dans la figure 12.11a), on trace l'épaisseur apparente h_{app} déterminée par réflectivité en fonction de f_{eff} (déterminé à partir de f à l'aide de l'équation 7.24 page 155) pour différentes longueurs de chaîne N . On remarque tout d'abord le très bon accord entre la réflectivité et l'ellipsométrie, ce qui montre que l'interprétation des résultats en termes d'épaisseur est raisonnable, malgré les imprécisions propres à chacune des

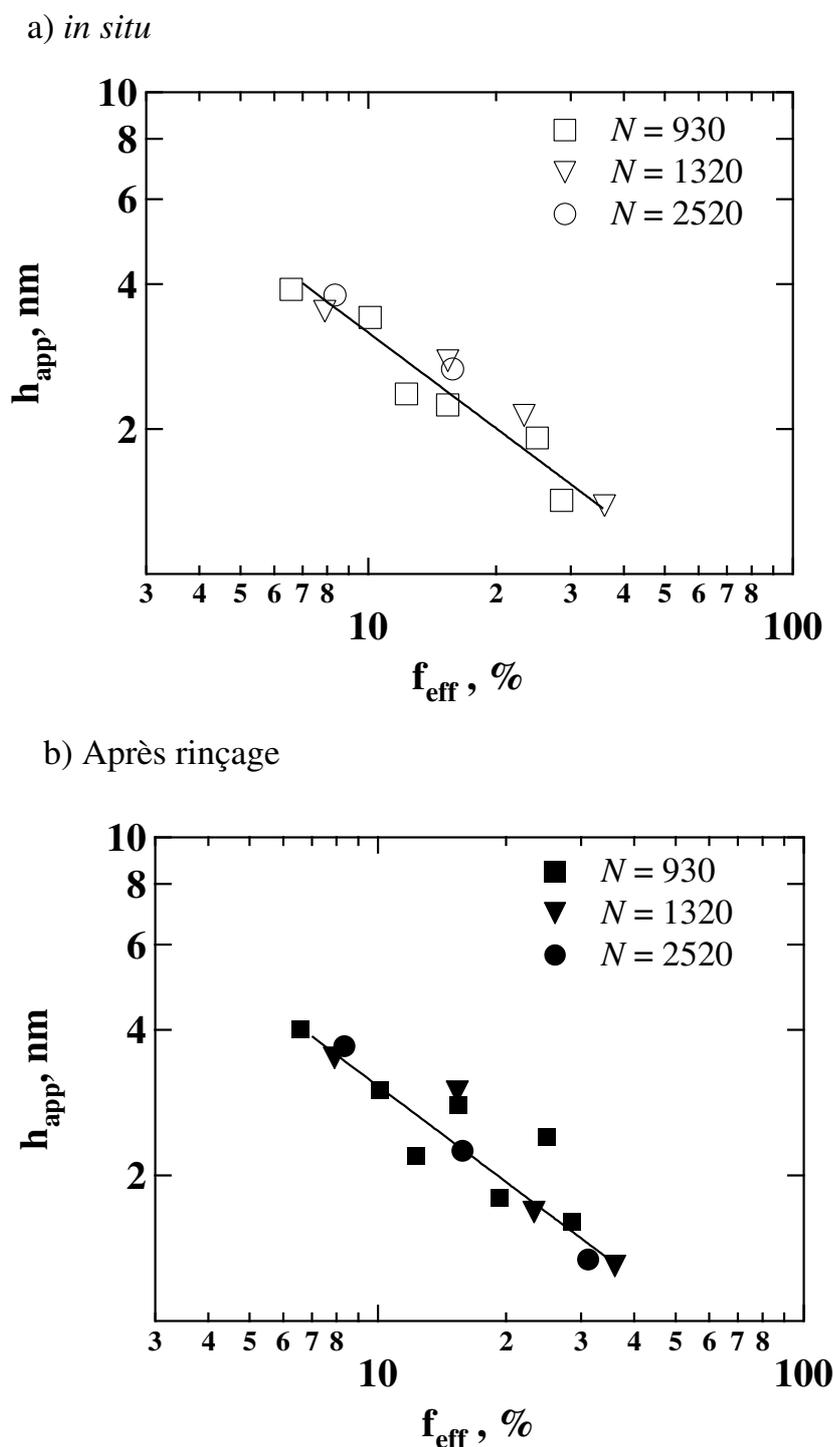


Figure 12.11: Épaisseur apparente h_{app} de la couche de PSS adsorbée en fonction du taux de charge effectif f_{eff} pour différentes longueurs de chaîne N (échelle logarithmique). a) Mesure *in situ* (la couche est en contact avec la solution de PSS) et b) après rinçage de la couche (la couche est alors en contact avec de l'eau pure). Les droites en trait continu ont une pente $-2/3$.

techniques. Par réflectivité des rayons X, on retrouve que h_{app} est indépendant de la longueur des chaînes et dépend fortement de f_{eff} . Aux erreurs expérimentales près, la variation de h_{app} est en accord avec une loi de puissance :

$$h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-2/3} \quad (12.30)$$

Nous trouvons donc pour h_{app} la même loi de puissance que la taille des perles dans le modèle du collier de perles (équation 3.16 page 60) :

$$D_p \sim aN^0 \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (12.31)$$

Dans le cas de l'ellipsométrie, nous avons trouvé un exposant légèrement différent, proche de 0.8. Ici, la mesure est trop imprécise pour déterminer expérimentalement un exposant par ajustement. Par contre, l'accord avec l'exposant $-2/3$ semble très bon.

Afin que l'interface de la couche soit bien définie, nous avons systématiquement rincé la couche adsorbée et remplacé la phase supérieure par de l'eau pure. Dans la figure 12.11b), on représente l'épaisseur h_{app} de la couche après rinçage. Les résultats sont très similaires à ceux obtenus *in situ* (figure a)). Le processus d'adsorption est donc parfaitement irréversible, ce qui est typique de l'adsorption d'objets macromoléculaires. Pour d'éventuelles applications, ceci présente un intérêt pratique. Une fois que la couche de PSS est adsorbée, elle persiste, quelle que soit la phase mise à son contact (à condition de ne pas sécher la couche).

On retrouve également la même variation de h_{app} avec f_{eff} et, aux erreurs expérimentales près, on a toujours :

$$h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-2/3} \quad (12.32)$$

ce qui est en accord avec la représentation d'une couche dense de perles peu déformées ($h_{app} \sim D_p$).

La variation de h_{app} avec f_{eff} est interprétée en supposant que l'épaisseur de la couche est proportionnelle à la taille des perles des polyélectrolytes hydrophobes. L'analyse repose donc sur des effets purement conformationnels en supposant que les perles qui existent dans le volume ne sont pas déformées lors de l'adsorption. Par conséquent, il est intéressant de répéter la même expérience avec un polyélectrolyte hydrophile modèle, l'AMAMPS, sur la même gamme de taux de charge chimiques.

Dans la figure 12.12, on trace ainsi h_{app} en fonction du taux de charge chimique f dans le cas de l'adsorption de l'AMAMPS. Comme pour le PSS, on trouve la même épaisseur avant et après rinçage de la couche. Par contre, dans le cas de l'AMAMPS, h_{app} est constant et vaut approximativement 2.0 nm quel que soit f . Il faut remarquer que, sachant que la densité électronique de la couche d'AMAMPS ($\simeq 0.35 \text{ \AA}^{-3}$) est très voisine de celle de l'eau (0.33 \AA^{-3}), la détermination absolue de h_{app} est très imprécise. Par contre, il est certain que h_{app} est indépendant de f , ce que montrent également les courbes $\Delta q^4 R$ de la figure 12.8. Pour comparer ces résultats à ceux obtenus pour le PSS, il faut convertir l'échelle de la figure 12.11 en taux de charge chimique f , sachant que $f_{eff} = 6\%$ correspond à $f \simeq 32\%$ et $f_{eff} = 36\%$ correspond à $f = 100\%$. On peut également directement comparer les figures 12.7 et 12.8. Dans

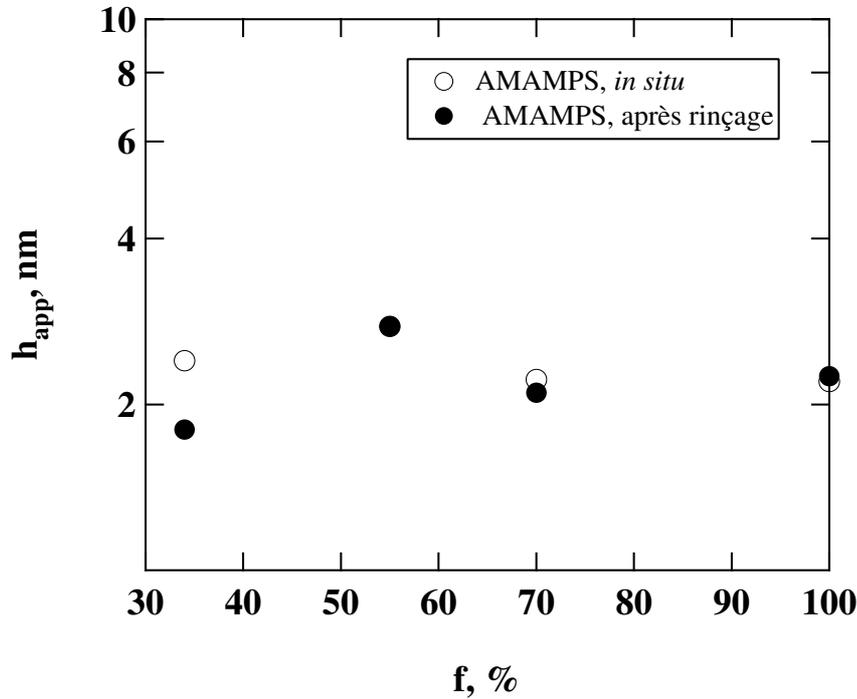


Figure 12.12: Épaisseur apparente h_{app} d'une couche d'AMAMPS (polyélectrolyte hydrophile) adsorbée en fonction du taux de charge chimique f , avant et après rinçage de la couche.

le cas du PSS, l'augmentation de l'épaisseur en fonction de f est donc bien liée à son caractère hydrophobe, puisque h_{app} est constant pour un polyélectrolyte hydrophile comme l'AMAMPS à taux de charge chimiques identiques. Dans le cas d'un polyélectrolyte hydrophobe, la variation de h_{app} avec f peut donc être interprétée comme la conséquence d'une conformation des chaînes fondamentalement différente de celle d'un polyélectrolyte hydrophile de même charge ou d'un effet de charge effective. D'un point de vue purement conformationnel, nos résultats sont en accord avec une conformation en collier de perles dans le volume et la persistance des perles dans l'état adsorbé ($h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-2/3}$). Du point de vue de la charge effective, nous avons montré au chapitre 7 que, pour $f \geq 35\%$, f_{eff} dépend fortement de f dans le cas du PSS alors qu'il est approximativement constant dans le cas de l'AMAMPS qui obéit approximativement à la condensation de Manning (paragraphe 7.3.4 page 149 et figure 7.9). Ainsi, si on représentait h_{app} pour l'AMAMPS en fonction de f_{eff} , tous les points auraient la même abscisse et seraient confondus. Afin de discriminer entre des effets conformationnels et des effets de charge effective, il faudrait compléter cette étude en comparant polyélectrolytes hydrophobes et polyélectrolytes hydrophiles **de même taux de charge effectif**. Pour cela, on pourrait par exemple employer des AMAMPS possédant un taux de charge chimique inférieur au seuil de condensation de Manning ($f < 35\%$).

En somme, on retient que, dans le cas de l'adsorption de polyélectrolytes fortement chargés ($f \geq 36\%$) en présence de sels ajoutés ($\lambda_D \simeq 1$ nm) sur une surface de charge opposée :

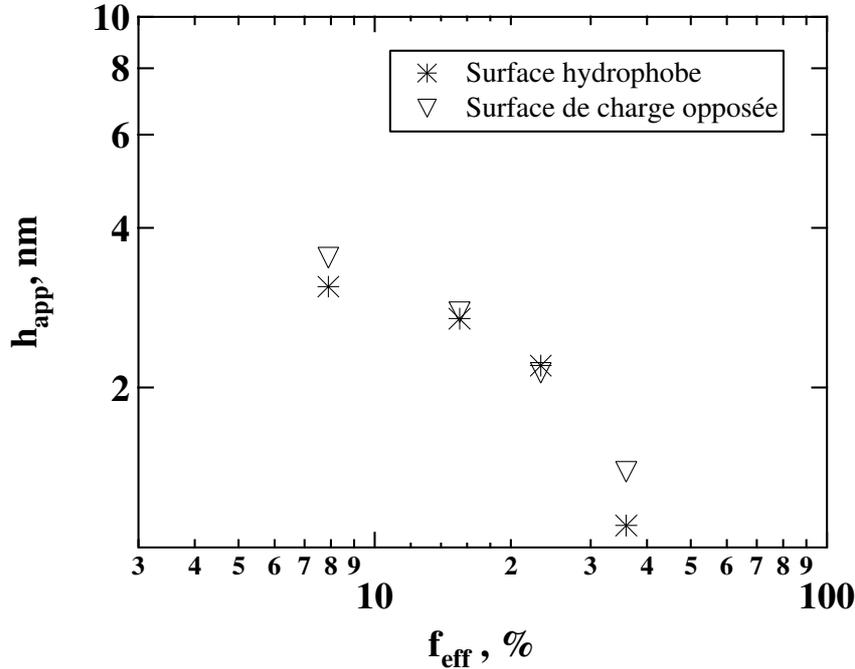


Figure 12.13: Épaisseur apparente h_{app} en fonction du taux de charge effectif f_{eff} pour un PSS $N = 1320$ à la concentration $C_p = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans CsCl 0.1 mol.L^{-1} . Comparaison entre l'adsorption réalisée sur une surface de charge opposée (surface APS) et une surface hydrophobe (surface ϕ).

- pour un polyélectrolyte hydrophile, h_{app} est indépendant de f car $f_{eff} = cte$ (condensation de Manning)
- pour un polyélectrolyte hydrophobe, h_{app} augmente lorsque f décroît et dépend de f_{eff} selon :

$$h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-2/3} \quad (12.33)$$

12.4.5 Adsorption des polyélectrolytes hydrophobes : surface de charge opposée vs surface hydrophobe

Nous avons jusque-là mis à profit les interactions électrostatiques pour adsorber les polyélectrolytes sur des surfaces de charge opposée. Or, les polyélectrolytes hydrophobes sont également des espèces amphiphiles. Ils s'adsorbent donc également aux interfaces hydrophobes. Olivier Théodoly a consacré une grande partie de sa thèse à l'étude de l'adsorption des polyélectrolytes hydrophobes à une interface hydrophobe particulière : l'interface eau-air [145]. Il a montré en particulier que cette adsorption est très lente (limitation par la diffusion des chaînes), qu'elle a un caractère fortement irréversible et qu'elle est favorisée par l'ajout de sels. Il a démontré également que les propriétés de la couche adsorbée dépendent de son histoire et a observé un phénomène de gélification de l'interface lorsqu'elle vieillit [146]. Enfin, il a trouvé que l'épaisseur de la couche adsorbée est indépendante de f et vaut approximativement 2.0 nm. C'est ce dernier point qui nous intéresse. Nous avons en effet observé que la taille des perles pouvait atteindre

5 nm. En présence de sels ajoutés, le collier est compacté et une épaisseur de 2.0 nm signifie que les perles s'étalent à l'interface, comme si elles mouillaient la surface hydrophobe. Il est donc intéressant de reprendre cette étude en adsorbant, cette fois, le PSS sur une surface solide hydrophobe plane.

Nous avons ainsi réalisé l'adsorption d'un PSS ($N = 1320$) à la concentration $C_p = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ dans CsCl 0.1 mol.L $^{-1}$ et comparé l'épaisseur de la couche adsorbée dans le cas d'une surface hydrophobe (surface ϕ , voir la composition chimique figure 10.2 page 224) et d'une surface de charge opposée (surface APS). La mesure est effectuée après 24 heures d'adsorption dans le cas de la surface hydrophobe, au bout de quelques minutes dans le cas de la surface de charge opposée. Les résultats observés sont représentés dans la figure 12.13. Dans le cas de l'adsorption électrostatique, on retrouve l'augmentation de h_{app} avec f_{eff} (les points correspondent d'ailleurs à ceux de la figure 12.11). Il est alors très surprenant de constater que l'épaisseur des couches du même polymère adsorbé sur une surface hydrophobe présente un comportement très semblable. Malheureusement, nous ne disposons que de quatre points et, contrairement à l'adsorption sur surfaces de charge opposée, nous n'avons pas répété les mesures. Ce résultat est donc à considérer avec précautions. Néanmoins, il semble que h_{app} soit approximativement indépendant de la nature de la surface et dépende de f_{eff} comme la taille des perles. Cela signifie alors que, si les perles existent lorsqu'elles sont adsorbées à une interface hydrophobe, elles ne sont que très faiblement déformées. Ce résultat est en désaccord avec les observations d'Olivier Théodoly réalisées à l'interface eau-air. Comment expliquer que les perles ne mouillent pas la surface solide hydrophobe ? La perle, tout d'abord, a intérêt à ne pas trop s'étaler pour que sa surface en contact avec l'eau ne soit pas trop grande. Par ailleurs, compte tenu de nos mesures de f_{eff} (voir la figure 7.9 page 151 et l'équation empirique 7.17), nous supposons qu'il y a un grand nombre de contre-ions piégés dans les perles dont le cœur possède une constante diélectrique localement très faible (mesure de fluorescence du pyrène, paragraphe 7.2.1 page 137 et figure 7.4). Ces contre-ions ne sont probablement pas dissociés mais forment des paires d'ions avec les groupes sulfonate. L'attraction dipolaire entre ces paires d'ions peut conduire à la formation de multiplets servant de points de réticulation physique stabilisant les perles, comme à l'intérieur d'un gel de polyélectrolyte [159]. La troisième interprétation pourrait être liée au caractère vitreux du polystyrène ($T_G \simeq 100^\circ\text{C}$) à température ambiante. Ces interprétations justifient une certaine stabilité des perles mais n'expliquent pas la différence entre nos résultats à l'interface solide-liquide et ceux établis par Olivier Théodoly à l'interface eau-air.

Il semble donc essentiel de poursuivre cette étude en mesurant systématiquement h_{app} pour un grand nombre de PSS hydrophobes (f et N variés) afin de déterminer précisément comment h_{app} varie en fonction f_{eff} .

12.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de polyélectrolytes modèles hydrophobes et hydrophiles, fortement chargés, sur des surfaces solides planes, les unes de charge opposée au polyélectrolyte, les autres hydrophobes. Les couches de polyélectrolyte adsorbées ont été caractérisées *in situ*, c'est-à-dire à l'interface solide-liquide, par l'emploi d'une technique originale : la réflectivité des rayons X de haute énergie. Celle-ci est fort délicate à mettre en œuvre expérimentalement et sa précision souffre du mauvais contraste entre la couche de polyélectrolyte

adsorbée et la phase liquide (l'eau). Néanmoins, il s'agit d'une des rares techniques³ pouvant permettre de vérifier indépendamment les résultats de l'ellipsométrie *in situ* (chapitre 11). De plus, elle fournit *a priori* plus d'informations que l'ellipsométrie puisque, en plus de l'épaisseur, on peut déterminer la densité électronique ainsi que la rugosité des couches. Enfin, nous nous sommes limités à l'étude de la réflectivité spéculaire mais l'analyse du signal diffusé [161, 162] devrait permettre d'obtenir les corrélations dans le plan et donc, par exemple, la distance entre les perles adsorbées.

À l'aide de la réflectivité spéculaire des rayons X de haute énergie, nous avons tout d'abord mesuré l'épaisseur apparente h_{app} des couches de polyélectrolyte hydrophobe adsorbées sur les surfaces de charge opposée. Les résultats confirment ceux qui avaient été obtenus par ellipsométrie. En présence de sels ajoutés ($\lambda_D \simeq 1$ nm), la couche est imaginée comme un tapis dense de perles et on interprète h_{app} comme une mesure de la taille des perles D_p : $h_{app} \sim D_p$. h_{app} croît lorsque le taux de charge chimique f diminue et dépend du taux de charge effectif f_{eff} selon :

$$h_{app} \sim N^0 f_{eff}^{-2/3} \quad (12.34)$$

Ce résultat est en accord avec la variation de D_p prédite par le modèle théorique du collier de perles (équation 3.16 page 60) :

$$D_p \sim aN^0 \left(\frac{l_B}{a} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (12.35)$$

Si l'adsorption est réalisée dans l'eau pure, la couche est "invisible" aux rayons X. La couche est donc très fine ou possède une densité électronique valant celle de l'eau. Toutes les expériences suivantes ont alors été réalisées en présence de sels ajoutés ($\lambda_D \simeq 1$ nm).

Dans le cas de l'adsorption d'un polyélectrolyte hydrophile sur une surface de charge opposée, on trouve que l'épaisseur est indépendante de f , ce qui peut être interprété comme une conséquence directe de la condensation de Manning puisque f_{eff} est indépendant de f pour un polyélectrolyte hydrophile fortement chargé. La variation de h_{app} en fonction de f dans le cas du PSS est donc bien liée à la nature hydrophobe du squelette. Celle-ci se manifeste par la conformation de la chaîne (collier de perles) et une diminution du taux de charge effectif.

Lorsqu'un polyélectrolyte hydrophobe est adsorbé sur une surface hydrophobe, il semble que les perles ne soient pratiquement pas déformées alors que l'on s'attendrait à un étalement partiel (mouillage) des perles sur la surface. La cohésion des perles pourrait être due à l'attraction dipolaire des paires d'ions situées au cœur des perles (effet ionomère) ou à un certain caractère vitreux des perles. La principale différence avec l'adsorption électrostatique concerne la cinétique. L'adsorption sur une surface hydrophobe est très lente car elle est limitée par la diffusion des chaînes, contrairement à l'adsorption sur les surfaces de charge opposée dont la force motrice est l'attraction électrostatique.

Enfin, dans tous les cas, l'adsorption des polyélectrolytes est fortement irréversible car il est hautement improbable de désorber simultanément tous les points d'attache d'une chaîne

³L'autre technique envisageable est la réflectivité des neutrons. Celle-ci a été utilisée, sans succès faute de contraste, par Carelli et Sferazza dans le cas d'une couche adsorbée de PSS hydrogéné immergée dans D₂O [160].

adsorbée. Pour d'éventuelles applications, ceci constitue un point intéressant. Une fois que la couche a été adsorbée, elle demeure à l'interface solide-liquide, indépendamment de la nature de la phase liquide venant à son contact.

◇ Chapitre 13

Coups d'œil

Nous savons, d'après les chapitres 11 et 12, que les polyélectrolytes hydrophobes s'adsorbent sur les surfaces solides planes, de charge opposée ou hydrophobes. Nous nous sommes contentés jusque-là d'estimer l'épaisseur de la couche adsorbée et avons interprété nos résultats en supposant que la conformation en collier de perles persiste dans l'état adsorbé. Par curiosité, nous avons jeté des coups d'œil :

- sur la topographie de la couche adsorbée par AFM *in situ*
- sur les modifications des propriétés de mouillage après l'adsorption des polyélectrolytes
- sur l'adsorption des polyélectrolytes hydrophobes sur des surfaces molles (vésicules)

Aucune des expériences présentées dans ce chapitre n'a fait l'objet d'une étude approfondie. Nous les présentons de manière très succincte, proposons des perspectives à la poursuite de cette thèse et imaginons quelques applications.

13. Coups d'œil

13.1	Caractérisation des couches de PSS par AFM <i>in situ</i>	275
13.1.1	Principe de l'étude	275
13.1.2	Dispositif expérimental	275
13.1.3	Courbes de force	275
13.1.4	Images	278
13.1.5	Conclusion	278
13.2	Mouillage des surfaces après adsorption des PSS	279
13.2.1	Adsorption sur surfaces de charge opposée	279
13.2.2	Adsorption sur surfaces hydrophobes	281
13.2.3	Résultats	282
13.3	Adsorption des polyélectrolytes sur des surfaces molles (vésicules)	283
13.3.1	Principe de l'étude	283
13.3.2	Les vésicules	283
13.3.3	Expériences types	284
13.3.4	Évidences de l'adsorption électrostatique	284
13.3.5	Métastabilité en volume	285
13.3.6	Métastabilité en surface	286
13.3.7	Autres surfaces molles	288
13.4	Conclusion	288

13.1 Caractérisation des couches de PSS adsorbées sur les surfaces solides planes par AFM *in situ*

13.1.1 Principe de l'étude

Dans les chapitres 11 et 12, nous avons présenté la caractérisation *in situ* de couches de PSS adsorbées sur des surfaces solides planes. Dans le cas de surfaces de charge opposée, l'adsorption est très rapide. En présence de sels ajoutés, la variation de l'épaisseur de la couche avec le taux de charge effectif est interprétée en supposant que la conformation en collier de perles du volume persiste dans l'état adsorbé. Cependant, ni l'ellipsométrie, ni la réflectivité des rayons X n'ont permis de caractériser directement la conformation des chaînes adsorbées. Dans ce chapitre, nous présentons des expériences de microscopie à force atomique (AFM) réalisées *in situ* dans des conditions où les expériences d'ellipsométrie et de réflectivité X laissent supposer la présence de perles adsorbées. J'ai réalisé ces expériences au laboratoire de Simon Biggs à l'université de Leeds en Angleterre.

13.1.2 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé un microscope à force atomique multimode Veeco Nanoscope 4 équipé d'une cellule liquide commerciale. Afin de pouvoir imager les couches dans des conditions stables, nous utilisons des pointes de silicium. Celles-ci sont en effet couvertes d'une fine couche de silice qui est chargée négativement lorsqu'elle est plongée dans l'eau (dissociation des silanols en surface à $pH > 2$). Par conséquent, nous supposons que le PSS du volume ne s'adsorbe pas sur la pointe et que, réciproquement, la pointe n'endommage pas la couche lorsqu'elle est à son contact.

Les substrats solides sont des plaquettes carrées ($12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$) de silicium (Siltronix, $250\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) ayant subi le traitement de surface APS (voir la préparation au chapitre 10 et la figure 10.2 page 224). On rappelle qu'elles sont cationiques et fortement chargées lorsqu'elles sont immergées en solution aqueuse à pH neutre ou acide.

Comme polyélectrolytes hydrophobes, nous utilisons les PSS de grande longueur de chaîne ($N = 1320$ et $N = 2520$) et de taux de charge f compris entre 35% et 90% (voir le tableau 6.3 page 123). Les solutions sont préparées par pesée à la concentration $C_p = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ dans NaCl 0.1 mol.L^{-1} . Elles sont filtrées avant adsorption.

13.1.3 Courbes de force

La figure 13.1 représente les courbes de force obtenues typiquement dans les cas suivants : a) avant adsorption, b) après adsorption du PSS et c) après rinçage de la couche adsorbée. La figure 13.1a) correspond à l'approche et au retrait de la pointe de silicium sur une surface d'APS. Dans l'eau pure, à $5 \leq pH \leq 7$, la surface d'APS est chargée positivement ($pK_A \simeq 9$) tandis que la pointe, couverte de silice, est chargée négativement. Ceci se traduit, lors de l'approche de la surface, par une attraction vive de la pointe qui saute au contact (indiqué par la flèche) lorsqu'elle est suffisamment proche de la surface. Une fois le contact établi, la déflexion croît linéairement alors que la surface soulève la pointe. Au retour, tandis que l'on descend la surface, la courbe de force suit au départ approximativement le même chemin qu'à l'aller mais dépasse la position du saut au contact. La pointe adhère donc à la surface et il faut tirer sur le contact pour le rompre. Lorsque le contact est rompu, on retrouve la position de force nulle.

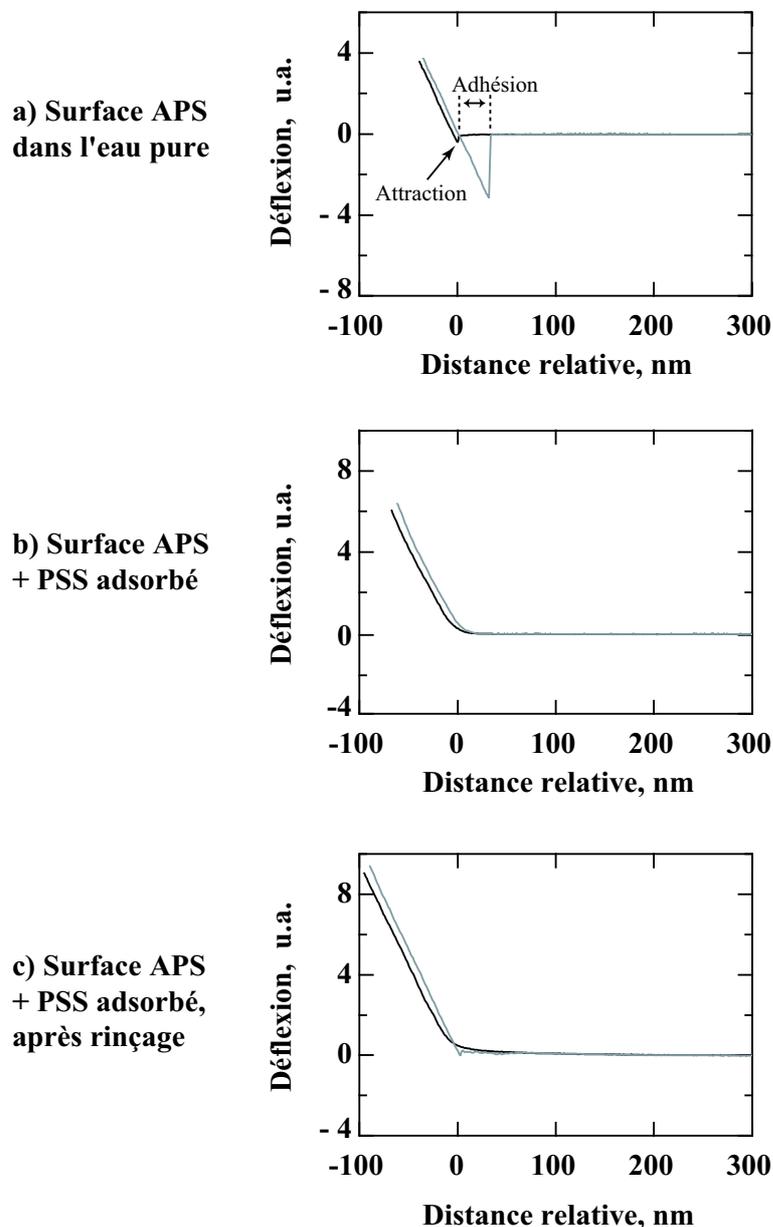


Figure 13.1: Courbes de force typiques : a) surface d'APS nue immergée dans l'eau pure ; b) la même surface d'APS après adsorption d'un PSS (ici $N = 2520$, $f = 54\%$) et immergée dans la solution de PSS ; c) la même surface après rinçage de la couche (la surface est alors immergée dans l'eau pure) et plusieurs mesures successives. Chaque graphique représente la déflexion (unité arbitraire) en fonction de la distance relative pointe-surface. Les courbes noires correspondent à l'approche de la pointe, les courbes grises à son retrait. Le 0 en abscisse est fixé arbitrairement au premier contact lors de l'approche de la pointe.

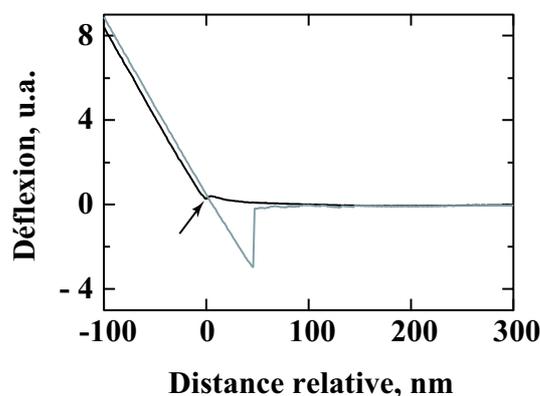


Figure 13.2: Courbes de force (approche en noir, retrait en gris) faisant apparaître la traversée par la pointe de la couche de PSS adsorbée ($N = 1320$, $f = 36\%$) après rinçage.

La figure 13.1b) correspond à la même mesure après adsorption du PSS et en présence de PSS dans le volume. L'allure des courbes est fondamentalement différente. À l'approche, on n'observe plus le saut de la pointe mais une concavité de la courbe dirigée vers le haut. De plus, la courbe de retrait est maintenant parfaitement superposée à celle de l'approche. On vérifie que le même effet se reproduit en plusieurs points de la surface. Il est alors clair que la pointe et la surface se repoussent mutuellement. Cette répulsion ne peut être due qu'à la présence d'une couche de PSS adsorbée qui repousse la pointe de même charge. Ceci montre également que l'adsorption du PSS s'accompagne d'un renversement de charge. Lorsque l'on rince la couche et que la solution en contact avec la surface est remplacée par de l'eau pure, on retrouve tout d'abord un profil de force identique à celui du b). Ceci confirme les résultats de l'ellipsométrie et de la réflectivité : la couche persiste après rinçage. Au bout de quelques mesures, on remarque que, lors du retrait, la pointe subit des oscillations légères (figure 13.1c)). Ceci pourrait correspondre à un certain enfoncement de la pointe dans la couche ou, éventuellement, à l'extraction de chaînes adsorbées. Cet effet, qui est généralement mineur, va dans le sens d'une couche adsorbée qui est tenue. Il arrive parfois que l'on observe la situation de la figure 13.2. Lors de l'approche, on remarque que la pointe est tout d'abord repoussée par la surface puis, brutalement, on observe un saut au contact (indiqué par la flèche). Dans ce cas, il est probable que la pointe a traversé la couche de PSS adsorbée. Ceci se confirme au retrait puisque la pointe adhère alors sur la surface comme dans le cas de la surface d'APS nue. Il est important de remarquer que cet effet n'a été observé que pour les PSS de bas taux de charge et lorsque la phase liquide est de l'eau pure, c'est-à-dire lorsque l'interaction électrostatique n'est pas écrantée.

Enfin, chaque fois que l'on caractérise une nouvelle surface d'APS nue, on observe systématiquement la forte attraction entre la surface et la pointe (comme dans la figure 13.1a)), même lorsque la pointe a été, au préalable, plusieurs fois en contact avec la couche de PSS. Ceci confirme que l'adsorption du PSS sur la pointe est négligeable.

En somme, l'allure des courbes de force montre qu'il y a bien adsorption du PSS sur les surfaces cationiques d'APS et que celle-ci s'accompagne d'un renversement de charge, même lorsque les chaînes sont fortement hydrophobes. Ce dernier point constitue un résultat intéressant si on envisage d'utiliser les PSS partiellement chargés dans la conception de multi-couches de polyélectrolytes. Enfin, la couche persiste après rinçage mais peut être altérée par la pointe

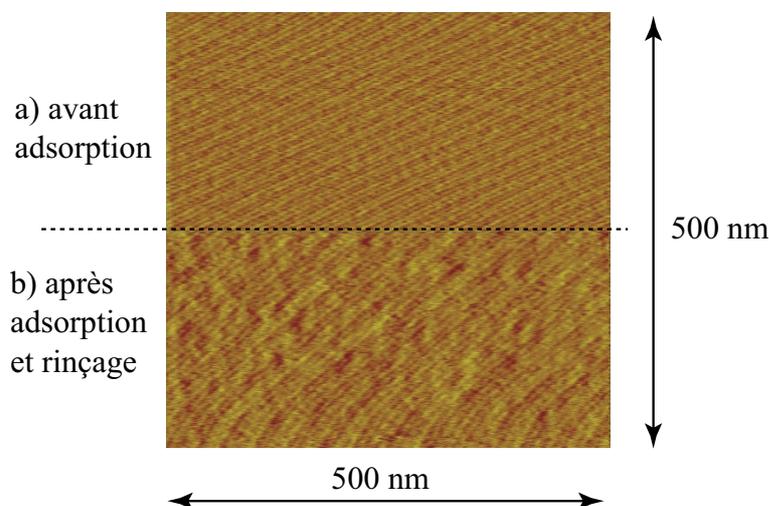


Figure 13.3: Images en déflexion d'une surface nue immergée dans l'eau pure avant et après l'adsorption d'une couche de PSS (ici $N = 1320$, $f = 36\%$).

dans le cas d'un contact trop fort.

13.1.4 Images

Afin de ne pas dégrader la surface lors du balayage de la pointe, nous utilisons la technique du contact doux ("soft contact") qui est bien adaptée à l'imagerie des surfaces molles (micelles adsorbées, par exemple). Pour cela, on établit la courbe de force et on se positionne juste au-dessus du point de contact (on appuie donc très légèrement sur la surface). Cette situation est assez instable et il arrive que la pointe décroche. Elle permet cependant, en suivant les fluctuations de la déflexion autour de la position d'équilibre, d'établir la topographie de la surface sans la dégrader.

Nous n'avons pas réussi à obtenir des images correctes. La résolution horizontale du scanner n'était pas assez bonne et notre dispositif était très sensible au bruit phonique. Nous présentons néanmoins deux images en déflexion, avant et après adsorption du PSS, dans la figure 13.3. L'image de la surface nue avant adsorption comporte des bandes parallèles qui sont du bruit de mesure et ne représentent en rien l'état réel de la surface. Après adsorption, si on fait abstraction de la présence des bandes parallèles, l'état de la surface semble sensiblement différent et présente un certain aspect bosselé qui pourrait être dû à la présence du polymère adsorbé. Nous n'avons pas obtenu d'image de meilleure qualité.

13.1.5 Conclusion

La technique de l'AFM *in situ* est la technique de choix pour caractériser la conformation des chaînes de PSS adsorbées sur les surfaces solides planes [163]. Les courbes de force montrent clairement la présence d'une couche de PSS adsorbée sur les surfaces APS de charge opposée. Nous n'avons pas réussi à obtenir d'image à très petite échelle de cette couche. Néanmoins, cette approche préliminaire montre qu'une étude soignée par AFM *in situ* pourrait permettre d'imager la conformation des chaînes dans l'état adsorbé.

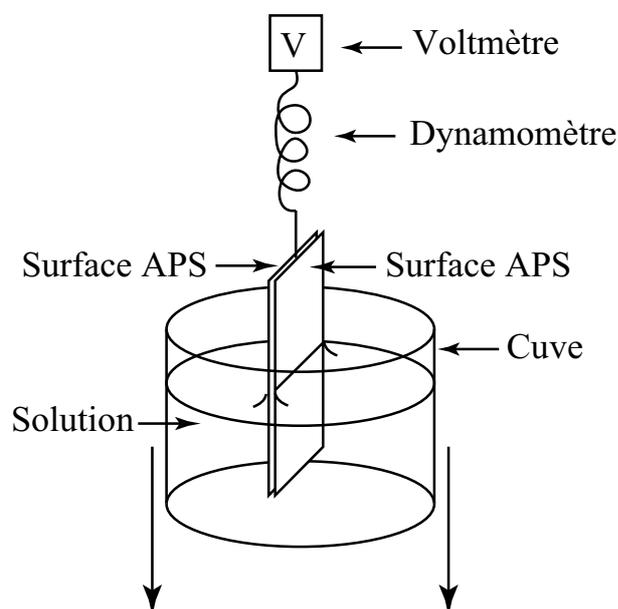


Figure 13.4: Dispositif permettant de mesurer la force exercée sur une plaque possédant deux faces APS lorsqu'on la retire d'une solution aqueuse (la plaque est fixe tandis que la cuve descend).

13.2 Mouillage des surfaces après adsorption des PSS

Nous savons que le PSS peut s'adsorber sur les surfaces solides et que la couche persiste dans l'état adsorbé, au moins tant qu'elle reste immergée. Or, dans la vie courante, les interactions microscopiques entre une surface solide et un liquide se manifestent principalement par les propriétés de mouillage du liquide sur la surface en question. Lorsque des chaînes de PSS viennent s'adsorber sur une surface solide, le mouillage de l'eau sur ces surfaces est-il modifié ? Nous étudions dans ce paragraphe le cas des surfaces de charge opposée et celui des surfaces hydrophobes.

13.2.1 Adsorption sur surfaces de charge opposée

Principe

Lorsque l'on dépose une goutte sur un substrat solide idéal, elle repose sur celui-ci en formant, le long de la ligne de contact, un angle de contact θ_E . Dans les cas usuels où le substrat présente des défauts, on remarque que l'on ne peut pas faire avancer la ligne de contact tant que l'angle de contact est inférieur à l'angle d'avancée θ_A ($\theta_A > \theta_E$). Réciproquement, il n'est pas possible de faire reculer la ligne de contact tant que l'angle de contact est supérieur à l'angle de reculée θ_R ($\theta_R < \theta_E$). L'avancée de la ligne se fait donc à l'angle constant θ_A et sa reculée à θ_R . La ligne est immobile pour les angles intermédiaires.

Nos surfaces APS sont relativement peu mouillantes pour l'eau pure et présentent une hystérésis assez importante. On a en effet $\theta_A \simeq 90^\circ$ et $\theta_R \simeq 65^\circ$. Si des petites gouttes d'eau sont déposées sur ces surfaces, il est assez facile de faire glisser les gouttes en inclinant la surface. Par contre, après adsorption d'un PSS, la situation est très différente. L'eau reste

sur les surfaces même lorsqu'on les incline fortement. L'angle de reculée est donc beaucoup plus faible après l'adsorption du PSS sur la surface.

Pour quantifier cet effet, nous avons mesuré la force exercée sur une plaque d'APS lorsqu'elle est retirée d'une solution aqueuse en présence ou non de PSS. Cette force est liée au périmètre de la ligne de contact p , à la tension de surface du liquide γ et à l'angle de contact θ par la relation :

$$F = p\gamma \cos \theta \quad (13.1)$$

Description de l'expérience

Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 13.4. La plaque que l'on tire est constituée de deux plaquettes traitées APS en surface, collées l'une à l'autre selon leurs faces inertes. La force est mesurée à l'aide d'un dynamomètre dont le signal est lu par un voltmètre numérique. Cet ensemble peut coulisser à l'aide d'une crémaillère. À l'instant initial, la plaque est plongée dans la solution puis elle reste fixe durant la mesure. Un système de vérin mécanique permet de descendre à vitesse lente et constante la cuve contenant la solution. On mesure ainsi la force (en Volts) en fonction du temps avec un pas de 300 ms.

À $t = 0$, le ménisque s'établit très rapidement à l'angle d'avancée et nous ne sommes pas capable de suivre sa formation. Suivent alors deux régimes. Durant le premier, la force augmente fortement en fonction du temps. Ceci correspond à l'entraînement de la ligne de contact par la plaque car $\theta > \theta_R$. L'augmentation de la force correspond alors à la diminution de l'angle avec le temps. Ce régime prend fin au bout d'un temps t_1 , lorsque θ atteint la valeur de l'angle de reculée. On a alors $\theta_R = \theta$ et la force augmente très légèrement et de manière linéaire car la contribution de la poussée d'Archimède diminue au fur et à mesure que la plaque sort du liquide (proportionnelle à la vitesse pour une plaque à bords parallèles). Ce régime prend fin lorsque la plaque se décroche du liquide. Pour vérifier que le régime 1 correspond bien à l'entraînement de la ligne de contact jusqu'à θ_R , nous avons effectué l'expérience pour des vitesses d'extraction de la plaque variant entre 16 et 100 $\mu\text{m.s}^{-1}$. On trouve ainsi que l'inverse de la durée t_1 est proportionnelle à la vitesse. La constante de proportionnalité vaut $8.2 \pm 0.7 \mu\text{m}^{-1}$, ce qui correspond à une distance parcourue $d_1 \simeq 1.2 \pm 0.1$ mm. Sachant que la hauteur h d'un ménisque vaut, en fonction de l'angle de contact θ [164]: $h = (2\gamma/(\rho g)(1 - \sin \theta))^{1/2}$, la distance théorique parcourue entre l'angle θ_A ($t = 0$) et θ_R ($t = t_1$) vaut :

$$h_1 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \left((1 - \sin \theta_R)^{1/2} - (1 - \sin \theta_A)^{1/2} \right) \quad (13.2)$$

Pour $\theta_R = 60^\circ$ et $\theta_A = 90^\circ$, on trouve $h_1 \simeq 1.4$ mm, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de h_1 .

Nous répétons cette expérience en remplaçant l'eau pure par une solution de PSS ($N = 1320$, $f = 53\%$) très faiblement concentrée ($C_p = 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ dans NaCl 0.1mol.L^{-1}). Dans ce cas, pour une même vitesse d'extraction de la plaque, la durée du régime 1 est beaucoup plus grande. La distance h_1 parcourue par la plaque vaut alors environ 2.9 mm. Pour un même angle d'avancée, cette valeur correspond à $\theta_R \simeq 25^\circ$. Dans le régime 2, ceci se traduit par une force plus importante en présence de PSS adsorbée que lorsque la même plaque est plongée dans l'eau pure. La différence de force vaut $p\gamma \Delta \cos \theta_R$ où $\Delta \cos \theta_R$ est la différence entre les cosinus des angles de reculée après et avant adsorption du PSS. La valeur $p\gamma$ peut être estimée au décrochage de la plaque ($\theta \simeq 0$). On trouve ainsi $\Delta \cos \theta_R \simeq 0.37$, ce qui correspond, pour $\theta_R = 60^\circ$ dans le

cas de l'eau pure, à $\theta_R \simeq 29^\circ$ en présence de PSS.

Conclusion

L'idée d'utiliser cette technique (temps d'échantillonnage 300 ms) vint initialement du désir de suivre la cinétique de la variation de θ_R pour la mettre en parallèle avec la cinétique d'adsorption du PSS. Or, le temps nécessaire à l'établissement de θ_R (régime 1) empêche de suivre cette variation. Il est possible de diminuer la durée du régime 1 à quelques secondes en plongeant puis tirant rapidement la plaque. Même de cette manière, nous n'avons pas réussi à suivre l'évolution de θ_R avec le temps. Néanmoins, cette étude apporte deux résultats qualitatifs intéressants. La présence de PSS dans une solution modifie fortement ses propriétés de mouillage sur les surfaces de charge opposée. Dans notre cas, l'angle de recul passe de 60° environ pour l'eau pure à $25-30^\circ$ en présence d'une très faible quantité de PSS. En outre, l'effet du PSS sur ces propriétés de mouillage se manifeste extrêmement rapidement (en quelques secondes au maximum). Le PSS a donc un effet "mouillifiant" presque instantané.

13.2.2 Adsorption sur surfaces hydrophobes

L'effet "mouillifiant" mentionné précédemment pourrait être intéressant si on désire, par exemple, traiter une surface par un liquide qui la mouille mal. Le cas pratique le plus courant est celui du traitement d'une surface hydrophobe par une solution aqueuse. Dans le paragraphe précédent, le moteur de l'adsorption du PSS était l'interaction électrostatique avec la surface. Or, on sait que les polyélectrolytes hydrophobes s'adsorbent également spontanément aux interfaces hydrophobes. Les polyélectrolytes hydrophobes ont-ils alors un effet "mouillifiant" dans le cas du contact d'une solution aqueuse avec une surface solide hydrophobe ? La technique précédente n'est pas adaptée pour mesurer précisément l'angle de recul. Pour ce paragraphe, nous avons observé, à l'aide d'une caméra, l'angle de contact d'une goutte déposée sur une surface hydrophobe et aspirée par une seringue.

Polymères hydrophobes

Nous présentons les résultats obtenus, non pas avec le PSS, mais avec un copolypeptide constitué de l'enchaînement statistique de monomères lysine (chargé), alanine (neutre faiblement hydrophobe) et leucine (neutre très hydrophobe). Ce polymère, que l'on nomme PPH (polypeptides hydrophobe), nous a été fourni par Timothy Deming de l'Université de Californie à Santa-Barbara. Il comporte en moyenne 40% de lysine ($f = 40\%$), 40% d'alanine et 20% de leucine.

Nous avons tout d'abord établi la cinétique d'adsorption à l'interface eau-air en mesurant la tension de surface¹ au cours du temps d'une solution de PPH ($C_p = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ dans NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹). La tension de surface décroît lentement et atteint sa valeur d'équilibre (45 mN.m⁻¹) au bout de quatre heures environ. Le PPH, comme le PSS à l'interface eau-air [145], s'adsorbe donc aux interfaces hydrophobes et cette adsorption est très lente.

Description de l'expérience

À l'aide d'une seringue, on dépose une petite goutte sur une surface de Teflon préalablement nettoyée au mélange sulfochromique. La goutte est ensuite aspirée très lentement et à vitesse

¹Nous avons utilisé la technique de la lame de Wilhelmy

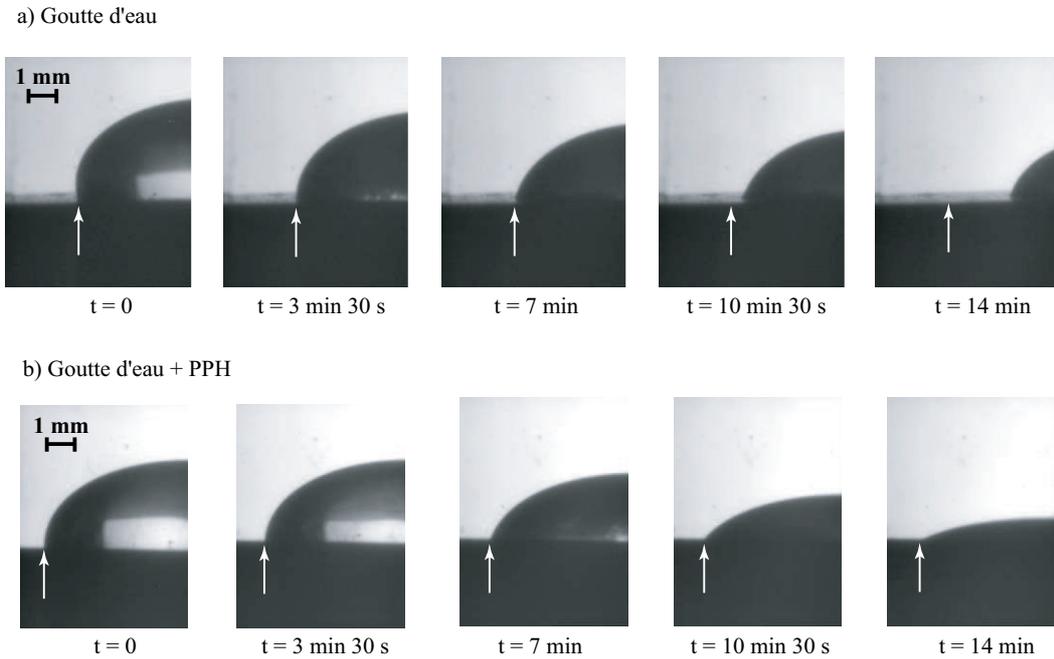


Figure 13.5: Aspiration d'une goutte de liquide déposée sur une surface de Teflon. Détail du bord de la goutte pour a) de l'eau pure et b) une solution aqueuse de polypeptide hydrophobe (PPH) à la concentration $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans NaCl 0.1 mol.L^{-1} . Les flèches blanches indiquent la position de la ligne de contact à $t = 0$.

constante à l'aide d'un tire-seringue (Perfusor, B. Braun). Le profil de la goutte est enregistré par une caméra CCD (Panasonic) équipée d'un objectif de 63 mm (luminar, Zeiss). L'ensemble surface+goutte est enfermé dans une petite boîte de plexiglas afin de limiter l'évaporation de la goutte.

13.2.3 Résultats

Dans la figure 13.5, on représente une série de clichés obtenus pour une goutte d'eau déposée sur la surface de Teflon. À $t = 0$, l'angle ($\theta \simeq 90^\circ$) est proche de l'angle d'avancée. Lorsqu'on aspire du liquide, la ligne de contact reste immobile tandis que l'angle de contact θ diminue progressivement. Lorsque θ atteint la valeur de l'angle de reculée (70° environ), au bout de 7 minutes dans notre exemple, la ligne de contact se décroche. Elle avance alors sur la surface au fur et à mesure que l'on aspire le liquide de la goutte. L'angle de contact est alors approximativement constant et vaut θ_R . Même pour une surface moyennement hydrophobe comme notre plaque de Teflon, l'eau mouille faiblement le substrat.

Dans la figure 13.5b), on reproduit la même expérience (goutte approximativement de même taille) après avoir dissous une faible quantité de polyélectrolyte hydrophobe (PPH à la concentration $C_p = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans NaCl 0.1 mol.L^{-1}). Pendant les sept premières minutes, le comportement est très proche de celui de la goutte d'eau pure : la ligne de contact est fixe et θ diminue progressivement. Ensuite, contrairement à la goutte d'eau pure, la ligne de contact de la goutte contenant le PPH reste fixée tandis que l'angle continue à diminuer. θ décroît

ainsi jusqu'à atteindre la valeur de l'angle de reculée qui vaut entre 20 et 25° d'une expérience à l'autre. La présence de PPH en solution a donc pour effet de diminuer considérablement la valeur de l'angle de reculée du liquide sur la surface hydrophobe. Enfin, les valeurs de θ_R sont plus faibles mais restent comparables à celles mesurées après l'adsorption de PSS sur les surfaces de charge opposée (25 à 30°).

Une autre expérience consiste à récupérer la surface de Teflon après l'expérience de la figure 13.5b). La surface est rincée par de l'eau pure puis séchée sous un faible courant d'azote. Si on refait l'expérience avec une goutte d'eau pure sur cette surface, on retrouve exactement le comportement de la figure 13.5b). Ceci montre bien que la diminution de l'angle de reculée est due à la présence de PPH adsorbé sur la surface hydrophobe. Il est remarquable que cet effet soit aussi rapide. En effet, nous savons que l'adsorption du PPH à une interface hydrophobe met plusieurs heures pour atteindre l'équilibre. Ici, au contraire, quelques minutes seulement sont nécessaires pour que le PPH produise un effet sur le mouillage du liquide. La présence d'une très faible quantité de chaînes adsorbées est donc probablement suffisante pour réduire significativement l'angle de reculée.

Conclusion

Les polyélectrolytes hydrophobes sont capables de rendre mouillante une solution aqueuse sur une surface modérément hydrophobe. Cet effet est rapide alors que l'adsorption du polyélectrolyte sur la surface est lente. Une expérience intéressante consisterait à faire varier le temps de contact de la solution de polyélectrolyte avec la surface hydrophobe et de mesurer indépendamment l'angle de reculée (avec une goutte d'eau pure, par exemple). La notion de temps de contact est en effet un paramètre important si on envisage des applications de l'effet "mouillifiant" des polyélectrolytes hydrophobes.

13.3 Adsorption des polyélectrolytes sur des surfaces molles (vésicules)

13.3.1 Principe de l'étude

Jusque là, nous avons étudié l'adsorption des polyélectrolytes sur des surfaces solides. Dans ce paragraphe, nous considérons la situation dans laquelle le substrat de l'adsorption est une vésicule cationique qui peut être considérée comme une sorte de surface molle de charge opposée.

13.3.2 Les vésicules

Nous utilisons des vésicules lipidiques unilamellaires géantes (GUV), dont la taille (10 à 100 μm) permet leur observation par microscopie optique. Deux lipides fluides à température ambiante ont été utilisés : le bromure de N-diméthyl,N-bis [2-(tétradéca 2,4,*trans,trans*,diénoyl)-oxyéthyl]ammonium, appelé C14 [165], qui est cationique à tout pH et la lécithine d'œuf, appelée EPC (Egg Phosphatidyl Choline), qui est neutre avec une tendance anionique. Les vésicules sont formées par la technique du gonflement électrique [166]. Pour cela, 7 μL de solution lipidique (10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 9/1) sont déposés sur 2 lames de verres conductrices dopés Sn puis évaporés sous vide. Les films ainsi obtenus sont ensuite disposés face à face, à une distance de 760 μm . L'espace intermédiaire est rempli par une solution aqueuse de sucrose ($3\cdot 10^{-2}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

1. Vésicules C14 + PSS

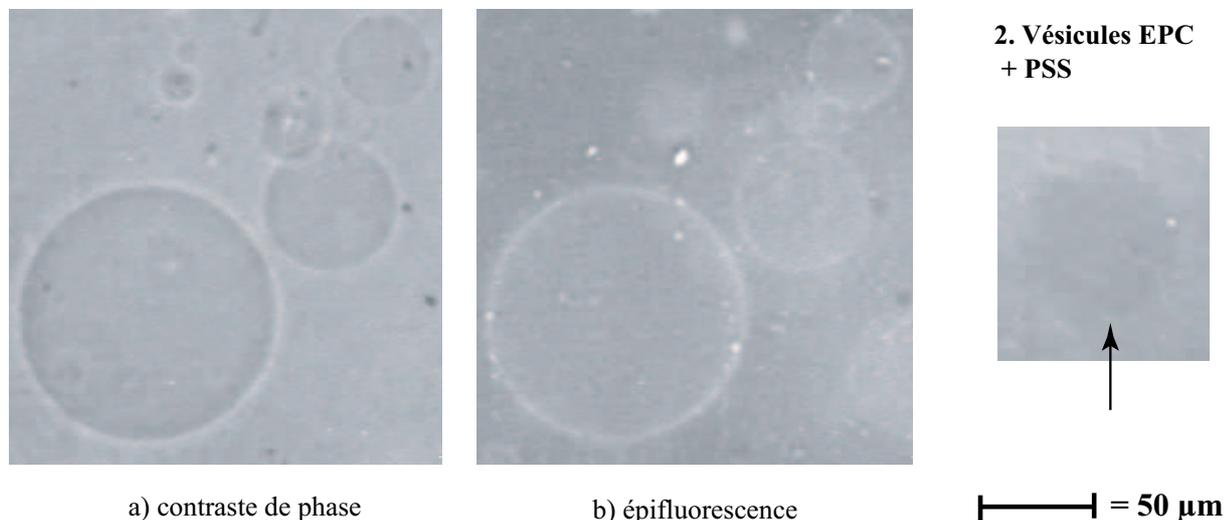


Figure 13.6: 1. Vésicules C14 déposées après 20 minutes de contact avec un PSS ($f = 62\%$) marqué par de la fluorescéinamine, observées a) en contraste de phase et b) en épifluorescence (excitation 450-490 nm, émission : 520-560 nm). 2. Vésicule EPC libre en contact avec le même PSS fluorescent et observée par épifluorescence. On pointe par une flèche la vésicule noire sur fond fluorescent.

et on applique, entre les plaques, un champ électrique sinusoïdal (2 V, 10 Hz). Après 10 heures de gonflement, la suspension de vésicules est stockée dans un flacon de polypropylène étanche.

13.3.3 Expériences types

Les vésicules sont observées à l'aide d'un microscope optique inversé (Nikon, Éclipse TE 300) en contraste de phase ou en épifluorescence. L'observation a été effectuée sur les vésicules libres en suspension dans la solution de sucrose et sur les vésicules déposées après ajout d'une solution de glucose isoosmolaire.

- **Vésicules libres.** Aux 100 μL de la suspension de vésicules, on ajoute, sous microscope, un volume très faible (5 μL) d'une solution de polyélectrolyte à la concentration $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- **Vésicules déposées.** Aux 50 μL de la suspension de vésicules, on ajoute 50 μL de glucose ($3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) dont la densité est deux fois plus faible que le sucrose intravésiculaire. Au bout de quinze minutes, un grand nombre de vésicules sont tombées au fond par gravité. On ajoute alors 5 μL d'une solution de polyélectrolyte à la concentration $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

13.3.4 Évidences de l'adsorption électrostatique

Afin de vérifier que le PSS s'adsorbe par interaction électrostatique sur les vésicules cationiques C14, nous avons tout d'abord utilisé un PSS ($f = 62\%$) marqué de manière fluorescente à la fluorescéinamine (voir le paragraphe 9.2.1 ainsi que la figure 9.3 page 191). Dans

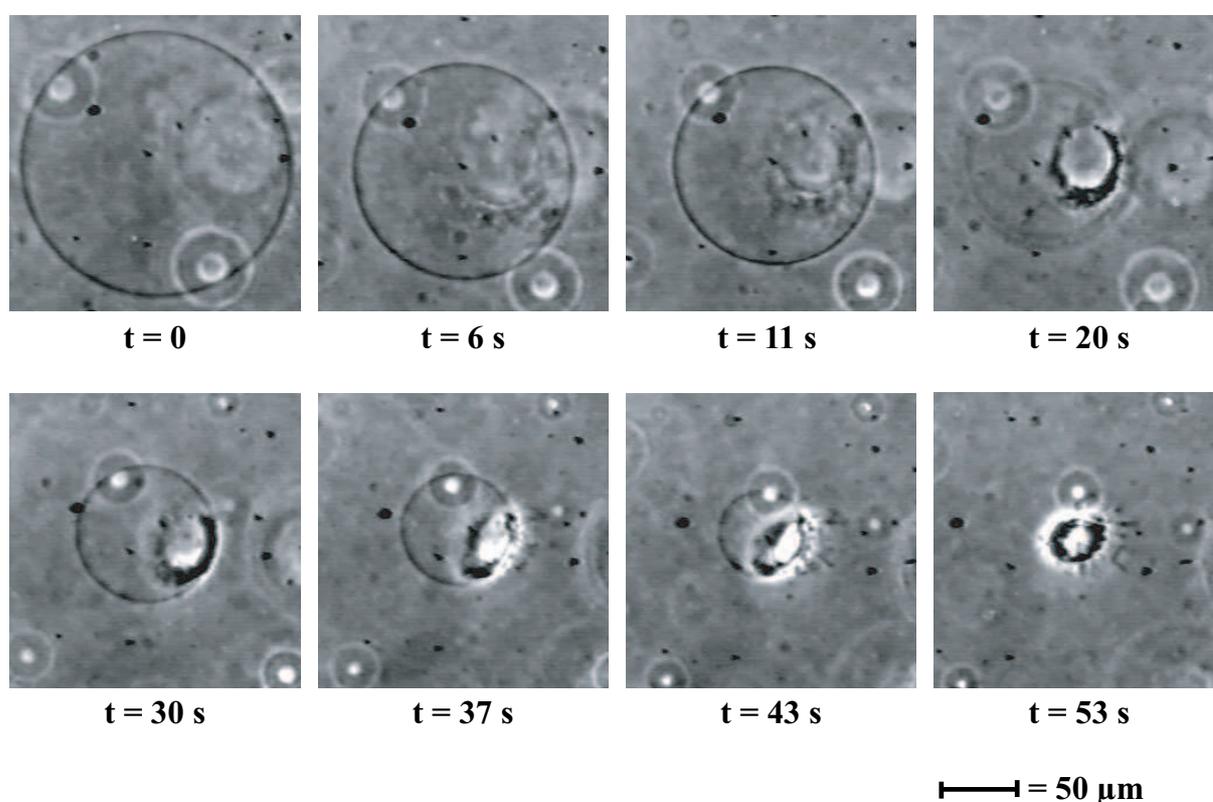


Figure 13.7: Formation et évolution d'un pore au cours du temps, observées en contraste de phase, pour une vésicule libre mise en contact avec un PSS ($f = 65\%$). Le temps $t = 0$ est arbitrairement fixé à l'apparition du pore.

la figure 13.6.1., on présente les clichés obtenus lorsque le PSS est mis en contact avec les vésicules C14 (cationiques). En contraste de phase, on distingue le contraste entre l'intérieur et l'extérieur de la vésicule, ce qui montre que les vésicules sont restées imperméables. Observées en épifluorescence, toutes ces vésicules sont fluorescentes et apparaissent sur un fond noir, ce qui montre que tout le PSS s'est adsorbé sur l'ensemble des vésicules. Lorsque l'on refait cette expérience avec des vésicules d'EPC (neutres ou anioniques) (figure 13.6.2.), les vésicules apparaissent noires sur fond fluorescent : le PSS ne s'adsorbe pas sur ces vésicules. Par conséquent, le PSS s'adsorbe sur les vésicules de charge opposée. Le moteur de son adsorption est électrostatique. Il est assez merveilleux de suivre l'apparition de la fluorescence des vésicules. Celle-ci se produit en moins d'une minute, ce qui confirme que l'adsorption électrostatique est un processus très rapide.

13.3.5 Métastabilité en volume

Nous savons, d'après le paragraphe précédent, que l'adsorption des PSS est très rapide et que les vésicules enrobées de polyélectrolyte sont stables et ne fuient pas durant les premiers instants de leur existence. Néanmoins, au bout d'un temps qui dépend des conditions opératoires (de moins d'une minute à quelques heures), on observe systématiquement l'apparition d'un pore par vésicule dont l'évolution est systématiquement celle représentée dans la figure 13.7. La formation

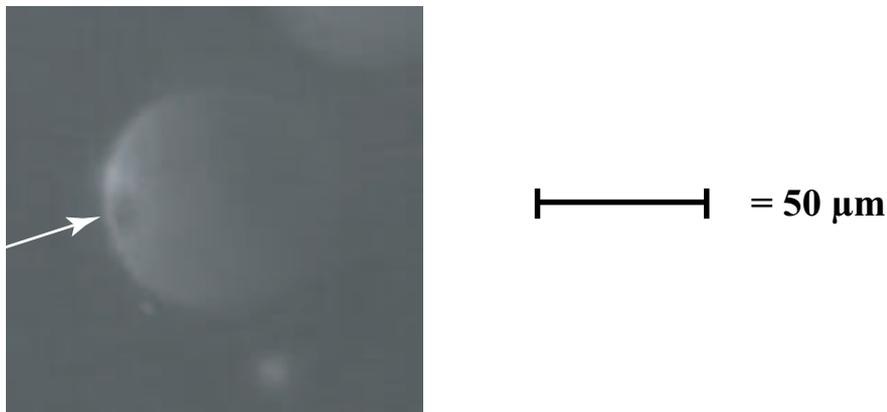


Figure 13.8: Observation du pore (flèche blanche) en épifluorescence pour une vésicule C14 enrobée d'un PSS fluorescent ($f = 62\%$).

du pore est très rapide. Une fois le pore formé, on remarque que sa taille reste constante tandis que la membrane s'effondre progressivement sur le pore. La durée du repliement de la membrane sur le pore varie entre 30 s et 10 minutes. Nous résumons ci-dessous nos principales observations concernant ce phénomène :

- Le pore est visible en épifluorescence lorsque l'on utilise un PSS marqué par de la fluorescéine (voir figure 13.8). Le pore apparaît en noir sur la surface fluorescente de la vésicule. Il s'agit donc bien d'une ouverture de la membrane.
- Les pores apparaissent approximativement en même temps et sur toutes les vésicules.
- La formation du pore n'est pas une conséquence de la nature hydrophobe du squelette des PSS puisque l'AMAMPS, qui est un polyélectrolyte hydrophile, provoque les mêmes effets.
- Les pores apparaissent d'autant plus rapidement que le polyélectrolyte porte une charge effective élevée. Ainsi, l'effet des AMAMPS fortement chargés ($f > 35\%$) est dramatique puisque les vésicules sont très rapidement anéanties (en moins d'une minute). Par contre dans le cas des PSS de bas taux de charge ($f \simeq 30\%$, $f_{eff} \simeq 5\%$), les vésicules sont très stables et les pores n'apparaissent qu'après plusieurs heures. Dans ce cas, la durée de vie du pore peut atteindre 10 minutes.
- L'ajout d'un polyélectrolyte cationique ne procure aucun effet, ce qui montre que ce phénomène est de nature, au moins partiellement, électrostatique.

La libération retardée du contenu des vésicules pourrait être une application à la métastabilité des vésicules C14 en présence de polyélectrolytes de charge effective faible. Pour une application médicale, on pourrait, par exemple, utiliser des polyélectrolytes naturels ou biologiques.

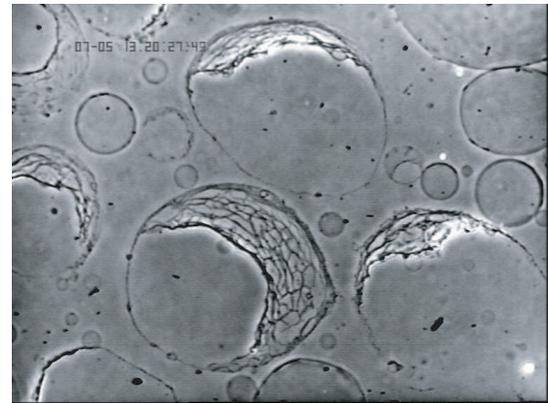
13.3.6 Métastabilité en surface

Lorsque les vésicules sont déposées par gravité au fond des cellules, elles sont légèrement écrasées sous leur propre poids. Après adsorption du polyélectrolyte, les vésicules restent stables durant une période variant de quelques minutes dans le cas d'un polyélectrolyte fortement chargé

1. Vésicules C14 déposées + PSS



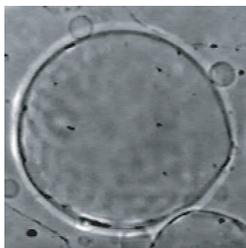
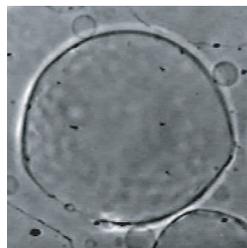
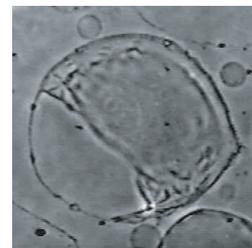
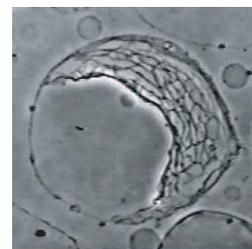
a) après 50 minutes



b) après 65 minutes

— = 50 μm

2. Suivi de l'ouverture et du repliement de la membrane

 $t = 0$  $t = 0.2$ s $t = 0.4$ s $t = 0.8$ s $t = 1.4$ s $t = 3.2$ s $t = 12.5$ s $t = 27$ s

— = 50 μm

Figure 13.9: Observation en contraste de phase de vésicules C14 déposées puis enrobées de PSS très faiblement chargé ($f = 28\%$). 1. a) Cinquante minutes après l'adsorption du PSS, les vésicules paraissent encore intactes. b) Ensuite, en 15 minutes, toutes les membranes se sont ouvertes et effondrées sur la surface. 2. Suivi de l'ouverture d'une membrane et de son repliement.

à une heure environ lorsque la charge effective du polyélectrolyte est très faible (figure 13.9.1.a)). L'instabilité se manifeste ensuite par l'ouverture de la membrane qui s'effondre sur la surface (figure 13.9.1.b)). Dans le cas des PSS très faiblement chargés, cette ouverture est suffisamment lente pour que l'on puisse suivre le repliement de la membrane (figure 13.9.2.). On remarque que l'ouverture de la membrane est brutale et que le repliement qui la suit se fait en ralentissant progressivement. On note également un aspect plissé de la membrane, comme si la surface était gélifiée. Cela fait penser aux produits pour faire des bulles "éternelles" que l'on trouve chez les marchands de jouets. À la traditionnelle solution de savon, est ajouté dans ces produits un peu de polymère hydrosoluble. Les bulles faites avec ce mélange sont alors bien plus solides que les bulles traditionnelles. Lorsqu'elles sont déposées sur une surface et qu'on les perce avec une aiguille, on observe un repliement très semblable à celui des vésicules enrobées de PSS. L'aspect gélifié de la surface peut également être mis en parallèle avec celui de l'interface eau-air lorsque du PSS y a été adsorbé. En effet, si on laisse vieillir cette interface et qu'on la perce ensuite à l'aide d'une aiguille, les bords du trou, observés au microscope à l'angle de Brewster, présentent un aspect anguleux. Le trou persiste généralement pendant plusieurs minutes [146], comme si une peau solide ou gélifiée était présente à la surface. Ceci a été confirmé de manière plus quantitative par des expériences de rhéologie de surface [167].

13.3.7 Autres surfaces molles

Une idée prometteuse mettant en jeu l'adsorption de PSS sur d'autres surfaces molles nous a été suggérée par Helmuth Möhwald. Il serait en effet intéressant d'adsorber le PSS, par interaction hydrophobe cette fois, sur des petites gouttes d'huile dispersées dans l'eau (on sait d'ailleurs que les PSS s'adsorbent à l'interface eau-huile [167]). On pourrait ensuite construire une multicouche de polyélectrolytes autour de chaque goutte. On terminerait le procédé par élimination, évaporation ou transfert de solvants, de l'huile contenue au cœur des capsules. Ceci permettrait peut-être d'obtenir très simplement des "hollow capsules". Or, ces capsules creuses laissent envisager un grand nombre d'applications : vectorisation, traitement folière, microréacteurs, etc [168]. Néanmoins, le point délicat de leur fabrication est la destruction du cœur qui fait généralement appel à l'emploi de réactifs assez violents (silice détruite par de l'acide fluorhydrique ou mélamine formaldéhyde dissoute dans l'acide chlorhydrique) [20]. Il serait probablement beaucoup plus simple d'éliminer les gouttes d'huile.

13.4 Conclusion

Des trois brèves études décrites dans ce chapitre, nous retenons les points suivants :

- L'observation de la conformation des chaînes de polyélectrolyte hydrophobe, lorsqu'elles sont adsorbées sur des surfaces solides planes, semble possible par microscopie à force atomique (AFM) *in situ*.
- Il est possible de rendre davantage mouillante une solution aqueuse pour une surface hydrophobe en y solubilisant une petite quantité de polyélectrolyte pouvant s'adsorber sur la surface. En outre, il serait intéressant de connaître le temps de contact nécessaire pour que la présence du polyélectrolyte produise son effet.

- Les polyélectrolytes s'adsorbent sur des surfaces molles comme les vésicules de charge opposée. Dans le cas des vésicules présentées dans cette étude (lipide C14, fluide à température ambiante), les vésicules enrobées de polyélectrolytes sont métastables. Après une durée de vie qui dépend des conditions expérimentales et qui varie de moins d'une minute (pour un polyélectrolyte hydrophile fortement chargé) à plusieurs heures (pour un polyélectrolyte hydrophobe possédant une charge effective de quelques pourcents), on observe la formation de pores permanents autour desquels les membranes finissent par s'effondrer. On pourrait imaginer que le phénomène de libération différée du contenu de la vésicule puisse être mis à profit en vectorisation thérapeutique.

Conclusion de la quatrième partie

Dans la troisième partie, nous avons étudié les propriétés en volume des polyélectrolytes hydrophobes. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés interfaciales et avons considéré le cas particulier de l'adsorption sur des surfaces solides planes.

Pour cela, nous avons tout d'abord utilisé un procédé permettant de fabriquer de manière contrôlée des surfaces solides, planes, les unes cationiques lorsqu'elles sont plongées dans une solution aqueuse, les autres hydrophobes.

Sur ces surfaces, nous avons alors étudié l'adsorption du PSS (polyélectrolyte hydrophobe modèle) et de l'AMAMPS (polyélectrolyte hydrophile modèle) en fonction du taux de charge chimique f et du taux de charge effectif f_{eff} , de la longueur des chaînes N et de la présence ou non de sels ajoutés. La couche adsorbée a été caractérisée *in situ* par ellipsométrie et par une technique originale, la réflectivité *in situ* des rayons X de haute énergie. Ces deux techniques se sont révélées en bon accord quant à la mesure de l'épaisseur h de la couche adsorbée.

On résume alors, dans les deux tableaux ci-dessous, les principaux résultats.

1. Adsorption sur une surface de charge opposée, fortement chargée, avec écrantage important ($\lambda_D \simeq 1$ nm) : polyélectrolyte hydrophobe *vs* polyélectrolyte hydrophile

	Polyélectrolyte hydrophobe	Polyélectrolyte hydrophile
Cinétique	rapide	
Adsorption	irréversible	
Rétention de conformation ?	oui, probablement	
Épaisseur	$h \sim D_p \sim N^0 f_{eff}^{-2/3}$	$h \sim f^0$

2. Adsorption de polyélectrolytes hydrophobes, avec écrantage important ($\lambda_D \simeq 1$ nm) : surface chargée *vs* surface hydrophobe

	Surface chargée	Surface hydrophobe
Cinétique	rapide	lente (diffusion)
Adsorption	irréversible	
Rétention de conformation ?	oui, probablement	?
Épaisseur	$h \sim D_p \sim N^0 f_{eff}^{-2/3}$?

Dans le cas de l'adsorption des PSS sur les surfaces hydrophobes, il semble qu'il y ait rétention de conformation alors que l'on s'attendrait à un étalement des perles sur la surface hydrophobe, ce qui semble se produire dans le cas d'une interface eau-air. Pour le futur, il paraît essentiel de caractériser directement la conformation des chaînes adsorbées (sur les surfaces de charge opposée et sur les surfaces hydrophobes). Cette étude semble possible par microscopie à force atomique (AFM) *in situ*.

Dans le cas de l'adsorption électrostatique non écrantée (adsorption dans l'eau pure), la couche est très mince (1 nm environ). Son épaisseur, qui est indépendante de f et N , est de l'ordre de la taille d'un blob thermique.

Enfin, l'adsorption des polyélectrolytes hydrophobes peut avoir des conséquences macroscopiques comme la réduction de l'angle de reculée de l'eau sur les surfaces hydrophobes. Il est remarquable que cet effet soit rapide (quelques minutes au maximum) alors que l'adsorption hydrophobe est un processus lent (l'équilibre est atteint en plusieurs heures).

Conclusion générale, discussion

Nous avons présenté dans cette thèse l'étude expérimentale que nous avons effectuée sur les polyélectrolytes hydrophobes. Celle-ci s'est réalisée en trois parties : synthèse et caractérisation de polyélectrolytes hydrophobes modèles (partie II) puis étude de leurs propriétés physiques en volume (partie III) et enfin caractérisation de leur adsorption à l'interface solide-liquide (partie IV). Pour un rappel de nos principaux résultats, on peut se reporter aux conclusions de chaque partie (pages 69, 125, 213 et 291).

Il me semble que le résultat important de cette étude est la notion de charge effective et son rôle dans des propriétés aussi variées que la structure en solution ou l'adsorption sur une surface de charge opposée. C'est la charge effective qui, je crois, crée le lien entre la plupart de nos observations et permet, dans une certaine mesure, de les interpréter. Elle détermine en effet non seulement l'interaction électrostatique inter- et intra-chaînes mais également la quantité de contre-ions libres en solution dont les propriétés entropiques, osmotiques et d'écrantage sont fondamentales. Or, dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes fortement chargés, il existe un nombre anormalement grand de contre-ions piégés par les chaînes. Ceci se manifeste par un taux de charge effectif f_{eff} très faible qui décroît avec f . Dans le cas du PSS, f_{eff} varie ainsi entre 36% à $f = 100\%$ et 0% à $f = 18\%$. Le polyélectrolyte hydrophobe doit donc être comparé à un polyélectrolyte hydrophile non pas de même charge chimique mais de même charge effective. On peut alors poursuivre ce raisonnement et se poser cette question provocante : un polyélectrolyte hydrophobe se comporte-t-il de manière fondamentalement différente d'un polyélectrolyte hydrophile faiblement chargé ? Du point de vue de l'interaction entre chaînes, la réponse est non, les différences sont minimes. Du point de vue de la chaîne unique, la conformation théorique en collier de perles constitue une spécificité remarquable. Néanmoins, elle n'a jamais été observée directement. Dans le cas de l'adsorption sur surface de charge opposée, nos expériences sont en accord avec une telle conformation mais il est peut-être également possible d'interpréter les variations de l'épaisseur de la couche adsorbée comme une simple conséquence de la variation de f_{eff} . Finalement, c'est une expérience très simple qui montre la différence fondamentale entre un polyélectrolyte hydrophobe et un polyélectrolyte hydrophile faiblement chargé : l'adsorption à une interface hydrophobe. Les polyélectrolytes hydrophobes, contrairement aux polyélectrolytes hydrophiles, s'adsorbent sur les surfaces hydrophobes. Il suffit d'agiter une solution de ces deux types de polyélectrolyte pour s'en apercevoir : la solution de polyélectrolyte hydrophobe mousse, l'autre non. Un polyélectrolyte hydrophobe fortement chargé est donc plus qu'un simple polyélectrolyte faiblement chargé. C'est un objet amphiphile. Il s'adsorbe sur les interfaces hydrophobes et peut solubiliser le long de la chaîne des molécules hydrophobes comme le pyrène. En tant qu'objets amphiphiles, les polyélectrolytes hydrophobes ont une autre particularité : ils ne s'auto-associent pas et ne forment jamais de gel physique. Enfin,

les polyélectrolytes hydrophobes ont un comportement de polyélectrolyte hydrophile lorsqu'ils sont totalement chargés. Par contre, ils possèdent une conformation globulaire à très bas taux de charge effectif. Reste la question qui nous tourmente. La conformation des polyélectrolytes hydrophobes à taux de charge intermédiaires est-elle un collier de perles ? À cette question, Orson Welles aurait peut-être répondu : "Je ne suis qu'un expérimentateur."²

²Cette citation provient d'un entretien entre Orson Welles et André Bazin, publié dans le livre d'André Bazin, Orson Welles, paru à la Petite bibliothèque des Cahiers du cinéma.

Index

- λ_D , 38
- ϕ (Surface), 224
- l_B , 36
- Absorption IR, 91
- Absorption UV, 120
- ADN et ARN, 17
- Adsorption des polyélectrolytes
 - AFM, 275
 - Cinétique et irréversibilité, 237
 - Ellipsométrie *in situ*, 231
 - Épaisseur (ellipsométrie)
 - en fonction de f_{eff} , 240
 - en fonction de N à bas f , 241
 - Épaisseur (réflectivité X), 263
 - AMAMPS, en fonction de f , 268
 - PSS, en fonction de f_{eff} , 266
 - PSS, sur surface hydrophobe, 269
 - Mouillage, 279
 - Réflectivité des rayons X, 247
 - Sur les vésicules, 283
 - Transition collier de perles/globule, 242
- AFM
 - Courbes de force, 275
 - Forces oscillantes, 170
 - Image (?) d'une couche de PSS, 278
 - Topographie des couches de PSS, 275
- AMAMPS (synthèse et caractérisation), 133
- Analyse élémentaire
 - Mesure de f , 90
 - Taux d'hydratation, 116
- APS (Surface), 224
- Auto-assemblage, 21
- Bjerrum (longueur de), 36
- Burchard (formule de), 204
- Chaîne unique, 131
- Colloidal probe technique, 161
- Condensation de Manning (théorie), 46
- Conservation
 - PSS, 119
 - PSS lyophilisé, 118
- Cryoscopie, 145
 - Résultats, 147
- Déshydratation du PSS
 - Pour l'absorption IR, 91
- Debye (longueur dans le cas du PSS), 80
- Debye (longueur de), 38
- Debye, valeurs typiques de λ_D , 39
- Debye-Hückel (équation), 38
- Densités électroniques
 - De l'AMAMPS adsorbé, 265
 - Du PSS adsorbé, 264
- Dialyse, 89
- DLS
 - Fonctions d'autocorrélation, 202
 - Mise en œuvre, 199
 - Principe, 196
 - Temps de relaxation des PSS, 204
- Dynamique, 183
 - D_{self} par FRAP, 190
 - DLS des PSS, 196
 - Dynamique (mode lent) des PSS, 208
 - Mode lent des PSS, 205
 - Mode rapide, mode lent, 196
 - Polyélectrolytes (théorie), 187
 - Polymères neutres(théorie), 185
 - Temps de relaxation des PSS, 204
- Eau pure, 118
- Electrophorèse capillaire, 113
- Electrostatique en solution aqueuse, 36
- Ellipsométrie *in situ*, 231
 - Dispositif expérimental, 236
 - Principe, 234
 - Résultats dans l'eau pure, 243

- Résultats en présence de sels, 237
- Energie électrostatique, 36
- Filtration, 89, 120
- Forces oscillantes, 160
 - Courbes de force, 172
 - AFM des PSS, 170
 - Amplitude, 176
 - Comparaison avec SAXS, 173
 - Longueur d'amortissement, 175
- FRAP
 - Application au PSS, 194
 - Principe, 190
- GPC des PSS, 101
- Greffage des monocouches, 226
- GUV, 283
- Hollow capsules, 24
 - Avec du PSS, 288
- Hydratation (mesure du taux d'), 114
- Inventaire des PSS, 125
- Ionomère
 - Définition, 33
- Liste des PSS synthétisés (tableau), 123
- Lois d'échelle
 - PE hydrophiles
 - Blob électrostatique, 44
 - Chaîne unique (L et ξ_e), 45
 - Concentration critique c_p^* , 49
 - Longueur de corrélation ξ_c , 51
 - Régime dilué, 48
 - Régime semi-dilué, 50
 - Polyélectrolytes hydrophobes
 - Instabilité de Rayleigh, 59
 - Longueur de la corde L_{corde} , 61
 - Longueur du collier, 63
 - Modèle de Khokhlov, 58
 - Modèle du collier de perles, 59
 - Perle chargée en surface, 62
 - Régime semi-dilué, 64
 - Taille de la perle D_p , 60
 - Polymères neutres
 - Bon solvant, 42
 - Mauvais solvant, 56
 - Solvant θ , 41
 - Longueur de Bjerrum l_B , 80
 - Longueur de corrélation des PSS, 177
 - Lyophilisation, 89
 - Manning (Condensation), 46
 - Marquage fluorescent des PSS, 191
 - Masse molaire du PSS, 79
 - Mode lent, 197
 - Taille caractéristique pour les PSS, 205
 - Mode rapide, 196
 - Mouillage après adsorption du PSS, 279
 - Aspiration d'une goutte, 282
 - Extraction d'une plaque, 279
 - Surface de charge opposée, 279
 - Surface hydrophobe, 281
 - Multicouches, 24
 - Parratt (Méthode de), 251
 - Application au PSS adsorbé, 263
 - Pic du polyélectrolyte, 167
 - Piranha, 226
 - Plateau poreux, 161
 - Poisson-Boltzmann (équation), 37
 - Polyélectrolytes
 - À blocs, 21
 - Artificiels, 19
 - Complexes, 23
 - Définition, 29
 - Faibles et forts, 31
 - Hydrophiles, 34
 - Hydrophobes, 35
 - Modifiés hydrophobes, 22
 - Multi-couches, 24
 - Naturels, 15
 - Physicochimie, 19
 - Physique des PE hydrophiles, 40
 - Polyélectrolytes hydrophobes (généralités)
 - Etudes expérimentales, 67
 - Exemples, 55
 - Polypeptides, 16
 - Polysaccharides, 15
 - Pores dans les vésicules, 285
 - Potentiel écranté, 39
 - Potentiométrie, 140
 - Protéines, 16

- PSS
- Électrophorèse capillaire, 113
 - Caractérisation chimique, 109
 - Conservation, 118
 - Conservation des solutions, 119
 - Distribution des longueurs de chaîne, 101
 - Filtration, 89, 120
 - Grandeurs caractéristiques, 79
 - Inventaire, 125
 - Mesure de la concentration, 120
 - Paramètres, 75
 - Préparation
 - Matériel, 86
 - Préparation des solutions sans sel, 118
 - PSS synthétisés (graphe), 124
 - PSS synthétisés (tableau), 123
 - Synthèse, 83, 87
 - Taux d'hydratation, 114
- Pyrène (Émission de fluorescence), 137
- Réflectivité des RX de haute énergie, 247
- Absorption par l'eau, 254
 - Courbes de réflectivité, 259
 - AMAMPS, 262
 - Influence de f , 261
 - Sans sel, 263
 - Dispositif expérimental, 254
 - Épaisseurs des couches adsorbées, 263
 - Méthode de Parratt, 251
 - Montage et Cellule, 257
 - Principe, 249
 - Propriétés générales des couches, 264
 - Rugosité, 253
- RMN
- Carbone 13, 110
 - Mesure de f , 92
- Rugosité (Nevot et Croce), 253
- SAXS, 163
- $I(q)$, 164
 - q^* vs C_p , 168
 - Comparaison avec l'AFM, 173
 - Dispositif expérimental, 163
- Silice (propriétés), 221
- Simulations numériques, 64
- Sonde colloïdale, 161
- Structure, 157
- AFM des PSS, 170
 - Longueur de corrélation des PSS, 177
 - SAXS des PSS, 163
- Substitution électrophile, 83
- Surfaces (monocouches auto-assemblées)
- APS et ϕ (formules chimiques), 224
 - Caractérisation, 227
 - Fabrication, 225
 - Schéma réactionnel, 222
- Synthèse du PSS, 83
- Taux de charge effectif f_{eff} , 139
- f_{eff} en fonction de f , 149
 - Condensation de Manning, 46
 - Mesure par cryoscopie, 145
 - Mesure par potentiométrie, 140
- Taux de sulfonation f
- Absorption IR, 91
 - Analyse élémentaire, 90
 - Caractère aléatoire, 109
 - Contrôle, 90
 - Distribution inter-chaînes, 113
 - RMN, 92
 - Techniques de mesure, 90
- Transition collier de perle/globule, 242
- Trappes à perles, 219
- UV-Ozone, 226
- Vésicules, 283
- Adsorption d'un PSS fluorescent, 284
 - Pores (en épifluorescence), 286
 - Pores (en contraste de phase), 285
 - Repliement de la membrane, 287

Références bibliographiques

- [1] ALBERTS, BRAY, JOHNSON, LEWIS, RAFF, ROBERTS et WALTER. Essential cell biology. Garland Publishing, USA, 1998.
- [2] BLOOM et FAWCETT. A textbook of histology. Chapman and Hall, USA.
- [3] R. R. NETZ et J.-F. JOANNY. Complexation between a semiflexible polyelectrolyte and an oppositely charged sphere. *Macromolecules*, **32**, 9026 (1999).
- [4] K.-K. KUNZE et R. R. NETZ. Salt-induced DNA-histone complexation. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4389 (2000).
- [5] P.-G. de GENNES, K. OKUMURA, M. SHAHINPOOR et K. J. KIM. Mechanoelectric effects in ionic gels. *Europhys. Lett.*, **50**, 513 (2000).
- [6] K. J. KIM et M. SHAHINPOOR. Applications of polyelectrolytes in ionic polymeric sensor and artificial muscles. Paru dans *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Vol. 3, page 227, Stevenson Ranch, CA, USA, 2002.
- [7] M. SHAHINPOOR et K. J. KIM. Ionic polymer-metal composites : I. Fundamentals. *Smart Matter. Struct.*, **10**, 819 (2001).
- [8] M. JOANICOT. Dibloc copolymers. *2nd Rhodia international conference*, (2002).
- [9] V. BERGERON, D. LANGEVIN et A. ASNACIOS. Thin-film forces in foam films containing anionic polyelectrolyte and charged surfactants. *Langmuir*, **12**, 1550 (1996).
- [10] B. M. FOLMER et B. KRONBERG. Effect of surfactant association on the stabilities of foams and thin films: sodium dodecyl sulfate and poly(vinyl pyrrolidone). *Langmuir*, **16**, 5987 (2000).
- [11] A. SVENSON, L. PICULELL, B. CABANE et P. ILEKTI. A new approach to the phase behaviour of oppositely charged polymers and surfactants. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1013 (2002).
- [12] K. KOEJ, G. EVMENENKO, E. THEUNISSEN, H. BERGHMANS et H. RAYNAERS. Investigations of structures in polyelectrolyte/surfactant complexes by X-ray scattering. *Langmuir*, **17**, 3175 (2001).
- [13] J. KURAKAWI et K. HAYAKAWA. Polyelectrolyte-surfactant interactions. Paru dans *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Vol. 2, 2002.

- [14] D. J. F. TAYLOR, R. K. THOMAS et J. PENFOLD. The adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures : neutron reflexion from dodecyl triammonium bromide and sodium poly(styrenesulfonate) at the air-water interface. *Langmuir*, **18**, 4748 (2002).
- [15] D. J. F. TAYLOR, R. K. THOMAS, P. X. LI et J. PENFOLD. Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures. Neutron reflexion from alkyl trimethylammonium bromides and sodium poly(styrenesulfonate) at the air-water interface : the effect of surfactant and chain length. *Langmuir*, **19**, 3712 (2003).
- [16] G. DECHER. Fuzzy nanoassemblies : toward layered polymeric multicomposites. *Science*, **277**, 1232 (1997).
- [17] M. CASTELNOVO et J.-F. JOANNY. Formation of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, **16**, 7524 (2000).
- [18] R. v. KLITZLING et R. STEITZ. Internal structure of polyelectrolyte multilayers. Paru dans *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Vol. 1, page 313, Stevenson Ranch, CA, USA, 2002.
- [19] X. JIANG et P. T. HAMMOND. Selective deposition in layer-by-layer assembly : functional graft copolymers as molecular templates. *Langmuir*, **16**, 8501 (2000).
- [20] E. DONATH, G. B. SUKHORUKOV, F. CARUSO, S. A. DAVIS et H. MÖHWALD. Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2202 (1998).
- [21] A. DIASPRO, D. SILVANO, S. KROL, O. CAVALLERI et A. GLIOZZI. Single living cell encapsulation in nano-organized polyelectrolyte shells. *Langmuir*, **18**, 5047 (2002).
- [22] J. S. KIM et A. EISENBERG. Ionomers. Wiley: New-York, 1998.
- [23] M. R. TANT, K. A. MAURITZ et G. L. WILKES, éditeurs. Ionomers: synthesis, structure, properties and applications. Chapman and Hall: London, 1997.
- [24] Z. TONG, B. REN et F. GAO. Dual behavior of polyelectrolyte and ionomers for an ionizable polymer containing sulfonate groups in DMSO/THF mixtures. *Polymer*, **42**, 143 (2001).
- [25] T. A. WAIGH, R. OBER et C. E. WILLIAMS. Semidilute and concentrated solutions of a solvophobic polyelectrolyte in nonaqueous solvent. *Macromolecules*, **34**, 1973 (2001).
- [26] S. JOUSSET, H. BELLISENT et J.-C. GALIN. Polyelectrolytes of high charge density in organic solvents. Synthesis and viscometric behavior. *Macromolecules*, **31**, 4520 (1998).
- [27] J. COHEN, Z. PRIEL et Y. RABIN. Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, **88**, 7111 (1988).
- [28] D. C. BORIS et R. H. COLBY. Rheology of sulfonated polystyrene solutions. *Macromolecules*, **31**, 5746 (1998).

- [29] J.-L. BARRAT et J.-F. JOANNY. Theory of polyelectrolyte solutions. *Adv. chem. Phys.*, **94**, 1 (1996).
- [30] J.-F. JOANNY. Scaling description of charged polymers. Paru dans *Electrostatic effects in soft matter and biophysics*, page 149. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [31] C. HOLM, P. KÉKICHEFF et R. PODGORNIK, éditeurs. Electrostatic effects in soft matter and biophysics. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2001.
- [32] K. S. SCHMITZ. An overview of polyelectrolytes: six topics in search of an author. Paru dans *Macro-ion characterization. From dilute solutions to complex fluids*, page 1, 1994.
- [33] M. RAWISO. Small angle scattering methods applied to polyelectrolyte solutions. Paru dans *Electrostatic effects in soft matter and biophysics*, page 461. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [34] C. E. WILLIAMS. Highly charged polyelectrolytes: experimental aspects. Paru dans *Electrostatic effects in soft matter and biophysics*, page 487. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [35] P.-G. de GENNES. Scaling concepts in polymer physics. Cornell university press, Ithaca, N.Y., 1979.
- [36] L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ. Statistical physics. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1980.
- [37] P. J. FLORY. Principles of polymer chemistry. Cornell university press, Ithaca, N.Y., 1959.
- [38] P.-G. de GENNES, P. PINCUS, R. M. VELASCO et F. BROCHARD. Remarks on polyelectrolyte conformation. *J. Phys.*, **37**, 1461 (1976).
- [39] A. V. DOBRYNIN, R. H. COLBY et M. RUBINSTEIN. Scaling theory of polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, **28**, 1859 (1995).
- [40] W. KUHN, D. KUNZLE et A. KATCHALSKY. Verhalten polyvalenter Fadenmolekelionen in Lösung. *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1994 (1948).
- [41] G. S. MANNING. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties. *J. Chem. Phys.*, **51**, 924 (1969).
- [42] F. OOSAWA. Polyelectrolytes. Marcel Dekker, New-York, USA, 1971.
- [43] R. R. NETZ et J.-F. JOANNY. Complexation behavior of polyampholytes and charged objects. *Macromolecules*, **31**, 5123 (1998).
- [44] R. FUOSS, A. KATCHALSKY et S. LIFSON. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **37**, 579 (1951).
- [45] O. BRAUN, J. SELB et F. CANDAU. Synthesis in microemulsion and characterization of stimuli-responsive polyelectrolytes and polyampholytes based on N-isopropylacrylamide. *Polymer*, **42**, 8499 (2001).

- [46] O. BRAUN, F. BOUÉ et F. CANDAU. Microphase separation in weakly charged hydrophobic polyelectrolytes. *Eur. Phys. J. E.*, **7**, 141 (2002).
- [47] V. Y. BORUE et I. Y. ERUKHIMOVICH. A statistical theory of weakly charged polyelectrolytes : fluctuations, equations of state, and microphase separation. *Macromolecules*, **21**, 3240 (1988).
- [48] J.-F. JOANNY et L. LEIBLER. Weakly charged polyelectrolytes in a poor solvent. *J. Phys.*, **51**, 545 (1990).
- [49] A. R. KHOKHLOV. *J. Phys. A*, **13**, 979 (1980).
- [50] A. V. DOBRYNIN, M. RUBINSTEIN et S. P. OBUKHOV. Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents. *Macromolecules*, **29**, 2974 (1996).
- [51] A. V. DOBRYNIN et M. RUBINSTEIN. Hydrophobic polyelectrolytes. *Macromolecules*, **32**, 915 (1999).
- [52] Y. KANTOR et M. KARDAR. Excess charge in polyampholytes. *Europhys. Lett.*, **27**, 643 (1994).
- [53] Lord J. W. S. RAYLEIGH. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Phil. Mag.*, **14**, 184 (1882).
- [54] U. MICKA, C. HOLM et K. KREMER. Strongly charged, flexible polyelectrolytes in poor solvents : molecular dynamics simulations. *Langmuir*, **15**, 4033 (1999).
- [55] H.-J. LIMBACH, C. HOLM et K. KREMER. Structure of polyelectrolytes in poor solvent. *Europhys. Lett.*, **60**, 566 (2002).
- [56] H. SCHIESSEL et P. PINCUS. Counterion-condensation-induced collapse of highly charged polyelectrolytes. *Macromolecules*, **31**, 7953 (1998).
- [57] P. CHODANOWSKI et S. STOLL. Monte Carlo simulations of hydrophobic polyelectrolytes : evidence of complex configurational transitions. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6069 (1999).
- [58] H.-J. LIMBACH, C. HOLM et K. KREMER. Single chain properties of polyelectrolytes in poor solvent. *accepté pour publication à J. Phys. Chem.*, (2003).
- [59] X. CHÂTELLIER. Propriétés des polymères hydrosolubles en solution et surtout aux interfaces. Thèse de doctorat, Université Strasbourg 1, 1998.
- [60] W. ESSAFI. Structure des polyélectrolytes fortement chargés. Thèse de doctorat, Paris VI, Paris, France, 1996.
- [61] W. ESSAFI, F. LAFUMA et C. E. WILLIAMS. Effect of solvent quality on the behaviour of highly charged polyelectrolytes. *J. Phys. II*, **5**, 1269 (1995).
- [62] W. ESSAFI, F. LAFUMA et C. E. WILLIAMS. Structure of polyelectrolyte solutions at intermediate charge densities. Paru dans *Macroion characterization from dilute solutions to complex fluids*, page 278, Washington DC, USA, 1993.

- [63] M. HEINRICH. Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes en étoile. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1998.
- [64] F. BOUÉ, J.-P. COTTON, A. LAPP et G. JANNINK. A direct measurement of the polyion conformation in aqueous solutions at different temperatures. Small angle neutron scattering of PSSNa using zero average and full contrast. *J. Chem. Phys.*, **101**, 2562 (1994).
- [65] M.-N. SPITERI. Conformation et arrangement des polyélectrolytes en solution semi-diluée. Étude par diffusion des neutrons aux petits angles. Thèse de doctorat, Paris XI, Orsay, France, 1997.
- [66] M. D. CARBAJAL-TINOCO et C. E. WILLIAMS. Scaling properties of hydrophobic poly-electrolytes in the thermodynamic limit. *Europhys. Lett.*, **52**, 284 (2000).
- [67] M.-J. LEE, M. M. GREEN, F. MIKEŠ et H. MORAWETZ. NMR spectra of polyelectrolytes in poor solvents are consistent with the pearl necklace model of the chain molecules. *Macromolecules*, **35**, 4216 (2002).
- [68] A. KYRIY, G. GORODYSKA, S. MINKO, W. JAEGER, P. ŠTĚPÁNEK et M. STAMM. Cascade of coil-globule conformational transitions of single flexible polyelectrolyte molecules in poor solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13454 (2002).
- [69] F. KUČERA et J. JANČÁŘ. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers : a review. *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 783 (1998).
- [70] H. S. MAKOWSKI, R. D. LUNDBERG et G. S. SINGHAL. U.S. Patent 3,870,841. *Exxon Research and Engineering Company*, (1975).
- [71] R. A. WEISS, A. SEN, C. L. WILLIS et L. A. POTTICK. I. Synthesis and properties of sulfonated poly(styrene-ethylene/ethylene styrene). *Polymer*, **32**, 1867 (1991).
- [72] A. F. TURBAK. Polymer sulfonation without cross linking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, 275 (1962).
- [73] D. BAIGL, T. A. P. SEERY et C. E. WILLIAMS. Preparation of hydrosoluble, partially charged poly(styrenesulfonate)s of various controlled charge fractions and chain lengths. *Macromolecules*, **35**, 2318 (2002).
- [74] L. C. DICKINSON, R. A. WEISS et G. E. WNECK. NMR Characterization of sulfonation blockiness in copoly(styrene-sulfonated styrene). *Macromolecules*, **34**, 3108 (2001).
- [75] T. KAWAMURA, T. URYU et K. MATSUZAKI. Reinvestigation of the stereoregularity of polystyrene by 100 MHz ^{13}C NMR spectroscopy. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **3**, 661 (1982).
- [76] A. E. TONELLI. Stereosequence-dependent ^{13}C NMR chemical shifts in polystyrene. *Macromolecules*, **16**, 604 (1983).
- [77] H. N. CHENG et G. H. LEE. NMR studies of polystyrene tacticity. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2**, 439 (1996).

- [78] P. SCHMITT-KOPPLIN, A. W. GARRISON, E. M. PERDUE, D. FREITAG et A. KETTRUP. Capillary electrophoresis in the analysis of humic substances. Facts and artifacts. *J. Chromatogr. A*, **807**, 101 (1998).
- [79] P. SCHMITT-KOPPLIN, N. HERTKORN, A. W. GARRISON, D. FREITAG et A. KETTRUP. Influence of borate buffers on the electrophoretic behaviour of humic substances in capillary zone electrophoresis. *Anal. Chem.*, **70**, 3798 (1998).
- [80] H. COTTET, P. GAREIL, O. THÉODOLY et C. E. WILLIAMS. A semi-empirical approach to the modeling of the electrophoretic mobility in free solution : application to polystyrene-sulfonates of various sulfonation rates. *Electrophoresis*, **21**, 3529 (2000).
- [81] S. RONCO, B. PERSING, R. MORTINSEN, J. BARBER et S. SHOTWELL. Probing the presence of hydrophobic sites in anionic polyelectrolytes with tris(polypyridine)chromium(III) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **308**, 107 (2000).
- [82] S. KANAGALINGAM, C. F. NGAN et J. DUHAMEL. Effect of solvent quality on the level of association and encounter kinetics of hydrophobic pendants covalently attached onto a water-soluble polymers. *Macromolecules*, **35**, 8560 (2002).
- [83] S. KANAGALINGAM, J. SPARTALIS, T.-M. CAO et J. DUHAMEL. Scaling relations related to the kinetics of excimer formation between pyrene groups attached onto poly(N,N-dimethylacrylamide)s. *Macromolecules*, **35**, 8571 (2002).
- [84] G. S. MANNING. The critical onset of counterion condensation: a survey of its experimental and theoretical basis. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 909 (1996).
- [85] A. TAKAHASHI, N. KATO et M. NAGASAWA. The osmotic pressure of polyelectrolyte in neutral salt solutions. *J. Phys. Chem.*, **74**, 944 (1970).
- [86] S. GHAGARE, G. B. SAVITSKY et H. G. SPENCER. ^{23}Na n.m.r. studies of partially neutralized poly(galacturonic acid). *Polymer*, **33**, 4725 (1992).
- [87] D. A. HOAGLAND, D. L. SMICEK et D. Y. CHEN. Gel and free solution electrophoresis of variable charged polymers. *Electrophoresis*, **17**, 1151 (1996).
- [88] J. Y. GAO, P. L. DUBIN, T. SATO et Y. MORISHIMA. Separation of polyelectrolytes of variable compositions by free-zone capillary electrophoresis. *J. Chromatogr.*, **766**, 233 (1997).
- [89] D. HINDERBERGER, G. JESHKE et H. W. SPIES. Counterion condensation and conformational transitions of polyelectrolytes characterized by EPR spectroscopy. *Macromolecules*, **35**, 9698 (2002).
- [90] A. SEHGAL et T. A. P. SEERY. The ordinary-extraordinary transition revisited: a model polyelectrolyte in a highly polar organic solvent. *Macromolecules*, **31**, 7340 (1998).
- [91] W. D. KUMLER. The effect of hydrogen bond on the dielectric constants and boiling points of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 600 (1935).

- [92] S.-I. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, S. NAGAKURA, K. KURATANI, M. TSUBOI, H. BABA et O. FUJIOKA. The molecular structure of N-Methylacetamide. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3490 (1950).
- [93] G. LEADER et J. F. GORMLEY. The dielectric constant of N-Methylamides. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5731 (1951).
- [94] W. P. CONNER, R. P. CLARKE et C. P. SMYTH. The dielectric investigation of polypeptides. I. The dielectric increments of amino acid polypeptides. *J. Polym. Sci. B: Polym Phys.*, **64**, 1379 (1942).
- [95] J.-P. COTTON et M. MOAN. Inter-polyionic orientation in polyelectrolyte solution, observed by small angle neutron scattering. *J. Phys. Lettres (Paris)*, **37**, 75 (1976).
- [96] M. NIERLICH, C. E. WILLIAMS, F. BOUÉ, J.-P. COTTON, M. DAUD, B. FARNOUX, G. JANNINK, C. PICOT, M. MOAN, C. WOLFF, M. RINAUDO et P.-G. de GENNES. Small angle neutron scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte. *J. Phys. (France)*, **40**, 701 (1979).
- [97] K. KAJI, H. URAKAWA, T. KANAYA et R. KITAMARU. Phase diagram of polyelectrolyte solutions. *J. Phys. France*, **49**, 993 (1988).
- [98] N. ISE, T. OKUBO, S. KUNUGI, H. MATSUOKA, K. YAMAMOTO et Y. ISHII. Ordered structure in dilute solutions of sodium polystyrenesulfonates as studied by small-angle x-ray scattering. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3294 (1984).
- [99] M. DRIFFORD et M. DALBIEZ. Light scattering by dilute solutions of salt-free polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5368 (1984).
- [100] C. JOHNER, H. KRAMER, S. BATZILL, C. GRAF, M. HAGENBÜCHLE, C. MARTIN et R. WEBER. Static light scattering and electric birefringence experiments on saltfree solutions of poly(styrenesulfonate). *J. Phys. II France*, **4**, 1571 (1994).
- [101] K. NISHIDA, K. KAJI et T. TANAYA. Charge density dependence of correlation length due to electrostatic repulsion in polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, **28**, 2472 (1995).
- [102] W. ESSAFI, F. LAFUMA et C. E. WILLIAMS. Structural evidence of charge renormalization in semi-dilute solutions of highly charged polyelectrolytes. *Eur. Phys. J. B.*, **9**, 261 (1999).
- [103] X. CHÂTELLIER et J.-F. JOANNY. Adsorption of polyelectrolyte solutions on surface: a Debye-Hückel theory. *J. Phys. II France*, **6**, 1669 (1996).
- [104] A. YETHIRAJ. Forces between surfaces immersed in polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, **111**, 1797 (1999).
- [105] K. J. MYSELS et M. N. JONES. Direct measurement of the variation of double-layer repulsion with distance. *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 42 (1966).
- [106] V. BERGERON et C. J. RADKE. Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films. *Langmuir*, **8**, 3020 (1992).

- [107] A. ASNACIOS, A. ESPERT, A. COLIN et D. LANGEVIN. Structural forces in thin films made from polyelectrolyte solutions. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4974 (1997).
- [108] O. THÉODOLY, J. S. TAN, R. OBER, C. E. WILLIAMS et V. BERGERON. Oscillatory forces from polyelectrolyte solutions confined in thin liquid films. *Langmuir*, **17**, 4910 (2001).
- [109] W. A. DUCKER, T. J. SENDEN et R. M. PASHLEY. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature*, **353**, 239 (1991).
- [110] A. J. MILLING. Depletion and structuring of sodium poly(styrenesulfonate) at the silica-water interface. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8986 (1996).
- [111] M. HEINRICH, M. RAWISO, J. G. ZILLIOX, P. LESIEUR et J. P. SIMON. Small-angle X-ray scattering from salt-free solutions of star-branched polyelectrolytes. *Eur. Phys. J. E*, **4**, 131 (2001).
- [112] D. BAIGL, R. OBER, D. QU, A. FERY et C. E. WILLIAMS. Correlation length of hydrophobic polyelectrolytes. *Europhys. Lett.*, **62**, 588 (2003).
- [113] L. LÉGER, H. HERVET et F. RONDELEZ. Reptation in entangled polymer solutions by forced Rayleigh light scattering. *Macromolecules*, **14**, 1732 (1981).
- [114] M. G. OOSTWAL, M. H. BLEES, J. de BLEIJSER et J. C. LEYTE. Chain self-diffusion in aqueous salt-free solutions of sodium poly(styrenesulfonate). *Macromolecules*, **26**, 7300 (1993).
- [115] B. J. BERNE et R. PECORA. Dynamic light scattering. John Wiley and Sons, 1976.
- [116] K. S. SCHMITZ. An introduction to dynamic light scattering. Academic Press, 1990.
- [117] M. ADAM et M. DELSANTI. Dynamical properties of polymer solutions in good solvent by Rayleigh scattering experiments. *Macromolecules*, **10**, 1229 (1977).
- [118] P.-G. de GENNES. Dynamics of entangled polymer solutions. II Inclusion of hydrodynamics interactions. *Macromolecules*, **9**, 594 (1976).
- [119] P. J. HEART et C. R. NOLLER. Preparation of methansulfonyl chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3955 (1948).
- [120] Y. CHENG, R. K. PRUD'HOMME et J. L. THOMAS. Diffusion of mesoscopic probes in aqueous polymer solutions measured by fluorescence recovery after photobleaching. *Macromolecules*, **35**, 8111 (2002).
- [121] A. SEHGAL. Polyelectrolyte dynamics in high dielectric solvents. Thèse de doctorat, University of Connecticut, Storrs, USA, 2000.
- [122] K. S. SCHMITZ, M. LU et J. GAUNTT. Influence of ionic strength on the diffusion of polystyrene latex spheres, bovine serum albumin, and polynucleosomes.
- [123] R. S. KOENE et M. MANDEL. Quasi-elastic light scattering by polyelectrolyte solutions without added salt. *Macromolecules*, **16**, 973 (1983).

- [124] M. SCHMIDT. Static and dynamic light scattering by an aqueous polyelectrolyte solution without added salt: quaternized poly(2-vinylpyridine). *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 89 (1989).
- [125] M. SEDLÁK. What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures. *Langmuir*, **15**, 4045 (1999).
- [126] B. J. ACKERSON. Correlations for interacting Brownian particles. *J. Chem. Phys.*, **64**, 242 (1976).
- [127] M. MUTHUKUMAR. Dynamics of polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, **107**, 2619 (1997).
- [128] H. MATSUOKA, Y. OGURA et H. YAMAOKA. Effect of counterion species on the dynamics of polystyrenesulfonate in aqueous solution as studied by dynamic light scattering. *J. Chem. Phys.*, **109**, 6125 (1998).
- [129] S. C. LIN, W. I. LEE et J. M. SCHURR. *Biopolymers*, **17**, 1041 (1978).
- [130] M. SEDLÁK. The ionic strength dependence of the structure and dynamics of polyelectrolyte solutions as seen by light scattering: the slow mode dilemma. *J. Chem. Phys.*, **105**, 10123 (1996).
- [131] K. E. BREMMEL et D. E. DUNSTAN. Probe diffusion measurements of polystyrene latex particles in polyelectrolyte solutions of varying ionic strength. *Macromolecules*, **35**, 1994 (2002).
- [132] M. SEDLÁK et E. J. AMIS. Dynamics of moderately concentrated salt-free polyelectrolyte solutions: molecular weight dependence. *J. Chem. Phys.*, **96**, 817 (1991).
- [133] B. D. ERMI et E. J. AMIS. Domain structures in low ionic strength polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, **31**, 7378 (1998).
- [134] M. SEDLÁK. Mechanical properties and stability of multimacroion domains in polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5236 (2002).
- [135] M. SEDLÁK. Generation of multimacroion domains in polyelectrolyte solutions by change of ionic strength or pH (macroion charge). *J. Chem. Phys.*, **116**, 5236 (2002).
- [136] M. SEDLÁK. Long-time stability of multi-macroion domains in polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5246 (2002).
- [137] M. SEDLÁK. Dynamic light scattering from binary mixtures of polyelectrolytes. I. Influence of mixing on the fast and slow polyelectrolyte mode behaviour. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10799 (1997).
- [138] K. S. SCHMITZ et D. J. RAMSAY. A QELS-SEF study on high molecular weight poly(lysine) : field strength dependent apparent diffusion coefficient and the ordinary-extraordinary phase transition. *Macromolecules*, **18**, 933 (1985).
- [139] B.-Y. HA et A. J. LIU. Counterion-mediated attraction between two like-charged rods. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1289 (1997).

- [140] I. ROUZINA et V. A. BLOOMFIELD. Macroion attraction due to electrostatic correlation between screening counterions. 1. Mobile surface-adsorbed ions and diffuse ion cloud. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9977 (1996).
- [141] M. DESERNO, A. ARNOLD et C. HOLM. Attraction and ionic correlation between charged stiff polyelectrolytes. *Macromolecules*, **36**, 249 (2003).
- [142] N. GRØNBECHE-JENSEN, R. J. MASHL, R. F. BRUINSMA et W. M. GELBART. Counter-ion induced attraction between rigid polyelectrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2477 (1997).
- [143] M. J. STEVENS et K. KREMER. The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt-free solution : a molecular dynamic study. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1669 (1995).
- [144] W. BURCHARD. *Adv. Polym. Sci.*, **48**, 1 (1983).
- [145] O. THÉODOLY. Polyélectrolytes aux interfaces : adsorption et confinement. Thèse de doctorat, Paris VI, Paris, France, 1999.
- [146] O. THÉODOLY, R. OBER et C. E. WILLIAMS. Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes at the air/water interface: conformational effect and history dependence. *Eur. Phys. J. E.*, **5**, 51 (2001).
- [147] C. TARDIVAT. Étude des mécanismes d'adhésion entre un élastomère et du verre. Renforcement de l'interface par une couche d'adhésif ou par des chaînes connectrices. Thèse de doctorat, Paris XI, Orsay, France, 1998.
- [148] P. SILBERZAN, L. LÉGER, D. AUSSERRÉ et J. J. BENATTAR. Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, **7**, 1647 (1991).
- [149] A. V. DOBRYNIN et M. RUBINSTEIN. Adsorption of polyelectrolytes at oppositely charged surfaces. *Macromolecules*, **34**, 3421 (2001).
- [150] D. BAIGL, M. SFERRAZZA et C. E. WILLIAMS. On the pearl sizes of hydrophobic polyelectrolytes. *Europhys. Lett.*, **62**, 110 (2003).
- [151] O. V. BORISOV, F. HAKEM, T. A. VILGIS, J.-F. JOANNY et A. JOHNER. Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes onto oppositely charged surfaces. *Eur. Phys. J. E.*, **6**, 37 (2001).
- [152] F. de BERGEVIN. The interaction of X-rays (and neutrons) with matter. Paru dans J. DAILLANT et A. GIBAUD, éditeurs, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications*, page 3. Springer, Berlin, 1999.
- [153] A. GIBAUD. Specular reflectivity from smooth and rough surfaces. Paru dans J. DAILLANT et A. GIBAUD, éditeurs, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications*, page 3. Springer, Berlin, 1999.
- [154] W. H. de JEU. Structure and fluctuations of smectic membranes. *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 181 (2003).
- [155] L. G. PARRATT. Surface studies of solids by total reflection of X-rays. *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).

- [156] L. NEVOT et P. CROCE. Surface characterization by grazing X-ray reflection. Application to the study of some silicate glass polishing. *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980).
- [157] A. K. DOER, M. TOLAN, J.-P. SCHLOMKA et W. PRESS. Evidence for density anomalies of liquids at solid/liquid interface. *Europhys. Lett.*, **52**, 330 (2000).
- [158] D. SCHWENDED, T. HAYASHI, R. STEITZ, R. DAHINT, J. PIPPER, A. PERTSIN et M. GRUNZE. Interaction of water with self-assembled monolayers : neutron reflectivity measurements of the water density in the interphase region. *Langmuir*, **19**, 2284 (2003).
- [159] A. R. KHOKHLOV et E. Yu. KRAMARENKO. Weakly charged polyelectrolytes : collapse induced by extra ionization. *Macromolecules*, **29**, 681 (1996).
- [160] C. CARELLI et M. SFERRAZZA. *Communication privée*, (2002).
- [161] A. PLECH, T. SALDITT, C. MÜNSTER et J. PEISL. Investigation of structure and growth of self-assembled polyelectrolyte layers by X-ray and neutron scattering under grazing angles. *J. Colloid Interface Sci.*, **223**, 74 (2000).
- [162] A. PLECH et T. SALDITT. Structure of self-assembled thin films and polyelectrolyte composites studied by surface-sensitive scattering techniques. Paru dans *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Vol. 1, page 265, Stevenson Ranch, CA, USA, 2002.
- [163] M. SCHNEIDER, M. ZHU, G. PAPASTAVROU, S. AKARI et H. MÖHWALD. Chemical pulsed-force microscopy of single polyethyleneimine in aqueous solution. *Langmuir*, **18**, 602 (2002).
- [164] P.-G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ. Gouttes, bulles, perles et ondes. Belin, Paris, 2002.
- [165] M.-A. GUEDEAU-BOUDEVILLE. Synthèse d'un lipide diénique à deux chaînes en vue de l'obtention de vésicules géantes polymérisables à température ambiante. Observation des changements de forme de vésicules. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **315**, 541-544 (1992).
- [166] M. I. ANGELOVA et D. S. DIMITROV. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **81**, 303 (1986).
- [167] O. THÉODOLY. *Résultats non publiés*.
- [168] H. MÖHWALD. Intelligent polyelectrolyte micro- and nano-capsules. *GRC Ion-containing polymers*, (2003).