



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
LABORATOIRE DE RECHERCHE SUR LES MACROMOLÉCULES



MEMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES POLYMERES

PRESENTE PAR

*M<sup>lle</sup> BOUDJELLAL Nadia*

SUR LE THEME

*Etude statique et dynamique des solutions de polyélectrolytes :  
étude théorique et exemples expérimentaux*

Soutenu le lundi 07 décembre 2009 devant le jury composé de :

M <sup>f</sup>	A. Bensafi	Maitre de conférences	Président
M <sup>elle</sup>	A. Negadi	Professeur	Examinatrice
M <sup>f</sup>	A. Boussaid	Maitre de conférences	Examineur
M <sup>f</sup>	M. Benmouna	Professeur	Examineur
M <sup>ne</sup>	F. Benmouna	Professeur	Encadreur

## REMERCIEMENT

*Mes remerciements vont à M<sup>me</sup> F. Benmouna Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de mémoire. Je lui adresse également mes remerciements pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de cette année de mémoire.*

*Mes vifs remerciements vont à Mr A. Bensafi, maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Que Mr M. Benmouna, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, accepte l'expression de ma reconnaissance pour avoir examiné ce travail; sa présence dans le jury m'honore.*

*J'adresse mes vifs et sincères remerciements à M<sup>lle</sup> A. Negadi, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Je suis très reconnaissante à Mr A. Boussaid maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de mon mémoire.*

*Au nom de Dieu Le Clément et Le  
Miséricordieux Louange à ALLAH le  
Tout-puissant*

*A mes parents qui ont sacrifié leurs vies pour  
donner sens à la mienne.*

*A ma sœur et mes frères*

*A tous ceux qui me sont chers et surtout à ma  
meilleure copine Naïma.*

*Nadia*

# SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
Références.....	5
 <i>Chapitre I : Concepts de base des polyélectrolytes</i>	
1. 1. CLASSIFICATION.....	7
1. 1. 1. Polyélectrolytes naturels.....	8
1. 1. 2. Polyélectrolytes biologiques.....	10
1. 1. 2. 1. L'acide désoxyribonucléique ou ADN.....	10
1. 1. 2. 2. Les polypeptides et les protéines.....	11
1. 1. 3. Polyélectrolytes synthétiques.....	12
1. 2. QUELQUES CONCEPTS GENERAUX.....	15
1. 2. 1. Modèle de Poisson - Boltzmann.....	16
1. 2. 2. Modèle de Debye - Hückel.....	17
1. 2. 3. Condensation de Manning.....	18
1. 2. 4. Modèle de Katchalsky.....	19
1. 2. 5. Modèle d'Odijk, Skolnick et Fixman de la longueur de persistance.....	21
1. 3. PROPRIETES STATIQUES ET DYNAMIQUES.....	24
1. 3. 1. Statique.....	24
1. 3. 2. Dynamique.....	28
Références.....	29

## *Chapitre II : Techniques expérimentales*

2. 1. DIFFUSION DE LA LUMIERE.....	33
2. 1. 1. Diffusion statique de la lumière (SLS).....	34
2. 1. 2. Diffusion dynamique de la lumière (QELS ou DLS).....	36
2. 2. DIFFUSION DE NEUTRONS.....	39
2. 2. 1. Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS).....	41
2. 2. 2. Spectrométrie à écho de spin (NSE).....	44
Références.....	47

## *Chapitre III : Propriétés thermodynamiques et structurales :*

### *Effets de l'interaction électrostatique*

3. 1. FACTEURS DE STRUCTURE PAR LA METHODE DE L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE (RPA).....	52
3. 1. 1. Matrice des facteurs de forme $S_0(q)$ .....	52
3. 1. 2. Matrice des interactions dans l'approximation de Debye - Hückel.....	53
3. 1. 3. Calcul des facteurs de structure partiels.....	54
3. 1. 4. Facteur de structure monomère – monomère.....	55
Références.....	60

## *Chapitre IV : Propriétés dynamiques et relaxations :*

### *Effets de l'interaction hydrodynamique*

4. 1. MODELE DYNAMIQUE DE ROUSE.....	64
4. 1. INTERACTION HYDRODYNAMIQUE : MODELE DE ZIMM.....	69
Références.....	73

*Chapitre V : Confrontation des résultats théoriques avec les résultats  
expérimentaux*

5. 1. COMPARAISON ENTRE LA STATIQUE ET LA DYNAMIQUE : EFFET DE L'INTERACTION HYDRODYNAMIQUE.....	74
5. 2. INFLUENCE DE LA TAILLE DU POLYION.....	77
5. 3. INFLUENCE DU pH.....	79
5. 4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL AJOUTE.....	81
Références.....	84
<i>Conclusion et perspectives</i>	87
Références.....	89



*INTRODUCTION  
GENERALE*

*“Le commencement de toutes  
les sciences, c'est l'étonnement  
de ce que les choses sont ce  
qu'elles sont”.*

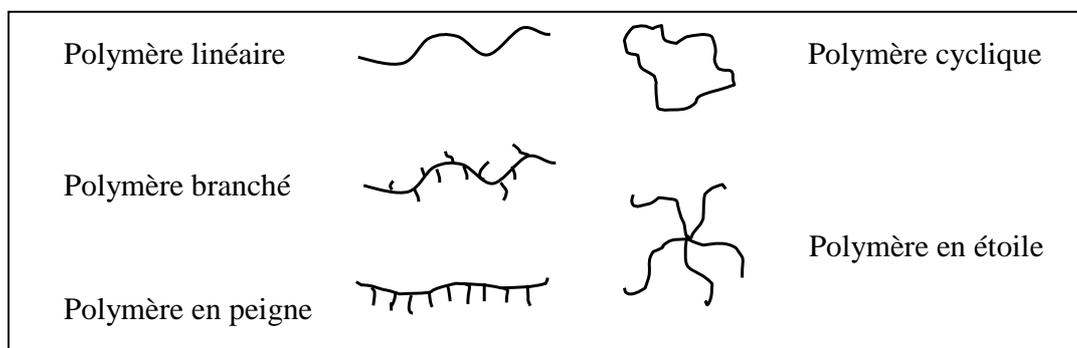
*Aristote in La Métaphysique*

## INTRODUCTION GENERALE

L'émergence de nouvelles disciplines aux interfaces de la chimie, la physique et la biologie a donné naissance à un nouvel espace scientifique en plein essor ces dernières années. Un exemple en est le domaine des polyélectrolytes qui a ouvert un champ de connaissances et d'applications très vaste et de nouvelles orientations dans la recherche fondamentale et appliquée.

Les polymères sont constitués de répétitions d'unités monomères liées de manière covalente [1]. Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupements ionisables par des solvants polaires comme l'eau. Une partie des charges reste fixée le long de la chaîne appelée polyion tandis que les charges opposées ou contreions, peuvent diffuser plus ou moins librement dans la solution [2]. Les interactions électrostatiques sont fortes par rapport aux interactions de van der Waals et à longue portée, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés spécifiques.

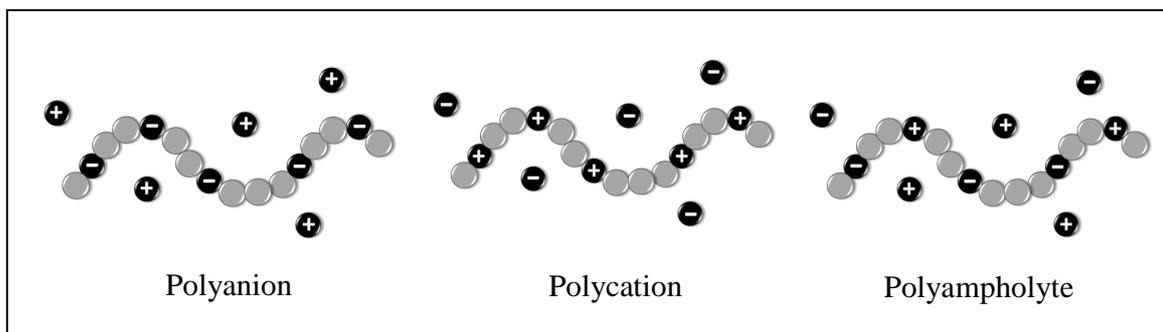
Les polymères peuvent présenter des architectures différentes. La figure 1 montre quelques exemples de ces architectures. Les bases architecturales montrées sur cette figure déterminent une bonne partie des propriétés physico-chimiques et physiques des polymères. La composition chimique des atomes et liaison, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques, la nature chimique des unités monomères et les paramètres de synthèse définissent la structure de base du polymère.



**Figure 1 :** Quelques exemples d'architectures de polymères.

Les solutions de polyélectrolytes ont des propriétés différentes des solutions de polymères neutres ou d'électrolytes formés de petites molécules chargées (de la taille d'un monomère ou moins). L'origine de ces différences vient de la combinaison de propriétés des chaînes et des interactions électrostatiques. On distingue les interactions intramoléculaires, provenant des monomères appartenant à la même chaîne et les interactions intermoléculaires qui proviennent de paires de chaînes différentes [3].

Les polyélectrolytes forts voient tous leurs groupes ionisables se dissocier lors de leur solubilisation dans un solvant alors que les polyélectrolytes faibles ne se dissocient que lors d'une neutralisation comme un changement de pH par exemple. Typiquement, le poly(styrène sulfoné) et le poly(acide méthacrylique) sont des exemples de polyélectrolytes fort et faible. On peut distinguer aussi les polyélectrolytes hydrophiles, hydrophobes, amphiphiles, les polyacides, polybases et polyampholytes. Quand une importante proportion des monomères est chargée le polyélectrolyte est dit fortement chargé. Dans le cas contraire il est faiblement chargé. La figure 2 montre des exemples de ces polyélectrolytes.



**Figure 2 :** Quelques exemples de polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes peuvent être flexibles et les chaînes peuvent se replier facilement. Des exemples sont donnés par le poly(styrène sulfoné) (PSSNa), le poly(acide méthacrylique) ou PMA, le poly(acide acrylique) ou PAA et les polypeptides comme le poly-L-lysine. Ils peuvent présenter une certaine rigidité de type "worm like" comme dans le cas de l'ADN et certains polysaccharides naturels (dextrane, xanthane, succyloglucane). Les polyélectrolytes rigides de type "rod like" ont la forme d'un bâtonnet comme le virus du tabac ou TMV. Certaines protéines compactes comme l'héparine sont des polyélectrolytes globulaires dont la forme et la conformation sont peu sensibles au milieu environnant.

Les applications des polyélectrolytes dépendent de leur environnement. Leur solubilité dans l'eau leur donne la capacité d'induire des changements majeurs dans les propriétés des solutions aqueuses et des suspensions. Des exemples sont donnés par les molécules dont les groupements ionisables interagissent fortement avec les ions et agrégats colloïdaux de charges opposées et des substances insensibles aux dégradations chimiques et biologiques [4, 5]. Les polyélectrolytes sont très utilisés dans l'industrie de l'emballage des produits alimentaires, à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont utilisés dans le bâtiment, l'automobile, l'électroménager, le textile, l'électricité, l'agriculture, les peintures, les cosmétiques. En plus de leur utilisation directe en pharmacologie comme épaississants et agents de revêtement des produits pharmaceutiques, les polyélectrolytes (poly-L-lysine-polyglutamique) sont impliqués dans la préparation des

membranes pour l'ultrafiltration. Le conditionnement des déchets par les polyélectrolytes qui agissent comme agents défloculants et qui empêchent l'agglomération et la précipitation des dépôts à grande échelle. L'addition d'un polyélectrolyte aux chaudières d'eaux supprime la corrosion par formation d'un film à la surface du métal. Ils sont utilisés comme agents stabilisants des protéines mousseuses (polyphosphates) et comme agents épaississants dans les produits alimentaires et laitiers (tels que les alginates, pectine et la carboxy méthyl cellulose).

Les polyélectrolytes sont également utilisés comme mousses des extincteurs de feu, adhésifs, agents de finition du cuir, dans les routes à l'aide d'un conditionnement des sols argileux basiques en utilisant le copolymère formé de méthyl vinyl ether et d'anhydride maléique.

En plus des forces électrostatiques, l'étude dynamique des polyélectrolytes dépend des interactions hydrodynamiques et de la forme du polymère. Les techniques de diffusion de radiation sont exploitées pour obtenir des informations sur la structure des polymères et la manière dont ils s'organisent et interagissent. Les techniques comprennent la diffusion de lumière (statique et dynamique ou QELS pour Quasi Elastic Light Scattering) et la diffusion des neutrons (statique à travers la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles ou DNPA et dynamique à travers la Neutron Spin Echo ou NSE) [6-10]. Ces techniques reposent sur le même principe général qui est que lorsqu'une onde incidente plane monochromatique, traverse un milieu matériel, sa propagation est modifiée. Une conséquence immédiate est qu'une partie du rayonnement se distribue dans toutes les directions de l'espace en diffusant dans le milieu [3]. La diffusion de lumière et des neutrons diffèrent par la nature de l'interaction rayonnement matière et par l'échelle d'observation qu'elles permettent de sonder.

Notre travail comporte une étude statique et dynamique des solutions de polyélectrolytes organisée en cinq parties. Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques aspects fondamentaux concernant le comportement général des polyélectrolytes en solution et les propriétés statiques et dynamiques. Les principes et description des méthodes expérimentales sont regroupés dans le second chapitre. On considère la diffusion de la lumière et des neutrons. Au 3<sup>ème</sup> chapitre, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales des systèmes de polyélectrolytes à plusieurs constituants. Ce modèle est basé sur l'approximation dite de phase aléatoire ou RPA pour Random Phase Approximation. Le 4<sup>ème</sup> chapitre est basé sur la RPA et le tenseur d'Oseen pour les interactions hydrodynamiques. Le 5<sup>ème</sup> chapitre présente des exemples expérimentaux avec une discussion des résultats sur la base du modèle théorique.

# Références

- [1] Tanford, *Phys. Chem. of Macromol.*, Wiley, New York, 1961.
- [2] Alberts, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts, Walter, “Essential Cell Biology” .Garland Publishing, USA, 1998.
- [3] D. Moinard, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France 2003.
- [4] M. Mande, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **11** (1988),
- [5] M. R. Tant, K. A. Mauritz, G. L. Wilkes, Editeurs, “Inomers : Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Chapman and hall : London, 1997.
- [6] P. C. Griffiths, I. A. Fallis, P. Teerapornchaisit, I. Grillo, “Hydrophobically Modified Gelatin and its Interaction in Aqueous Solution with Sodium Dodecyl Sulfate”, *Langmuir*, **17** (2001), 2594.
- [7] Y. Vinetsky, S. Magdassi, “Formation and Surface Properties of Microcapsules Based on Gelatin - Sodium Dodecyl Sulphate Interactions”, *Colloid and Surf. A : Physicochem. and Engng. Aspects.*, **122** (1996), 227.
- [8] Y. Vinetsky, S. Magdassi, “Microencapsulation by Surfactant - Gelatin Insoluble Complex : Effect of ph and Surfactant Concentration”, *J. of Colloid. and Interface. Sci.*, **189** (1997), 83.
- [9] S. Dai, K. C. Tam, R. D. Jenkins, “Binding Characteristics of Hydrophobic Ethoxylated Urethane (HEUR) and an Anionic Surfactant : Microcalorimetry and Laser Light Scattering studies”, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 10189.
- [10] C. La Mesa, “Polymer - Surfactant and Protein - Surfactant Interactions”, *J. of Coll. Int. Sci.*, **286** (2005), 148.

# CHAPITRE I

## *Concepts de base des polyélectrolytes*

---

---

1. 1. CLASSIFICATION.....	7
1. 1. 1. Polyélectrolytes naturels.....	8
1. 1. 2. Polyélectrolytes biologiques.....	10
1. 1. 2. 1. L'acide désoxyribonucléique ou ADN.....	10
1. 1. 2. 2. Les polypeptides et les protéines.....	11
1. 1. 3. Polyélectrolytes synthétiques.....	12
1. 2. QUELQUES CONCEPTS GENERAUX.....	15
1. 2. 1. Modèle de Poisson - Boltzmann.....	16
1. 2. 2. Modèle de Debye - Hückel.....	17
1. 2. 3. Condensation de Manning.....	18
1. 2. 4. Modèle de Katchalsky.....	19
1. 2. 5. Modèle d'Odijk, Skolnick et Fixman de la longueur de persistance.....	21
1. 3. PROPRIETES STATIQUES ET DYNAMIQUES.....	24
1. 3. 1. Statique.....	24
1. 3. 2. Dynamique.....	28
Références.....	29

---

---

*“Rien ne se perd, rien ne se crée,*

*tout se transforme”.*

*Antoine Laurent Lavoisier.*

# CHAPITRE 1

## CONCEPTS DE BASE DES POLYELECTROLYTES

Nous présentons dans ce chapitre les aspects généraux de base mis en jeu dans les solutions de polyélectrolytes. Contrairement aux polymères neutres, la connaissance des propriétés des polyélectrolytes en solution est encore loin d'être complète. La difficulté dans ces systèmes vient de la présence de forces électrostatiques de longue portée. Cependant la présence d'interactions à courte portée induit des couplages subtils au sein de ces systèmes.

### **1. 1. CLASSIFICATION**

Les polyélectrolytes font l'objet de recherches intenses à cause de leurs intérêts dans plusieurs domaines en médecine, santé, biologie et dans pratiquement tous les secteurs industriels. Du point de vue fondamental, les interactions électrostatiques entre les monomères chargés conduisent à des comportements différents des polymères neutres dont nous allons donner quelques exemples classiques. Mais avant de passer à ces exemples, il est bon de montrer comment les polyélectrolytes peuvent être classés d'une manière simple et suggestive de leur richesse et leurs applications dans les domaines indiqués précédemment. Ainsi, les polyélectrolytes peuvent être classés en trois familles : polyélectrolytes naturels, biologiques et synthétiques.

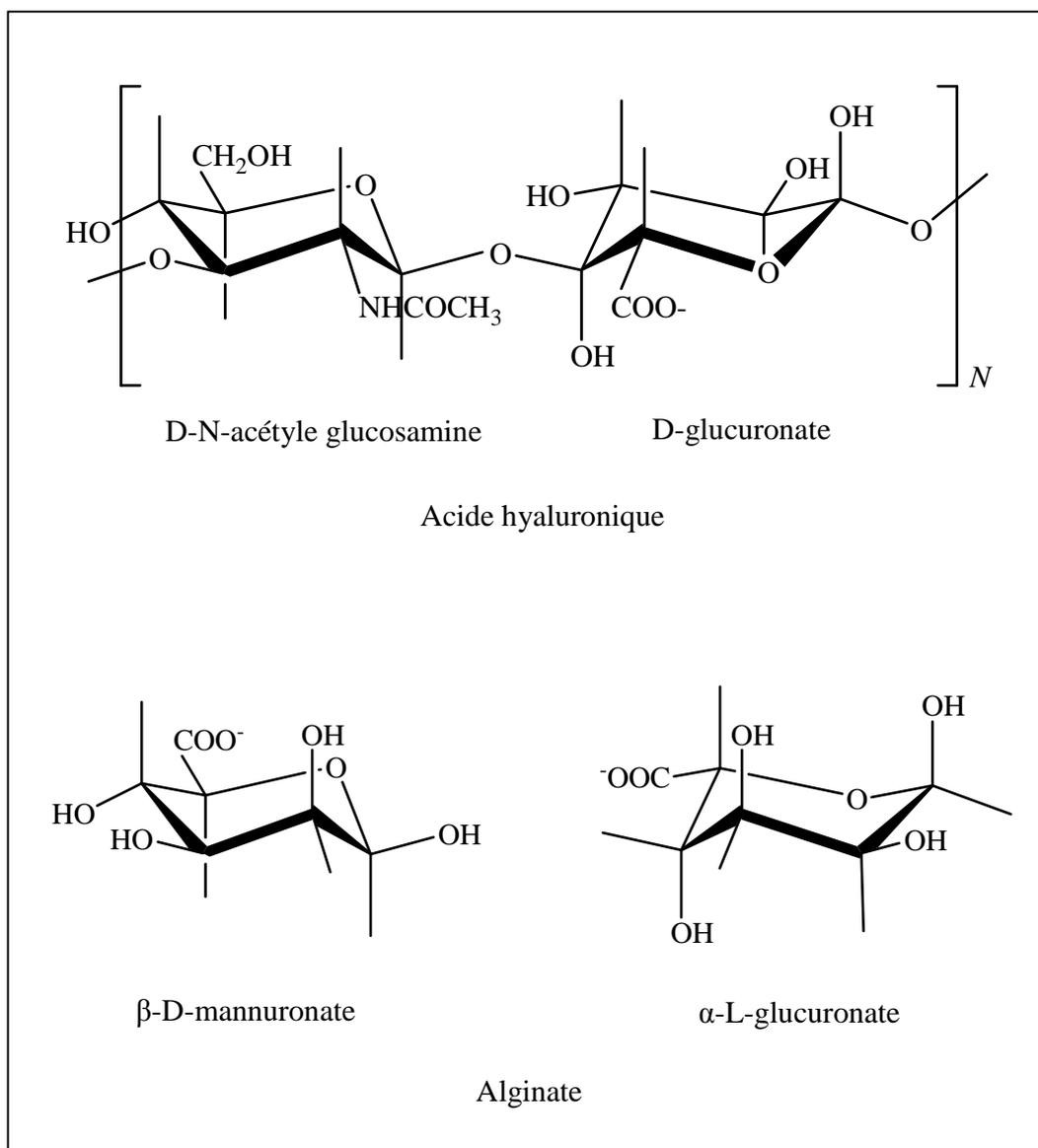
### 1. 1. 1. Polyélectrolytes naturels

Les polyélectrolytes naturels sont présents partout dans l'environnement qui nous entoure dans notre vie quotidienne. Pratiquement tous les objets qui nous entourent ont un lien de près ou de loin avec les polymères en général et les polyélectrolytes en particulier. L'utilisation de polyélectrolytes remonte à l'ère préhistorique où ils étaient tirés des substances végétales. Etant d'origine naturelle, certains polyélectrolytes présentent des caractéristiques très recherchées de biocompatibilité et biodégradabilité. Ces polyélectrolytes existent souvent en petite quantité et leur extraction nécessite des efforts importants de purification.

Les polysaccharides formés d'un certain nombre d'oses (ou monosaccharides) représentent la famille la plus importante des polymères naturels. Les macromolécules de type  $(C_6H_{10}O_5)_N$  comme l'amidon, la cellulose, l'inuline sont des polysaccharides d'origine végétale. On rencontre l'amidon dans les tubercules (pomme de terre, manioc) et dans les céréales; la cellulose dans les légumes, les herbes et l'inuline dans les bulbes d'ail, d'oignon et les racines de radis et de dahlia.

L'alginate est un copolymère formé de 2 types de monomères : le mannuronate ou acide mannuronique (acétylé ou non) et le guluronate ou acide guluronique. Ils peuvent gélifier et former des substances dures thermostables employées comme additifs alimentaires. Les laits peuvent être gélifiés par des alginates et des carraghénanes pour donner des desserts lactés pasteurisés. Les alginates confèrent une texture onctueuse aux aliments comme les crèmes glacées. Ce sont des agents épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants des produits alimentaires et industriels comme les produits utilisés en cosmétique, les peintures et les encres. L'acide hyaluronique est formé d'un disaccharide constitué d'acide D-glucuronique et de D-N-acétyl glucosamine. L'acide hyaluronique est présent dans la peau, le cartilage et à ce titre il est bien utilisé dans les applications biomédicales et en chirurgie ophtalmique telle que la transplantation de la cornée, le traitement de la cataracte, et du glaucome. L'acide hyaluronique est aussi utilisé dans le traitement de l'arthrose du genou sous forme d'injections dans l'articulation. L'acide hyaluronique augmente la viscosité du liquide synovial et permet de lubrifier ainsi l'articulation. Depuis quelques années, il est utilisé en chirurgie esthétique comme traitement des rides et comme ingrédient de produits de beauté en raison de ses propriétés

hydratantes [1]. Il peut être également utilisé comme marqueur tumoral pour traiter le cancer de la prostate et suivre l'évolution de la maladie.

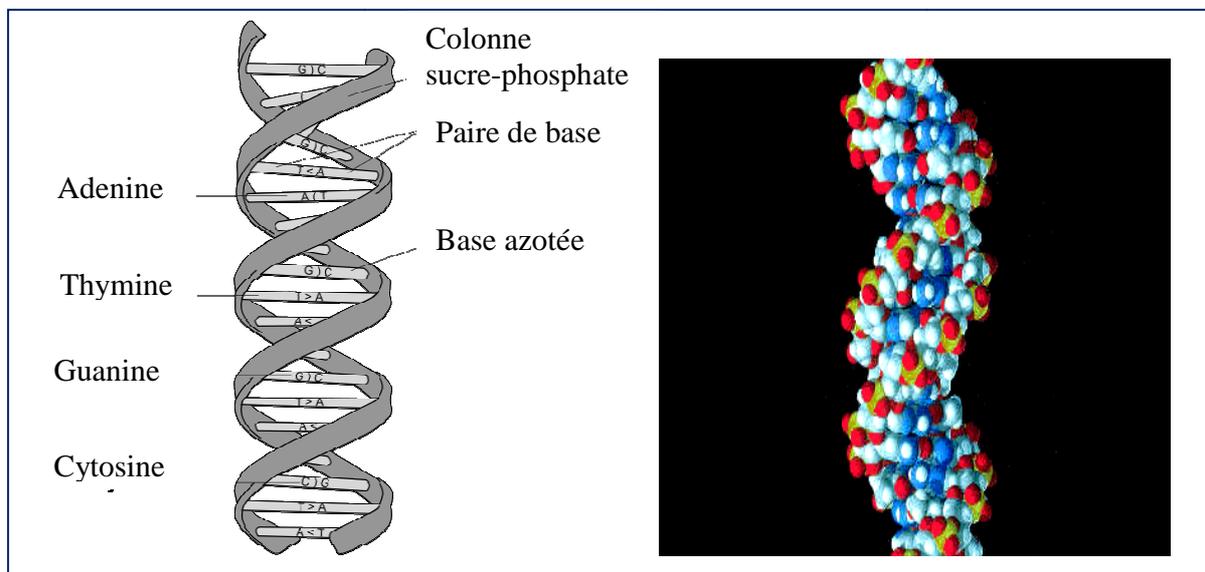


**Figure 1. 1** : Quelques exemples de polysaccharides : Acide hyaluronique et alginate.

## 1. 1. 2. Polyélectrolytes biologiques

### 1. 1. 2. 1. L'acide désoxyribonucléique ou ADN

L'Acide DésoxyriboNucléique ou ADN est un polyélectrolyte qui constitue la partie essentielle du noyau cellulaire. C'est elle qui emmagasine notre patrimoine héréditaire. La fonction principale de l'ADN [1, 2] est de stocker l'information génétique qui conditionne le développement et le fonctionnement d'un organisme. Cette information est contenue dans l'enchaînement programmé de nucléotides. L'autre fonction essentielle de l'ADN est la transmission de l'information d'une génération à l'autre. L'information portée par l'ADN peut se modifier au cours du temps en donnant lieu à la diversité des individus et à l'évolution des espèces. Des mutations peuvent se produire dues aux erreurs de réplication des séquences (ajout, délétion ou substitution de nucléotides), ou aux recombinaisons génétiques. L'ADN est le support de l'information génétique et de ses variations. L'ADN est contenu dans le noyau des cellules eucaryotes avec une petite partie dans la matrice des mitochondries et les chloroplastes. Elle se trouve dans le cytoplasme des cellules procaryotes. Certains virus possèdent la molécule d'ADN dans leur capsid.



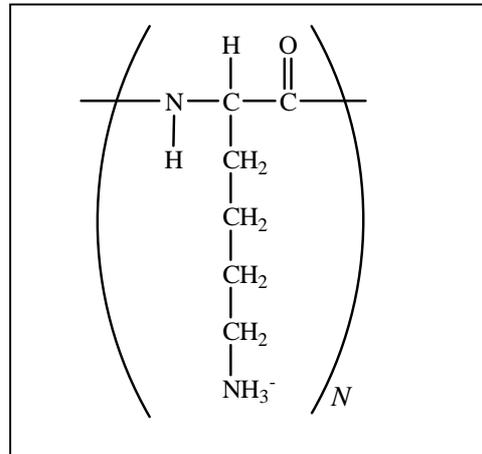
**Figure 1. 2 :** Structure de la molécule d'ADN.

La molécule d'ADN est formée de 2 brins l'un face à l'autre en double hélice. Les nucléotides d'un brin ont des nucléotides complémentaires avec lesquels ils interagissent par des liaisons hydrogènes faibles. Deux liaisons hydrogènes existent entre A et T et 3 entre C et G. Face à l'adénine il y a une thymine et face à la cytosine on trouve une guanine avec les interactions de type A-T et T-A, G-C et C-G. Les 2 brins antiparallèles sont reliés par des ponts hydrogènes entre les bases complémentaires A-T et G-C. Le caractère antiparallèle des brins explique l'existence de 2 sillons, un grand et un petit permettant l'accès à la séquence des nucléotides sans séparation des brins. L'alternance des 4 bases azotées A, C, T, G et leurs séquences constituent un message codé véhiculant les informations génétiques. L'ordre, la nature, et le nombre de nucléotides déterminent l'information génétique [4].

### 1. 1. 2. 2. Les polypeptides et les protéines

Le rôle des protéines est essentiel au fonctionnement et à la diversité du vivant. Elles sont le moteur du métabolisme, elles transportent, synthétisent, découpent et transforment des substances. Ce sont des macromolécules biologiques formées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liées par des liaisons peptidiques [1]. Elles assurent des fonctions variées dans les cellules de l'organisme. L'hémoglobine (une protéine) transporte l'oxygène des poumons aux organes, les canaux ioniques permettent le passage d'ions à travers la membrane, les pompes membranaires fournissent l'énergie aux cellules en créant un potentiel membranaire indispensable à la création d'un potentiel d'action, base de la communication nerveuse. De nombreuses hormones comme l'insuline sont des protéines qui véhiculent des messages dans l'organisme. Le système immunitaire possède des protéines (les immunoglobulines) capables de reconnaissance moléculaire. Les protéines du cytosquelette permettent la consolidation et la motilité des cellules alors que le collagène structure la matrice extracellulaire. Le fer est stocké dans le foie en se liant à de petites protéines dites ferritine.

La poly-L-lysine est un polypeptide synthétique utilisé dans les cultures cellulaires. Il possède la propriété de s'adsorber fortement sur le verre et de favoriser l'accrochage et la survie des cellules. C'est une polybase chargée positivement à pH neutre avec un pKa égal à 10.2. La figure 1. 3 montre la structure du monomère [5].



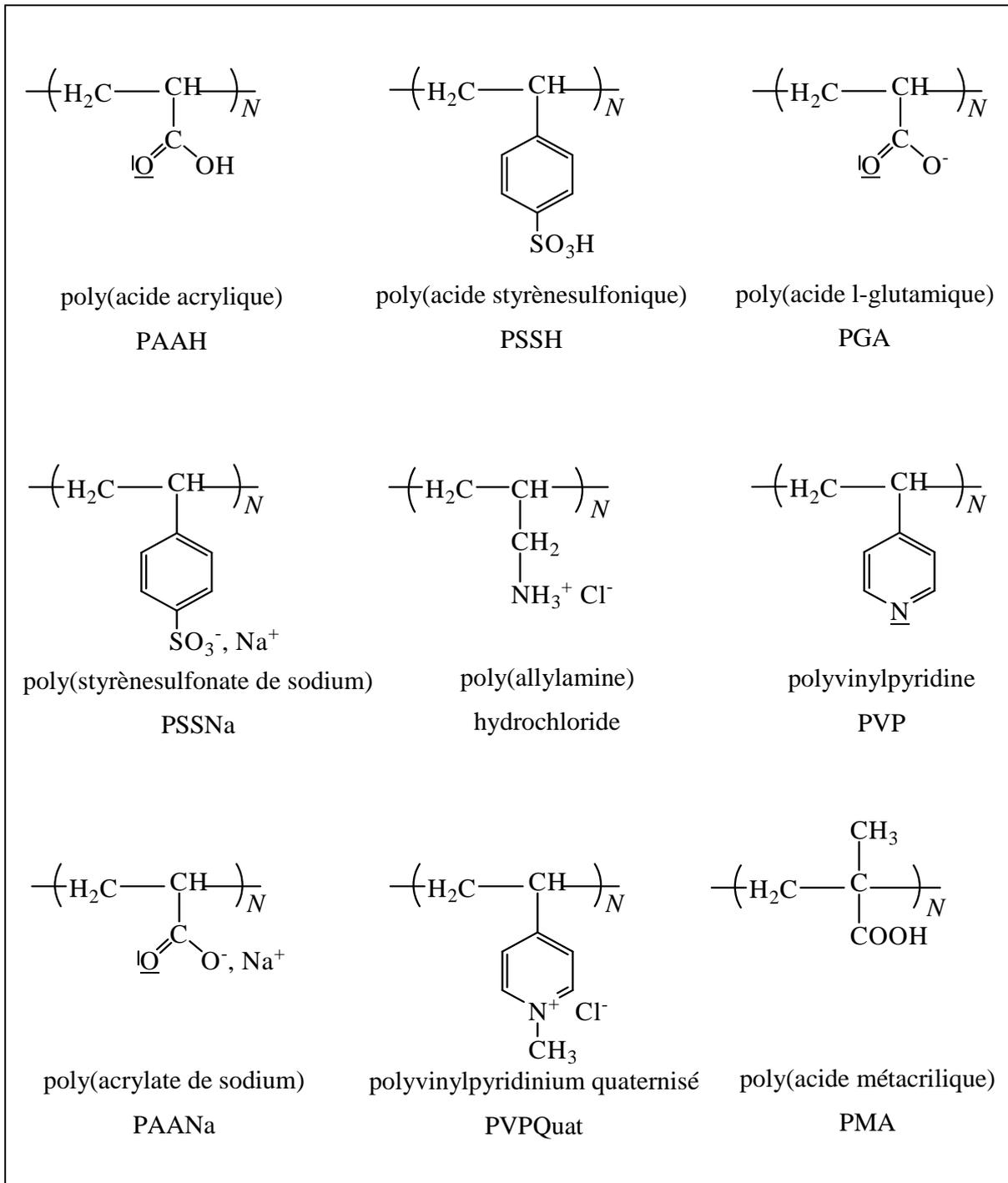
**Figure 1. 3 :** Poly-L-lysine.

### 1. 1. 3 Polyélectrolytes synthétiques

Les polyélectrolytes naturels sont assez complexes et peu réguliers (polydispersité, ramifications). C'est la raison pour laquelle la majorité des polyélectrolytes d'usage sont d'origine synthétique. Ils peuvent être synthétisés en grande quantité avec une grande pureté et régularité dans l'enchaînement des monomères. Les polyélectrolytes synthétiques sont utilisés dans l'industrie textile [6, 7] pour améliorer la texture, la résistance. La carboxy méthyl cellulose et le poly(acide acrylique) donnent une texture rigide à de nombreuses fibres synthétiques. La carboxy méthyl cellulose est utilisée comme agent de blanchissage et comme substituant de l'amidon. Le copolymère de poly(acide acrylique) et de l'acrylamide est incorporé dans le papier comme fibre de rétention et comme agent de séchage. L'addition d'une petite quantité de polyélectrolyte anionique à un terrain argileux basique le rend non poreux, compact et peu perméable à l'eau. Les macroions stabilisent les agrégats d'argile, de taille moyenne ou des particules de dimensions colloïdales se lient entre elles. Les polyphosphates, le polyméthacrylate de sodium et le copolymère du méthyle vinyle éther et l'anhydride maléique sont utilisés comme dispersant de

terre. Le poly(acide acrylique) est utilisé comme dispersant pour les pigments insolubles dans le mélange eau - peinture et comme agent épaississant. Les polyphosphates sont utilisés comme adoucissants de l'eau et leur présence entraîne la formation de complexes d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Par ailleurs, le conditionnement des déchets par les polyélectrolytes qui agissent comme agents défloculants, empêche l'agglomération et la précipitation de dépôt à grande échelle. L'addition d'un polyélectrolyte aux chaudières d'eau supprime la corrosion par formation d'un film sur la surface de métal.

Les polyélectrolytes utilisés en parallèle avec le caoutchouc naturel et les additifs de l'empois d'amidon jouent le rôle de modificateur de viscosité et d'agent de contrôle de la fluidité dans la boue utilisée dans la forge de pétrole : dans ce cas la carboxy méthyl cellulose est utilisée. Une large variété de polyélectrolytes anioniques comme le copolymère de l'acide acrylique et l'acrylamide, le poly(styrène sulfoné) sont employés comme additifs efficaces dans plusieurs applications de forage.



**Figure 1. 4 :** Formules de quelques polyélectrolytes synthétiques usuels.

## 1. 2. QUELQUES CONCEPTS GENERAUX

La présence de charges électrostatiques greffées sur la chaîne polymère donne lieu à des interactions inter et intramoléculaires spécifiques et de longue portée différentes de celles des polymères neutres. Ces interactions contribuent à la rigidité de la chaîne en augmentant sa longueur de persistance mais sont atténuées par l'ajout d'un sel à travers l'écrantage par les petits ions. Les propriétés physico-chimiques, structurales et de relaxations dynamiques des polyélectrolytes font intervenir de nouveaux paramètres qui n'apparaissent pas dans les systèmes neutres équivalents. Une nouvelle longueur caractéristique intervient dans toutes ces propriétés : c'est la longueur de Bjerrum  $l_B$  [8] définie comme étant la distance à partir de laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges ponctuelles (celle de l'électron) est compensée par l'énergie thermique  $k_B T$ . Nous avons donc :

$$l_B = e^2 (4\pi\epsilon k_B T)^{-1} \quad (1. 1)$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue (K),  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ )  $\epsilon_r$  la constante diélectrique relative du solvant (pour l'eau  $\epsilon_r = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ ) et  $e$  est la charge de l'électron ( $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). Dans l'eau pure, à la température ambiante ( $T = 298 \text{ K}$ ) la longueur de Bjerrum vaut 0.71 nm [6].

La deuxième longueur caractéristique est la longueur d'écran de Debye - Hückel  $\lambda_D = \kappa^{-1}$  [9, 10] à partir de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Si la concentration des petits ions est notée  $c_i$  (contreions du polymère et du sel et coions du sel) et si la force ionique est notée  $I$ , alors nous pouvons écrire :

$$\lambda_D^{-2} = \kappa^2 = 4\pi \sum_{\text{ions } i} z_i^2 e^2 c_i = 8\pi l_B I \quad (1. 2)$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{i0}$$

### 1. 2. 1. Modèle de Poisson - Boltzmann

Toute solution aqueuse contient des charges libres (ions) dont l'influence est estimée en considérant un système de plusieurs espèces ioniques. La densité de charge totale à la distance  $r$  de l'origine est  $\rho(r)$  :

$$\rho(r) = e \sum_i z_i c_i(r) \quad (1.3)$$

$z_i$  est la valence de l'espèce  $i$ . Le potentiel électrostatique  $\phi(r)$  dû à cette densité de charge est déterminé par l'équation de Poisson :

$$\Delta\phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon(r)} \quad (1.4)$$

La constante diélectrique du milieu.  $\epsilon(r)$  est supposée fonction de  $r$  et l'électroneutralité de la solution prévoit :

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (1.5)$$

En négligeant les fluctuations dans une approche de champ moyen, la concentration ionique peut être exprimée comme une distribution de Boltzmann :

$$c_i(r) = c_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \bar{\phi}(r)}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

Cette équation traduit la compétition entre l'énergie électrostatique tendant à instaurer l'ordre et l'agitation thermique favorisant le désordre. En combinant les équations de Poisson et de Boltzmann on obtient [11, 12] :

$$\Delta\phi(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon(r)} \sum_i z_i c_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \bar{\phi}(r)}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

L'équation de Poisson - Boltzmann est basée sur un potentiel de champ moyen où les effets de fluctuations sont négligés. C'est une équation non linéaire qui ne présente pas de solution analytique simple.

### 1. 2. 2. Modèle de Debye - Hückel

En 1923 Debye et Hückel ont suggéré d'approximer l'équation de Poisson - Boltzmann par sa forme linéaire [13] qui reste valable pour de faibles potentiels c'est-à-dire pour

$$\phi(r) \ll \frac{k_B T}{z_i e}$$

$$\Delta\phi(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon(r)k_B T} \sum_i z_i^2 c_{i0} \bar{\phi}(r) \quad (1.8)$$

ou encore

$$\Delta\phi(r) = -\frac{1}{\lambda_D^2} \bar{\phi}(r) \quad (1.9)$$

dont la solution s'écrit

$$\phi = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp(-r/\lambda_D) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (1.10)$$

L'énergie d'interaction électrostatique s'écrit

$$U_{el}(r) = \frac{z_i^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp(-r/\lambda_D) \quad (1.11)$$

A titre d'exemple  $\kappa^{-1} = 10$  nm pour 1mM de sel.

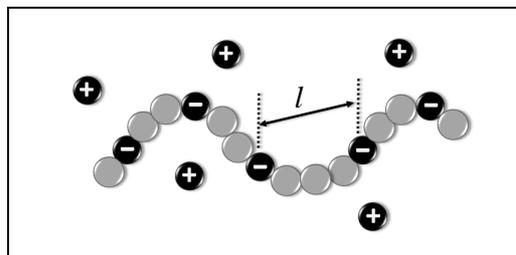
### 1. 2. 3. Condensation de Manning

Un concept spécifique aux polyélectrolytes est celui de la condensation des contreions dite condensation de Manning. Il vient du fait que le potentiel électrostatique au voisinage d'un polyion fortement chargé est instable. La stabilité revient lors de la condensation d'une partie des contreions. Manning [14] et Oosawa [15] ont supposé que le polyion peut être modélisé par une tige chargée infiniment longue; les contreions sont répartis en 2 phases, l'une condensée et l'autre formée de contreions libres (en masse ou dans le bulk). La condensation implique que la chaîne possède une charge apparente plus faible que sa charge réelle. Ce phénomène diminue les répulsions électrostatiques entre charges de même signe. Les contreions peuvent se déplacer librement le long de la chaîne engendrant de petites fluctuations dans la densité de charges de cette zone. Lorsque 2 polyions se rapprochent les fluctuations deviennent couplées et peuvent donner lieu à une attraction.

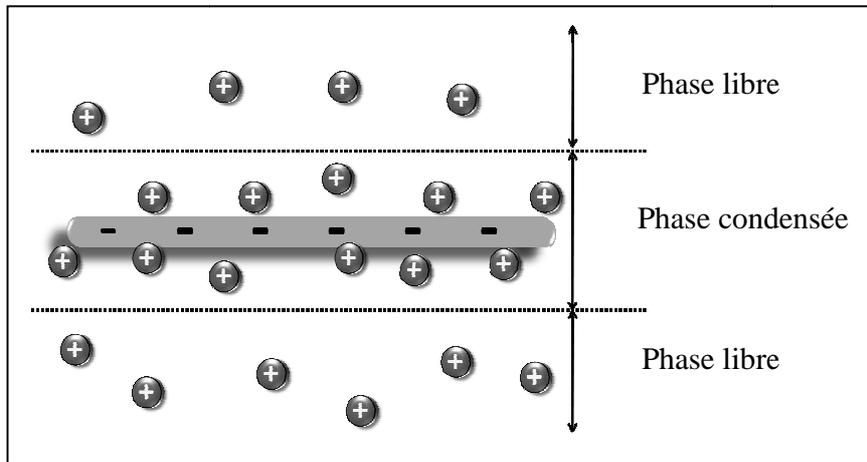
Le paramètre de charge de Manning est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum  $l_B$  et la distance  $l$  entre 2 charges successives le long de la chaîne

$$\zeta = \frac{l_B}{l} \quad (1. 12)$$

Lorsque  $\zeta > 1$ , une partie des contreions demeure proche du polyion donc condensée [16, 17]. Autrement, il n'y a pas de condensation et tous les ions sont libres.



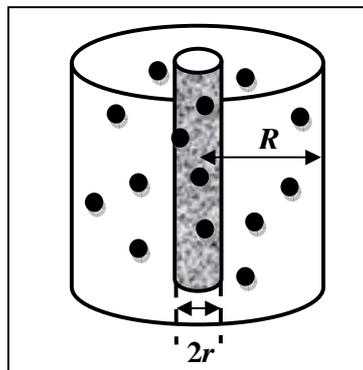
**Figure 1. 5 :** Distribution de charges le long d'un polyion.



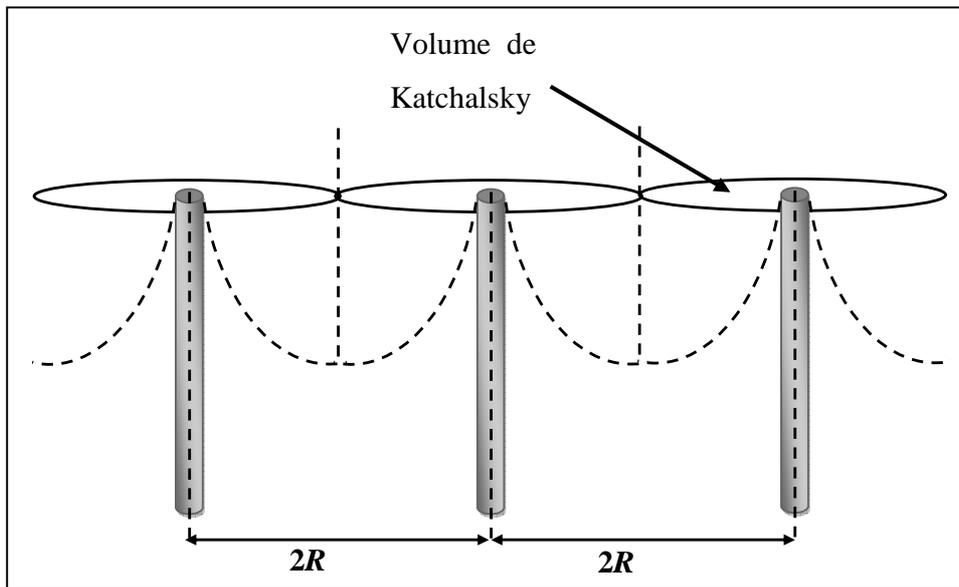
**Figure 1. 6 :** Illustration de la condensation de Manning.

#### 1. 2. 4. Modèle de Katchalsky

Il s'agit du calcul du potentiel électrostatique créé par un polyion rigide, infiniment long entouré d'un nuage de contreions par la résolution de l'équation de Poisson - Boltzmann [18]. On considère un ensemble de polyions parallèles entre eux. Le système est formé de cellules cylindriques indépendantes avec le polyion à son centre et les contreions répartis dans le cylindre.



**Figure 1. 7 :** Cellule de Katchalsky.



**Figure 1. 8 :** Potentiel électrostatique dans le modèle de Katchalsky.

Le potentiel électrostatique est obtenu en résolvant l'équation de Poisson - Boltzmann non linéaire en coordonnées cylindriques satisfaisant à des conditions aux limites appropriées

$$\Delta\phi(r) = -\kappa^2 \exp(-\phi(r)) \quad (1.13)$$

Le potentiel  $\phi(r)$  dépend du paramètre de charge  $\zeta$  de Manning avec des formes différentes de part et d'autre du seuil de Manning. La distribution des ions est déterminée par  $\phi(r)$ . En résumé, près du polyion, l'énergie d'interaction entre les contreions est grande devant  $k_B T$  et les contreions restent confinés près du polyion (diminution d'entropie). Cette énergie d'interaction est inférieure à  $k_B T$  loin de la chaîne et les ions sont libres.

### 1. 2. 5. Modèle d'Odijk, Skolnick et Fixman de la longueur de persistance

La longueur de persistance définit la rigidité de la chaîne et représente la longueur au delà de laquelle le polymère est flexible. La longueur de persistance effective d'un polyélectrolyte contient une contribution qui dépend du taux de charge  $f$  et qui s'ajoute à la longueur de persistance intrinsèque  $l_0$  du polymère. La répulsion électrostatique entre monomères rend la chaîne plus rigide.

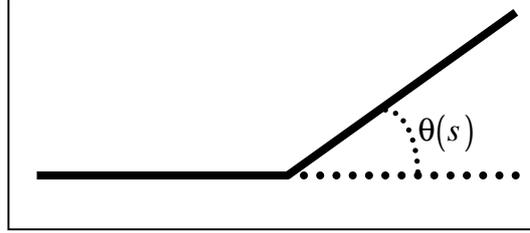
Odijk [19], Skolnick et Fixman [20] ont proposé un modèle de longueur de persistance d'une chaîne vermiculaire (worm like) près de la limite d'une tige (chaîne quasi-rigide). Dans ce modèle de chaîne isolée, les contreions sont supposés infiniment éloignés et l'énergie libre de la chaîne est la somme de l'énergie de courbure (élastique) et de l'énergie électrostatique

$$\Delta F = \Delta F_{\text{elast}} + \Delta U_{\text{el}} \quad (1. 14)$$

L'énergie électrostatique est donnée par le potentiel de Debye - Hückel :

$$\Delta U_{\text{el}} = \sum_{i,j} \frac{\exp(-\kappa r_{i,j})}{r_{i,j}} \quad (1. 15)$$

où  $i$  et  $j$  dénotent les positions de charges le long du polyion, et  $\kappa^{-1}$  la longueur d'écran de Debye. La conformation du polyion est proche d'un bâtonnet et donc l'angle de courbure en fonction de la coordonnée curviligne  $s$ ,  $\theta(s)$  reste faible mais L'énergie électrostatique peut être considérée comme une perturbation par rapport à l'énergie de courbure.



**Figure 1. 9 :** Représentation de l'angle de courbure dans le modèle d'Odijk.

La longueur de persistance totale  $L_T$  est la somme de  $l_0$  et de la contribution électrostatique  $l_e$  qui varie comme le carré de la longueur de Debye :

$$L_T = l_0 + l_{\text{OSF}} \quad (1. 16)$$

Aux courtes distances ( $s$  petit), la rigidité du polyion n'est pas modifiée par les charges électrostatiques et demeure caractérisée par la longueur de persistance naturelle.

$$\langle \theta(s)^2 \rangle = \frac{s}{l_0} \quad (1. 17)$$

Pour  $s$  grand, la rigidité est donnée par la somme de  $l_0 + l_{\text{OSF}}$  et l'interaction électrostatique s'étend sur une distance plus grande que la longueur d'écran de Debye.

$$\langle \theta(s)^2 \rangle = \frac{s}{l_0 + l_{\text{OSF}}} \quad \text{avec} \quad l_{\text{OSF}} = \frac{l_B}{4l^2 \kappa^2} \quad (1. 18)$$

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

$$L_T = l_0 + \frac{1}{4\kappa^2 l_B} \quad (1.19)$$

Puisque l'énergie électrostatique est une perturbation de l'énergie élastique ce modèle impose la condition  $l_e \ll l_0$  et donne le résultat assez inattendu que  $l_e$  est proportionnelle à  $\kappa^{-2}/l_B$ , au lieu de  $\kappa^{-1}$  comme prévu par les lois d'échelle. Odijk et al. [21] ont proposé de généraliser ce calcul au cas de chaînes plus flexibles ( $L/l_0 \gg 1$ ), donc plus longues ou de longueur de persistance plus faible en présence de sel ajouté, en aboutissant au même résultat pour la contribution électrostatique de la longueur de persistance.

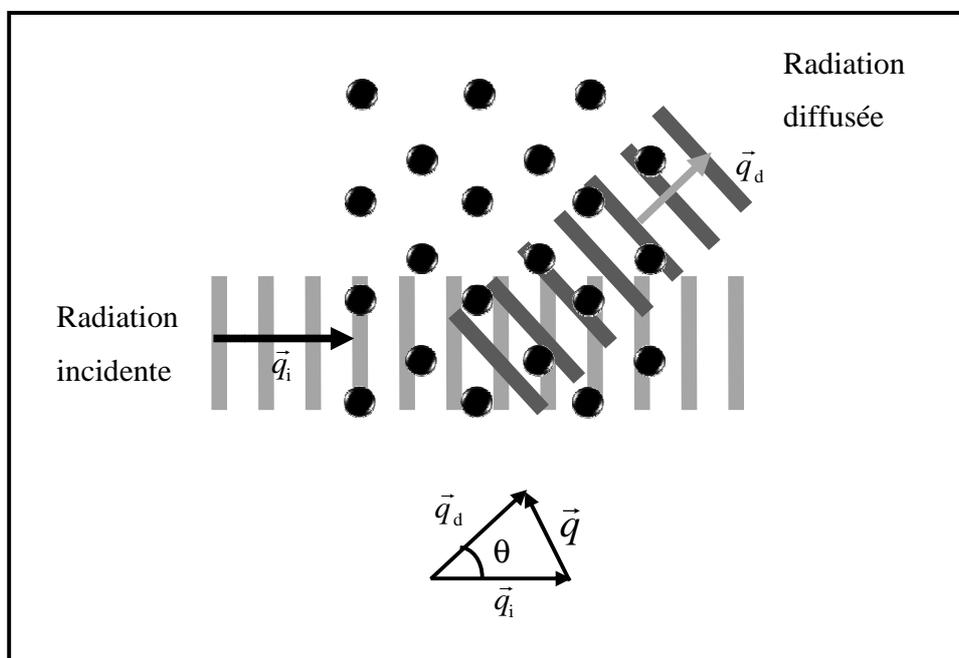
### 1. 3. PROPRIETES STATIQUES ET DYNAMIQUES

#### 1. 3. 1. Statique

Une onde incidente plane monochromatique qui traverse un milieu d'indice différent subit une diffusion en fonction de l'angle  $\theta$ . Le rayonnement incident diffère par sa longueur d'onde qui est de l'ordre du micron pour la lumière visible, du nanomètre ou de l'Angström pour les neutrons. Ceci permet d'observer l'échantillon à des échelles spatiales différentes. Un rayonnement électromagnétique (lumière) est diffusé par le nuage d'électrons autour des atomes alors que les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques. Par conséquent, le mode d'interaction du rayonnement avec la matière dépend de la structure électronique ou nucléaire du matériau et de la nature du rayonnement utilisé. La partie diffusée du rayonnement est étudiée en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  [22, 23].

La différence entre les vecteurs d'onde incident  $\vec{q}_i$  et diffusé  $\vec{q}_d$  est notée  $\vec{q}$  :

$$\vec{q} = \vec{q}_i - \vec{q}_d \quad (1. 20)$$

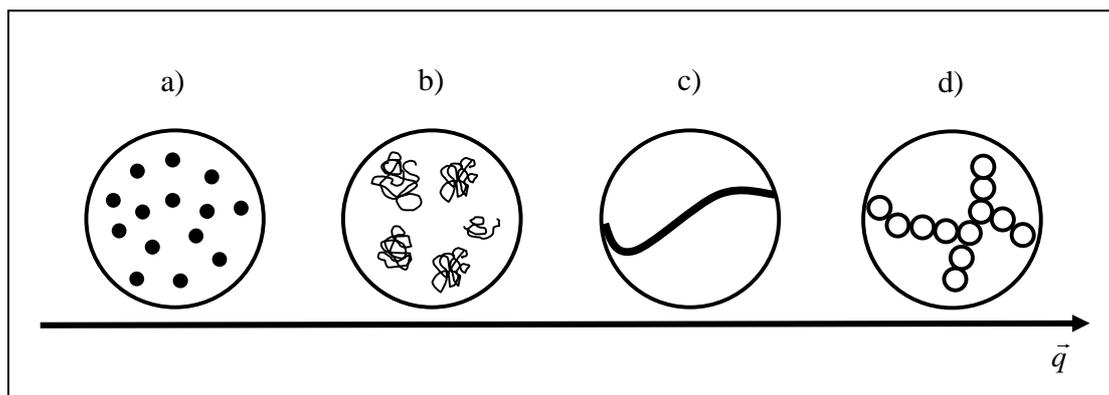


**Figure 1. 10** : Principe de diffusion du rayonnement par un ensemble de particules.

Les vecteurs  $\vec{q}_i$  et  $\vec{q}_d$  ont la même amplitude  $\frac{2\pi}{\lambda}$  et le module du vecteur d'onde diffusée  $q$  s'écrit en fonction de l'angle  $\theta$  comme suit

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.21)$$

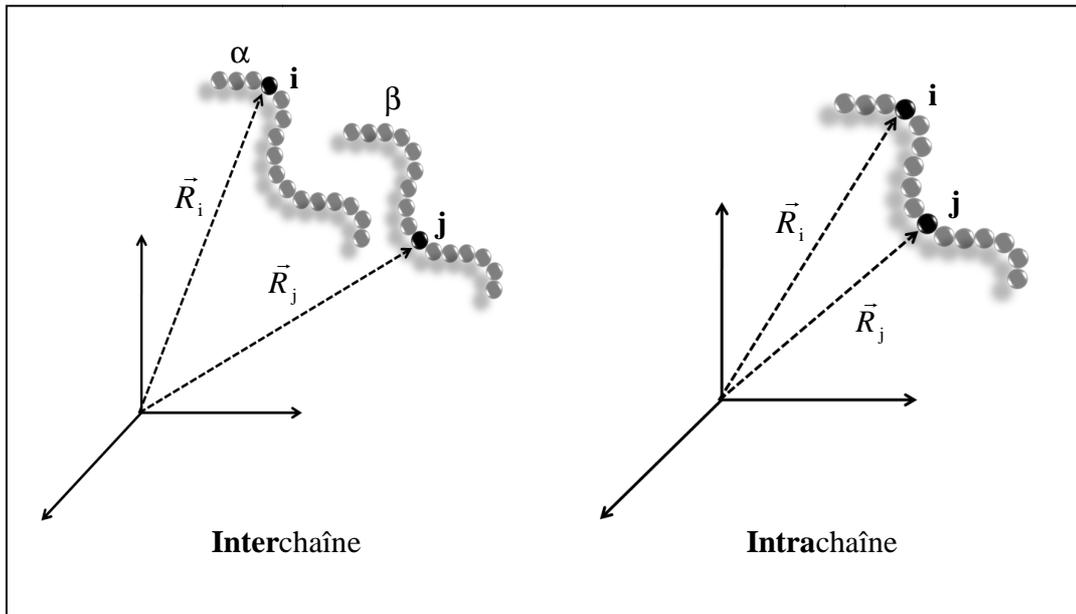
L'inverse du module du vecteur d'onde  $q^{-1}$  représente l'échelle d'observation du système déterminée par l'angle de diffusion  $\theta$  et la longueur d'onde. La variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle permet de regarder le système à différentes échelles et renseigner sur sa structure (voir figure 1.11).



**Figure 1.11** : Observation de la structure des systèmes en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ .

Aux faibles valeurs de  $q$ , les chaînes sont presque ponctuelles (Figure 1.11a) et on peut mesurer leur nombre et masse molaire. Aux valeurs de  $q$  plus grandes, les chaînes ne sont plus ponctuelles (Figure 1.11b) et on peut mesurer leurs dimensions globales ainsi que leurs rayons de giration. Aux grandes valeurs de  $q$ , on peut observer les détails à petite distance et ces propriétés ne dépendront ni de la masse molaire ni de la concentration. Aux très grandes valeurs de  $q$ , la structure moléculaire devient accessible à l'échelle du monomère (Figure 1.11d).

Lorsque la concentration augmente, il faut distinguer entre les paires de monomères qui appartiennent à une même chaîne et celles mettant en jeu 2 chaînes différentes.



**Figure 1. 12 :** Corrélations intrachaînes et interchaînes.

Le facteur de structure  $S(q)$  est la somme d'une contribution intramoléculaire et d'une autre intermoléculaire. Soit  $n$  le nombre de chaînes monodisperses ayant un degré de polymérisation  $N$  dans un volume  $V$  de solvant. En introduisant les indices  $\alpha$  et  $\beta$  pour les chaînes,  $i$  et  $j$  pour les monomères, le facteur de structure s'écrit :

$$S(q) = \underbrace{n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp(i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)) \rangle}_{\text{Intrachaîne}} + \underbrace{n(n-1) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \in \beta}}^N \langle \exp(i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)) \rangle}_{\text{Interchaîne}} \quad (1.22)$$

$P(q)$  est le facteur de forme de l'objet et  $Q(q)$  le facteur de structure interchaîne. Ils dépendent de la forme des chaînes et de leurs interactions. En séparant les paires de monomères appartenant à la même chaîne des paires de monomères de chaînes différentes,  $S(q)$  s'écrit comme la somme d'un terme intramoléculaire  $S_{\text{intra}}(q)$  et d'un terme intermoléculaire  $S_{\text{inter}}(q)$ .

$$S(q) = nN^2P(q) + n^2Q(q) \quad (1.23)$$

$$S(q) = S_{\text{intra}}(q) + S_{\text{inter}}(q)$$

Le facteur de forme  $P(q)$  décrit l'architecture de la chaîne et est normalisé à 1 aux petits  $q$ . En régime infiniment dilué, les chaînes sont très dispersées et n'ont pas d'interaction entre elles. Dans ce cas, la mesure de l'intensité aux petits angles permet d'avoir le rayon de giration et la masse via Zimm plot. Pour une chaîne gaussienne le facteur de forme est bien décrit par la fonction de Debye [24]

$$P(q) = \frac{2(\exp(-q^2 R_g^2) - 1 + q^2 R_g^2)}{(q^2 R_g^2)^2} \quad (1.24)$$

ou son approximation suggérée par la fonction d'Edwards [25] :

$$P(q) = \frac{1}{1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}} \quad (1.25)$$

Le facteur de structure contient en plus les effets d'interaction entre les chaînes et permet de caractériser l'état de leur dispersion dans le milieu. Il informe sur les attractions (états d'agrégation), les répulsions (second coefficient du viriel), l'amplitude des interactions, la compressibilité osmotique ainsi que d'autres informations importantes. Il obéit à des lois

d'échelle en fonction de  $q$  (architecture de la chaîne) et de la concentration (nature et force des interactions) [26].

### 1. 3. 2. Dynamique

La diffusion d'une radiation ne se limite pas aux propriétés statiques, on peut également s'intéresser aux propriétés dynamiques à travers la diffusion quasi-élastique. Les fluctuations de composition sont susceptibles d'apporter ou de retrancher de l'énergie à la radiation incidente. La diffusion est dite quasi-élastique si l'énergie échangée est faible devant celle de que la source lumineuse et  $|\vec{q}_i| \approx |\vec{q}_d|$  [26].

La fonction d'auto-corrélation du champ électrique diffusé notée  $g^{(1)}(q, t)$  est liée à la fonction de diffusion intermédiaire  $S(q, t)$  (ou facteur de structure dynamique) et au facteur de structure statique  $S(q)$  par la formule suivante:

$$g^{(1)}(q, t) = \frac{\langle E_d^*(q, 0) E_d(q, t) \rangle}{\langle |E_d(q, 0)|^2 \rangle} = \frac{S(q, t)}{S(q)} \quad (1. 26)$$

Dans le cas d'un processus diffusif, cette fonction décroît exponentiellement et donne directement accès au coefficient de diffusion :

$$g^{(1)}(q, t) = \frac{S(q, t)}{S(q)} = \exp(-D_{\text{eff}} q^2 t) \quad (1. 27)$$

Dans une expérience de diffusion de la lumière le champ électrique diffusé ne peut pas être détecté directement. On mesure plutôt l'intensité diffusée [27, 28] ou encore la fonction d'auto-corrélation de l'intensité:

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I(q, 0) I(q, t) \rangle}{\langle I(q, 0) \rangle^2} \quad (1. 28)$$

Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, on montre que les 2 fonctions de corrélation (champs électrique et intensité) sont reliées. C'est la relation de Siegert : [26]

$$g^{(2)}(q,t) = 1 + \beta |g^{(1)}(q,t)|^2 \quad (1.29)$$

où  $\beta$  est une constante qui décrit l'efficacité du dispositif expérimental et est égale à 1 dans le cas idéal [5, 1].

Pour des chaînes monodisperses,  $g^{(2)}(q,t)$  est une simple exponentielle :

$$g^{(2)}(q,t) = \exp(-\Gamma t) \quad (1.30)$$

$\Gamma = q^2 D_{\text{eff}}$  est le taux de relaxation.

# Références

- [1] C. Onesippe, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France 2005.
- [2] G. T. Wensel, C. F. Meares, V. Vlachy, J. B. Matthew. *Proc. Natl. Acadd. Sci. AUS.*, **83** (1986), 3267.
- [3] Alberts, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts, Walter. “Essential Cell Biology”. Garland Publishing”, USA, 1998.
- [4] K. K. Kunze, R. R. Netz, “Salt-Induced DNA-Histone Complexation”, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000), 4389.
- [5] F. Meyer, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, France 2006.
- [6] M. Mande, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **11** (1988),
- [7] M. R. Tant, K. A. Mauritz et G. L. Wilkes, Editeurs, “Inomers : Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Chapman and hall : London, 1997
- [8] J. W. Vervey, J. T. G. Overbeek, “Theory of the Satability of Lyophobic Colloids”, Elsevier, New York, 1948.
- [9] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25** (1913), 475.
- [10] B. Derjaguin, A. L. Landau, *Acta. Phys. Chim. USSR*, **14** (1941), 633.
- [11] D. Andelman, “Electrostatic Propertie of Membranes :The Poisson - Boltzmann Theory”, chapter 12 in handbook of Biological Physics, volume 1, Edited by Lipowsky R and Sackmann E, (Elsevier Science, Amsterdam),1995.
- [12] B. Cabane, S. Hénon, “Liquide : Solution, Dispersions, Emulsions, Gels”, Edition Belin, 2003.
- [13] P. Debye, E. Hückel, *Physik. Zeitschr.*, **24** (1923), 185.
- [14] G. S. Manning, *J. Chem. Phys* **51** (1969), 924.
- [15] F. Oosawa, *Biopolymer*, **6** (1968), 135.
- [16] F. Oosawa, “Polyelectrolytes”, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [17] M. Le Bret, B. H. Zimm, *Biopolymers*, **23** (1984), 287.
- [18] R. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **37** (1951), 579.
- [19] T. Odijk, *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.*, **15** (1977), 477.
- [20] J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules*, **10** (1977), 944.
- [21] T. Odijk, A. C. Hoowaart, *J. Polym. Sci.*, **16** (1978) 627.

- [22] H. Benoit, J. Higgins, "Neutron Scattering and Polymers", Clarendon Press, Oxford UK, 1994.
- [23] M. Benmouna, W. Reed, "Light Scattering : Theory and Application", Oxford University Press, Oxford UK, 1998.
- [24] H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row, New York, 1971.
- [25] M. Doi, S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford Science Publ., Clarendon Press, New York, 1986.
- [26] B. J. Berne, R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", Wiley, New York, 1976.
- [26] D. Lairez, J. Pelta, *J. Phys. IV*, **1** (2004), 1.
- [27] S. H Pohlmeier, A. Pohlmeier, *Croat. Chem. Acta.*, **80** (2007), 439.
- [28] R. Borsali, H. Nguyen, R. Pecora, *Macromolecules*, **31** (1998), 1548.

# CHAPITRE II

## Techniques expérimentales

---

2. 1. DIFFUSION DE LA LUMIERE.....	33
2. 1. 1. Diffusion statique de la lumière (SLS).....	34
2. 1. 2. Diffusion dynamique de la lumière (QELS ou DLS).....	36
2. 2. DIFFUSION DE NEUTRONS.....	39
2. 2. 1. Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS).....	41
2. 2. 2. Spectrométrie à écho de spin (NSE).....	44
Références.....	47

---

*“L’imagination est plus  
importante que le savoir”*

*Albert Einstein*

## CHAPITRE 2

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Depuis les années 60, les techniques de diffusion de radiation ont contribué dans une large mesure à l'étude et la caractérisation des polymères en général et des polyélectrolytes en particulier. Leur objectif principal est d'aider à une meilleure compréhension de la structure, l'organisation (diffusion statique) et la dynamique de ces systèmes lorsque le rayonnement incident échange de l'énergie avec la matière (diffusion quasi-élastique et inélastique). Dans ce chapitre nous nous limiterons aux 2 grandes techniques qui sont la diffusion de lumière et la diffusion de neutrons. Ces 2 techniques reposent sur le même principe de base général mais diffèrent par la nature de l'interaction rayonnement matière, par l'échelle d'observation spatiale et de mesure temporelle qu'elles permettent d'atteindre [1, 2].

#### **2. 1. DIFFUSION DE LA LUMIERE**

La diffusion statique appelée aussi diffusion élastique est basée sur la mesure de l'intensité moyenne en considérant les fluctuations spatiales seulement. La diffusion quasi-élastique traite de l'évolution de l'intensité dans le temps due au mouvement des chaînes et donne accès à la fonction de corrélation correspondant aux fluctuations de concentration dans le temps. Les 2 techniques donnent des informations complémentaires sur les systèmes étudiés.

### 2. 1. 1. Diffusion statique de la lumière (SLS)

La diffusion statique permet d'obtenir des informations sur la structure, la conformation des polymères. Le diagramme de Zimm [3] donne la masse molaire du polymère  $\bar{M}_w$ , son rayon de giration  $R_g$  et le second coefficient du viriel  $A_2$  ( $A_2 < 0$  mauvais solvant,  $A_2 = 0$  solvant thêta,  $A_2 > 0$  bon solvant) [4, 5]. Ce diagramme consiste à porter les valeurs de  $\frac{KC}{\Delta R_\theta}$  en fonction des deux variables  $C_p$  (concentration en polymère) et  $q$ . Une double extrapolation à concentration et à angle nuls permet d'obtenir les valeurs de  $\bar{M}_w$ ,  $R_g$  et  $A_2$ . A concentration nulle, la pente est égale à  $\frac{\langle R_g^2 \rangle}{2\bar{M}_w}$  alors qu'à angle nul, elle correspond à  $2A_2$ . Dans les deux cas l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir  $\bar{M}_w^{-1}$ .

Il est important de savoir que même si le comportement des polyélectrolytes se rapproche de celui des polymères neutres en présence de sel, ils sont plus complexes de par leur nature de systèmes multicomposants (polyions, contreions, coions). On peut écrire

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w P(q)} + 2A_2 C \quad (2. 1)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn'}{dc} \right)^2$$

$dn'/dc$  est l'incrément de l'indice de réfraction et  $K$  une constante dépendant du dispositif expérimental,  $\Delta R_\theta$  est le facteur de Rayleigh. Celui ci est mesuré de façon indirecte en comparant l'intensité diffusée par l'échantillon ( $I_d$ ) à celle diffusée par un liquide de référence (exemple : le toluène  $I_{ref}$ ) pour lequel le facteur de Rayleigh est connu (exemple  $40 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  à  $\lambda = 488 \text{ nm}$  pour le toluène). On écrit

$$\Delta R_\theta = \frac{I_d - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{ref}}} \left( \frac{n'_{\text{solvant}}}{n'_{\text{ref}}} \right)^2 R_{\text{ref}} \quad (2. 2)$$

où  $n'_{\text{solvant}}$  est l'indice de réfraction du solvant et  $n'_{\text{ref}}$  l'indice de réfraction de la référence,  $P(q)$  est le facteur de forme de la chaîne. Celui ci peut s'écrire simplement pour des petites valeurs de  $q$  ( $q \ll 1/R_g$  domaine de Guinier)

$$P^{-1}(q) = 1 + \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{2} \quad (2.3)$$

En remplaçant  $P(q)$  dans l'expression de  $\frac{KC}{\Delta R_\theta}$ , on peut accéder aux valeurs de la masse molaire moyenne en masse  $\bar{M}_w$ , au rayon de giration  $R_g$  et au second coefficient de viriel  $A_2$  exprimant les propriétés thermodynamiques de la solution.

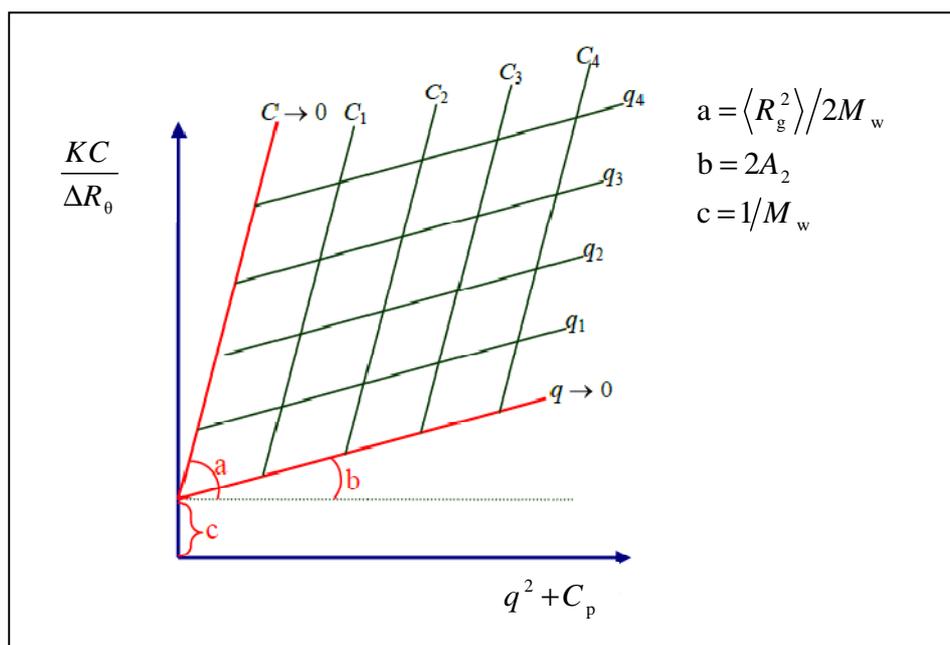
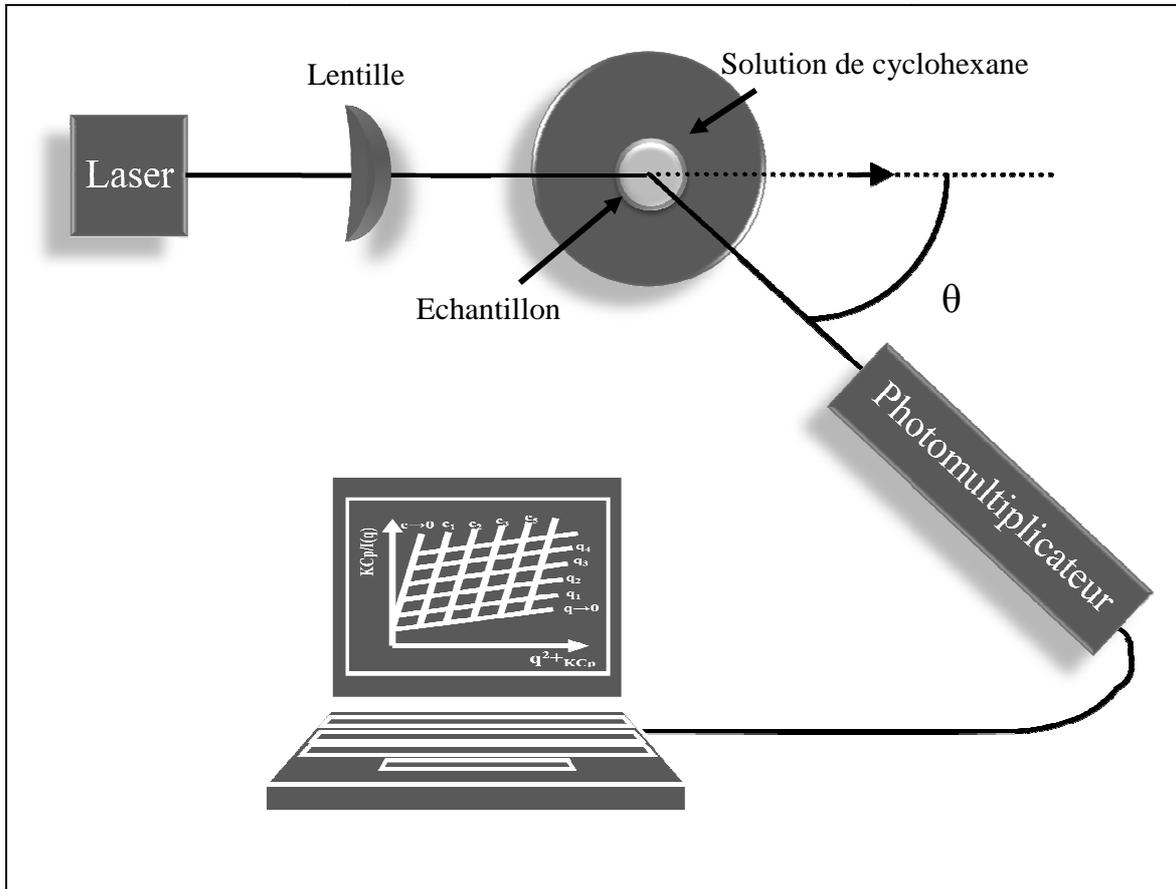


Figure 2. 1 : Diagramme de Zimm.

L'incrément d'indice de réfraction ( $dn'/dc$ ) des différents systèmes en solution permet l'obtention d'un bon rapport de Rayleigh, c'est-à-dire d'un bon contraste entre le solvant et les composants.

D'un point de vue expérimental, un faisceau lumineux est généralement dévié en arrivant à l'interface de deux milieux d'indices de réfraction différents. Cette déviation est appelée diffusion par comparaison avec la perte d'intensité lumineuse reliée à l'absorption. L'intensité de lumière diffusée varie avec l'angle  $\theta$  qui permet de déterminer la taille des chaînes.

Le dispositif expérimental est constitué d'une source de lumière généralement une source laser, d'un système porte échantillon, d'une série de lentilles (partie optique) et d'un système de détection (partie électronique). Le faisceau laser est filtré et focalisé (ondes lumineuses parallèles) à l'aide de deux lentilles. L'échantillon est placé dans une cellule en verre à fond plat de contenance minimale 250  $\mu\text{l}$ , elle-même placée dans un solvant d'indice de réfraction connu (exemple cyclohexane ou toluène) thermostaté. Ce solvant joue le rôle de liquide de thermalisation et sert à corriger toute réflexion parasite sur les parois de la cellule, par exemple le cyclohexane a le même indice de réfraction que le verre. L'échantillon doit être filtré pour éviter les poussières parasites qui pourraient perturber le signal de diffusion. La cellule d'analyse est placée entre la lentille et le détecteur à une distance précise du plan du détecteur. La lumière diffusée est détectée par un ensemble de détecteurs à différents angles (photomultiplicateurs). L'acquisition des données nécessite des mesures réalisées à des temps très courts. Un logiciel adapté permet le traitement de ces données.



**Figure 2. 2 :** Exemple de montage de diffusion statique de la lumière.

Pour éviter la diffusion parasite par les poussières, il est nécessaire de bien préparer les solutions. Il faut en particulier laver soigneusement les cellules à l'éthanol et bien les sécher avant d'introduire la solution [6].

### 2. 1. 2. Diffusion dynamique de la lumière (QELS ou DLS)

La diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS) est une technique non destructrice qui permet d'étudier la dynamique des polymères en solution. Elle est basée sur la mesure du mouvement brownien des chaînes dont la fréquence et l'amplitude dépendent surtout de la taille de la chaîne et de la viscosité du solvant : à une viscosité donnée, plus la chaîne est petite et plus son mouvement est lent avec une amplitude relative importante. Plus la viscosité du solvant est faible plus le mouvement est rapide. Cette technique est sensible à la distribution de tailles de particules dans la solution et donc à la présence de poussières parasites. L'une des difficultés est d'obtenir des échantillons propres.

Les informations dynamiques sont mesurées indirectement à travers les taux de relaxation des fonctions d'auto-corrélation en fonction de l'angle  $\theta$ . Ceux sont les temps caractéristiques de la dynamique des chaînes. Ces temps peuvent être reliés à des coefficients de diffusion d'où il est possible d'avoir la taille des chaînes à l'aide d'un modèle hydrodynamique.

La technique de diffusion de la lumière consiste à envoyer un faisceau lumineux à travers un échantillon et à analyser les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée. Dans ce cas les photons qui arrivent sur un atome interagissent avec le cortège électronique. L'analyse des fluctuations temporelles liées aux fluctuations de concentration permet de déterminer des modes dynamiques de relaxation caractérisés chacun par un temps de relaxation  $\tau$  et un coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}} = 1/(\tau q^2)$ .

Expérimentalement, la quantité accessible est la fonction d'auto-corrélation  $g^{(2)}(q, t)$  de l'intensité diffusée mesurée à un angle donné et donc à une valeur du vecteur d'onde  $q$ . Il y a 2 options distinctes : les détections homodyne et hétérodyne. L'option homodyne représente la corrélation de l'intensité diffusée à un instant  $t$  avec l'intensité diffusée à un instant  $t = 0$  :  $\langle I_d(t) I_d(0) \rangle$  et elle ne met pas en jeu un mélange avec un faisceau de référence. Dans ce cas, c'est la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée  $g^{(2)}(q, t)$  qui est étudiée directement.

L'option hétérodyne est plus délicate à mettre en œuvre puisqu'elle consiste à corréler le signal diffusé non pas avec lui même mais avec un signal de référence et la corrélation du terme d'interférence  $E_{\text{ref}} \times E_d$  est directement proportionnelle à  $g^{(1)}(q, t)$ . Nous avons

$$g^{(2)}(q,t) = \frac{\langle I(q,0)I(q,t) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad (2.4)$$

L'analyse du signal diffusé se fait souvent par la méthode Contin développée par Provencher [8]. C'est une méthode classique qui permet de déterminer les différents temps de relaxation en effectuant la transformée de Laplace inverse du signal, c'est-à-dire :

$$g^{(1)}(q,t) = \int_0^{\infty} S(\Gamma)e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (2.5)$$

$S(\Gamma)$  est la fonction de distribution des taux de relaxation. La méthode Contin est plutôt destinée aux échantillons polydisperses multimodaux.

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière sur les polyélectrolytes ont généralement permis de mettre en évidence l'existence de 2 modes de relaxation représentés par un mode rapide (fast mode) et un autre plus lent (slow mode).

$$g^{(1)}(q,t) = A_f(q)e^{-\Gamma_f t} + A_s(q)e^{-\Gamma_s t} \quad (2.6)$$

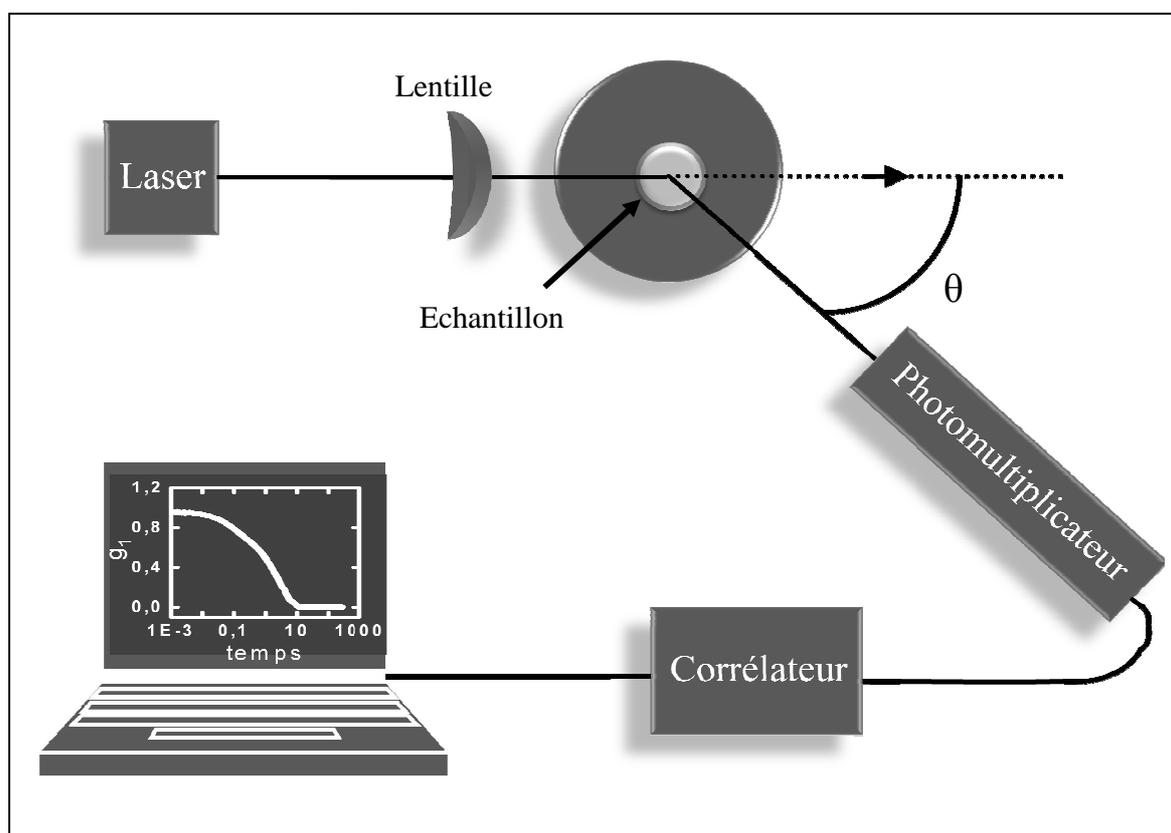
Avec la normalisation  $A_f(q) + A_s(q) = 1$ ,  $\Gamma_f(q)$  et  $\Gamma_s(q)$  représentant respectivement les taux moyens de relaxation associés à la relaxation rapide et lente.  $A_f$  et  $A_s$  sont leurs amplitudes relatives.

Le mode rapide correspond à la dynamique couplée des chaînes et des contreions qui l'entourent. Son coefficient de diffusion est plus petit que celui de la chaîne neutre équivalente à cause du nuage d'ions à effet de retardation. Ce mode rapide ne correspond pas à l'auto-diffusion des chaînes et est parfois appelé mode plasmon. Le mode lent est souvent attribué à l'existence de domaines multichaînes d'origine électrostatique (agrégats) diffusant lentement [9-11].

La figure 2. 4 illustre les principales composantes du montage de diffusion de la lumière. La source laser équipée d'un filtre spatial et polarisé verticalement donne un faisceau focalisé par une lentille convergente (biconvexe) et dirigé sur l'échantillon. L'échantillon est placé au centre

du goniomètre dans une enceinte thermostatée entourée d'un réservoir de toluène afin de minimiser la réflexion du faisceau sur les parois de la cuvette. Le détecteur est un photomultiplicateur (PM) situé sur le bras mobile du goniomètre. Un corrélateur digital analyse le signal provenant du PM.

La fonction de corrélation de l'intensité diffusée est analysée à l'aide d'un logiciel qui donne directement la fonction  $g^{(2)}(q,t)$  à chaque angle ou vecteur de diffusion  $q$ . Il est également possible d'avoir accès à la distribution en temps de relaxation à l'aide d'une inversion numérique de transformée de Laplace effectuée par le programme Contin [1].



**Figure 2. 3 :** Montage de diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS).

## 2. 2. DIFFUSION DE NEUTRONS

Le neutron a été découvert en 1932 par James Chadwick. C'est une particule subatomique neutre (charge électrique nulle) ayant une masse  $m = 1.675 \times 10^{-27}$  kg environ 1836 fois celle de l'électron, un spin 1/2 et un moment magnétique  $\mu = -1.9132 \mu_n$  [12-14]. Il se comporte comme un moment magnétique classique animé d'une fréquence de précession de Larmor  $\nu_L = |\gamma_n| B$  où  $\gamma_n$  le rapport gyromagnétique du neutron est égal à  $-29.16 \text{ MHz } T^{-1}$ . Ainsi un neutron animé d'une vitesse  $v_1$  qui parcourt un milieu où règne un champ magnétique  $B_1$  sur la longueur  $\ell_1$  acquiert une phase  $\phi_1$  par rapport à l'origine :

$$\phi_1 = \frac{\gamma_n B_1 \ell_1}{v_1} \quad (2. 7)$$

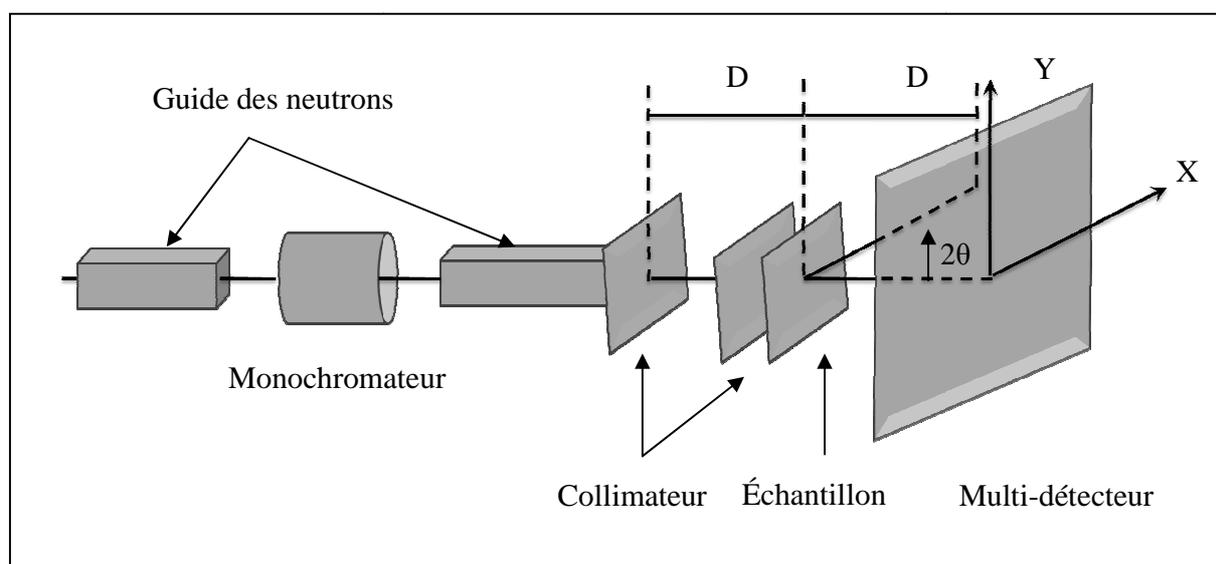
L'énergie d'un neutron est reliée à sa vitesse  $v_1$  par la relation classique  $E = \frac{1}{2} m v_1^2$ . Il n'a pas d'interaction électrostatique avec le nuage électronique et comme il est 100 000 fois plus petit que la distance noyau - noyau, sa probabilité d'interaction est relativement faible, ce qui lui permet de pénétrer la matière en profondeur. Les informations sur la structure et la dynamique des échantillons étudiés par diffusion de neutrons proviennent donc exclusivement des forces nucléaires entre les neutrons et les noyaux des atomes.

### 2. 2. 1. Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS)

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS pour Small Angle Neutron Scattering) permet de sonder la matière à des échelles comprises entre 10 et 1000 Å (1 à 100 nm). L'interaction spécifique neutrons - noyaux offre la possibilité par un marquage isotopique spécial de distinguer un diffuseur particulier mélangé à d'autres. Elle donne accès aux facteurs de forme intra et interchaînes par une technique particulière de contraste nécessitant l'emploi de chaînes deutériées et hydrogénées dans un solvant en partie deutérié ou hydrogéné.

Une expérience de diffusion consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de neutrons, de longueur d'onde  $\lambda$  et mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle  $\theta$  ou  $q$  (voir figure 2. 4). Les neutrons sont mesurés par un détecteur en fonction de leur position au

centre qui définit l'angle de diffusion ou la valeur du vecteur de diffusion  $q$ . Les détecteurs sont soit un croisement de fils horizontaux et verticaux (détecteurs XY) soit des anneaux (détecteur centré). Les détecteurs se trouvent dans une atmosphère de  $\text{BF}_3$ , gaz qui permet de capter les neutrons et de réémettre un rayonnement gamma créant une différence de potentiel entre les fils qui sera détectée. Pour des échantillons isotropes un regroupement est ensuite effectué pour sommer tous les neutrons comptés à une même distance du centre (cette opération n'est nécessaire qu'avec des détecteurs XY). On obtient donc une courbe d'intensité en fonction de  $q$ . Pour faire varier la valeur de  $q$  on peut jouer sur la distance ou la longueur d'onde. Cela donne une fenêtre de mesure de tailles comprises entre 10 et 10000 Å environ. Pour couvrir une gamme importante de vecteurs d'onde, il est nécessaire de faire la mesure en utilisant plusieurs configurations, une courte distance et petite longueur d'onde pour les grandes valeurs de  $q$  et une longue distance et une grande longueur d'onde pour les petits  $q$  [15].



**Figure 2. 4 :** Dispositif de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS).

L'intensité diffusée doit tenir compte du bruit de fond des échantillons et de leur transmission. L'eau est utilisée comme référence et l'intensité diffusée est exprimée en unité de ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la façon suivante :

$$I(q) = \frac{\frac{1}{V} \left( \frac{I(q)}{T_e} - \frac{I_{cv}(q)}{T_{cv}e_{cv}} \right)}{\frac{1}{V} \left( \frac{I_{\text{eau}}(q)}{T_{\text{eau}}e_{\text{eau}}} - \frac{I_{cv}(q)}{T_{cv}e_{cv}} \right)} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{eau}} \quad (2.8)$$

où  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{eau}}$  est la section efficace à la longueur d'onde considérée, d'un échantillon d'eau légère d'épaisseur égale à 1mm,  $I$ ,  $I_{\text{eau}}$  et  $I_{cv}$  sont les intensités non corrigées diffusées par la solution, l'eau et la cellule vide;  $T$ ,  $T_{\text{eau}}$ ,  $T_{cv}$  et  $e$ ,  $e_{\text{eau}}$ ,  $e_{cv}$  sont respectivement les transmissions et les épaisseurs correspondante ;  $V$  représente le volume diffusant de l'échantillon. L'intensité obtenue par ce traitement est constituée de la somme de l'intensité absolue cohérente due aux interférences entre toutes les paires de centres de diffusion et l'intensité absolue incohérente dépendant de la diffusion de chaque élément isolé. L'information structurale est entièrement contenue dans le premier terme et on cherche donc à soustraire le second terme qui est indépendant de  $q$  à l'aide de témoins dont la diffusion cohérente est nulle et dont la diffusion incohérente permet de reconstituer celle de l'échantillon étudié.

Dans le cas où le solvant est l'eau deutériée et les chaînes sont constituées d'atomes d'hydrogène, on obtient l'intensité incohérente absolue  $I_{\text{incoh}}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en écrivant :

$$I_{\text{incoh}} = \Phi_{\text{H}} I_{\text{H}_2\text{o}} + (1 - \Phi_{\text{H}}) I_{\text{D}_2\text{o}} \quad (2.9)$$

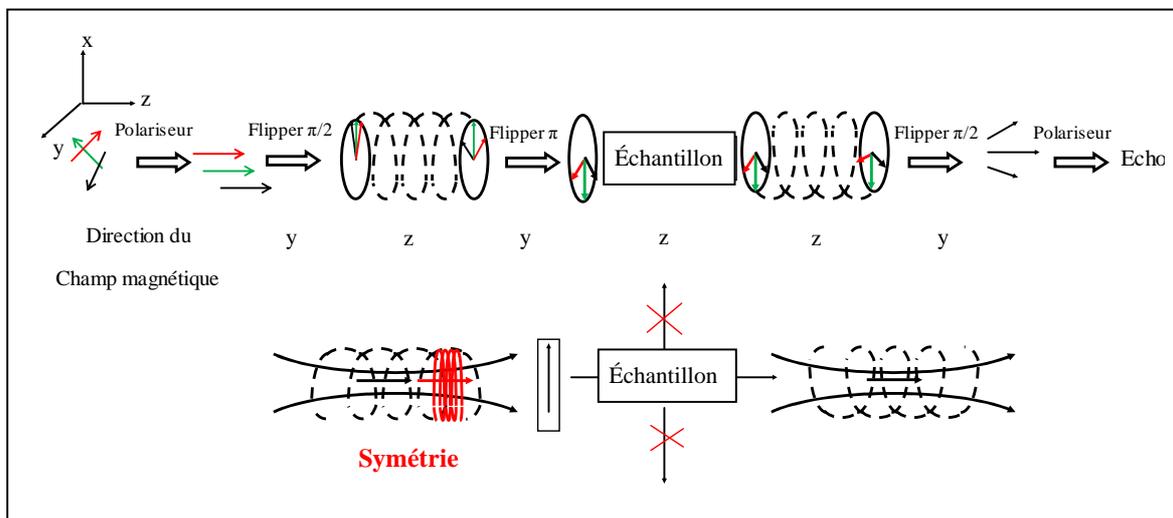
$\Phi_{\text{H}}$  est la fraction volumique d'eau légère et  $(1 - \Phi_{\text{H}})$  celle d'eau lourde.  $I_{\text{D}_2\text{O}}$  est le signal du solvant pur (eau lourde).

### 2. 2. 2. Spectroscopie à écho de spin (NSE)

La technique de spectroscopie de neutrons à écho de spin ou Neutron Spin Echo (NSE) a été proposée en 1971 par Mezei [16]. Le spectromètre est un instrument de haute résolution qui permet d'avoir accès aux processus lents. Le principe consiste à utiliser les propriétés magnétiques du neutron pour en faire une sorte de nano-chronomètre. Son originalité est de mesurer directement la fonction de diffusion dite intermédiaire en fonction du temps  $S(q, t)$  et non en fonction de la fréquence  $S(q, \omega)$  [17]. L'idée consiste à stocker l'information sur la dynamique de l'échantillon dans la polarisation du neutron mais un faisceau non monochromatique perd rapidement sa polarisation. L'astuce consiste alors à faire parcourir au spin du neutron le chemin exactement inverse du précédent pour atteindre une dépolarisation du faisceau comme pour l'écho de  $H_{\text{AHN}}$  en résonance magnétique nucléaire. Formellement, il suffit d'inverser le champ magnétique sur la même longueur ce qui correspondrait à arrêter le chronomètre et faire tourner les aiguilles dans le sens inverse. La solution adoptée proche de la R.M.N, est de renverser brutalement la polarisation du faisceau (les spins sont brutalement retournés) à l'aide d'un champ magnétique créé par une bobine plate ( $\pi$ -flipper de Mezei). Ils reprennent quelle que soit leur vitesse (ou longueur d'onde) leur polarisation initiale : c'est l'écho de spin. S'il y a transfert d'énergie entre l'échantillon et les neutrons, leur vitesse sera modifiée et l'écho obtenu est atténué, car la polarisation ne sera pas complète. On obtient au premier ordre en  $v$  un déphasage de :

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\gamma_n B \ell}{mv^3} \hbar \omega \quad (2. 10)$$

$\hbar \omega$  est l'énergie échangée et  $v$  la vitesse du neutron incident. L'évolution des spins est résumée sur la figure 2. 5.



**Figure 2. 5 :** La partie supérieure de la figure représente l'évolution des spins de neutrons au cours d'une expérience d'écho de spin. La partie inférieure montre les champs magnétiques appliqués.

Pour mesurer ce déphasage et donc l'énergie échangée, il suffit de mesurer la polarisation finale. On utilise pour cela un analyseur et la proportion de neutrons transmis est donnée par  $\cos \varphi$ . Cette polarisation doit être moyennée sur les différents processus d'échange d'énergie entre les neutrons et le milieu:

$$P = \langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int \cos\left(\frac{\gamma_n B \ell}{mv^3} \hbar \omega\right) S(q, \omega) d\omega}{\int S(q, \omega) d\omega} \quad (2. 11)$$

En notant que le rapport  $t_F = \frac{\gamma_n B \ell \hbar}{mv^3}$  est homogène à un temps, on en déduit que la mesure de la polarisation du faisceau  $P$  n'est autre que la transformée de Fourier réelle de la fonction  $S(q, \omega)$  pour le temps de Fourier  $t_F$  normalisée par sa valeur à  $t_F = 0$ .

$$P = \frac{S(q,t)}{S(q)} \quad (2.12)$$

La polarisation permet de suivre l'évolution de la structure en fonction du temps et de l'espace. L'espace réciproque accessible varie des grands angles (résolution atomique) aux petits angles selon le détecteur utilisé. La fenêtre de temps est donnée par les variations possibles de  $t_F$ . Pour pouvoir accéder aux temps longs, il faut appliquer des champs magnétiques intenses homogènes sur plusieurs mètres, ce qui constitue une grande difficulté expérimentale. Une solution possible est d'augmenter la longueur d'onde puisque le temps de Fourier est proportionnel à  $\lambda^3$ , mais cela ne représente qu'une petite partie dans la distribution des neutrons froids utilisée avec une perte de flux importante. Par exemple, avec un champ de 0.2 T dans les bobines de précession (soit une intensité de 400 A) et une longueur d'onde de 14.5 Å, on atteint un temps maximum d'environ 120 ns donnant accès aux temps courts qui sont en dessous du temps de relaxation structurale mais dans la gamme de la dynamique brownienne  $\tau_B \ll t_{F_{\max}} < \tau_I$ .

Concrètement, la première étape dans la démarche expérimentale consiste à mesurer la résolution de l'appareil, c'est-à-dire tous les défauts entraînant une diminution de la polarisation indépendamment de l'échantillon. Il s'agit surtout des inhomogénéités de champ magnétique rencontrées par les neutrons. Une fois la résolution mesurée, il suffit de diviser la valeur correspondant à l'échantillon par la résolution obtenue dans les mêmes conditions pour avoir le rapport  $S(q, t_F)/S(q, 0)$  [17].

$$P = \frac{S(q,t)}{S(q)} = e^{-D_{\text{eff}} q^2 t_F} \quad (2.13)$$

# Références

- [1] H. Benoit, J. Higgins, “Neutron Scattering and Polymers”, Clarendon Press, Oxford UK, 1994.
- [2] M. Benmouna, W. Reed, “Light Scattering : Theory and Applications”, Oxford University Press, Oxford UK, 1998.
- [3] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 1099.
- [4] W. F. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi, J. François, *Macromolecules*, **24** (1991), 6189.
- [5] M. Sedlak, in “Light Scattering. Principles and development” B. W., Clarendon Press, Oxford 1996, 120.
- [6] C. C. Brunet, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France 2005.
- [7] B. J. Berne, R. Pecora. “Dynamic Light Scattering” Wiley, New York 1976.
- [8] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **27** (1982), 213.
- [9] B. D. Ermi, E. J. Amis, *Macromolecules*, **31** (1998), 7378.
- [10] M. Sedlak, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002), 5236.
- [11] M. Sedlak, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002), 5246.
- [12] K. Skold, D. L. Price (Eds.) dans “Methods of Experimental Physics Part A Neutron Scattering. Chapitre 1: Introduction to Neutron Scattering”. Academic Press, **23** (1986).
- [13] G. L. Squires (Eds.) dans “Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering. Chapitre 1 : Introduction & Chapitre 2 : Nuclear scattering – Basic Theory”, Cambridge University Press, (1978).
- [14] J. P. Cotton. “Diffraction et Spectrométrie des Neutrons. Techniques de l’ingénieur”. PE 1 095, (1996).
- [15] J. Gummel, Thèse de Doctorat, Université d’Orsay, France 2006.
- [16] F. Mezei, *Z. Physik*, **255** (1972), 146.
- [17] S. Pouget, “La Spectrométrie à Echo de Spins de Neutrons”, *J. Phys. IV France*, **10** (2000), 45.
- [18] F. Mezei, in “Lectures Notes in Physics : Neutron Spin Echo”, F. Mezei ed, *Springer Verlag* (Berlin), chap. The principles of neutron spin echo, **128** (1980), 3.

- [19] F. Mezei, “in Lectures Notes in Physics : Neutron Spin Echo Spectroscopy ; Basics, Trends and Applications”, F. Mezei, C. Pappas, et T. Gutberlet eds. , *Springer Verlag (Berlin)*, chap. “Fundamentals of Neutron Spin Echo Spectroscopy”, **601** (2003), 5.
- [20] J. P. Boucher, F. Mezei, L. P. Regnault, J. P. Renard, “Diffusion of Solutions in the Antiferromagnetic Chains of  $(\text{CD}_3)_4\text{NMnCl}_3$  : a Study by Neutron Spin Echo”, *Physical Review Letters* 55 (17) October (1985), 1778.

# CHAPITRE III

## *Propriétés thermodynamiques et structurales : Effets de l'interaction électrostatique*

---

3. 1. FACTEURS DE STRUCTURE PAR LA METHODE DE L' APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE (RPA).....	52
3. 1. 1. Matrice des facteurs de forme $S_0(q)$ .....	52
3. 1. 2. Matrice des interactions dans l'approximation de Debye - Hückel.....	53
3. 1. 3. Calcul des facteurs de structure partiels.....	54
3. 1. 4. Facteur de structure monomère – monomère.....	55
Références.....	60

---

*L'ordre et le désordre tout en  
étant ennemis l'un de l'autre,  
coopèrent d'une certaine façon  
pour organiser l'univers.*

*Erwin Schrödinger*

## CHAPITRE 3

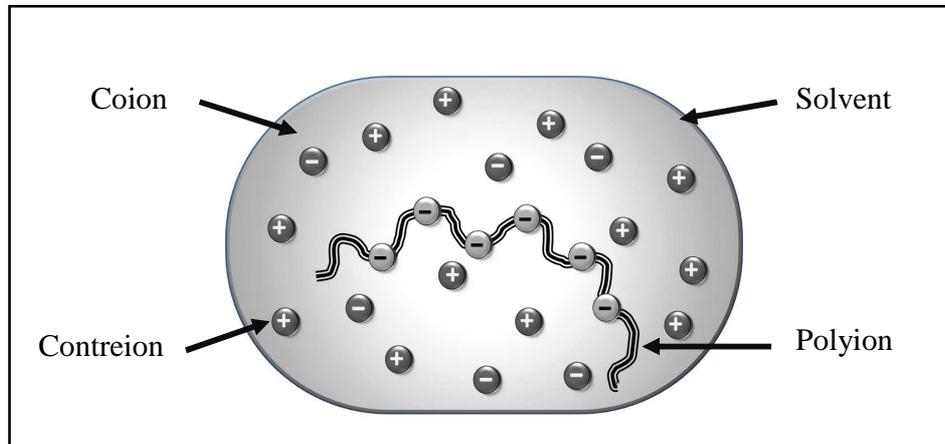
### PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURALES : EFFETS DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE

Dans ce chapitre, nous considérons le cas de macromolécules contenant une fraction  $f$  de monomères susceptibles d'être ionisés. Il s'agit d'un enchaînement de  $N$  monomères réparti en  $(1-fN)$  monomères neutres et  $fN$  monomères chargés en solution [1]. La condition d'électroneutralité impose que la charge totale des macroions soit égale et de signe opposé à celle portée par le polyion.

$$f\bar{\phi} + \bar{n} = \bar{\phi}_i \quad (3.1)$$

$\bar{\phi}$  est la fraction volumique moyenne de charges portées par le polyion,  $\bar{\phi}_i$  la fraction volumique moyenne des contreions et  $\bar{n}$  la fraction volumique moyenne du sel.

La figure 3. 1 représente de façon schématique ce système en se limitant à un polyion.



**Figure 3. 1 :** Polyion et son environnement en solution.

Les propriétés thermodynamiques et en particulier les diagrammes de phase de ces systèmes seront établis à l'aide de leurs corrélations avec les propriétés structurales. Les diagrammes sont formés par les lignes de transition macro-phase et micro-phase. Ce travail fait suite à celui publié par Châtelier et Joanny en introduisant les effets entropiques du polyion. Ces effets ont été ignorés par ces auteurs puisqu'ils n'ont considéré que la limite de chaînes infiniment longues.

Souvent, il est plus commode de considérer la transformée de Fourier des fonctions spatiales où  $q$  représente la variable réciproque de la variable d'espace direct  $r$  qui n'est autre que le vecteur d'onde des fonctions de diffusion ou facteur de structure accessible expérimentalement par diffusion de lumière ou neutron.

Nous nous limiterons dans ce chapitre aux systèmes faiblement chargés dans les conditions de mauvais solvant. Nous obtenons les facteurs de structure partiels de ces systèmes par une généralisation de l'Approximation de la Phase Aléatoire ou RPA (pour Random Phase Approximation) contrairement à la méthode employée par Châtelier et Joanny qui est beaucoup plus compliquée. Notre travail est donc non seulement une généralisation de celui publié par ces auteurs en introduisant les effets entropiques du polyion, mais il montre également que la matrice des facteurs de structure peut être obtenue par une voie rapide et facile à comprendre.

### 3. 1. FACTEURS DE STRUCTURE PAR LA METHODE DE L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE (RPA)

La matrice des facteurs de structure du mélange de la solution de polyélectrolyte à plusieurs constituants est déterminée en utilisant une généralisation de la formule de Zimm écrite sous une forme matricielle. Cette procédure peut être aussi formulée dans le cadre de la RPA [2-5].

La matrice des facteurs de structure est déduite en écrivant la formule de Zimm sous la forme matricielle [4-6]

$$S^{-1}(q) = S_0^{-1}(q) + V \quad (3. 2)$$

$S(q)$  et  $S_0(q)$  sont respectivement les matrices des facteurs de structure partiels en présence et en absence d'interactions. Dans l'Eq. 3. 2,  $V$  représente la matrice d'interaction.

#### 3. 1. 1. Matrice des facteurs de forme $S_0(q)$

La différence entre  $S(q)$  et  $S_0(q)$  vient du fait que les moyennes se calculent en présence d'interactions dans le premier cas et sans interactions dans le second.  $S_0(q)$  contient donc essentiellement les termes entropiques et s'écrit :

$$S_0(q) = \begin{pmatrix} N\bar{\phi}P(q) & 0 & 0 \\ 0 & \bar{n} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\phi} \end{pmatrix} \quad (3. 3)$$

La matrice inverse des facteurs de structure sans interaction est :

$$S_0^{-1}(q) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\bar{\phi}NP(q)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\bar{n}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\bar{\phi}} \end{pmatrix} \quad (3. 4)$$

Seul le premier coefficient de la matrice contient le terme  $P(q)$  et donc les effets de la taille de la chaîne. Dans cette expression, nous avons utilisé la forme générale du facteur de forme  $P(q)$  de la chaîne. Si l'approximation  $P^{-1}(q) \cong \frac{q^2 Na^2}{12}$  est utilisée (Ref. 7) le premier terme de la matrice  $S_0(q)$  s'écrit  $\frac{12\bar{\phi}}{q^2 a^2}$ , où  $a$  est la longueur d'un monomère. Cette approximation n'est valable que dans la limite où la longueur du polyion est infinie (i.e.  $N \rightarrow \infty$ ) ou plus exactement dans un domaine de vecteur d'onde où  $q$  est très supérieur à  $\sqrt{\frac{12}{Na^2}}$ . Pour des valeurs de  $q$  plus faibles, des expressions plus réalistes du facteur de forme doivent être utilisées.

### 3. 1. 2. Matrice des interactions dans l'approximation de Debye - Hückel

Pour obtenir la matrice d'interaction  $V$  nous supposons que l'interaction entre les particules peut être écrite comme la somme d'une interaction non électrostatique qui est fonction de la température et d'une interaction électrostatique de longue portée. Tous les petits ions de la solution (i.e. contreions et ions du sel) sont supposés ponctuels. L'interaction de volume exclu a donc lieu seulement entre les monomères. Selon Châtelier et Joanny [7], l'interaction de volume exclu s'exprime à travers le paramètre  $v$  qui contient les contributions du second et troisième coefficient de viriel. Le second coefficient de viriel est positif pour un bon solvant, négatif pour un mauvais solvant et nul en solvant thêta. Le troisième coefficient de viriel est positif et contribue à stabiliser le système dans les conditions de solvant thêta ou mauvais solvant. Ce qui signifie que seul le premier élément de la matrice d'interaction contient les effets de volume exclu. Tous les autres éléments de la matrice décrivent des interactions purement électrostatiques. La matrice d'interaction de ce système s'écrit donc :

$$V = \begin{pmatrix} v + \frac{4\pi l_B f^2}{q^2} & \frac{4\pi l_B f}{q^2} & -\frac{4\pi l_B f}{q^2} \\ \frac{4\pi l_B f}{q^2} & \frac{4\pi l_B}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} \\ -\frac{4\pi l_B f}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} & \frac{4\pi l_B}{q^2} \end{pmatrix} \quad (3. 5)$$

où  $l_B$  est la longueur de Bjerrum  $l_B = e^2(4\pi\epsilon k_B T)^{-1}$ ,  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon$  la constante diélectrique du solvant,  $k_B$  la constant de Boltzmann et  $T$  la température absolue. Pour l'eau à 20°C,  $l_B$  est égal à 7Å.

### 3. 1. 3. Calcul des facteurs de structure partiels

En combinant les Équations 3. 4 et 3. 5 nous obtenons

$$S^{-1}(q) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\overline{\Phi NP}(q)} + \frac{4\pi l_B f^2}{q^2} + \nu & \frac{4\pi l_B f^2}{q^2} & -\frac{4\pi l_B f}{q^2} \\ \frac{4\pi l_B f}{q^2} & \frac{1}{\bar{n}} + \frac{4\pi l_B}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} \\ -\frac{4\pi l_B f}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} & \frac{1}{\overline{\Phi_1}} + \frac{4\pi l_B}{q^2} \end{pmatrix} \quad (3. 6)$$

Nous exprimerons les résultats en fonction des paramètres suivants :

$$q^{*4} = \frac{48\pi l_B \overline{\Phi}^2}{a^2}, \quad \kappa^2 = 4\pi l_B (\overline{\Phi_1} + \bar{n}) \quad (3. 7)$$

Après inversion de cette matrice nous obtenons les différents facteurs de structure  $S_{ij}$  qui permettent de déduire les propriétés structurales du système.

### 3. 1. 4. Facteur de structure monomère – monomère

Le facteur de structure monomère – monomère se met sous la forme

$$\frac{S_{\text{mm}}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{1}{\kappa^2 \Pi(q)} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (3. 8)$$

Dans le modèle de Châtelier et Joanny, le facteur de forme s'écrit

$$\Pi(q) = \frac{R_g^2}{2} P(q) = \frac{1}{q^2} \quad (3. 9)$$

Cette approximation n'est valable que dans la limite d'une chaîne infinie (i.e.  $N \rightarrow \infty$ ) ou plus précisément dans le domaine où le vecteur d'onde  $q$  est très supérieur à  $\sqrt{\frac{12}{Na^2}}$ .

En remplaçant  $\Pi(q)$  dans l'Eq. 3. 8, on obtient

$$\frac{S_{\text{mm}}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{1 + \frac{q^2}{\kappa^2}}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (3. 10)$$

Cette équation coïncide avec l'Eq. 6 de la référence (7). Sa dérivée s'annule au point où  $S_{\text{mm}}(q)$  admet un maximum, c'est-à-dire

$$\frac{q_m}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^2 - 1} \quad (3. 11)$$

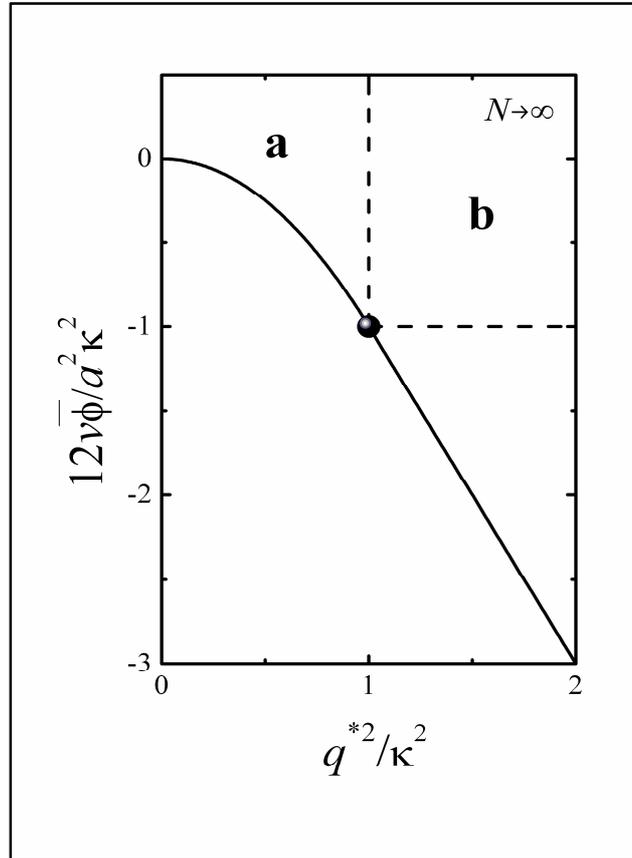
$S_{\text{mm}}(q)/(12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2)$  admet un maximum si  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} > 1$  (voir diagramme de phase sur la Fig. 3. 3).

Cette figure montre le diagramme de phase dans le cas d'une chaîne infinie  $N \rightarrow \infty$  tracé dans les coordonnées  $\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}$  en fonction de  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2}$ . Les lignes de transition de phase sont obtenues en égalant le dénominateur de l'Éq. 3. 10 à zéro ceci donne

$$\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = 1 - 2 \frac{q^{*2}}{\kappa^2} \quad (3. 12)$$

Dans la région où  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} < 1$  le facteur de structure partiel monomère – monomère admet un maximum à un vecteur d'onde nul (i.e.  $q_m = 0$ ). Dans ce cas, la limite de stabilité correspond à une transition macro-phase induite par l'interaction polymère – solvant  $v$ . Cette limite est atteinte quand le dénominateur de l'Eq. 3. 1 s'annule à  $q = 0$ , i.e.  $D(q = 0) = 0$ . Cette condition donne la partie **a** de la courbe (voir Fig. 3. 2).

$$\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = - \left( \frac{q^*}{\kappa} \right)^2 \quad (3. 13)$$



**Figure 3. 2 :** Diagramme de phase montrant les lignes de transition macro-phase (à gauche du point de Lifshitz représenté par un cercle noir) et micro-phase (à droite), dans le cas d'une chaîne infinie.

La ligne discontinue correspondant à  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1$  dans le diagramme représente une séparation entre la région où le maximum est à  $q = 0$  (macro-phase) et l'autre où le maximum est à  $q_m$  fini (micro-phase). Cette condition donne la partie **b** de la courbe (voir Fig. 3. 2).

Ces résultats restent qualitativement les mêmes lorsque la longueur du polyion est finie. Mais les effets entropiques donnent lieu à un déplacement important des lignes de transition et donc du

diagramme de phase. Le déplacement est d'autant plus important que la chaîne est courte. Pour montrer cela, nous avons modélisé le facteur de forme du polyion selon l'approximation d'Edwards :

$$P(q) = \frac{1}{1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}} \quad (3.14)$$

ou encore

$$\Pi = \frac{R_g^2}{2} P(q) = \frac{1}{\frac{2}{R_g^2} + q^2} \quad (3.15)$$

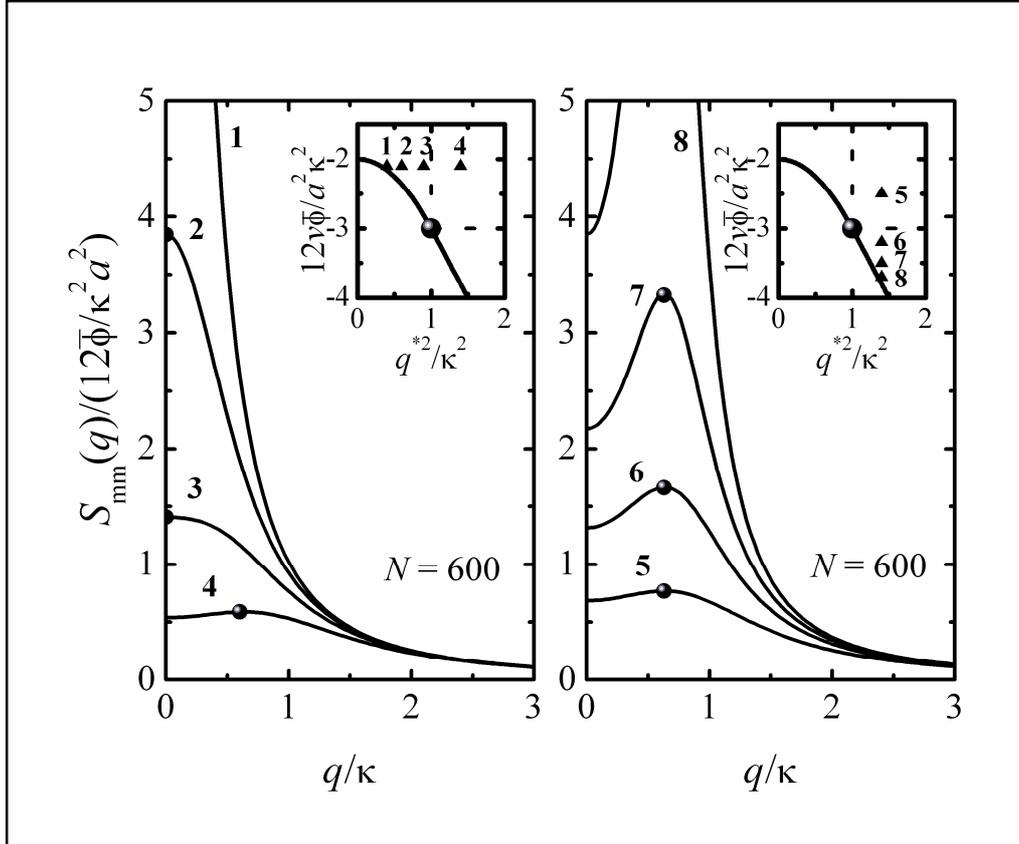
Le facteur de structure du monomère devient dans ce cas

$$\begin{aligned} \frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} &= \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{1}{\kappa^2 \Pi(q)} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \\ &= \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{2}{R_g^2 \kappa^2} + \frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \end{aligned} \quad (3.16)$$

La figure 3.3 montre les courbes des facteurs de structures normalisés calculés dans le cas d'une chaîne finie aux positions indiquées par des triangles sur le diagramme de phase. On remarque que :

- La hauteur du pic du facteur de structure augmente avec la diminution de  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}$  tandis que sa position  $q_m$  en est indépendante.

- Le pic diverge dans la région instable.



**Figure 3. 3 :** Facteur de structure normalisé  $S_{\text{mm}}(q)/12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2$  en fonction de  $q/\kappa$  aux points donnés sur le diagramme de phase de chaque figure pour une longueur de chaîne de  $N = 600$ .

a) Les triangles correspondent à  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2.1$  et de gauche vers la droite  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 0.4, 0.6, 0.9$  et

1.4 ; b)  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1.4$  et de haut vers le bas  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2.5, -3.2, -3.5$  et  $-3.7$ .

# Références

- [1] D. Baigl, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France 2003.
- [2] P. G. de Gennes, “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979.
- [3] H. Benoit, J. Higgins, “Neutron Scattering and Polymers”, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [4] M. Benmouna, A. Bouayed, *Macromolecules*, **25** (1992), 5318.
- [5] Z. Akcasu, “Static Light Scattering”, W. Brown Editor, Uppsala.1992.
- [6] H. Yamakawa, “Introduction to Polymer Solutions”, Harper and Row, Chicago, 1970.
- [7] J. F. Joanny, X. Châtellier, *J. Phys. France II*, **6** (1996), 1669.

# CHAPITRE IV

*Propriétés dynamiques et relaxations :  
Effets de l'Interaction Hydrodynamique*

---

4. 1. MODELE DYNAMIQUE DE ROUSE.....	64
4. 1. INTERACTION HYDRODYNAMIQUE : MODELE DE ZIMM.....	69
Références.....	73

---

*Curiosité n'est que vanité.*

*Le plus souvent, on ne veut*

*savoir que pour en parler.*

*Pascal, Blaise*

## CHAPITRE 4

### PROPRIETES DYNAMIQUES ET RELAXATIONS : EFFETS DE L'INTERACTION HYDRODYNAMIQUE

Les relaxations dynamiques des solutions de polyélectrolytes ont été l'objet de nombreuses investigations dans la littérature spécialisée [1-3]. Ces relaxations présentent des particularités intéressantes par rapport aux systèmes neutres. En particulier, la présence d'un nuage de contreions accompagnant les polyions introduit une dynamique particulière qui n'est pas observée dans les macromolécules neutres. Le polyion de part sa masse diffuse d'une manière extrêmement lente par rapport aux petits ions (contreions ou coions du sel) mais à chaque moment, le nuage de contreions au voisinage du polyion ajuste son mouvement d'ensemble pour suivre la diffusion du polyion. Cet ajustement est un mouvement de relaxation non diffusif, donc, il ne montre pas une fréquence de relaxation proportionnelle à  $q^2$  mais en fait, il montre une fréquence indépendante de  $q$ . Ce mode est appelé souvent un mode plasmon par comparaison avec les systèmes de petits ions de type plasma. Il y a d'autres processus dynamiques que nous allons discuter en considérant le modèle dynamique décrit dans ce chapitre.

Dans un système à plusieurs constituants comme celui considéré dans ce chapitre, la fonction de corrélation mesurée montre en général 2 modes de relaxation : un mode lent

correspondant aux mouvements de la macromolécule (mode de diffusion de la chaîne ou self diffusion) et un mode rapide coopératif impliquant plusieurs particules en même temps. Ce mode est dit mode coopératif.

Dans beaucoup de cas, les expériences de diffusion ont été interprétées par une méthode simple basée sur l'approximation de la phase aléatoire (RPA) [4]. Nous avons vu au chapitre précédent que cette méthode est relativement efficace pour analyser les résultats expérimentaux obtenus par diffusion statique de la lumière et des neutrons dans le cas des systèmes chargés. Cette approximation est intéressante et simple à mettre en œuvre dans le cas des systèmes chargés où en principe les effets de fluctuations sont importants puisque les petits ions sont animés de mouvements rapides alors que les polyions diffusent lentement. Nous verrons au chapitre suivant que la méthode de RPA est utile pour interpréter les résultats en statique et en dynamique des systèmes chargés. Cependant, quand on regarde les propriétés dynamiques et de relaxation, on s'aperçoit que le problème est beaucoup plus compliqué que la statique. Non seulement on doit tenir compte des propriétés thermodynamiques et structurales des différents constituants du mélange, mais il y a aussi les effets des interactions hydrodynamiques de longue portée [5,6] dont il faut tenir compte. Ces effets sont dus au fait que les molécules dans leurs mouvements de diffusion, grands et petites, créent une perturbation (vagues hydrodynamiques) qui se propagent dans l'espace et le temps et qui est ressentie par toutes les molécules présentes d'une façon plus ou moins uniforme. Cette perturbation est principalement fonction de la viscosité du milieu. Une forte viscosité permet d'amortir la vague hydrodynamique qui ne peut se propager sur une longue distance. Une faible viscosité permet par contre à cette vague de se transmettre rapidement et sur une longue distance d'une particule à l'autre dans le milieu. Nous allons modéliser ces effets hydrodynamiques par le modèle de Zimm en utilisant le tenseur d'Oseen. Par conséquent, il y a 2 manières d'aborder l'étude des propriétés dynamiques de relaxations des systèmes à base de polymères en général et des mélanges de polyélectrolytes à plusieurs constituants en particulier. La première est de négliger les effets hydrodynamiques de longues portées : cette méthode est dite modèle de Rouse. La deuxième méthode consiste à introduire les effets hydrodynamiques de longues portées par l'intermédiaire du tenseur d'Oseen. Elle est dite modèle de Zimm. Nous analyserons ces 2 modèles dans ce chapitre.

#### 4. 1. MODELE DYNAMIQUE DE ROUSE

Dans ce modèle, les propriétés structurales et thermodynamiques suffisent pratiquement à décrire les mouvements de relaxations des molécules présentes en solution sauf qu'il faut définir un paramètre de friction (ou coefficient de frottement  $\xi$ ) d'une unité monomère. Ce paramètre dépend uniquement de la viscosité de la solution et de la taille du monomère par l'intermédiaire de la loi de Stokes [7, 3].

$$\xi = 6\pi\eta R \quad (4. 1)$$

où  $\eta$  est la viscosité du solvant,  $R$  est le rayon du monomère. Le coefficient  $6\pi$  dépend des conditions hydrodynamiques à la surface de la molécule (condition de glissement « slip boundary conditions » ou d'attachement « stick boundary conditions »).

Le point de départ de l'analyse des propriétés dynamiques en général est de supposer que la fonction de corrélation dynamique  $S(q,t)$  est une simple exponentielle décroissante dans le temps c'est-à-dire :

$$\mathbf{S}(q,t) = e^{-\Gamma t} \mathbf{S}(q) \quad (4. 2)$$

Nous remarquons que cette équation est écrite sous forme matricielle tout comme en statique, on a écrit l'équation de la RPA sous forme matricielle [8]. S'agissant d'un système à plusieurs constituants, l'Eq. 4. 2 suppose que la dynamique suit une loi Markovienne et que les effets de mémoire sont négligeables. Ces effets sont en fait difficiles à considérer dans le cas général mais il y a des cas particuliers où il est possible et relativement simple de les inclure. Cependant, l'approximation de Markov exprimée par la relation 4. 2 est suffisante dans notre cas puisqu'elle permet de rendre compte d'une grande partie des propriétés dynamiques et de relaxation des systèmes auxquels nous nous intéressons. La matrice des fréquences et caractéristiques de relaxation  $\Gamma(q)$  est définie dans le cas général par la matrice des facteurs de structures  $\mathbf{S}(q)$  et par la matrice des mobilités  $\mathbf{M}(q)$  :

$$\Gamma(q) = q^2 k_B T \mathbf{M}(q) \mathbf{S}^{-1}(q) \quad (4.3)$$

C'est la matrice des mobilités qui contient toute l'information sur les interactions hydrodynamiques de courte et de longue portée. Elle est définie comme suit :

$$\mathbf{M}(q) = \mathbf{M}_0 + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_0} \int_0^\infty dx f\left(\frac{x}{q}\right) \mathbf{S}^{-1}(x) \quad (4.4)$$

Dans cette expression,  $\mathbf{M}_0$  est la matrice mobilité dans le modèle de Rouse en l'absence d'effets hydrodynamiques de longue portée et  $f\left(\frac{x}{q}\right)$  est la fonction dite de Kawasaki :

$$f(x) = x^2 \left\{ \frac{x^2 + 1}{2x} \log \left| \frac{x+1}{x-1} \right| - 1 \right\} \quad (4.5)$$

Pour arriver à ce résultat, nous avons évidemment omis des étapes de manipulations intéressantes sur le plan mathématique mais que nous pouvons sauter parce qu'elles ne permettent pas un éclairage particulier des phénomènes physiques. Nous retenons simplement que la matrice de Rouse  $\mathbf{M}_0$  est diagonale alors que la seconde contribution dans l'Eq. 4.4 ne contient que des termes non diagonaux dus aux effets d'interactions hydrodynamiques entre paires de monomères différents. Les éléments de la matrice diagonale de Rouse  $\mathbf{M}_0$  sont indépendants de  $q$  (friction locale). Ils dépendent de la fraction volumique de l'espèce considérée et de son coefficient de frottement  $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = \xi$ .

Nous allons dans cette section nous limiter au modèle de Rouse et ne considérer les interactions hydrodynamiques qu'au prochain paragraphe. Par conséquent, la matrice mobilité s'écrit

$$\mathbf{M}_0 = \begin{pmatrix} \frac{\phi}{\xi_m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\phi_{ci}}{\xi_{ci}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\phi_s}{\xi_s} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Mais comme nous supposons que les coefficients de frottement monomère ( $\xi_m$ ) contreions ( $\xi_{ci}$ ) et ions du sel ( $\xi_s$ ) sont égaux à  $\xi$ , alors la matrice se simplifie à

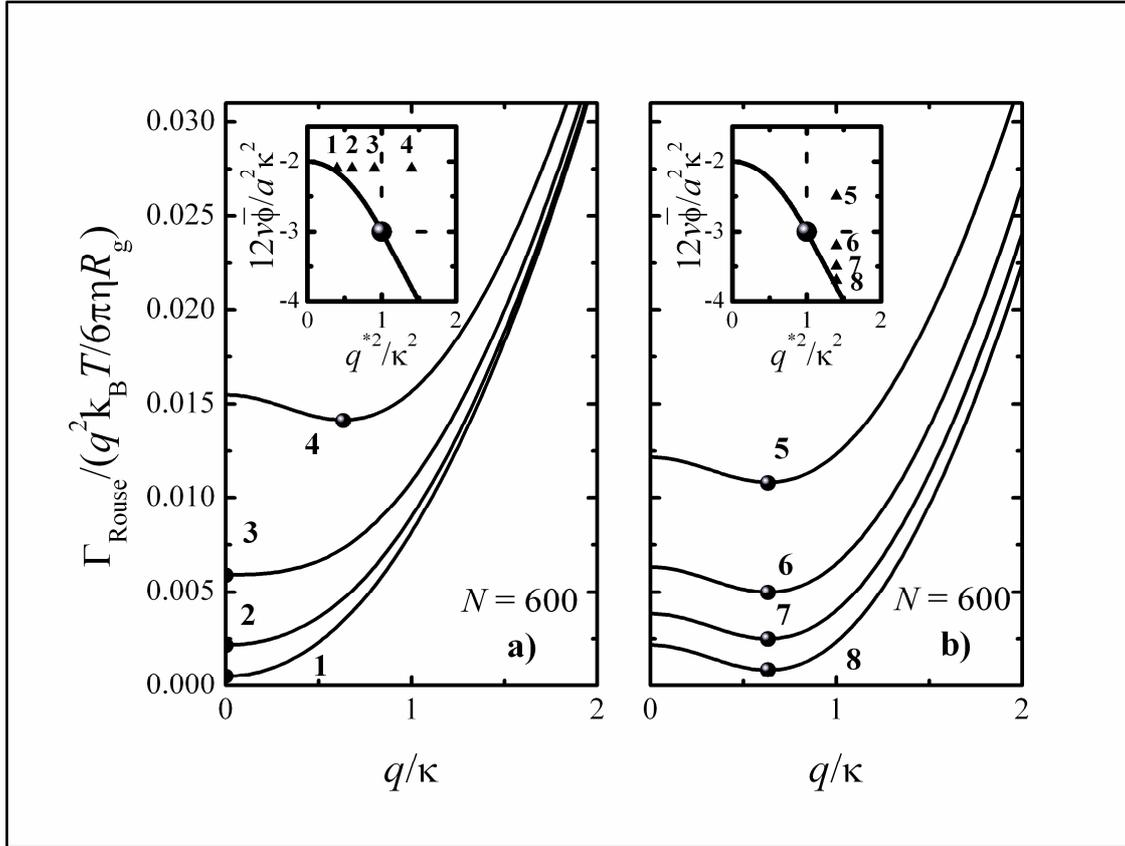
$$\mathbf{M}_0 = \frac{1}{\xi} \begin{pmatrix} \phi & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ci} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_s \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

La matrice des facteurs de structure  $\mathbf{S}(q)$  a été déjà étudiée au chapitre précédent. Il n'est donc pas nécessaire de revenir dessus et nous donnons les résultats pour la fréquence caractéristique des monomères  $\Gamma$  en présence des contreions. Elle s'écrit :

$$\frac{\Gamma}{q^2 k_B T / 6\pi\eta R_g} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6N}} (R_g \kappa)^2 \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{1}{\kappa^2 \Pi(q)} + \frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)} \quad (4.8)$$

Nous remarquons qu'à une constante numérique près, la fréquence de relaxation des monomères est définie entièrement en termes de propriétés structurales représentées par la quantité  $\mathbf{S}(q)$ . Ceci est rendu possible puisque la mobilité est indépendante de  $q$  dans le cas de Rouse et la dynamique est entièrement définie par les propriétés structurales. Pour illustrer ces résultats, nous avons tracé

sur la figure 4. 1 la variation de la fréquence normalisée  $\Gamma(q)/(q^2 k_B T / 6\pi\eta R_g)$  en fonction de  $q/\kappa$  pour  $N = 600$ .



**Figure 4. 1 :** Variation de la fréquence de Rouse normalisée  $\frac{\Gamma_{\text{Rouse}}}{q^2 k_B T / 6\pi\eta R_g}$  en fonction de  $q/\kappa$

aux points donnés sur le diagramme de phase de chaque figure pour une longueur de chaîne

$N = 600$ . a) Les triangles correspondent à  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2.1$  et de gauche vers la droite  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 0.4, 0.6,$

$0.9$  et  $1.4$  ; b)  $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1.4$  et de haut vers le bas  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2.5, -3.2, -3.5$  et  $-3.7$ .

La figure 4. 1 montre la fréquence de relaxation en différentes positions du diagramme de phase. Ces positions sont clairement indiquées sur le diagramme inséré sur cette figure. Cette méthodologie permet de faire une comparaison directe avec l'étude précédente considérant les propriétés statiques. On a envisagé 2 situations différentes de diagramme. La première situation consiste à fixer l'ordonnée, c'est-à-dire la température du système (pour une concentration de sel fixée) et augmenter la charge électrostatique (ou degré d'ionisation). A mesure que la charge augmente, le minimum à  $q_m$  fini devient de plus en plus net indiquant l'émergence d'une phase ordonnée due aux interactions électrostatiques.

La 2<sup>ème</sup> situation envisagée dans ce tracé de courbe dynamique consiste à fixer la charge (ou  $f$ ) et diminuer la température. On constate que le minimum devient de plus en plus net à mesure que la température diminue et tend vers zéro lorsqu'on s'approche de la ligne de transition. Il est intéressant de faire une comparaison à ce niveau entre les observations en statique et en dynamique même si les effets sont qualitativement comparables. Alors qu'en statique, on observe un maximum dans  $S(q)$  à  $q_m$  fini, en dynamique et dans exactement les mêmes conditions, on observe un minimum (un creux au lieu d'un pic) qui devient de plus en plus profond quand dans les mêmes conditions le pic devient plus aigu en statique. Ceci veut dire que la relaxation de fluctuations de concentration devient plus lente, donc les fluctuations durent plus longtemps indiquant une approche de transition d'un état à un autre en l'occurrence dans le cas présent une transition vers un système plus ordonné. Ces observations sont toutes confirmées lorsqu'on change la masse du polyion.

Exactement les mêmes remarques qu'en statique peuvent être faites sauf que la dynamique représente la durée en fluctuation (ou leur taux de relaxation dans le temps) alors que la statique donne des informations sur la portée donc sur les dimensions caractéristiques de l'espèce. Nous avons ainsi une caractérisation complète de phénomène régissant les propriétés statiques et dynamiques des solutions de polyélectrolytes à plusieurs constituants dans l'espace et dans le temps. Nous examinons au paragraphe suivant les effets hydrodynamiques de longues portées.

#### 4. 2 INTEARACTION HYDRODYNAMIQUE : MODELE DE ZIMM

Dans le modèle de Zimm, les effets des interactions hydrodynamiques sont représentés par le tenseur d'Oseen comme on l'a expliqué précédemment. La matrice des mobilités contient les termes non diagonaux alors que les termes diagonaux sont toujours donnés par les travaux de Rouse. Par conséquent, on montre facilement que la matrice mobilité est la somme des 2 contributions (Eq. 4. 4). En évitant quelques étapes redondantes, on peut directement écrire la fréquence de relaxation du mode principal caractérisant la dynamique du polyion et de son cortège ionque. Elle s'écrit

$$\frac{\Gamma}{q^2 k_B T / 6\pi\eta R_g} = \frac{3}{2\pi} \kappa R_g \frac{\kappa^2}{q^2} S^{-1}\left(\frac{q}{\kappa}\right) I_{\text{Zimm}}\left(\frac{q}{\kappa}\right) \quad (4. 9)$$

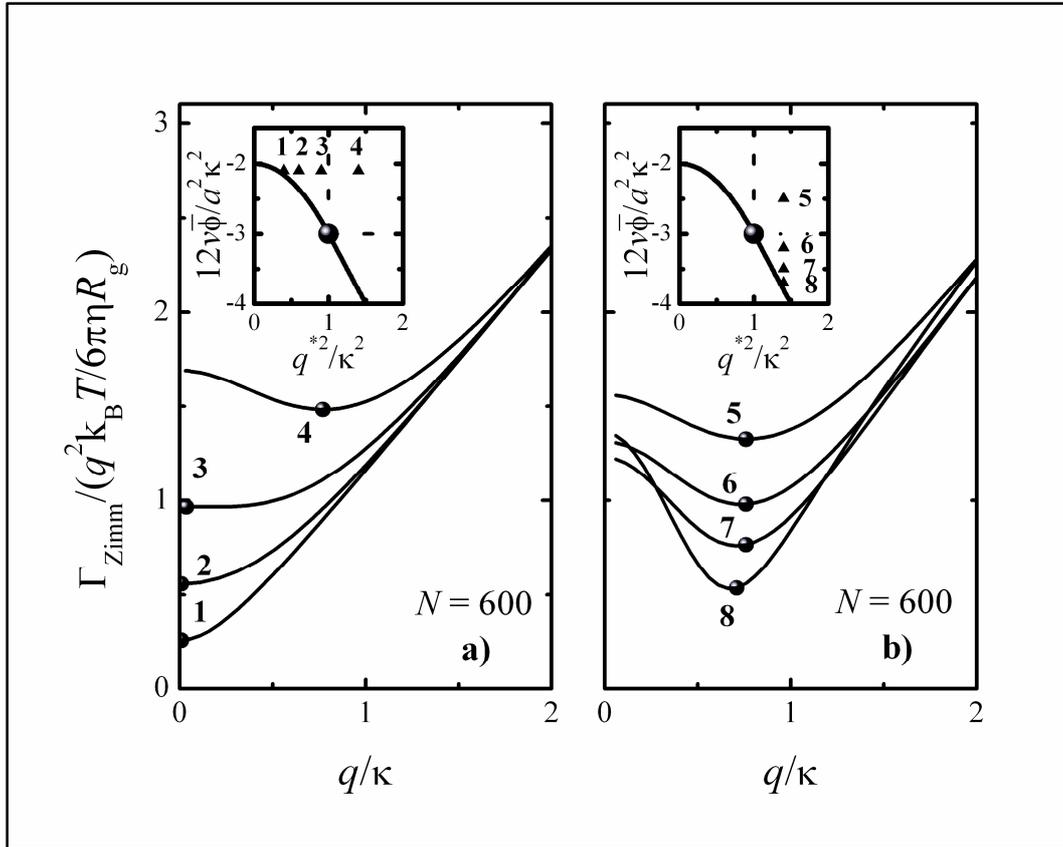
où l'intégrale dite  $I_{\text{Zimm}}(q)$  est donnée par l'expression

$$I_{\text{Zimm}}\left(\frac{q}{\kappa}\right) = \int_0^{\infty} dx f\left(x \frac{\kappa}{q}\right) S^{-1}(x) \quad (4. 10)$$

À part une légère modification dans le facteur multiplicatif, on constate que la différence entre la fréquence de Rouse et celle de Zimm réside dans l'intégrale  $I_{\text{Zimm}}(q)$  donnée par l'Eq. 4. 10. Pour illustrer cette différence et mettre en évidence les effets des interactions hydrodynamiques de longue portée, nous avons tracé sur la figure 4. 2 la fréquence de relaxation normalisée en fonction de  $q/\kappa$  dans exactement les mêmes conditions que dans le cas de Rouse précédent.

Les résultats sont bien indiqués sur cette figure et nous constatons une différence nette. Les effets hydrodynamiques sont bien visible et ne peuvent pas passer inaperçus dans une expérience de diffusion quasi-élastique. Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant. Pour le moment, nous nous limitons à ce que les modèles de Rouse et de Zimm prévoient sur le plan des calculs théoriques. D'abord, les valeurs numériques des fréquences sont loin d'être comparables. Les effets hydrodynamiques génèrent des mouvements beaucoup plus rapides représentés par de grandes fréquences et donc des temps de relaxation plus courts. Les fluctuations durent plus

longtemps dans la dynamique de Zimm, ce qui est normal puisqu'elles se propagent plus loin dans l'espace et ne sont pas étouffées par la viscosité du milieu comme c'est le cas dans la dynamique de Rouse. De plus, les minima sont plus nets en comparaison avec le modèle de Rouse montrant que le modèle de Zimm aide à mieux mettre en évidence les effets de fluctuation. On comprend bien que les propriétés structurales ne suffisent pas pour expliquer les phénomènes dynamiques et de relaxation et qu'il est nécessaire d'introduire les effets des interactions hydrodynamiques. L'importance de ces effets et des corrections qui peuvent être introduites dans le modèle théorique doit être quantifiée par comparaison avec les résultats expérimentaux. Ceci est l'objet du chapitre suivant.



**Figure 4.2 :** Variation de la fréquence de Zimm normalisée  $\frac{\Gamma_{\text{Zimm}}}{q^2 k_B T / 6\pi\eta R_g}$  en fonction de  $q/\kappa$  aux points donnés sur le diagramme de phase de chaque figure pour une longueur de chaîne  $N = 600$ . a) Les triangles correspondent à  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2.1$  et de gauche vers la droite  $\frac{q^*{}^2}{\kappa^2} = 0.4, 0.6, 0.9$  et  $1.4$  ; b)  $\frac{q^*{}^2}{\kappa^2} = 1.4$  et de haut vers le bas  $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2.5, -3.2, -3.5$  et  $-3.7$ .

## Références

- [1] A. Z. Akcasu, "Dynamic Light Scattering. The Method and some Applications," W. Brown (ed), Oxford University Press, 1992
- [2] B. J. Berne, R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", Wiley, New York, 1976.
- [3] A. Z. Akcasu, M. Benmouna, C. C. Han, *Polymer*, **21** (1980), 866.
- [4] P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press", Ithaca, N.Y., 1979.
- [5] J. Riseman, J. G. Kirkwood, "Rheology, Theory and Applications", Academic Press, New York, 1956.
- [6] M. Doi, S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics," Oxford Science Publ., Clarendon Press, New York, 1986.
- [7] H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row, New York, 1971.
- [8] M. Benmouna, H. Benoit, M. Duval, A. Z. Akcasu, *Macromolecules*, **20** (1987), 1107.

# CHAPITRE V

## *Confrontation des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux*

---

5. 1. COMPARAISON ENTRE LA STATIQUE ET LA DYNAMIQUE : EFFET DE L'INTERACTION HYDRODYNAMIQUE.....	74
5. 2. INFLUENCE DE LA TAILLE DU POLYION.....	77
5. 3. INFLUENCE DU pH.....	79
5. 4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL AJOUTE.....	81
Références.....	84

---

*“C'est une maladie naturelle à  
l'homme de croire qu'il possède  
la vérité”.*

*Pascal, Blaise*

## CHAPITRE 5

### CONFRONTATION DES RESULTATS THEORIQUES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est consacré à une confrontation des calculs théoriques précédents avec les résultats expérimentaux parus dans la littérature spécialisée. Nous ne considérons qu'une sélection succincte d'exemples expérimentaux classiques des systèmes chargés en statique et en dynamique ; cependant, ces exemples sont pris de travaux aussi bien anciens que très récents montrant que le sujet a été un centre d'intérêt pendant de nombreuses années et il le reste toujours. Ceci montre aussi que la méthode de RPA reste encore d'actualité malgré les nombreux progrès faits dans les domaines de la modélisation théorique et de la simulation numérique. De nombreuses expériences de diffusion de lumière (statique et dynamique) et de neutrons (NSE et aux petits angles) ont été réalisées [1-13]. Ces techniques sont utiles dans le contexte de notre problème puisque le domaine de vecteur d'onde  $q$  accessible correspond aux distances caractéristiques des systèmes polyélectrolytes étudiés.

#### **5. 1. COMPARAISON ENTRE LA STATIQUE ET LA DYNAMIQUE : EFFET DE L'INTERACTION HYDRODYNAMIQUE**

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la dynamique dans le modèle de Rouse est entièrement définie par les propriétés structurales et en particulier le facteur de structure  $S(q)$ . En effet, nous avons montré que dans le modèle de Rouse, la fréquence de relaxation qui caractérise la variation temporelle de la fonction dynamique de corrélation (appelée aussi

fonction intermédiaire) est inversement proportionnelle à  $S(q)$ . Pour voir si le modèle de Rouse décrit effectivement la dynamique de relaxation, nous avons porté sur la figure 5. 1 la variation de  $S(q)$  (proportionnel à l'intensité diffusée et de  $D^{-1}(q)$  sachant que cette dernière quantité est directement proportionnelle à  $S(q)$ ). Sur cette figure, nous portons à la fois les résultats expérimentaux obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles ( $I(q)$  ; symbole ●) et par spin écho de neutrons ( $D^{-1}(q)$ , symbole o). Il s'agit dans ce cas d'une solution de Tétraméthyle Ammonium poly(styrène sulfonate) (h-TMA) *d*-PSS ayant un degré de polymérisation  $N = 553$  à la concentration de 45.6 g/L dans l'eau lourde ( $D_2O$ ) sans sel ajouté. Ces résultats sont adaptés de la référence [14].

Pour comparer au moins sur le plan qualitatif ces résultats avec les prédictions théoriques du modèle de RPA développé dans ce travail, nous avons tracé les courbes théoriques (en traits pleins) en utilisant l'équation suivante pour le facteur de structure

$$\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\Phi}/a^2} = \frac{(\kappa^2 + q^2)}{(\kappa^2 + q^2) \left( \frac{2}{R_g^2} + q^2 + \frac{12\nu\bar{\Phi}}{a^2} \right) + q^{*4}} \quad (5. 1)$$

avec les définitions suivants

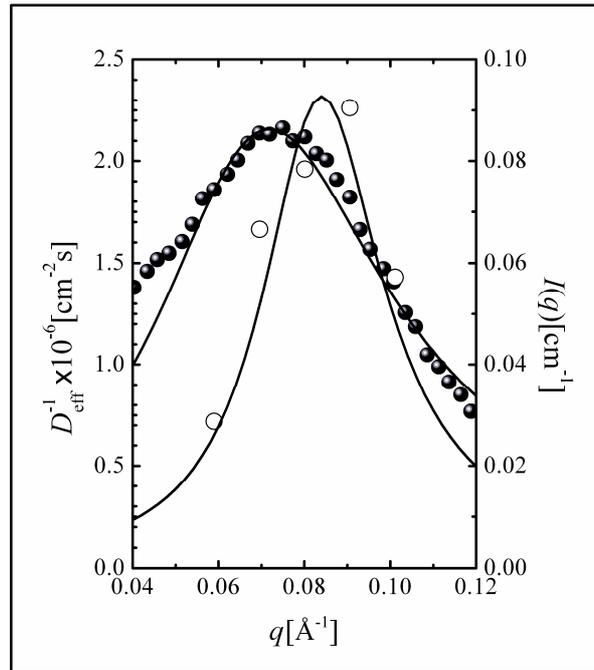
$$q^{*4} = \frac{48\pi l_B f^2 \bar{\Phi}}{a^2}, \quad \kappa^2 = 4\pi l_B (\bar{\Phi}_s + f \bar{\Phi}), \quad R_g^2 = \frac{Na^2}{6} \quad (5. 2)$$

Quant au calcul du coefficient de diffusion, on a utilisé le modèle de Rouse avec les mêmes paramètres que précédemment sauf  $\nu$  et  $f$  qui sont devenus  $\nu = -113 \text{ \AA}^3$  et  $f = 0.082$ . Ce changement de paramètres n'est pas justifié et son seul but est d'atteindre un meilleur accord avec les données expérimentales.

Le coefficient de diffusion effectif est obtenu à partir de la définition classique  $D = \Gamma_{\text{Rouse}}/q^2$  où la fréquence de relaxation  $\Gamma_{\text{Rouse}}$  est définie par l'équation suivante :

$$\frac{\Gamma_{\text{Rouse}}(q)}{q^2 k_B T / 6\pi\eta R_g} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6N}} (\kappa R_g)^2 \frac{(\kappa^2 + q^2) \left( \frac{2}{R_g^2} + q^2 + \frac{12\nu\bar{\phi}}{a^2} \right) + q^{*4}}{(\kappa^2 + q^2)} \quad (5.3)$$

Ces résultats montrent une différence notable entre  $S(q)$  et  $D^{-1}(q)$  due probablement à un effet important de l'interaction hydrodynamique de longue portée. D'un autre côté, en comparant les résultats expérimentaux et les courbes théoriques, on peut observer qu'il est possible d'ajuster les paramètres pour améliorer l'accord entre l'expérience et la théorie. Cependant, il faut distinguer entre les paramètres qui sont fixés par les conditions expérimentales et ceux qui peuvent être ajustés selon le modèle théorique adopté.

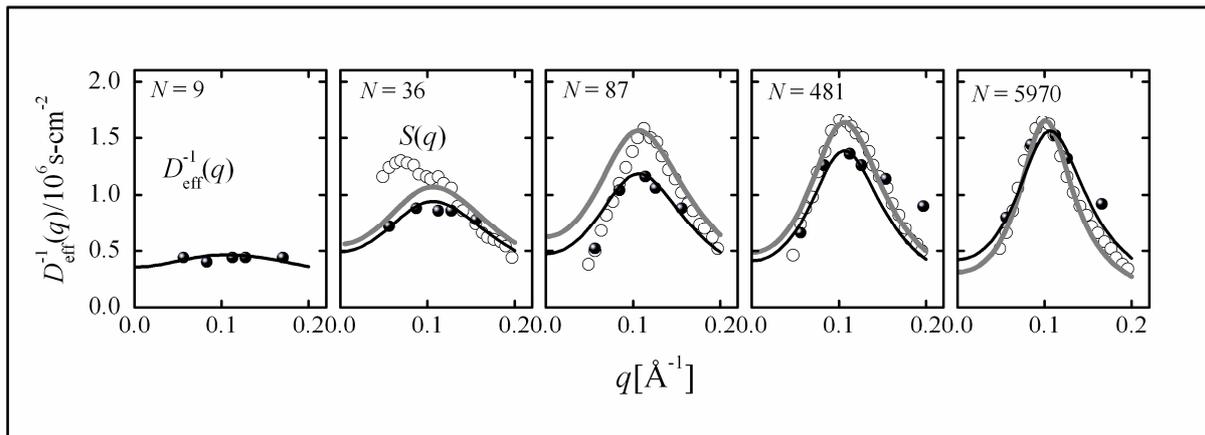


**Figure 5. 1 :** Résultats obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS, symbole ●) représentant l'intensité diffusée et l'inverse du coefficient obtenu par spin écho de neutrons (NSE, symbole o) en fonction de  $q$  pour une solution de Tétraméthyle Ammonium poly(styrène sulfonate) (h-TMA)  $d$ -PSS avec un degré de polymérisation  $N = 553$  et une concentration de 45.6 g/L dans l'eau lourde ( $D_2O$ ) sans sel ajouté. Ces résultats sont adaptés de la référence [14].

## 5. 2. INFLUENCE DE LA TAILLE DU POLYION

La figure 5. 2 montre les courbes théoriques obtenues pour plusieurs longueurs du polyion  $N$  pour des solutions de polystyrène sulfoné au sodium NaPSS à une concentration de 75.7 g/L dans l'eau lourde pure ( $D_2O$ ) à 300 K. Nous constatons que le pic en statique comme en dynamique (avec la représentation choisie) devient de plus en plus net à mesure que  $N$  augmente en concordance avec le modèle de RPA discuté au chapitre 3 de ce mémoire.

La différence entre les deux pics (statique et dynamique) provient en partie de la dynamique lente du nuage de contreions relaxant en accompagnant le mouvement diffusif lent du polyion. Au plan qualitatif il y a concordance totale entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux à la fois en statique et en dynamique.



**Figure 5. 2 :** Cette figure regroupe les courbes expérimentales obtenues par NSE (●) représentant l'inverse du coefficient de diffusion et par SANS (○) représentant le facteur de structure en fonction de  $q$  pour des solutions de polystyrène sulfoné au sodium NaPSS à une concentration de 75.7 g/L dans l'eau lourde pure ( $D_2O$ ) à 300 K. Ces résultats montrent les effets de la masse du polymère et sont adaptés de la référence [15]. Les courbes noire et grise représentent les calculs théoriques concernant  $D^{-1}(q)$  et  $S(q)$ , respectivement.

Nous avons effectué les calculs de  $S(q)$  (courbe grise) à l'aide de l'Eq. 5. 1 et ceux de  $D^{-1}(q)$  (ligne noire continue) en utilisant la dynamique de Rouse donnée par l'Eq. 5. 3. Cette figure montre que  $D^{-1}(q)$  se rapproche de plus en plus de  $S(q)$  à mesure que la masse du polymère augmente, ce comportement peut être justifié par l'écrantage de l'interaction hydrodynamique qui malgré son caractère de longue portée, semble être amortie lorsque la taille du polymère augmente. Il serait intéressant de vérifier si ce comportement est confirmé par d'autres systèmes. D'autre part, les courbes théoriques et les résultats expérimentaux de  $D^{-1}(q)$  sont assez proches montrant que la combinaison des modèles RPA/dynamique de Rouse est satisfaisante. L'accord entre les courbes théoriques et les résultats expérimentaux n'est satisfaisant que pour les grandes valeurs de  $N$ .

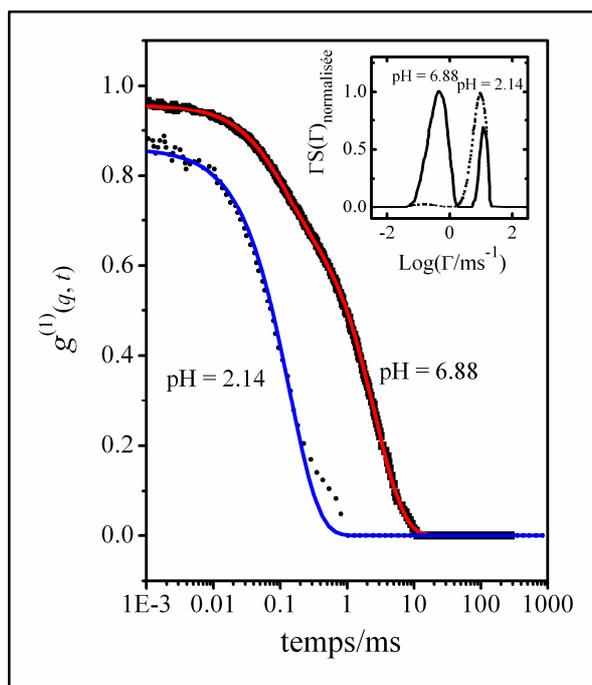
Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des paramètres utilisés dans les calculs théoriques avec  $a = 5 \text{ \AA}$ ,  $l_B = 7 \text{ \AA}$  et  $\bar{\phi}_s = 0$ .

Degré de polymérisation $N$	Statique	Dynamique
5970	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.09$	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$
481	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$
87	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$
36	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$	$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$
9		$\bar{\phi} = 0.0008, \nu = -60 \text{ \AA}^3$ $f = 0.1$

**Tableau 5. 1 :** Valeurs des paramètres utilisés dans les calculs théoriques de la figure 5. 2.

### 5.3. INFLUENCE DU PH

La figure 5.3 montre des exemples typiques de fonctions d'auto-corrélation obtenues par diffusion quasi-élastique de lumière. Il s'agit dans ce cas, de solutions de poly(acide méthacrylique) à deux pH différents. La figure insérée montre la fonction de distribution des temps de relaxation  $S(\Gamma)$  obtenue à partir par de la méthode Contin. A pH élevé, la fonction d'auto-corrélation  $g^{(1)}(q, t)$  est bimodale, c'est-à-dire qu'elle est caractérisée par la somme de 2 processus dynamiques distincts. Ces processus correspondent aux modes lent et rapide et leurs fréquences de relaxation sont égales à  $0.45 \text{ ms}^{-1}$  et  $12 \text{ ms}^{-1}$ , respectivement. A faible pH, la fonction est monomodale, seul le mode rapide est observé.



**Figure 5.3 :** Fonctions d'auto-corrélations obtenues par diffusion quasi-élastique de la lumière. Mesures réalisées à  $\theta = 45^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  pour des solutions de PMA de masse  $M = 6600 \text{ g/mol}$  et de concentration  $10 \text{ g/l}$ , en présence du sel  $\text{NaCl}$  ( $0.12 \text{ mol/dm}^{-3}$ ) à deux pH différents [16]. Les ajustements théoriques sont représentés par des lignes continues.

La fonction d'auto-corrélation  $g^{(1)}(q,t)$  obtenue à  $\text{pH} = 2.14$  montre un seul processus de relaxation. Nous avons réalisé un ajustement à cette fonction d'auto-corrélation par une simple exponentielle de la manière suivante

$$g^{(1)}(q,t) = A_{\text{fast}}(q) \exp(-\Gamma_{\text{fast}} t) \quad (5.4)$$

Dans le cas où le  $\text{pH}$  est égal à 6.88, la fonction d'auto-corrélation est bimodale, la courbe expérimentale est ajustée par une fonction d'auto-corrélation comprenant 2 processus dynamiques selon l'équation :

$$g^{(1)}(q,t) = A_{\text{fast}}(q) \exp(-\Gamma_{\text{fast}} t) + A_{\text{slow}}(q) \exp(-\Gamma_{\text{slow}} t) \quad (5.5)$$

Nous avons obtenu un bon accord avec les résultats expérimentaux [16] comme le montre cette figure. Les 2 modes sont bien séparés dans le temps, ce qui est en accord avec la méthode Contin qui donne 2 pics de relaxation fins et bien séparés. Le tableau 5. 2 montre que les données expérimentales sont en accord avec les prédictions théoriques.

pH	Mode rapide		Mode lent	
	$A_{\text{fast}}(q)$	$\Gamma_{\text{fast}}$	$A_{\text{slow}}(q)$	$\Gamma_{\text{slow}}$
2.14	$0.8602 \pm 0.00426$	$7.1059 \pm 0.15361$		
6.88	$0.2284 \pm 0.0013$	$9.8385 \pm 0.12885$	$0.7293 \pm 0.0013$	$0.3820 \pm 0.00145$

**Tableau 5. 2 :** Paramètre du calcul théorique de la figure 5. 3 du système des solutions de PMA.

#### 5. 4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL AJOUTE

La figure 5. 4 représente la variation du coefficient de diffusion effectif de chaînes d'ADN contenant 20 paires de base. Ces mesures sont réalisées par diffusion quasi-élastique de la lumière en fonction de la concentration d'ADN pour plusieurs concentrations en sel ajouté. Les lignes représentent les calculs théoriques que nous avons effectué en utilisant l'équation suivante :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\Gamma_{\text{Rouse}}}{q^2} = \frac{k_B T}{12\pi\eta} \kappa^2 \sqrt{\frac{1}{6N}} R_g \left( \frac{2}{R_g^2} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{a^2} + q^{*4} \right) \quad (5. 6)$$

Cette expression est obtenue à partir de l'Eq 5. 3 en utilisant la définition du coefficient effectif qui est :

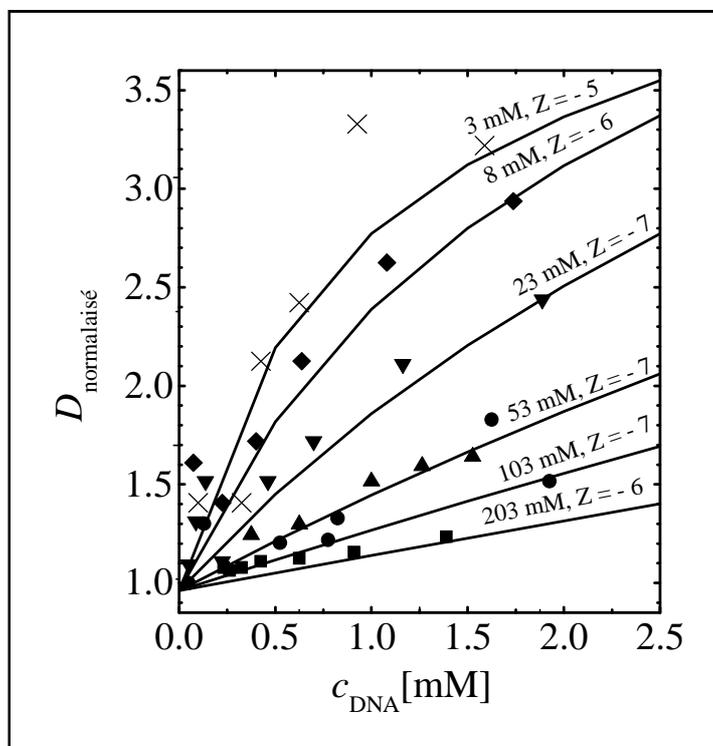
$$D_{\text{eff}} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{\text{Rouse}}}{q^2} \quad (5. 7)$$

Il faut noter que les effets de la concentration en polymère  $\bar{\phi}$  sont clairement indiqués dans l'Eq. 5. 6, quant à la concentration en sel, elle apparaît seulement dans la définition de  $\kappa^2$ . Aussi bien les résultats expérimentaux que théoriques montrent que le coefficient de diffusion augmente à mesure que la concentration de polymère augmente. Par contre quand la concentration en sel ajouté augmente, le coefficient de diffusion diminue par écrantage de l'interaction électrostatique. Ces résultats montrent un bon accord entre la théorie et l'expérience malgré la dispersion observée dans les mesures expérimentales [5]. Le tableau 5. 3 récapitule les valeurs des paramètres utilisés dans les calculs théoriques avec  $a = 5 \text{ \AA}$ ,  $l_B = 7 \text{ \AA}$ ,  $\nu = 20 \text{ \AA}^3$ ,  $N = 20$ ,  $q = 0$ ,  $M(\text{NaCl}) = 58.4425 \text{ g/mole}$ ,  $\rho(\text{NaCl}) = 2.17 \text{ g/cm}^{-3}$ .

La concentration en sel et le taux de charge sont calculé à partir de :  $\bar{\phi}_s = \frac{cM}{\rho}$  et  $f = Z/N$  .

Concentration en sel ajouté [mM]	$\bar{\phi}_s$	$Z$	$f$
3	0.000081	- 5	0.25
8	0.000216	-6	0.3
23	0.000621	-7	0.35
53	0.001431	-7	0.35
103	0.002781	-7	0.35
203	0.005481	-6	0.3

**Tableau 5. 3 :** Valeurs des paramètres utilisés dans les calculs théoriques de la figure 5. 4.

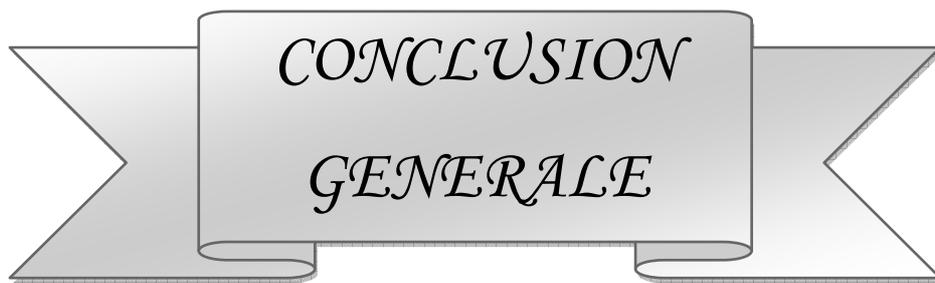


**Figure 5. 4 :** Coefficient de diffusion mutuel normalisé d'oligonucléotide de 20 paires de base mesuré par diffusion quasi-élastique de la lumière en fonction de la concentration d'oligomères à plusieurs concentrations en sel ajouté,  $Z$  étant la charge effective de 20 monomères. Ces résultats sont adaptés de la référence [5].

## Références

- [1] L. Skibinska, J. Gapinski, A. Patkowski, E. W. Fischer, R. Pecora, “Effect of Electrostatic Interactions on the Structure and Dynamics of a Model Polyelectrolyte. I. Diffusion”, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998), 7556.
- [2] L. Skibinska, J. Gapinski, A. Patkowski, E. W. Fischer, R. Pecora, “Effect of Electrostatic Interactions on the Structure and Dynamics of a Model Polyelectrolyte. II. Intermolecular Correlations”, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999), 1794.
- [3] W. Häßler, A. Wilk, J. Gapinski, A. Patkowski, “Interparticle Correlations due to Electrostatic Interactions: A Small Angle X-Ray and Dynamic Light Scattering Study. I. Apoferritin”, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002), 413.
- [4] S. Longeville, W. Doster, G. Kali, “Myoglobin in Crowded Solutions: Structure and Diffusion”, *Chem. Phys.*, **292** (2003), 413.
- [5] R. Pecora, *Macromol. Symp.*, “Dynamics of Biological Polyelectrolytes”, **229** (2005), 18.
- [6] V. M. Prabhu, “Counterion Structure and Dynamics in Polyelectrolyte Solutions”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **10** (2005), 2.
- [7] E. Buhler, M. Rinaudo, “Structural and Dynamical Properties of Semirigid Polyelectrolyte Solutions: A Light-Scattering Study”, *Macromolecules*, **33** (2000), 2098.
- [9] M. A. Medaa, P. Taboadab, J. Sabinc, B. Krajewskad, L. M. Varela, J. R. Rodriguez, “DNA–chitosan complexation: A dynamic light scattering study”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **339** (2009), 145.
- [10] V. Petta, N. Pharmakakis, G. N. Papatheodorou, S. N. Yannopoulos, “Dynamic Light Scattering Study on Phase Separation of a Protein-Water Mixture : Application on Cold Cataract Development in the Ocular Lens”, *Phys. Rev. E* **77**, 061904 (2008), 1.
- [11] S. Lee, V. R. Tirumala, M. Nagao, T. Tominaga, E. K. Lin, J. P. Gong, W. Wu, “Dynamics in Multicomponent Polyelectrolyte Solutions”, *Macromolecules*, **42** (2009), 1293.
- [12] M. Sedlak, “What Can Be Seen by Static and Dynamic Light Scattering in Polyelectrolyte Solutions and Mixtures?”, *Langmuir*, **15** (1999), 4045.

- [13] R. Borsali, H. Nguyen, R. Pecora, "Small-Angle Neutron Scattering and Dynamic Light Scattering from a Polyelectrolyte Solution: DNA", *Macromolecules*, **31** (1998), 1548.
- [14] V. M. Prabhua, E. J. Amis, "Counterion Associative Behavior with Flexible Polyelectrolytes", *J. Chem. Phys.*, **121** (2004), 4424.
- [15] T. Kanaya, K. Kaji, R. Kitamaru, "Dynamics of Polyelectrolyte Solutions by Neutron Spin Echo: Molecular Weight Dependence", *Macromolecules*, **22** (1989), 1356.
- [16] S. H Pohlmeier, A. Pohlmeier, "Hydrodynamic Properties of Short NaPMA in Excess Salt: a Dynamic Light Scattering Study", *Croat. Chem. Acta.*, **80**, (2007) 439.



*CONCLUSION  
GENERALE*

*“En toute chose, c'est la fin  
qui est essentielle”*

*Aristote*

## CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire porte sur l'étude des propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes à plusieurs constituants. L'intérêt de ce sujet est clair puisque ces systèmes se retrouvent dans de nombreux domaines comprenant les sciences de la vie et la santé, les questions liées à la qualité de vie, l'environnement et préservation de la nature, à pratiquement tous les secteurs industriels. Son intérêt est aussi fondamental, car mélanger plusieurs types de molécules ensemble donne des propriétés qui combinent celles de tous les constituants du mélange mais qui peut révéler d'autres propriétés nouvelles dues aux multiples interactions entre eux. Nous mettons l'accent dans ce mémoire sur les 2 types d'interactions suivantes : interaction électrostatique de longue portée et interaction hydrodynamique également de longue portée. L'interaction coulombienne de longue portée donne un comportement particulier à ces systèmes par rapport à leurs homologues neutres. Nous avons essayé de mettre en évidence ce comportement particulier en utilisant la corrélation entre les propriétés thermodynamiques et structurales. Cette corrélation nous a permis de tracer le diagramme de phase dans des coordonnées représentant essentiellement les effets de température, de degré d'ionisation et de force ionique. Nous avons mené une étude détaillée des propriétés structurales à travers le facteur de structure de la solution. Cette étude est le prolongement de celle effectuée dans la thèse d'état de A. Boussaid [1], le mémoire de magister de S. Zemmour [2], et la thèse de doctorat de Y. Kazi-Aouel [3] ; elle a aussi fait l'objet de 2 publications [4, 5]. Nous avons été amenés à reconsidérer ces propriétés puisqu'elles déterminent une bonne partie du comportement dynamique qui représente l'originalité de notre travail par rapport aux travaux effectués précédemment dans notre laboratoire. L'aspect original de notre contribution est

d'introduire les effets de l'interaction hydrodynamiques de longue portée à travers le modèle de Zimm. Ces effets hydrodynamiques sont importants lorsque la viscosité de la solution est faible parce que le mouvement Brownien des chaînes entraîne une onde hydrodynamique qui se propage sur de longues distances et crée une perturbation parfois forte pouvant modifier les relaxations multiples du système dans le temps. La nature multi constituants du système lui confère de nombreuses particularités par rapport à un mélange simple ou binaire. Les corrélations statiques et dynamiques sont nombreuses entre les différents constituants. Nous avons focalisé notre étude sur la contribution principale qui provient du facteur de structure monomère – monomère. Du point de vue statique, ceci a été justifié dans des études précédentes [4, 5]. Du point de vue dynamique, nous avons montré que la relaxation du polyion dans les modèles de Rouse et de Zimm étaient différentes. L'une des différences notables par rapport aux systèmes neutres est que le nuage de contreions qui accompagne chaque polyion relaxe avec un retard par rapport au polyion puisqu'il le suit dans son mouvement à chaque instant. Cette relaxation locale des contreions liés (condensés) au polyion s'appelle mode plasmon. Nous nous proposons d'analyser ce mode avec plus de détail dans la suite de ce travail.

Nous avons essayé de confronter les résultats de nos calculs théoriques aux mesures expérimentales. Pour cela, nous avons d'abord consacré un chapitre entier à expliquer les techniques expérimentales les plus utilisées dans l'étude des propriétés statiques et dynamiques des solutions de polyélectrolytes. Nous avons ainsi expliqué en détail les techniques de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA, statique) de spin écho de neutrons (NSE, dynamique) de diffusion statique de la lumière et de diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS, dynamique). La confrontation des calculs théoriques avec les résultats expérimentaux a été faite sur quelques exemples choisis dans la littérature récente. Ces exemples ont montré un accord relativement bon entre la théorie et l'expérience. Ils ont mis en évidence l'utilité du modèle de Rouse qui néglige les effets hydrodynamiques. Ils ont également montré une bonne concordance entre les propriétés statiques et dynamiques. Nous avons l'intention de pousser cette étude plus loin en considérant d'autres exemples expérimentaux pour vérifier que les observations faites sur les quelques exemples que nous avons choisis restent valables et mettre l'accent sur l'aspect quantitatif des propriétés dynamiques.

## Références

- [1] A. Boussaid Thèse de doctorat d'état, UABT, décembre 2007.
- [2] S. Zemmour, "Étude de la Corrélation entre les Propriétés Structurales et les Diagrammes de Phase de Solutions de Polyélectrolytes en Présence de Sel". Mémoire de magister, UABT, novembre 2008.
- [3] Y. Bouayed Zazi-Aouel- Thèse de doctorat "Contribution à l'Étude des Propriétés Physiques des Polymères Chargés et Neutres", UABT, juin 2009.
- [4] F. Benmouna, A. Bouayed-Kazi, A. Boussaid, M. Benmouna, "On the Phase Behavior and Structural Properties of Polyelectrolyte Solutions", *Eur. Polym. J.*, **45** (2009), 846.
- [5] F. Benmouna, A. Bouayed-Kazi, M. Benmouna "A Study of Correlations between Structural Properties and Phase Behavior of Polyélectrolytes Systems : Effets of Size and Chain form Factor", *Eur. Polym. J.*, **45** (2009), 1580

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupements ionisables par des solvants polaires comme l'eau. Une partie des charges reste fixée le long de la chaîne appelée polyion tandis que les charges opposées ou contreions, peuvent diffuser plus ou moins librement dans la solution. La présence de charges électrostatiques greffées sur la chaîne polymère donne lieu à des interactions inter et intramoléculaires spécifiques et de longue portée différentes de celles des polymères neutres. Les polyélectrolytes font l'objet de recherches intenses à cause de leurs intérêts dans plusieurs domaines en médecine, santé, biologie et dans pratiquement tous les secteurs industriels. Ils peuvent être classés en trois familles : polyélectrolytes naturels, biologiques et synthétiques. Le but de ce mémoire est de faire une étude sur les propriétés statiques et dynamiques des solutions des polyélectrolytes en mettant l'accent sur les effets de paramètres tels que la taille et la concentration du polymère, son taux de charge et la concentration en sel ajouté. Ce mémoire est organisé en cinq parties. Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques aspects fondamentaux concernant le comportement général des polyélectrolytes en solution et les propriétés statiques et dynamiques. Les principes et description des méthodes expérimentales sont regroupés dans le second chapitre. Nous avons considéré la diffusion de la lumière et des neutrons. Au 3<sup>ème</sup> chapitre, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales et dynamiques des systèmes de polyélectrolytes à plusieurs constituants. Ce modèle est basé sur l'approximation dite de phase aléatoire ou RPA pour Random Phase Approximation. Le 4<sup>ème</sup> chapitre est basé sur la RPA et le tenseur d'Oseen pour les interactions hydrodynamiques. Le 5<sup>ème</sup> chapitre présente des exemples expérimentaux avec une discussion des résultats sur la base du modèle théorique. Ce mémoire est clôturé par une conclusion résumant les principaux résultats et montrant les perspectives de poursuite de ce travail.

**Mots clés** : polyélectrolytes, dynamique, mode de relaxation, facteur de structure, RPA, QELS, SLS, DNPA, NSE.

Polyelectrolytes are polymers consisting of monomers having groups, which may ionize in a polar solvent like water. Sole charges are carried by polyions while counterions can diffuse more or less freely in the solution and insure charge neutrality. The presence of electrostatic charges on the polymeric chains induces inter and intramolecular interactions. Thermodynamic, structural and dynamic properties of polyelectrolyte solutions differ significantly from those of neutral polymers. Polyelectrolytes are an object of intense research because of their interests in several fields including medicine, health, biology and many industrial sectors. Polyelectrolytes may be found in biological and natural systems and may be also synthesized. The aim of this report is to undertake a study on the static and dynamic properties of polyelectrolytes solutions by stressing the effects of parameters such as the size and the concentration of polymer, and ionic strength. This report is organized in five parts. In the first chapter, we recall some fundamental aspects concerning the general behavior of polyelectrolytes in solution, their static and dynamic properties. A brief description of the experimental methods is given in the second chapter. Where the scattering of the laser and neutrons is considered. The 3<sup>rd</sup> chapter presents a theoretical study of structural and dynamic properties of polyelectrolytes systems. The model is based on the Random Phase Approximation or RPA. 4<sup>th</sup> chapter is based on the RPA and the tensor of Oseen for the hydrodynamic interactions. Chapter 5 presents some experimental examples with a discussion of the results on the basis of theoretical model. A conclusion summarizing the essential results and showing the prospects of this work is given at the end of this report.

**Keywords**: polyelectrolytes, dynamic, relaxation mode, structure factor, RPA, QELS, SLS, SANS, NSE.

البولي إلكتروليت هي جزيئات كبيرة مشحونة قابلة للتأين في المذيبات القطبية مثل الماء , بعض الشحنات تبقى ثابتة على البولي إلكتروليت و يسمى بالبولي يون بينما الشحنات المأينة تصبح حرة في المحلول. وجود الشحنات على الجزيئات الكبيرة تؤدي إلى نوعين من التفاعلات : داخل وخارج الجزيئة و ذات المدى البعيد التي تختلف عن الجزيئات الكبيرة غير المشحونة . البولي إلكتروليت هي موضوع بحث مكثف بسبب استعمالها في العديد من المجالات مثل الطب والصحة و علم الأحياء وتقريبا في جميع الصناعات . يمكن تصنيفها إلى ثلاث مجالات : طبيعية , بيولوجية و اصطناعية . الهدف من هذا البحث هو دراسة خصائص السكون والديناميك لمحلول البولي إلكتروليت بدلالة بعض المتغيرات مثل بنية الجزيئات وتركيزها , نسبة الشحن و تركيز الملح المضاف . هذا البحث يتألف من خمسة محاور . يحتوي المحور الأول على بعض النظريات الأساسية المتعلقة بمحلول البولي إلكتروليت بالإضافة إلى خصائص السكون و الديناميك . في المحور الثاني نقوم بتعريف تقنيات انتشار الضوء والنيوترونات وكذا مبادئها . نقدم في المحور الثالث دراسة نظرية تشمل الخصائص البنيوية والديناميكية لأنظمة البولي إلكتروليت مع عدة مكونات , هذا النموذج يستند إلى ما يسمى تقريبا طور العشوائي . أما المحور ما قبل الأخير يتضمن تقريبا طور العشوائي وتنسور أوسين من أجل التفاعلات الهيدروديناميكية . نقوم في المحور الخامس بمقارنة و مناقشة بعض الأمثلة التجريبية مع النموذج النظري . نختم هذا البحث بخاتمة تتضمن أهم الأعمال المنجزة و احتمال مواصلة هذا البحث .

**الكلمات المفتاحية** : البولي إلكتروليت , الديناميك , شكل الاسترخاء , عامل البنية , تقريبا طور العشوائي , إنتشار الضوء الممدد , إنتشار الضوء الممدد , انتشار النيوترونات على زوايا صغيرة , نيوترون سبين إيكو .