

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 CHIMIE



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

Melle Mokeddem-Bouziane Sihem

Sur le thème

**Etude statique des solutions de polyélectrolytes : Etude
théorique et techniques expérimentales**

Soutenu publiquement le 25 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r Benmouna.Mustapha	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} Benmouna Farida	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
M ^{me} Kazi AoualYamina	Maitre de Conférences	Université de Tlemcen	Encadreur

Dédicaces

A ma mère

A mes grands parents

A mon frère et ma sœur

A ma meilleure amie Meryem

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

*En tout premier lieu je remercie **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, la volonté et la patience d'accomplir ce travail.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à Madame **Y. KAZI AOUAL**, pour son encadrement dans mon travail, je suis très reconnaissante pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie. Mes remerciements pour la confiance qu'elle m'a donnée tout au long de ce mémoire.*

Mes vifs remerciements s'adressent à :

*M^r **M. Benmouna**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen de m'avoir honoré par sa présence en tant que président de jury.*

*M^{me} **F. Benmouna**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté d'être parmi les membres du jury et de consacrer un temps précieux pour examiner ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à la responsable de ce master, Madame le Professeur **L. BEDJAOU**.*

Aussi mes remerciement vont à tous les enseignants du département de chimie qui ont assuré mon cursus universitaire jusqu'au Master.

Pour finir, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire ainsi qu'à toutes les personnes qui prendront la peine de lire cet humble document.

Merci

Sommaire

Table des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale-----1

Chapitre I : Concepts de base des polyélectrolytes

I.1. Classification -----4

I.1.1. Les polyélectrolytes naturels-----4

I.1.1.1. Les polysaccharides -----4

I.1.1.2. Les polypeptides et les protéines-----5

I.1.1.3. Les poly nucléotides-----6

I.1.2. Les polyélectrolytes synthétiques-----7

I.1.2.1. Les poly2-acryloylamido-2-méthylpropanesulfonique (PAMP) -----8

I.1.2.2. Polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa) -----8

I.1.2.3. Polyacide acrylique(PAA) -----8

I.1.3. Autres classes de polyélectrolytes -----9

I.2. Grandeurs physiques et longueurs caractéristiques -----11

I.2.1. Le taux de charge f -----11

I.2.2. Rayon de giration (R_g) -----11

I.2.3. Longueur de Bjerrum (l_B) -----12

I.2.4. Force ionique (I) -----12

I.2.5. Longueur d'écran de Debye-Hückel (κ^{-1}) -----13

I.3. Propriétés statiques -----13

I.3.1 Facteur de forme $P(q)$ -----15

I.3.2 Facteur de Structure $S(q)$ -----15

I.4. Applications des polyélectrolytes -----16

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Diffusion de la lumière (LS) ----- 20

II.2. Diffusion des neutrons (NS) -----	21
---	----

Chapitre III : Propriétés thermodynamiques et structurales : Effet de l'interaction électrostatique

III.1. Présentation de l'approximation de la phase aléatoire -----	24
--	----

III.1. 1. Matrice des facteurs de forme $S_0(q)$ -----	25
--	----

III.1. 2. Matrice des interactions dans l'approximation de Debye – Hückel -----	27
---	----

III.1. 3. Calcul des facteurs de structure partiels -----	27
---	----

III.1.4. Facteur de structure monomère – monomère -----	28
---	----

Conclusion générale -----	35
----------------------------------	----

Table des Symboles et abréviations

PEs : Polyélectrolytes.

PAA : Polyacide acrylique.

PAMP : Poly2-acryloylamido-2-méthylpropanesulfonique.

PSSNa : Polystyrène sulfonate de sodium.

PEI : polyéthylène imine.

PAAH : Polyacide Acrylamide.

PVP : Polyvinylepyrrolidone.

f : Taux de charge.

a : Taille d'un monomère.

b : Distance entre deux charges successives le long de la chaîne.

R_g : Rayon de giration.

N : Degré de polymérisation.

l_B : Longueur de Bjerrum.

e : Charge élémentaire.

ε : Constante diélectrique.

ε_r : la constante diélectrique relative du solvant.

ε₀ : constante diélectrique du vide.

k_B : Constante de Boltzmann.

T : Température.

I : Force ionique.

C : Concentration.

Z : La charge.

φ_i : Fraction volumique du polymère i.

φ_{sel} : Fraction volumique du sel.

κ⁻¹ : Longueur d'écran de Debye-Hückel.

q : Vecteur de diffusion.

S_q : Facteur de structure.

P_q : Facteur de forme.

I_q : Intensité diffusée.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

θ : Angle d'Observation (ou de Diffusion).

LS : Light scattering (Diffusion de la lumière).

DLS: Diffusion light scattering.

NS: Neutron scattering.

SANS : Small angle neutron scattering (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles).

RPA : Random Phase Approximation (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles).

V : Matrice d'interaction.

κ : L'inverse de la longueur d'écran Debye-Hückel.

q^* : Vecteur d'onde caractéristique.

Liste des figures

Figure I.1.1 : Structure chimique du chitosane.

Figure I.1.2 : La structure chimique de l'alginate.

Figure I.1.3 : Structure chimique d'une liaison peptidique.

Figure I.1.4 : L'architecture d'un double brin d'ADN.

Figure I.1.5 : Poly-2-acryloylamido-2-méthylpropanesulfonique (PAMP).

Figure I.1.6 : Poly (4-styrène-sulfonate de sodium) PSSNa.

Figure I.1.7 : Polyacide acrylique(PAA).

Figure I.1.8 : Polycation avec des contrions non dissociés.

Figure I.1.9 : Polyanion avec des contrions non dissociés.

Figure I.1.10 : Chaîne polyampholyte.

Figure I.1.11 : Différentes architectures de polyélectrolyte.

Figure I.2.1 : Représentation schématique d'une chaîne de polyélectrolyte.

Figure I.2.2 : Longueurs caractéristiques d'une chaînepolyélectrolyte.

Figure I.2.3 : Représentation de la longueur d'écran κ^{-1} .

Figure I.2.4 : Schéma du principe de diffusion d'un rayonnement.

Figure I.2.5 : Observation de la structure des systèmes en fonction du vecteur de diffusion.

Figure II.1.1 : Schéma simplifié du principe de diffusion statique de la lumière (DSL).

Figure II.2.1 : Schéma simplifié du principe de diffusion des neutrons à petits angles (DNPA/ SANS).

Figure III.1.1 : Représentation schématique d'un polyélectrolyte en solution en présence d'un sel.

Figure III.1 : Le facteur de forme d'une chaîne gaussienne en fonction de QR_g pour trois cas différents : 1-(Châtelier et Joanny). 2-(Approximation de Debye). 3 - (Approximation d'Edwards).

Figure III.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.

Figure III.3 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour une chaîne de longueur infinie.

Courbe a): $\frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -0,5; -1,2; -1,5; -1,75$ et $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1,5$; Courbe b): $\frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -1,75$ et $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1,7; 1,5; 1,4; 1,25$.

Figure III.4 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour une longueur de chaîne $N = 1200$ ($\kappa.a = 0,1$).

Courbe a) : $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -1,75; -2; -2,3; -2,4; -2,75; -2,95$ et $q^*/\kappa^2 = 1,5$ Courbe b) : $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -1,75$ et $q^*/\kappa^2 = 0,9; 1; 1,2; 1,3; 1,5$.

Figure III.5 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour une longueur de chaîne $N = 600$ ($\kappa.a = 0,1$).

Courbe a) : $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -1,75; -2,5; -3,2; -3,5; -3,7; -3,9$ et $q^*/\kappa^2 = 1,5$ Courbe b): $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -1,75$ et $q^*/\kappa^2 = 0,4; 0,75; 1; 1,5$.

Figure III.6 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour $N = \infty$; $N = 600$ et $N = 1200$ aux conditions : $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -0,5; -1,2; -1,5; -1,75$; et $q^*/\kappa^2 = 1,5$.

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Comparaison des propriétés chimiques des polyélectrolytes naturels et artificiels.

Tableau I. 2. Classement de différents paramètres influençant sur la classification des polyélectrolytes.

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont des molécules composées d'un très grand nombre de maillons élémentaires (motifs) appelés monomères. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes [1]. Les polyélectrolytes (PEs) sont des composés macromoléculaires qui possèdent des groupements ionisables. Après dissociation dans un solvant polaire comme de l'eau, ils présentent des charges de même signe, distribuées le long du polyion. À chaque groupement ionisé correspond un contre-ion de charge opposée qui se déplace plus ou moins librement dans la solution. Les répulsions électrostatiques entre monomères le long d'une même chaîne conduisent à une conformation moyenne étirée, tandis que les interactions interchaînes permettent une stabilisation de la solution [2 ; 3].

Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement. En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro - alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau... Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les polyélectrolytes cationiques sont utilisés dans les shampooings car ils peuvent s'adsorber aux cheveux et ainsi les fortifier. Nos organismes mêmes sont constitués d'un polyélectrolyte (l'ADN) et de plusieurs longues molécules chargées (protéines). Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur origine (naturelle ou synthétique), leur rigidité ou flexibilité, le fait qu'ils soient modifiés ou non, chargés ou non chargés [1].

La structure de ces solutions est un point crucial qu'il est nécessaire de comprendre pour maîtriser les propriétés de ces composés. Elle concerne la conformation moyenne des polyions, leur état de dispersion, mais aussi la distribution des contre-ions en solution. De ce point de vue, la diffusion de rayonnement aux petits angles joue un rôle extrêmement important car elle permet de sonder des échelles spatiales parfaitement adaptées, ainsi donne accès au signal intrachaîne [4].

Très souvent dans les solutions de polyélectrolytes on ajoute un sel pour changer la force ionique et diminuer l'effet des interactions électrostatiques par écrantage des charges. Le sel ajouté introduit des ions de charges opposées à celles des macroions appelés co-ions dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électro-neutralité globale de la solution [5].

Introduction Générale

Notre travail est une étude statique des solutions polyélectrolytes, dans lequel nous étudierons le cas d'un polyélectrolyte linéaire, en solution et en absence de sel, ce travail se décompose en trois parties.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les différentes classes de polyélectrolytes (naturel, synthétique...), les paramètres agissant sur les chaînes polyélectrolytes ainsi que leur effets (degré de polymérisation, force ionique...), et quelques grandeurs caractéristiques ainsi que leur domaine d'application dans la vie.

Ensuite, nous introduisons dans le deuxième chapitre les principales méthodes caractéristiques utilisées pour caractériser et étudier les différentes propriétés structurales et thermodynamiques des polyélectrolytes.

Dans le dernier chapitre nous étudierons les effets de l'interaction électrostatique, ainsi que les propriétés structurales et thermodynamique des solutions de polyélectrolytes. Nous calculerons le facteur de structure en utilisant différentes théories et nous discuterons l'influence du degré de polymérisation sur les polyions pour une interaction monomère-monomère (interaction intramoléculaire).

Références bibliographiques

- [1] B. Fawcett, A textbook of histology, Chapman and Hall, USA.
- [2] Jérémie Gummel, Thèse de doctorat, Structure et mécaniques de formation de complexes polyélectrolyte-protéine ; **2006**.
- [3] Guillaume. Miquelard-Garnier, Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, Matériaux., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI ; **2008**.
- [4] J. Combet, Structure des solutions de polyélectrolytes : Apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, EDP Sciences ; **2010**, 153–176.
- [5] M. Mandel, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; **1988**, 11, 739.

Chapitre I

Concepts de base des polyélectrolytes

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

Les polyélectrolytes font l'objet d'un grand nombre de travaux. Différents aspects ont été traités du point de vue théorique, Simultanément, le développement et la mise en place de techniques expérimentales, comme par exemple la diffusion de lumière, de neutrons et de rayons X aux petits angles ou encore les mesures de viscosité, ont permis d'étudier ces systèmes. La présence des charges sur les chaînes de polymères, donne naissance à des propriétés intéressantes, différentes de celles des polymères neutres, avant de détailler quelques concepts généraux, il est important de définir dans un premier temps ce qu'est un polyélectrolyte [1].

I.1. Classification

On peut classer les différents polyélectrolytes en fonction de leur origine ; ainsi on trouve :

- les polyélectrolytes naturels.
- les polyélectrolytes synthétiques.

I.1.1. Les polyélectrolytes naturels

I.1.1.1. Les polysaccharides

Les polysaccharides ou polyosides sont issus d'origine naturelle, c'est des sucres complexes sous forme d'enchaînement macromoléculaire constitués par polymérisation d'un seul type d'oses (homo polysaccharide) ou plusieurs (hétéros polysaccharides) [2].

- **Le Chitosane :** C'est un polysaccharide linéaire cationique (polycation) (Figure I.1.1). Il contient de la nacétylglucosamine (2-acétamido-2-désoxy- β -D-glucopyranose) et glucosamine (2-amino-2-unités de désoxy- β -gluco-pyranose) [3], il est extrait des coquilles de crustacés il est sous forme de chitine désacétylée [4 ; 5], il est généralement insoluble dans les solutions aqueuses ayant un pH supérieur à 7, mais en raison de la protonation des groupes amino libres dans le glucosamine, le chitosane se dissout dans des solutions acides diluées avec pH inférieur à 6 [6; 7]. Le chitosane est largement utilisé dans des applications médicales sous diverses formes, telles que les gels, les poudres, les films et les fibres [8].

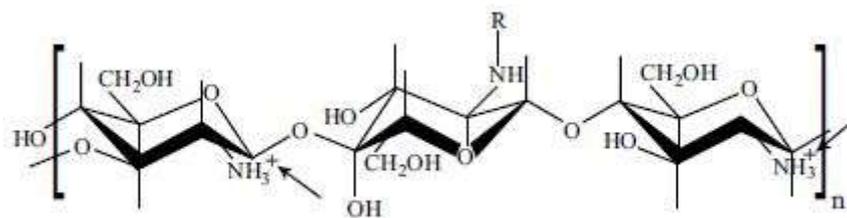


Figure I.1.1 : Structure chimique du chitosane.

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

- **L'amidon** : Parmi tous les polysaccharides l'amidon est le deuxième composé le plus abondant après la cellulose, il est de nature semi-cristalline, linéaire ramifié et il peut être modifié, sa structure est composée d'unité de glucoses liés par des liaisons glycosidiques. Il est disponible dans les plantes vertes et aussi dans les algues, il se compose de deux types de molécules l'amylose (amorphe) et l'amylopectine (cristallin) et la composition varie selon l'origine botanique et le fond génétique [9]. L'amidon est disponible sous diverses formes telles que ; les micros sphères, les nano sphères les gels, les hydrogels, les graines et les films, et il est utilisé dans le domaine biomédical [10]. Il est couramment utilisé pour ses propriétés épaississantes ainsi que gélifiantes [11].
- **Les alginate** : Ce sont des polysaccharides linéaires anioniques dérivés principalement de parois cellulaires de couleur brune « Algues ». Ils sont constitués de résidus d'acide β -D-mannuronique (M) et d'acide α -L-guluronique (G), leur unité est répartie en blocs MM, GG et MG (Figure I.1.2). Ils ont la capacité de former des complexes polyélectrolytes et des gels en réagissant avec des cations. Les alginate peuvent être appliqués dans les cosmétiques, l'industrie alimentaire, pharmaceutique et en médecine en raison de leur biodégradabilité et non-toxicité [12].

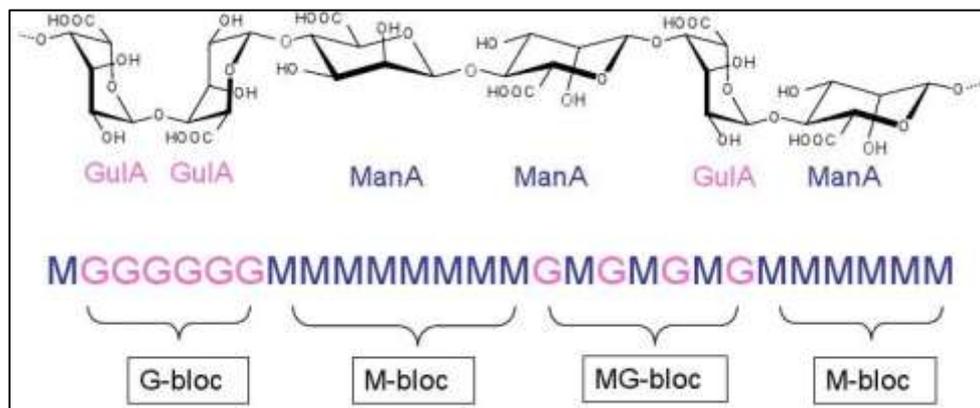


Figure I.1.2 : La structure chimique de l'alginate.

I.1.1.2. Les polypeptides et les protéines

Les polypeptides et les protéines sont composés d'une chaîne polymérique de poids moléculaire différents, les polypeptides comprennent entre 10 et 100 acides aminés, au-delà on parlera de protéines, ces deux derniers sont obtenus par la polymérisation d'acides aminés et sont liés par des liaisons peptidiques (Figure I.1.3). Dans la nature il existe 20 différents acides aminés. Les polypeptides jouent un rôle essentiel dans les processus physiologiques dans la vie [9]. Le caractère polyélectrolyte des protéines leur permet de s'adsorber sur des surfaces de charges opposées soit servir de substrat chargé positivement [10].

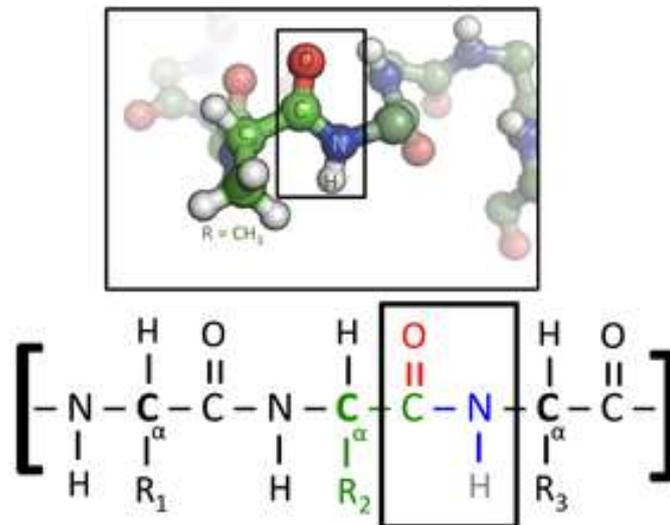


Figure I.1.3 : Structure chimique d'une liaison peptidique.

I.1.1.3. Les poly nucléotides

Un polynucléotide tel qu'une molécule d'ADN (acide désoxyribonucléique) ou d'ARN (acide ribonucléique) est un polymère linéaire présentant un caractère fortement chargé se compose de plusieurs petites unités appelées blocs de construction ou monomères, on distingue 5 types de nucléotide pouvant constituer ces derniers : Thymine, Cytosine, Adénine, Guanine, Uracile.

L'ordre alphabétique est déterminant de la structure et du type du poly nucléotide, la thymine est remplacée par l'uracile dans l'ARN [13].

ADN = {T ; C ; A ; G} et ARN = {U ; C ; A ; G}.

L'ADN est sous forme d'une double hélice (Figure. I.1.4) contenue dans chacune de nos cellules et elle est le support de notre code génétique, c'est un polyélectrolyte anionique qui perd sa conformation en présence de cations multivalents, de polymères cationiques, protéines ou peptides, pour enrouler des particules nanométriques ordonnées [14].

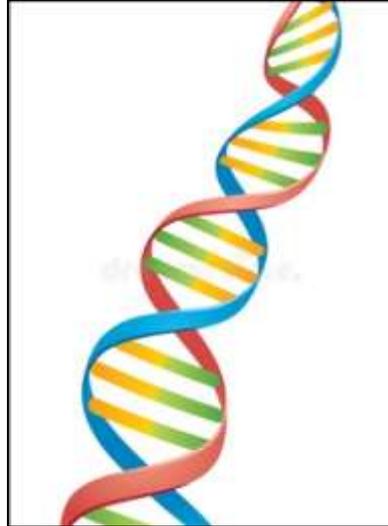


Figure I.1.4 : Architecture d'un double brin d'ADN.

I.1.2. Polyélectrolytes synthétiques

La plupart des polyélectrolytes utilisés aujourd'hui sont des polyélectrolytes synthétiques, car ils présentent beaucoup plus d'avantage par rapport aux polyélectrolytes naturels (Tableau. I.1). Ils ont l'intérêt de pouvoir être fabriqués en grandes quantités, à haute régularité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Néanmoins les polyélectrolytes naturels restent irremplaçables pour des applications spécifiques, notamment pour la médecine, leur origine leur confère en effet des propriétés uniques de biocompatibilité et biodégradabilité [11].

Ils sont synthétisés soit par la polymérisation d'un monomère ionisable, soit par l'ionisation d'un polymère déjà formé [15].

Tableau. I.1. Comparaison des propriétés chimiques des polyélectrolytes naturels et artificiels.

Propriétés	Polyélectrolytes naturels	Polyélectrolytes synthétiques
Nature chimique	Produite	Simpliste
Enchaînement	Irrégulière	Régulier à très régulier
Biocompatibilité	Excellente	Souvent mauvaise
Biodégradabilité	Excellente	Souvent mauvaise

Quelques exemples de polyélectrolytes synthétiques usuels :

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

I.1.2.1. Poly2-acryloylamido-2-méthylpropanesulfonique (PAMP)

Le PAMP est un polyélectrolyte hydrophile anionique [11], il contient des groupes d'acide sulfonique (Figure I.1.5) dans sa structure chimique qui lui confèrent des propriétés d'une bonne stabilité chimique et une conductivité élevée des protons [16].

Le PAMP a un large domaine d'application, il est utilisé comme absorbant pour la fabrication des hydrogels médicaux [17], dans les champs pétrolifères comme inhibiteur de tartre, il est aussi très utile pour les procédés de traitement de l'eau [18].

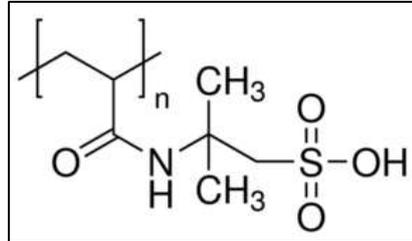


Figure I.1.5 : Poly-2-acryloylamido-2-méthylpropanesulfonique (PAMP).

I.1.2.2. Polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa)

Le poly (4-styrène-sulfonate de sodium) est un polyélectrolyte fort, anionique dans l'eau, et ses contre-ions sont les ions sodium Na^+ (Figure I.1.6). Il est hydrophobe et utilisé dans la synthèse in situ de composés d'intercalations [11 ; 19], pour la synthèse des hydrogels également [20].

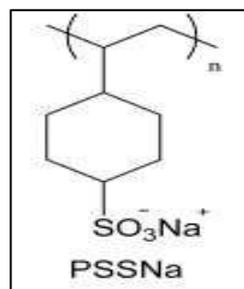


Figure. I.1.6 : Polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa).

I.1.2.3. Polyacide acrylique (PAA)

Le polyacide acrylique est un polymère linéaire hydrophile [11], synthétisé à partir d'acide acrylique par une homopolymérisation, le groupe fonctionnel carboxylique (Figure I.1.7) lui confère la propriété de se lier fortement au groupement hydroxyle et d'être soluble dans l'eau, il n'est pas gonflé dans l'électrolyte liquide et ne montre aucune perte de propriété mécanique lorsqu'il est trempé dedans. Le PAA est utilisé pour la fabrication des composites, et peut également former un revêtement plus au moins mince et conforme pour la surface de la particule de silicium [21].

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

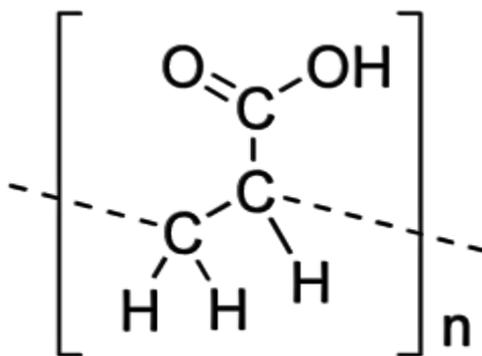


Figure I.1.7 : Polyacide acrylique (PAA).

I.1.3. Autres classes de polyélectrolytes

En outre, les polyélectrolytes peuvent être classés selon d'autres paramètres (Tableau I. 2), nous citons [32 ; 11 ; 22] :

Tableau I. 2- Classement de différents paramètres influençant sur la classification des polyélectrolytes.

Le signe de la charge portée par les macroions.	<ul style="list-style-type: none"> • Polycations (Figure. I.1.8) ; (Ex : polyéthylène imine (PEI)) • Polyanions (Figure. I.1.9) ; (Ex : les Pectines) • Polyampholytes (Figure. I.1.10) ; (Ex : Polybétaines)
La nature chimique des groupements ionisable (Acide ou base fort ou faible).	<ul style="list-style-type: none"> • PEs forts (Ex : Polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa)). • PEs faibles (Ex : Polyacide Acrylamide (PAAH), polyvinyle pyrrolidone (PVP)).
Le taux de charge chimique.	<ul style="list-style-type: none"> • PEs faiblement chargés (Ex : Polysaccharides chargés). • PEs fortement chargés
L'ionisation ou non des monomères.	<ul style="list-style-type: none"> • PEs hydrophiles (Ex : L'alginate). • PEs hydrophobes (Polystyrène partiellement sulfoné (PSSNa), protéines).
l'architecture macromoléculaire (Figure I.1.11).	PEs linéaires, en anneaux, branchés en forme d'étoile ou de peigne...etc.

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

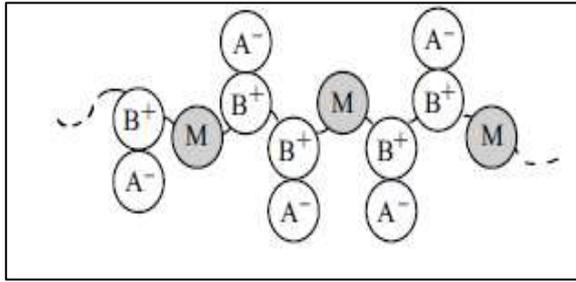


Figure I.1.8 : Polycation avec des contrions non dissociés.

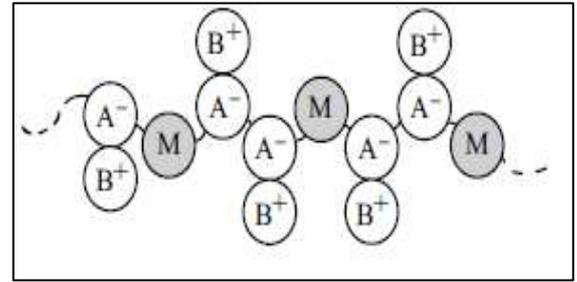


Figure I.1.9 : Polyanion avec des contrions non dissociés.

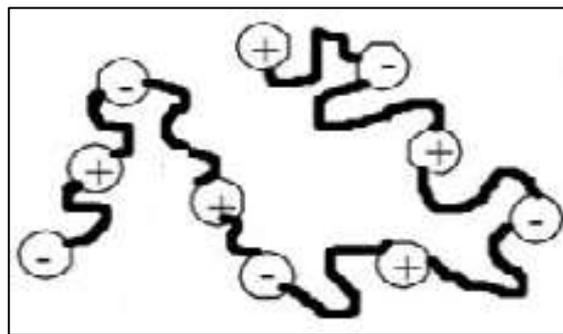


Figure I.1.10 : Chaîne polyampholyte.

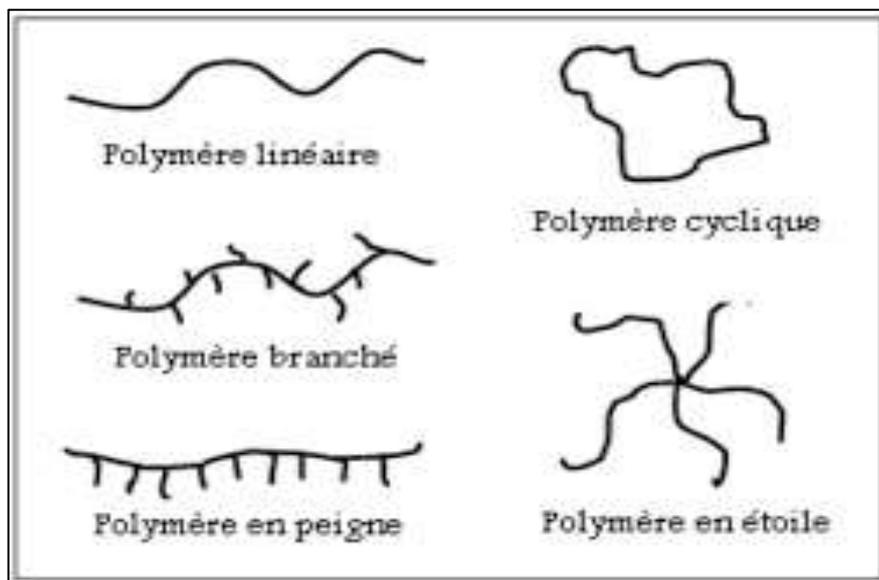


Figure I. 1. 1 : Différentes architectures des polyélectrolytes.

I.2. Grandeurs physiques et longueurs caractéristiques

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des charges, positives ou négatives, et sont généralement étudiés en phase aqueuse. La présence de charges le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques à longue et moyenne portées qui s'ajoutent aux interactions à courte portée. En raison de la présence des charges électrostatiques le long de la macromolécule, les polyélectrolytes sont caractérisés par de nouveaux paramètres électrostatiques tels que [23] :

I.2.1. Le taux de charge f

Le taux de charge f (Figure. I.2.1) qui représente le rapport entre la taille d'un monomère a et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne b [1].

$$f = a / b \quad (I.1)$$

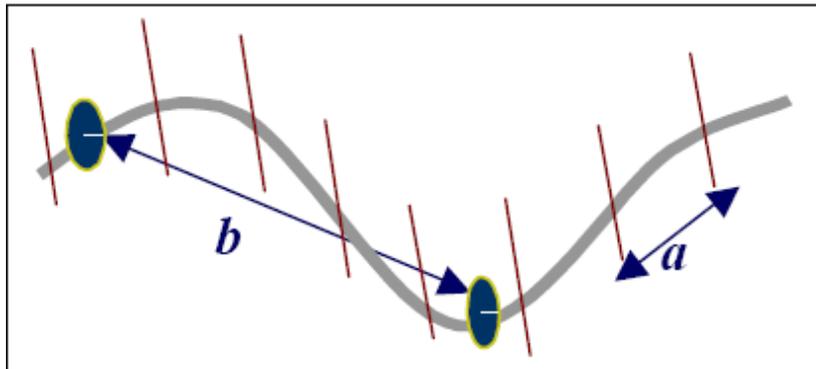


Figure I. 2. 1 : Représentation schématique d'une chaîne de polyélectrolyte.

I.2.2. Le rayon de giration (R_g)

L'organisation spatiale d'un polymère est très étendue. Une grande partie de l'espace est cependant du solvant. On peut malgré tout définir fonctionnellement et mathématiquement l'étendue spatiale occupée par un polymère à travers son rayon de giration. Mathématiquement, il s'agit de la distance moyenne entre une extrémité de la chaîne et le centre de masse de la structure (Figure I.2.2) [25]. En mesurant les interactions hydrodynamiques entre le polymère et son solvant (en regardant par exemple comment le polymère diffuse dans le solvant), on peut évaluer expérimentalement son rayon de giration R_g [26]. Ceci conduit pour un polymère gaussien à :

$$R_g = a \sqrt{\frac{N}{6}} \quad (I.2)$$

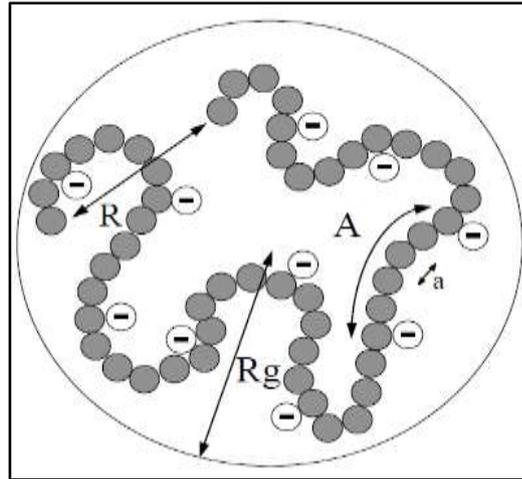


Figure I. 2. 2 : Longueurs caractéristiques d'une chaîne polyélectrolyte.

I. 2. 3. Longueur de Bjerrum (l_B)

Le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques, tout d'abord le potentiel coulombien de portée infinie ($1/r$), ensuite la condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins deux espèces ioniques.

La longueur de Bjerrum est la distance minimale entre deux charges, la distance au-delà de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges non écrantées devient inférieure à l'énergie thermique ($k_B T$) [27].

$$l_B = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_r k_B T} \quad (I.3)$$

Où e est la charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$), $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$; ϵ_0 constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$), ϵ_r la constante diélectrique relative du solvant.

(Pour l'eau $\epsilon_r = 8,85 \times 10^{-12} \text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$), k_B constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), et T la température (K).

Dans l'eau pure, à la température ambiante ($T = 298 \text{K}$) la longueur de Bjerrum vaut 0,71 nm.

I. 2. 4. Force ionique (I)

La force ionique (I) de la solution se définit comme la demi-somme des concentrations en ions présents en solution multipliées par leur charge au carré. Elle dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et donc de la concentration en contre-ions dissociés et en sel ajouté c_s [27], elle est définie comme suit :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (I.4)$$

La force ionique I , dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et donc de la concentration en contre-ions dissociés et en sel ajouté φ_{sel} [1].

I. 2. 5. Longueur d'écran de Debye-Hückel (κ^{-1})

La longueur d'écran (κ^{-1}) correspondant à l'échelle sensible à l'écrantage électrostatique et appelée longueur de Debye-Huckel. Elle représente l'échelle de distance sur laquelle le potentiel s'atténue c'est-à-dire l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées (Figure I. 2. 3) [27]. Cet écrantage est créé par les ions libres en solution, ainsi si les contre-ions sont situés près des chaînes ou si du sel est ajouté dans la solution, la chaîne perd son caractère rigide à grande échelle.

$$\kappa^{-1} = (4 \pi l_B I)^{-1/2} \quad (I.5)$$

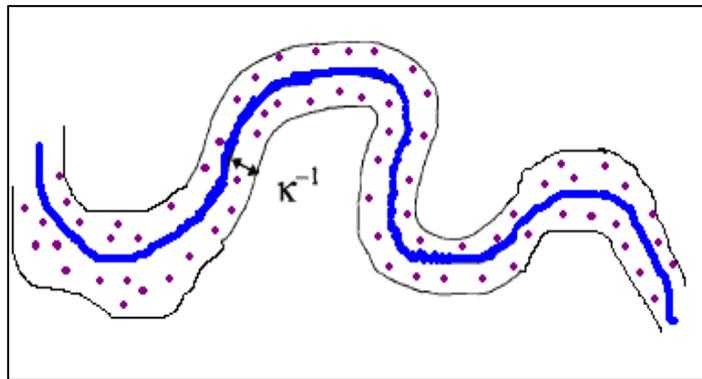


Figure I. 2. 3 : Représentation de la longueur d'écran κ^{-1} .

I.3. Propriétés statiques

La diffusion statique est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée par les objets en solution. L'intensité diffusée I_q reflète les interactions intramoléculaires mais aussi intermoléculaires et s'exprime de manière générale :

$$I_q = S_q \cdot P_q \quad (I.6)$$

Où P_q représente le facteur de forme, il est déterminé par la taille et la forme des particules tandis que le facteur de structure S_q , est relié aux interactions intermoléculaires et dépend notamment de la concentration en polymère et de la force ionique.

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

La diffusion statique (qualifiée aussi de diffusion élastique) est utilisée pour calculer des paramètres tels que la masse molaire, le second coefficient du viriel ou encore le rayon de giration ainsi que pour déterminer la structure et la conformation des systèmes [22].

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure des polyélectrolytes en solution mais aussi sur la conformation des systèmes étudiés. Cette dernière a permis de mettre en évidence, pour des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté, l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée I_q en fonction de l'angle de diffusion θ , c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde q . Ce maximum, apparaissant à un certain vecteur d'onde noté q_{\max} , est typique des solutions de polyélectrolytes, puisque pour un polymère neutre, l'intensité diffusée est une courbe monotone décroissante en fonction de q [23].

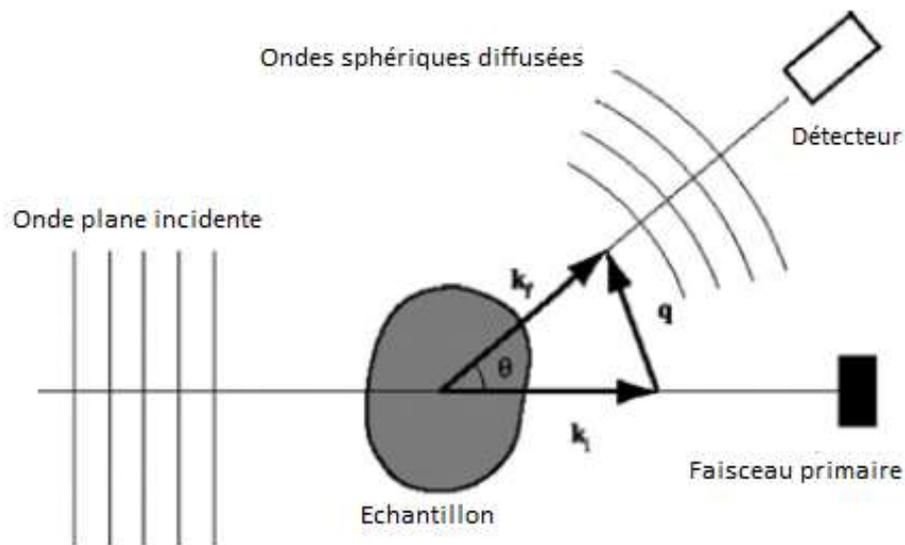


Figure I. 2. 4 : Schéma du principe de diffusion d'un rayonnement.

Lorsqu'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde incident \vec{k}_i interagit avec une particule, elle est diffusée dans toutes les directions (Figure. I.2.4).

Si la particule est à une position par rapport à l'origine, l'onde diffusée dans la direction du vecteur d'onde \vec{k}_f va être déphasée de \vec{q} . Où \vec{q} est le vecteur de diffusion relié à θ l'angle de diffusion [29] :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i ; |q| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (I.7)$$

Nous pouvons voir le système à différente échelles et informer sur sa structure, en fonction de la variation de l'intensité diffusée et de l'angle de diffusion θ (Figure I.2.5) [30].

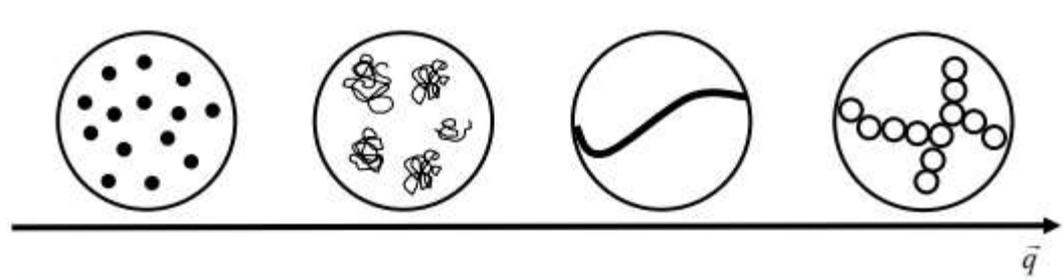


Figure I.2.5 : Observation de la structure des systèmes en fonction du vecteur de diffusion q .

1.3.1 Facteur de forme $P(q)$

La fonction de structure intramoléculaire (ou facteur de forme) permet de caractériser la forme moyenne des polyions, et est fonction de la forme d'un objet individuel. Elle recouvre leur taille caractéristique (rayon de giration R_g), le degré de polymérisation N , et la conformation moyenne des polyions (objets diffusants) [31]. Le facteur de forme d'une particule est une fonction qui décroît généralement de façon monotone et tend vers zéro pour les plus grands vecteurs de diffusion q [32], et tend vers 1 aux petites valeurs de q [33].

Pour une chaîne gaussienne qui correspond à une chaîne effectuant une marche aléatoire dont le déplacement carré moyen $\langle r^2 \rangle$ est proportionnel au nombre N de pas de longueur a , le facteur de forme de cette chaîne est décrit par la fonction de Debye [34] :

$$P(q) = \frac{2(\exp(q^2 R_g^2) - 1 + q^2 R_g^2)}{(q^2 R_g^2)^2} \quad (I.8)$$

Ou son approximation suggérée par la fonction d'Edwards [35] :

$$P_q = \frac{1}{1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}} \quad (I.9)$$

1.3.2 Facteur de Structure $S(q)$

Le facteur de structure quant à lui permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu. Il permet de mettre en lumière les attractions (états d'agréations), les répulsions (mesure du second coefficient du viriel), l'intensité des interactions, la compressibilité osmotique, etc. Il est par définition égal à 1 aux grandes valeurs de q , soit à l'échelle des objets individuels, puisqu'une organisation n'a de sens qu'à partir d'une échelle supérieure à la taille d'un objet [33].

I.4. Applications des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes trouvent des applications dans de nombreux et différents domaines technologiques tels que l'énergie et applications environnementales, chimie analytique, science des matériaux, biotechnologie entre autres les catalyseurs ou science des surfaces [36]. Aussi ils sont l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels [37].

Ils ont été l'objet de beaucoup d'attention ces dernières décennies [38], notamment de par leurs intéressantes propriétés parmi elles les propriétés électrochimiques [39] et d'échange ionique [40]. Les polyélectrolytes permettent par exemple de stabiliser des particules minérales en solution ou encore de les encapsuler pour les délivrer ultérieurement. Des polyélectrolytes greffés sur des surfaces peuvent également servir à emprisonner des particules sur ces surfaces. Une autre application intéressante « l'électrophorèse », on peut agir sur les polyélectrolytes avec un champ électrique pour séparer des macromolécules en fonction de leurs charges, c'est une technique analytique. Ces systèmes trouvent également un intérêt en biologie, comme l'interaction ADN-histone dans la nature [41].

Les polyélectrolytes sont appliqués principalement dans le domaine de l'industrie tels que l'industrie agro-alimentaire, l'industrie cosmétique, la médecine, l'industrie pétrolière ou encore l'industrie papetière. Effectivement, les polyélectrolytes sont d'usage dans la plupart des formulations modernes ils apportent au produit final des propriétés d'usage variées. On les trouve dans :

- l'industrie du papier : les supers absorbants, par exemple, sont des gels de polyélectrolytes.
- le traitement des eaux usées et des minerais grâce aux propriétés de floculation.
- l'industrie des peintures pour obtenir la qualité en améliorant l'adhésion et l'homogénéité.
- l'industrie pétrolière surtout dans la récupération assistée du pétrole en utilisant la viscosité due aux effets de charges.
- comme épaississants et gélifiants des produits alimentaires (on aime que les desserts lactés ou les glaces soient épais et onctueux).
- rhéofluidifiant des peintures (la peinture est facile à étaler mais elle ne coule pas).
- comme agent stabilisant des mousses pour les produits cosmétiques (la crème ne doit pas tomber au fond du pot) [23, 37, 42, 24, 28].

Références bibliographiques

- [1] N. Benmessaoud, Etude comparative des Propriétés Statiques de diffusion de copolymères biséquences linéaires et cycliques faiblement chargés en solution, Mémoire de Magister en physique, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie ; **2012**.
- [2] Futurasiences.
- [3] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*; **2006**, 31, 603-632.
- [4] W.R. Gombotz, S. Wee, Protein release from alginate matrixes, *Adv. Drug Deliv*; **1998**, 31, 267–285.
- [5] G. Pasparakis, Bouropoulos, N. Swelling, Studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate-chitosan beads, *Int. J. Pharm*; **2006**, 323,34–42.
- [6] Di Martino, A. Sittinger, M. Risbud, M.V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopedic tissue engineering. *Biomaterials*; **2005**, 26, 5983–5990.
- [7] M. George, T. E. Abraham, Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan – a review, *J. Control. Release*; **2006**, 114, 1–14.
- [8] M. E. Gomes, R. L. Reis, Biodegradable polymers and composites in biomedical applications: From catgut to tissue engineering, part 1 available systems and their properties, *Int. Mater. Review*; **2004**, 49, 261-273.
- [9] F. R. Torres, S. Commeaux, O. P. Troncoso, Starch based biomaterials for wound dressing applications, *Starch*; **2013**, 65, 543-551.
- [10] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposite, *Compos.Sci. Techno*; **2003**, 63, 2223- 2253.
- [11] Damien Baigl, Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles, Biophysique [physics.bio-ph], Université Pierre et Marie Curie - Paris VI ; **2003**.
- [12] K.I. Draget, O. Smidsrød, G. Skjåk-Broek, Alginates from algae, in: E.J. Vandamme, S. De Baets (Eds.), *Biopolymers. Polysaccharides II. Polysaccharides from Eukaryotes*, Wiley, Trondheim; **2002**, 216-244.
- [13] Sadegh-Zadeh, K. Fuzzy genomes, *ArtifIntell Med*; **2000**; 18:1-28.
- [14] T.J. Thomas, H.A. Tajmir-Riahi, T. Thomas, Polyamine-DNA interactions and development of gene delivery vehicles, *Amino Acids*; **2016**, 48, 2423–2431.
- [15] M. Castelnovo, J-F. Joanny, *Langmuir*; **2000**, 16, 7524.
- [16] N. Akiyoshi Kuzume, Yuu Miki, Masatoki Ito.Characterisation of PAMPS–PSS pore-filling membrane for direct methanol fuel cell ; **2013**.
- [17] GP Marks, Revue des avantages des polymères à base d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, AMPS dans les applications médicales : Revêtements, électrodes, soins des plaies et systèmes d'administration cutanée, *European Coatings Conference, Medical Coatings Adhésifs* ; **2008**.
- [18] Z. Amjad and R. W. Zhul, Particle size and microscopic investigation of iron oxide foulants in the presence of dispersants, *Association of Water technologies, Inc. 18th Annual Convention & Exposition, Charlotte, NC*; **2006**.

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

- [19] Yu. JF, JE. Sims, Ly. Sun, .In situ synthesis of polyelectrolyte/layered double hydroxide intercalation compounds; *Journal of Materials Science*; **2017**, 52, 6647-6655.
- [20] B. Urbano, B.L. Rivas, Poly (sodium 4-styrene sulfonate) and poly (2-acrylamidoglycolic acid) nanocomposite hydrogels: Montmorillonite effect on water absorption, thermal, and rheological properties; *Polym. Bull*; **2011**, 67, 1823-1836.
- [21] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes, *Electrochimica Acta*; **2017**; 258, 453-466.
- [22] Delphine MOINARD, LES POLYÉLECTROLYTES EN ÉTOILE : Synthèse et étude par diffusion de rayonnement et rhéologie, Université Bordeaux 1, Doctorat ; **2003**, (2739).
- [23] M. Castelnovo, J-F. Joanny, *Langmuir*; **2000**, 16, 7524
- [24] X. Jiang and P. T. Hammond, *Langmuir*; **2000**, 16, 8501
- [25] Guillaume. Miquelard-Garnier, Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, *Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI* ; **2008**.
- [26] M. N. Spiteri, Thèse de doctorat, Paris XI, Orsay, France ; **1997**.
- [27] Catherine. Esquenet, Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyelectrolytes rigides et semi rigides et de polysaccharides associatifs, Université Joseph-Fourier - Grenoble I Thèse de Doctorat ; **2003**.
- [28] K. J. Kim, M. Shahinpoor. *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, Stevenson Ranch, C.A, USA; **2002**, 3, 227.
- [29] L. Auvray¹, A. Brûlet, Diffusion de neutrons aux petits angles appliquée aux études d'interfaces et de systèmes confinés. *Collection SFN 8* ; **2007**, 179–205.
- [30] N.BOUDJELLAL, Etude statique et dynamique des solutions de polyélectrolytes : Etude théorique et exemples expérimentaux. Université de Tlemcen-Algérie, Mémoire de magister en physique ; **2009**.
- [31] Marie-Noëlle SPITERI, Conformation et corrélations spatiales dans les solutions de polyélectrolytes : Etude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, Thèse, **1997**.
- [32] J. Combet, Structure des solutions de polyélectrolytes : Apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles. *EDP Sciences*; **2010**, 153–176.
- [33] J.F, Joanny, J.L, Barrat, *Theory of Polyelectrolyte Solutions*, *Advances in Chemical Physics*; **1996**, 94, 1-66.
- [34] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York; **1971**.
- [35] M. Doi, S. F. Edwards, *the Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publ., Clarendon Press, New York; **1986**.
- [36] David Mecerreyes, *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes*; **2011**.1629-1648.
- [37] R.V. Klitzling, R. Steitz, *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Stevenson Ranch, CA, USA; **2002**, 1, 313.
- [38] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotynev, *Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects*. *Electrochimica, Acta*; **2000**, 45, 2403-2421.
- [39] M.-S. Kang, Y.-J. Choi, I.-J. Choi. Electrochemical characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*; **2003**, 216, 39-53.

Chapitre I : Concepts De Base Des Polyélectrolytes

[40] J. Kerres, W. Cui, Mélanges constitués d'acides, de bases et de polymères, et leur utilisation dans des procédés à membrane, WO99/54389, Journal of Membrane Science ; **1999**, 153, 83-90.

[41] Jérémie Gummel, Thèse de Doctorat, Structures et mécanismes de formation de complexes polyelectrolyte-protéine ; **2006**.

[42] A. Diaspro, D. Silvano, S. Krol, O. Cavalleri and A. and A. Gliozzi, Langmuir; 2002, 18, 5047.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Introduction

Différentes longueurs d'onde permettent d'observer un échantillon à des échelles spatiales différentes. Le mode d'interaction entre le rayonnement avec la matière dépend de la structure électronique ou nucléaire de l'échantillon et de la nature du rayonnement utilisé. Le rayonnement incident est d'une longueur d'onde de l'ordre du micron pour la lumière visible, du nanomètre ou de l'Angstrom pour les neutrons [1]. La diffusion de la lumière (LS) et la diffusion des neutrons à petits angles (SANS) sont les méthodes choisies pour étudier la conformation des polyélectrolytes en solution [2].

II.1. Diffusion de la lumière (LS)

Le phénomène de diffusion de la lumière permet d'avoir des informations sur des échantillons de grande taille ($>1000 \text{ \AA}$) [3]. Ces phénomènes de diffusion sont liés à l'interaction de la lumière avec une répartition aléatoire de structures volumiques ou superficielles engendrant des modifications dans la direction de propagation d'une partie du faisceau lumineux, la direction du rayonnement incident et sa polarisation sont modifiées. La lumière ainsi diffusée porte l'information de dépolarisation [4].

La diffusion statique de la lumière (DLS) : permet d'obtenir des informations sur la structure des polyélectrolytes en solution mais aussi sur la conformation des systèmes étudiés, tel que la conformation des chaînes polyélectrolytes. Le principe est basé sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée par les objets en solution (Figure II.1.1). Cette technique a permis de mettre en évidence, pour des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté, l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée I_q en fonction de l'angle de diffusion θ , c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde q , qui est défini comme suite :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II.1})$$

ou λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n l'indice de réfraction et θ représente et l'angle de diffusion.

Cette technique néglige les fluctuations temporelles et repose sur l'analyse des fluctuations spatiales [5]. Elle ignore les transferts d'énergie entre le rayonnement incident et l'échantillon cible, elle mesure aussi des distances moyennes [6].

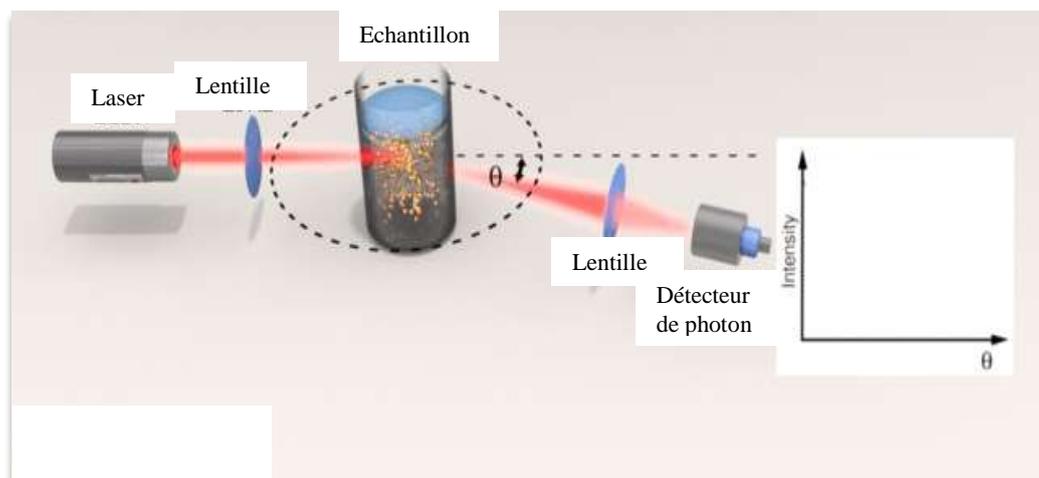


Figure II. 1. 1 : Schéma simplifié du principe de diffusion statique de la lumière (DSL)

II.2. Diffusion des neutrons (NS)

La diffusion des neutrons offre des perspectives uniques sur la structure et l'organisation des systèmes étudiés [7]. Compte tenu de la nature des neutrons qui sont des particules fascinantes pour percer les secrets de la matière, pour leur énergie et leur absence de charge, leur interaction avec l'échantillon est non destructive [8], il n'interagit donc pas avec les champs électriques, dont celui dû aux électrons [9]. Suivant les densités de longueur de diffusion des différents constituants (polyions, contre-ions et solvant), qui contribuent à l'intensité diffusée, il est possible d'extraire des informations sur l'état de dispersion et sur la conformation moyenne des macroions en solution [10].

Diffusion des neutrons à petit angle (SANS) : Les polyélectrolytes sont étudiés par la SANS, le contraste est d'origine nucléaire [11]. Cette expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence incidente (Figure II.2.1), de longueur d'onde moyenne λ , sur l'échantillon à étudier et à mesurer grâce à un détecteur la variation d'intensité diffusée $I(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ . Cette technique fournit des informations structurales sur des échantillons ayant une taille [20-1000 Å] [1], l'analyse des courbes de SANS vise à déterminer notamment la taille globale des objets, le rayon de giration, leur forme et les interactions lorsque leur concentration dans l'échantillon augmente [11].

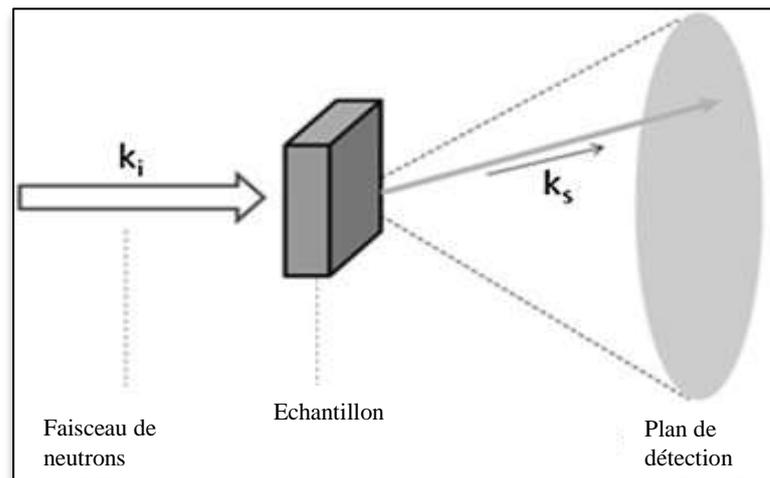


Figure. II. 2. 1 : Schéma simplifié du principe de diffusion des neutrons à petits angles (SANS).

Les courbes de diffusion sont reliées à l'organisation spatiale des deux constituants : polyions et contre-ions [10].

Références bibliographiques

- [1] M. Doi, S. F. Edwards, the Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publ, Clarendon Press, New York; **1986**.
- [2] A. J. Heeger, Small angle neutron scattering (SANS) studies of a conjugated polyelectrolyte in aqueous solution, Chemical physics Letters; **2001**, 348, 411-415.
- [3] H. Glättli, La diffusion de neutrons aux petits angles, J. Phys, IV France ; **2001**, 11, 9-19.
- [4] S. Tabet, Théorie de corrélation de la diffusion de Rayleigh de la lumière dans les matériaux polymères amorphes, Magister ; **2010**.
- [6] Philippe Lorchat, Structure des solutions aqueuses des polyélectrolytes fortement chargés, Université de Strasbourg, Thèse ; **2012**.
- [7] M. Haertlein, Perdeuteration of cholesterol for neutron scattering applications using recombinant Pichia pastoris; **2018**, 0009-3084.
- [8] Marion Jasnin, Bioneutronique : La diffusion de neutrons pour l'étude de la dynamique des protéines, Spectra analyse n° 251 • Septembre - Octobre **2006**.
- [9] J. Teixeira, Introduction à la diffusion de neutron, Collection SFN 8 ; **2007**,1-9.
- [10] David Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes; **2011**, 1629-1648.
- [11] H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, Harper and Row, New York; **1971**.

Chapitre III

**Propriétés thermodynamiques et
structurales :**

Effet de l'interaction électrostatique

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

III.1. Présentation de l'approximation de la phase aléatoire

Ce chapitre, présente une étude des propriétés thermodynamiques, de certains comportements en phase et des structures particulières trouvées dans les solutions. 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, N étant le nombre de monomères le long de la chaîne et f la fraction de charge de chaque monomère (f étant inférieure à 1) [1].

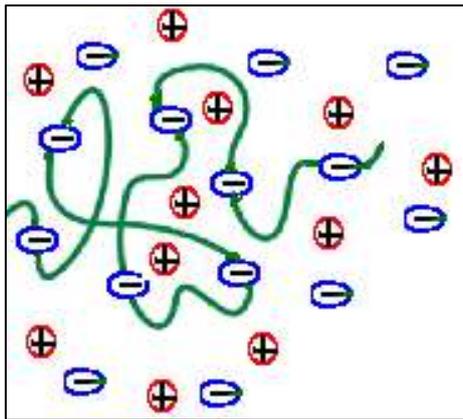


Figure III. 1. 1 : Représentation schématique d'un polyélectrolyte en solution en présence d'un sel.

Les propriétés thermodynamiques de ces systèmes seront établies à l'aide de leurs corrélations avec les propriétés structurales.

Ce travail fait suite à celui publié par Chatelier et Joanny [2] en introduisant les effets entropiques du polyion qui ont été ignorés par ces auteurs en considérant la limite de la chaîne infiniment longue.

Nous considérons dans ce cas les polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant.

La matrice des facteurs de structure du mélange de polyélectrolytes 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 l'approximation de la phase aléatoire ou RPA (Random Phase Approximation) [3 ; 4].

Ce formalisme s'exprime en fonction de $S(q)$ et $S_0(q)$, respectivement les matrices des facteurs de structure partiels en présence et en absence d'interaction, V représente la matrice d'interaction [5 ; 6].

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

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

III.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 :

$$S_0(q) = \begin{pmatrix} N\bar{\phi}P(q) & 0 & 0 \\ 0 & \bar{n} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\phi}_l \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

La matrice inverse des facteurs de structure sans interaction est :

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

Nous constatons que seul le premier terme de la matrice contient le terme $P(q)$ et donc les effets de la taille de la chaîne.

Si l'approximation $P^{-1}(q) \cong \frac{q^2 Na^2}{12}$ est utilisée [2], le premier terme de la matrice 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.

Pour illustrer ce point, nous avons reporté sur la figure (III.1) la variation du facteur de forme d'une chaîne gaussienne flexible dans trois cas différents, autrement dit celle utilisée par Chatelier et Joanny (courbe 1), l'expression utilisée par Debye (courbe 2) et celle d'Edwards (courbe 3).

❖ Facteur de forme utilisé par Chatelier et Joanny [2]

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

Dans ce modèle, le facteur de forme s'écrit :

$$P(q) = \frac{2}{q^2 R_g^2} \quad (\text{III.4})$$

❖ Facteur de forme de Debye

$$P(q) = \frac{2}{q^4 R_g^4} (\exp(-q^2 R_g^2) + q^2 R_g^2 - 1) \quad (\text{III.5})$$

❖ le facteur de forme du polyion selon l'approximation d'Edwards s'écrit :

$$P(q) = \frac{1}{1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}} \quad (\text{III.6})$$

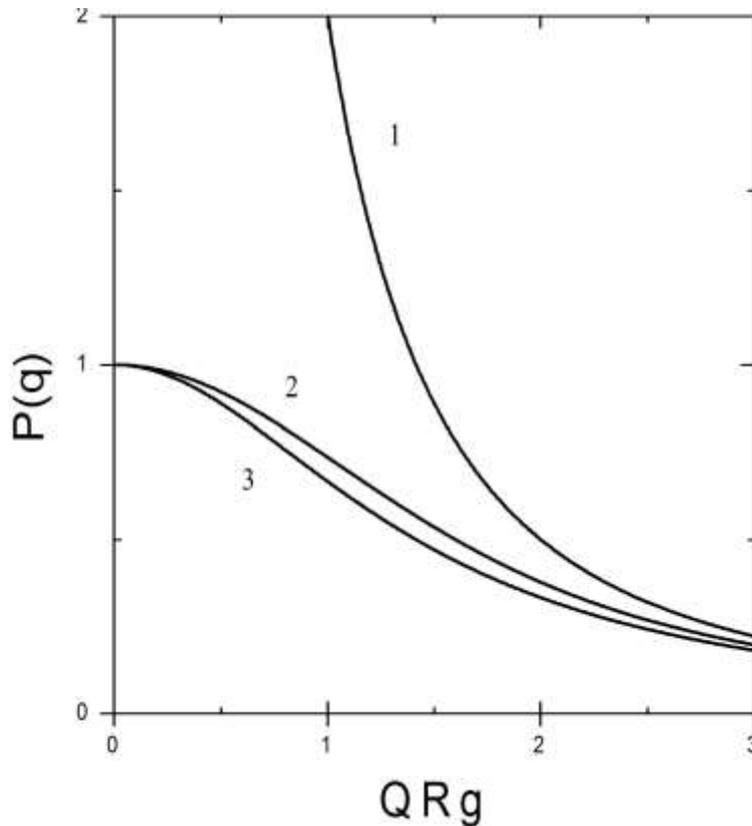


Figure III. 1 : Le facteur de forme d'une chaîne gaussienne en fonction de $Q.R_g$ pour trois cas différents :

- 1- $P(q) = \frac{2}{q^2 R_g^2}$ (Châtelier et Joanny).
- 2- $P(q) = \frac{2}{q^4 R_g^4} (\exp(-q^2 R_g^2) + q^2 R_g^2 - 1)$ (approximation de Debye).
- 3- $P(q) = \frac{1}{1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}}$ (approximation d'Edwards).

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

Nous constatons que la courbe 1 diverge près de l'axe des ordonnées, les courbes 2 et 3 tendent correctement vers 1 et diffèrent légèrement dans la totalité du domaine considéré. Pour simplifier les calculs mathématiques et pour une comparaison directe avec les résultats obtenus par Châtelier et Joanny, nous utilisons le facteur de forme donné par l'approximation d'Edwards (courbe 3).

La suite de ce travail comportera une étude comparative des propriétés structurales du système en utilisant le facteur de forme donné par l'approximation de Chatelier et Joanny et celui donné par la fonction d'Edwards, nous nous intéresserons particulièrement à l'effet de la taille du polyion.

III.1. 2. Matrice des interactions dans l'approximation de Debye – Hückel

Pour obtenir la matrice d'interaction V , nous ne 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.

L'interaction de volume exclu entre monomères s'exprime en termes du second coefficient de viriel (positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant et nul en solvant thêta) du troisième coefficient de viriel (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 [7].

La matrice d'interaction de ce système s'écrit donc :

$$V = \begin{pmatrix} v + \frac{4\pi l_B f^2}{q^2} & \frac{4\pi l_B f}{q^2} & -\frac{4\pi l_B f}{q^2} \\ \frac{4\pi l_B f}{q^2} & \frac{4\pi l_B}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} \\ -\frac{4\pi l_B f}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} & \frac{4\pi l_B}{q^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

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

En combinant les équations (III. 7) et (III.3) nous obtenons :

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

$$S^{-1}(q) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\bar{\phi}_{NP}(q)} + \frac{4\pi l_B f^2}{q^2} + \nu & \frac{4\pi l_B f^2}{q^2} & -\frac{4\pi l_B f}{q^2} \\ \frac{4\pi l_B f}{q^2} & \frac{1}{\bar{n}} + \frac{4\pi l_B}{q^2} & -\frac{4\pi l_B}{q^2} \\ -\frac{4\pi l_B}{q^2} & \frac{4\pi l_B}{q^2} & \frac{1}{\bar{\phi}_i} + \frac{4\pi l_B}{q^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.8})$$

Nous exprimerons les équations en utilisant les paramètres suivants :

κ est l'inverse de la longueur d'écran Debye-Hückel

$$\kappa^2 = 4\pi l_B (\bar{\phi}_i + \bar{n}) \quad (\text{III.9})$$

et le vecteur d'onde caractéristique q^* qui est défini par:

$$q^{*4} = \frac{48\pi l_B \bar{\phi} f^2}{a^2} \quad (\text{III.10})$$

Après inversion de cette matrice nous obtenons les différents facteurs de structures S_{ij} qui vont nous permettre de déduire les propriétés structurales du système.

Dans ce travail nous nous intéresserons au facteur de structure monomère-monomère.

III. 1. 4. Facteur de structure monomère – monomère

Dans le modèle de Chatelier et Joanny [2], le facteur de structure monomère-monomère se met sous la forme :

$$\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{1 + \frac{q^2}{\kappa^2}}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (\text{III.11})$$

On constate que l'équation obtenue est semblable à celle trouvée par Châtellier et Joanny [2].

Sa dérivée s'annule au point où $S_{mm}(q)$ admet un maximum, c'est-à-dire :

$$\frac{q_m}{\kappa} = \sqrt{\frac{q^*}{\kappa} - 1} \quad (\text{III.12})$$

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

Des diagrammes de phase de la solution dans le cas d'une chaîne infinie ont été effectués dans des travaux antérieurs [7] montrant des zones de stabilité.

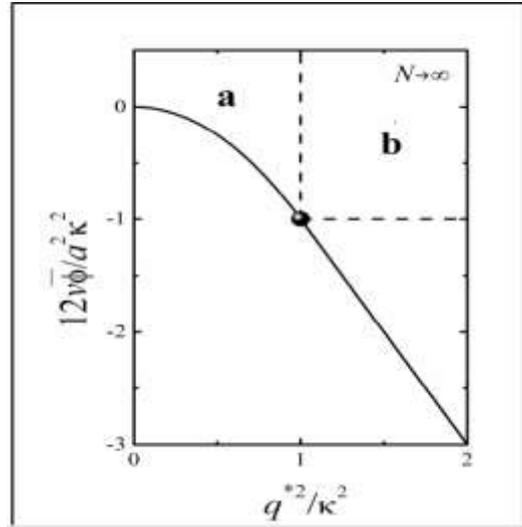


Figure III.2 : Diagramme de phase montrant les lignes de transition macro-phase (à gauche du point de Lifshitz représenté par un cercle noir) et micro-phase (à droite), dans le cas d'une chaîne infinie.

Nous constatons que :

- Quand $q^* > \kappa$, la fonction de corrélation monomère-monomère présente un pic à un vecteur d'onde q_m tel que $q_m^2 = q^{*2} - \kappa^2$.
 $S_{mm}(q)$ admet un pic dans la région $q^* > \kappa$. Ce pic diverge en traversant la ligne d'instabilité définie par :

$$\frac{12v\bar{\Phi}}{\kappa^2 a^2} = 1 - 2 \frac{q^{*2}}{\kappa^2} \quad (\text{III.13})$$

- Quand $q^* < \kappa$, le facteur de structure admet un pic à un vecteur d'onde nul (i.e $q_m = 0$). La limite de stabilité est atteinte quand le dénominateur de l'équation (III.11) s'annule à $q = 0$ i.e $D(q = 0) = 0$

Ceci donne

$$\frac{12v\bar{\Phi}}{\kappa^2 a^2} = - \left(\frac{q^*}{\kappa} \right)^4 \quad (\text{III.14})$$

Cette limite de stabilité dans ce cas, correspond à une séparation de phase macroscopique (transition macrophase) induite par l'interaction entre le polymère et le solvant.

- Quand $q^* = \kappa$, il y'a séparation entre la région où le maximum est à ($q = 0$) (macro-phase) et l'autre où le maximum est à q_m fini (microphase).

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

La figure (III.3) montre les courbes des facteurs de structures normalisés calculés dans le cas d'une chaîne infinie aux positions définies prises des diagrammes de phases élaborés dans des travaux antérieurs [7]. Au lieu des variables n (concentration en sel), v (température ou volume exclu) et ϕ , nous avons employé q^{*2}/κ^2 et $\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}$ comme variable.

On remarque que :

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

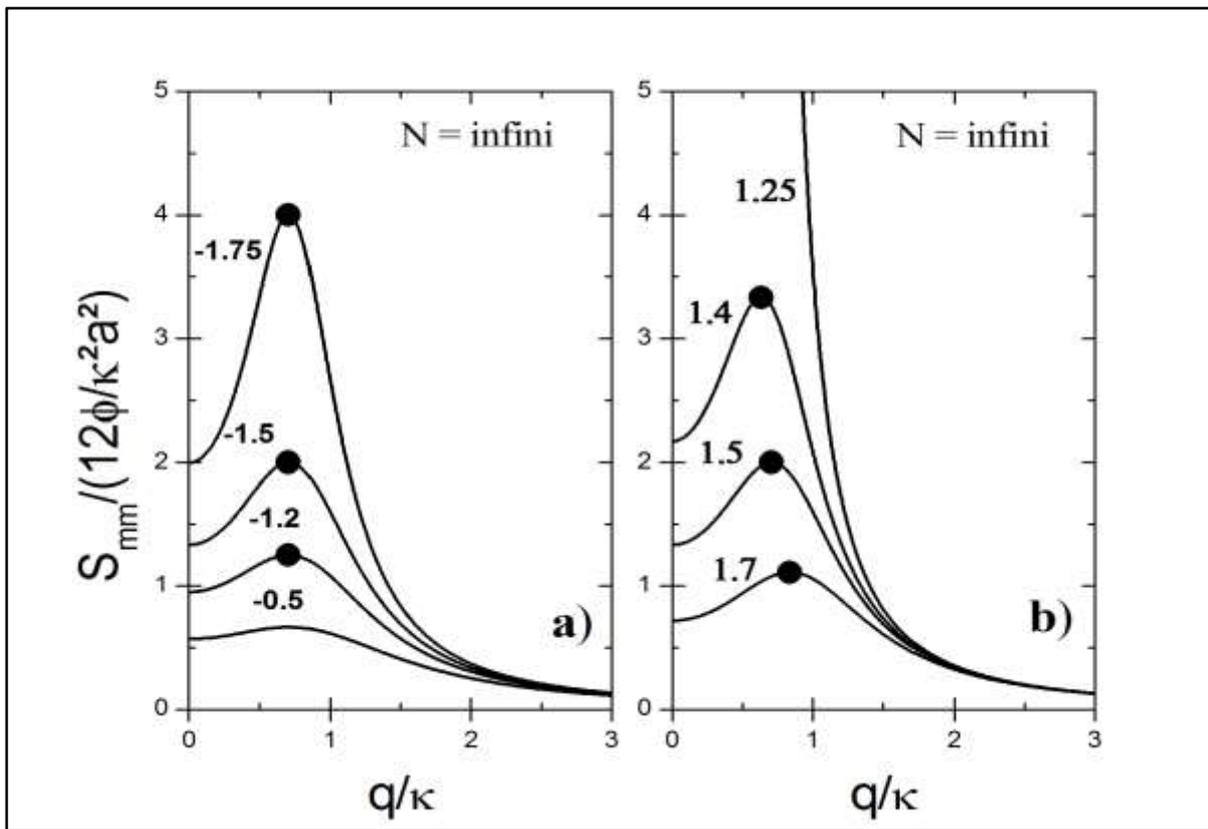


Figure III. 3 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour une chaîne de longueur infinie. Courbe : (a) Effet de la température, $\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -0,5; -1,2; -1,5; -1,75$ et $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1,5$; Courbe b) : Effet de la fraction ϕ , $\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -1,75$ et $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} = 1,7; 1,5; 1,4; 1,25$.

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

Ces résultats restent qualitativement les mêmes pour des chaînes de longueurs finies. Mais les effets entropiques donnent lieu à un déplacement de la zone de stabilité. Ce déplacement est d'autant plus important que la chaîne est courte.

Pour montrer cela nous avons utilisé le facteur de forme selon l'approximation d'Edwards (III.6), le facteur de structure s'écrit :

$$\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{1 + \frac{q^2}{\kappa^2}}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) + \left(\frac{2}{R_g^2} + \frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (\text{III.15})$$

La dérivée de l'équation. (III. 15) s'annule à un vecteur d'onde finie q_m indépendant de la longueur de la chaîne N , $q_m = \sqrt{q^{*2} - \kappa^2}$ ce qui signifie que $S_{mm}(q)$ admet un pic dans la région $q^* > \kappa$. Ce pic diverge en traversant la ligne d'instabilité définie par :

$$\frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2 \frac{q^{*2}}{\kappa^2} + 1 - \frac{12}{Na^2 \kappa^2} \quad (\text{III.16})$$

Le terme $\frac{12}{Na^2 \kappa^2}$ de cette équation produit un décalage significatif de la zone de stabilité pour les longueurs de chaîne finies.

La figure (III. 4) montre les courbes des facteurs de structures normalisés calculés dans le cas d'une chaîne finie ($N = 1200$) aux positions définies prises des diagrammes de phases élaborés dans des travaux antérieurs [7].

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

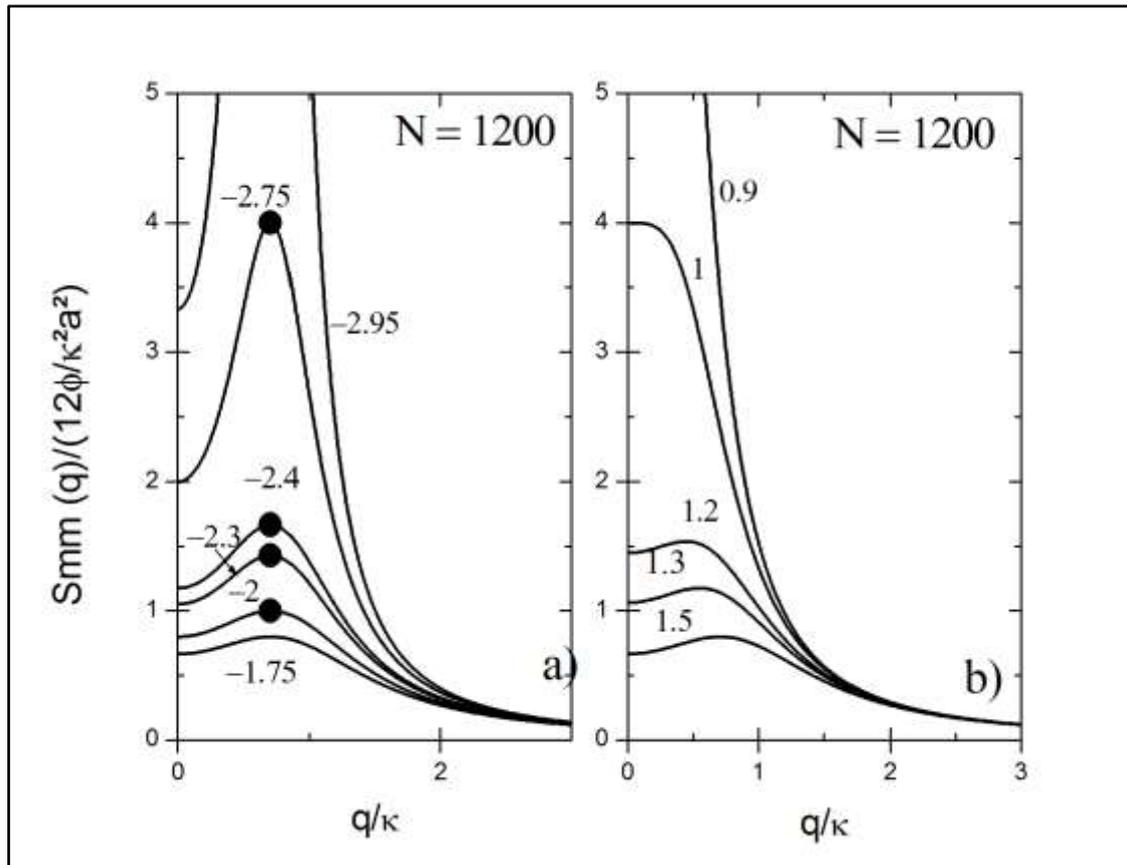


Figure III. 4 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\phi/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour une longueur de chaîne $N = 1200$ ($\kappa.a = 0.1$)

Courbe (a) : Effet de la température, $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -1,75 ; -2 ; -2,3 ; -2,4 ; -2,75 ; -2,95 ; -1,75$ et $q^*/\kappa^2 = 1,5$

Courbe (b) : Effet de la fraction ϕ , $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -1,75$ et $q^*/\kappa^2 = 0,9 ; 1 ; 1,2 ; 1,3 ; 1,5$

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

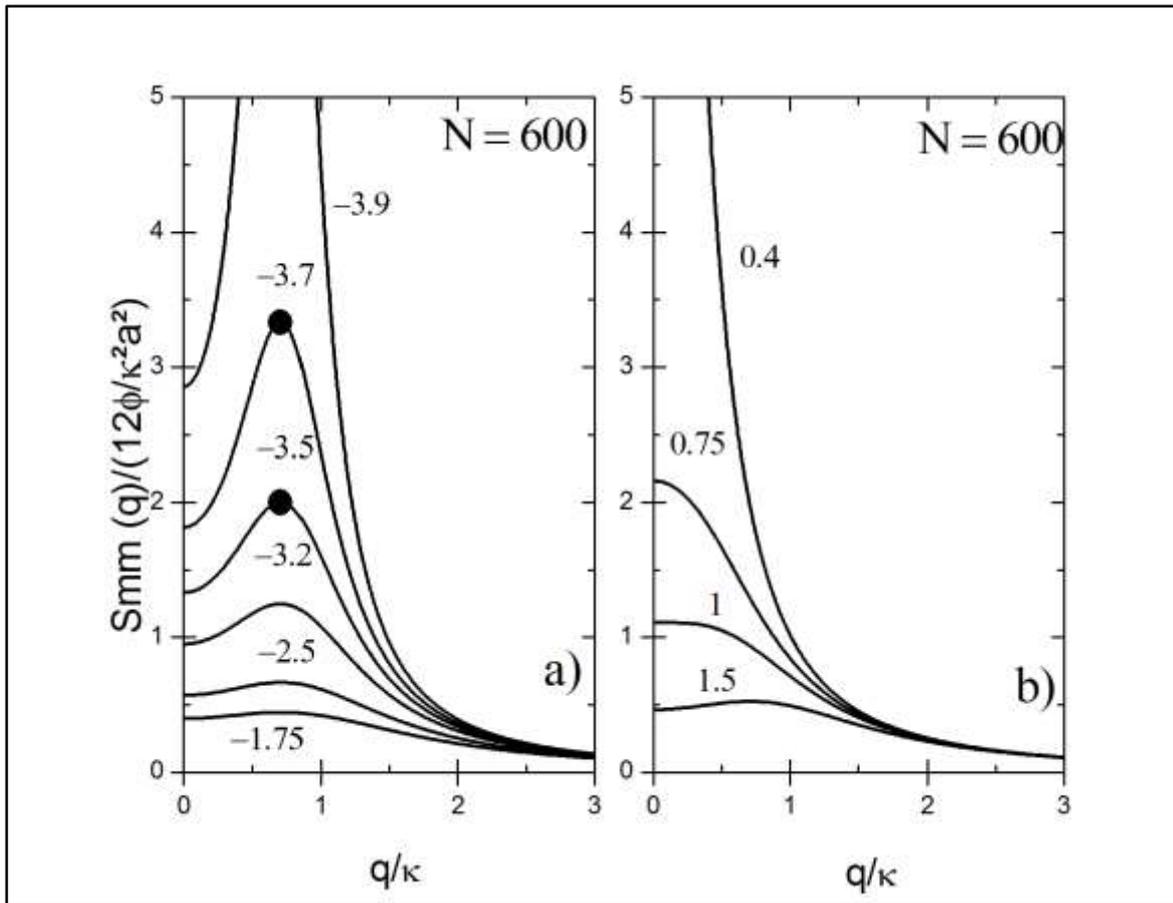


Figure III. 5 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour une longueur de chaîne $N = 600$. ($\kappa \cdot a = 0.1$)

Courbe (a) : Effet de la température, $12 \cdot v \cdot \bar{\phi} / a^2 \cdot \kappa^2 = -1,75 ; -2,5 ; -3,2 ; -3,5 ; -3,7 ; -3,9$; et $q^*/\kappa^2 = 1,5$

Courbe (b) : Effet de la fraction ϕ , $12 \cdot v \cdot \bar{\phi} / a^2 \cdot \kappa^2 = -1,75$ et $q^*/\kappa^2 = 0,4 ; 0,75 ; 1 ; 1,5$.

On remarque que :

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

La figure (III.5.a) montre les variations de $\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2}$ dans les conditions $q^*/\kappa^2 = 1,5$ et différentes valeurs du paramètre $\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}$ selon la longueur de la chaîne.

Dans cette représentation, le facteur de structure de la chaîne de longueur infinie diverge plus rapidement que pour une chaîne de longueur finie ($N = 1200$ et $N = 600$) et dans les conditions de température, de force ionique et de degrés d'ionisation similaires, le facteur de structure présente un pic beaucoup plus faible et qui diminue avec le degrés de polymérisation.

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

Cela signifie que les effets des extrémités des chaînes stabilisent le système vers la séparation microphase qui augmente au fur et à mesure que la chaîne devient plus courte, comme le montre la figure (III.5), ainsi une augmentation de la miscibilité due à une augmentation d'entropie pour les chaînes les plus courtes.

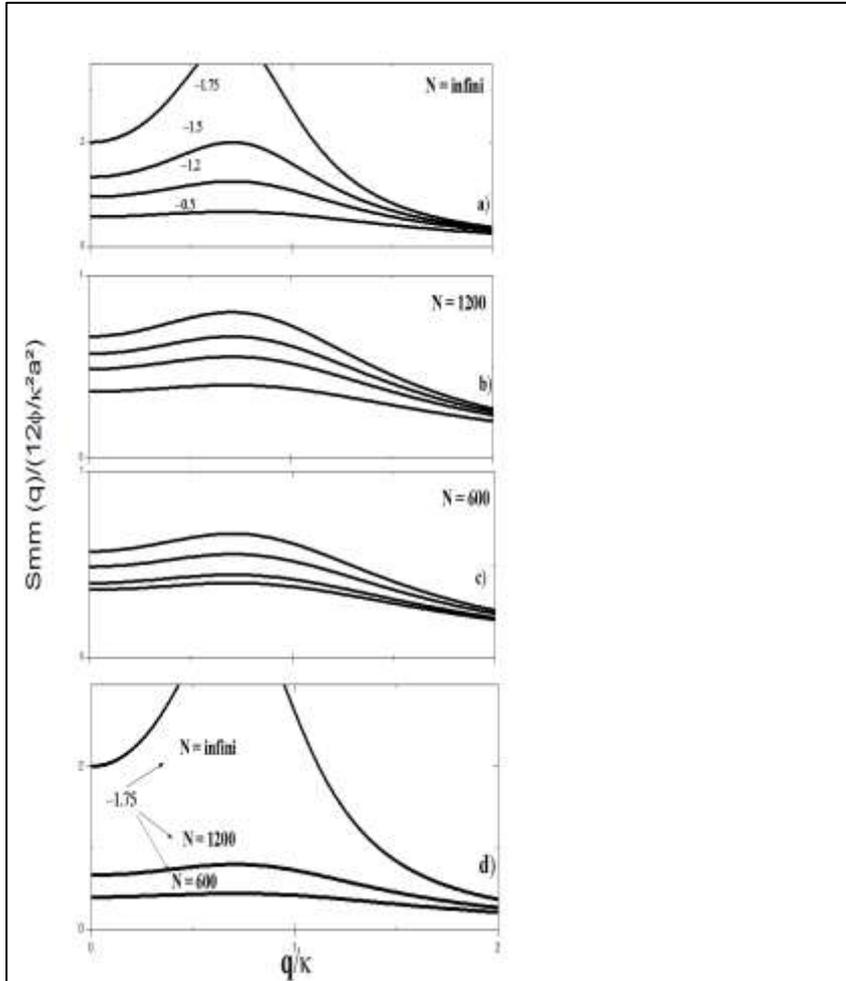


Figure III. 6 : Facteur de structure normalisé $\frac{S_{mm}(q)}{12\phi/\kappa^2 a^2}$ en fonction de q/κ pour $N = \infty$; $N = 600$ et $N = 1200$, aux conditions : $12.v.\phi/a^2.\kappa^2 = -0,5$; $-1,2$; $-1,5$; $-1,75$; et $q^*/\kappa^2 = 1,5$.

Chapitre III : Propriétés Thermodynamiques et Structurales : Effet de l'interaction électrostatique.

Références bibliographiques

- [1] D. Baigl, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France ; **2003**.
- [2] Joanny, J.F. and Barrat, J.L. *Advances in Chemical Physics*; **1996**, 94.
- [3] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y; **1979**.
- [4] Z. Akcasu, *Static Light Scattering*, W. Brown Editor, Uppsala; **1992**.
- [5] M. Benmouna, A. Bouayed, *Macromolecules*; **1992**, 25, 5318.
- [6] H. Yamakawa; *Introduction to Polymer Solutions*, Harper and Row, Chicago; **1970**.
- [7] F. Benmouna, Y. Bouayed-Kazi, M. Benmouna, A study of correlations between structural properties and phase behaviour of polyelectrolyte systems: Effects of size and chain form factor, *European Polymer Journal*; **2009**, 45, 1580–1585.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales des systèmes polyélectrolytes à plusieurs constituants. Les charges sont distribuées uniformément le long de la chaîne. L'intérêt de ce sujet est fondamental car les polyélectrolytes se retrouvent dans de nombreux domaines comprenant la santé, biologie, l'environnement et dans différents systèmes industriels.

Après une introduction générale, dans laquelle nous avons abordé la problématique du sujet tout en décrivant le système étudié, son utilité sur les plans théoriques et expérimentaux et leur nombreuse application dans les différents domaines.

Nous avons passé en revue au chapitre I quelques propriétés particulières des polyélectrolytes tout en présentant une classification globale des polyélectrolytes. Nous avons d'abord défini les grandes classes des polyélectrolytes, les principales d'entre elles étant représentées par les PE faibles ou forts, hydrophiles ou hydrophobes. La présence des charges libres (petits ions) en solution aqueuse influe fortement sur les interactions électrostatiques.

Nous avons consacré le chapitre suivant aux techniques expérimentales les plus utilisées dans l'étude des propriétés statiques des solutions de polyélectrolytes. Nous avons ainsi expliqué en détail les techniques de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et de diffusion statique de la lumière (DLS).

Le chapitre III est essentiellement une reprise du travail de Châtellier et Joanny [2] complétée par une étude quantitative explicite et numérique en choisissant les paramètres utilisés par les mêmes auteurs. Ces auteurs n'ont pas introduit l'effet de la masse des polymères. Ils ont supposé que les chaînes étaient infiniment longues négligeant tout simplement les effets entropiques. Or, ces effets sont loin d'être négligeables comme l'ont montré Benmouna et al [7], où ces auteurs ont mis en évidence l'existence de différences substantielles dans les propriétés structurales et de comportement en phase selon que la masse du polymère est finie ou infiniment grande.

Nous avons mené une étude détaillée des propriétés structurales des polyélectrolytes faiblement chargés et en solution, à travers le facteur de structure de la solution. Cette étude rentre dans le cadre du travail effectué par Benmouna et al [7]. Nous nous sommes intéressés à la variation du facteur de structure en fonction de la longueur de la chaîne.

En introduisant les effets entropiques dus à des longueurs finies de polyions, nous avons montré que ces effets étaient importants car ils donnent naissance à un déplacement du pic du facteur de structure et donc des déplacements importants des diagrammes de phases [7]. En les négligeant on risquait d'avoir une interprétation erronée des résultats expérimentaux.

En perspective, une confrontation des calculs théoriques avec des résultats expérimentaux sera intéressante.

Résumé

Notre travail porte sur les propriétés thermodynamiques et structurales des polyélectrolytes en solutions. Les polyélectrolytes sont des macromolécules chargées, possédant des groupements ionisable qui se dissocient dans un solvant polaire comme l'eau. Cette propriété rend leur domaine d'application large et très varié. Des interactions électrostatiques de longue et courte portée assurent la structure de ces systèmes, c'est ce qui fait la différence avec les polymères neutres et leur donne des propriétés particulières. Les polyélectrolytes sont caractérisés par différentes grandeurs électrostatiques. La diffusion statique (SANS/DSL) sont les techniques expérimentales utilisés pour étudier la structure et la conformation de ces systèmes polyélectrolytes. Le but de ce mémoire est de considérer certaines de ces propriétés particulières en mettant l'accent sur les effets de paramètres comme la masse moléculaire. Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives possibles de généralisation de ce travail.

Mots clés : Polyélectrolytes, diffusion statique, propriétés thermodynamiques et structurales, facteur de structure, facteur de forme.

Abstract

Our work focuses on the thermodynamic and structural properties of polyelectrolytes in solutions. Polyelectrolytes are charged macromolecules, possessing ionizable groups, which dissociate in a polar solvent such as water; this property renders their wide and varied range of application. Long- and short-range electrostatic interactions ensure the structure of these systems, which makes the difference with neutral polymers and their particular properties. Polyelectrolytes are characterized by different electrostatic parameters. Static scattering (SANS / DSL) are the experimental techniques used to study the structure and conformation of these polyelectrolyte systems. The purpose of this thesis is to consider some of these particular properties with emphasis on the effects of parameters such as molecular weight. Finally, a general conclusion and possible perspectives of generalization of this work close the thesis.

Keywords: Polyelectrolytes, static diffusion, thermodynamics and structural properties, structure factor, form factor.

ملخص

يركز عملنا على الخصائص الديناميكية الحرارية و البنيوية للبولي إلكتروليت في المحلول. البولي إلكتروليت جزيئات ضخمة مشحونة ، تمتلك مجموعات مؤينة تتفكك في مذيب قطبي مثل الماء ، هذه الخاصية تجعل نطاقها التطبيقي واسع و متنوع. التفاعلات الكهروستاتيكية طويلة و قصيرة المدى تهيأ بنية هذه الأنظمة ، مما يجعل الفرق مع البوليميرات المحايدة و ينتج عنها خصائص تميزها. يتميز البولي إلكتروليت بمقاييس إلكتروستاتيكية مختلفة. تم إستعمال تقنية ثابتة الانتشار لدراسة بنية و تشكيلة هذه الأنظمة. الغرض من هذه الرسالة هو النظر في بعض هذه الخصائص المعينة مع التركيز على تأثيرات المعلمات مثل الوزن الجزيئي. وأخيراً، يتم إغلاق الأطروحة من خلال استنتاج عام ومنظورات محتملة لتعميم هذا العمل.

كلمات مفتاحية:البولي إلكتروليت ، الخصائص الديناميكية الحرارية و البنيوية ، الانتشار الثابت ، عامل الشكل ، عامل البنية.