



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité: Physico-Chimie des Polymères

Par :

Mme Lila Bouzina-Saib

Sur le Thème

SYSTÈMES MIXTES ASSOCIANT POLYMÈRES ET NANOPARTICULES

Soutenue publiquement le 24 Juin 2020 à Tlemcen devant le jury composé de:

M. S. Khaldi	Professeur	UABT	Président
M. D. Benachour	Professeur	UFAS	Examineur
M. A. Boussaid	Professeur	UABT	Examineur
M. S. Bousalem	Professeur	CUBBAT	Examineur
M. A. Bensafi	Professeur	UABT	Directeur de Thèse
M. M. Rawiso	Directeur de Recherche Emérite	ICS Strasbourg	Co-Directeur de Thèse
M. M. Benmouna	Professeur	UABT	Invité

Laboratoire de Recherche sur les macromolécules LRM

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

A la mémoire de mon père

A ma mère

La Persévérance fait avec la patience un pacte silencieux

Anne Barratin

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Charles Sadron (ICS) à Strasbourg dans le groupe Polymères et Systèmes Mixtes (PSM). Je remercie, particulièrement Monsieur J.-F. Legrand Professeur, ancien Directeur de l'ICS pour son accueil.

Mes remerciements iront tout d'abord à mon Co-directeur de thèse, Monsieur M. Rawiso, Directeur de Recherche Emérite à l'ICS, personnage charismatique. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance de m'avoir invitée à un stage de Recherche d'une durée d'une année. Il m'a fait bénéficier de son expérience, de ses innombrables compétences en physico-chimie des polymères. Il m'a initiée aux techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles. Je n'oublierai pas les nombreuses discussions fructueuses que nous avons pu avoir le soir autour de mon travail et aussi sa correction du manuscrit de thèse.

Je remercie mon Directeur de thèse Monsieur A. Bensafi, Professeur à la Faculté des Sciences de Tlemcen, de m'avoir aidée et orientée vers l'institut Charles Sadron à Strasbourg.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur D. Benachour Professeur à la Faculté des Sciences de Sétif, de vouloir bien juger ce travail et honorer de sa participation ma soutenance de thèse.

Monsieur S. Khaldi, Professeur à la Faculté des Sciences de Tlemcen, et Monsieur M. Benmouna, Professeur à la Faculté des Sciences de Tlemcen, ont bien voulu juger ce travail et honorer de leur participation ma soutenance de thèse. Je les en remercie vivement.

De même je remercie Messieurs A. Boussaid, Professeur à la Faculté des Sciences de Tlemcen et S. Bousalem Professeur à la Faculté des Sciences D'Aïn Temouchent pour avoir examiné ce travail, et pour leur présence au jury de cette thèse.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin Grenoble (ILL), je remercie B. Demé, notre contact local. Je remercie également les membres du service de caractérisation de l'ICS pour les mesures qu'ils ont faites pour moi, avec une pensée particulière au Dr. A. Rameau.

J'ai une pensée pour tous les membres du groupe PSM, pour les séminaires quotidiens, enrichissants mais aussi stressants lorsque les résultats ne sont pas au rendez-vous. Je pense plus particulièrement au Dr. F. Schosseler, pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Je pense également au Dr. M. Duval, pour sa présence

lors des expériences de diffusion de lumière, et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée. Je pense aux discussions utiles que j'ai eues avec les Dr. C. Mathis et J. Selb, ainsi qu'à J.P Lamps pour son dévouement et pour la distillation du Tétrahydrofurane. Je ne voudrais finalement pas oublier G. Fleith, pour ses nombreux conseils et sa perpétuelle bonne humeur.

Je ne saurais remercier toutes les personnes qui de loin ou de près m'ont aidée tout le long de ces années investies dans la recherche. Elles sont trop nombreuses ! Mais j'estime essentiel de dire un grand Merci au Dr. T. Charitat pour son aide le long de toutes ces années, sans oublier les Dr.B. Hammouda et J. Combet pour leurs conseils.

J'ai une profonde gratitude pour Mme R. Rawiso, qui m'a toujours accueillie chaleureusement chez elle. C'est une femme adorable. Finalement, un Merci tout particulier pour mes ami(es) d'Algérie et d'ailleurs: Claude, Assia, Zoubida, Lamia, Salima, Manel, Sanaa, Fouad, Maryline, Jean, Patrick, Rimma, Laure.

Cette thèse n'aurait pas pu s'écrire sans l'appui moral de ma famille. Je les remercie du fond du cœur de m'avoir encouragée et supportée toutes ces années sans oublier mon mari pour sa patience et sa compréhension.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
RÉFÉRENCES INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I: TECHNIQUES DE DIFFUSION DE RAYONNEMENT AUX PETITS ANGLES	6
I. GÉNÉRALITÉS SUR LA DIFFUSION DE RAYONNEMENT AUX PETITS ANGLES	7
I.1. <i>Géométrie et principe d'une expérience de diffusion</i>	7
I.2. <i>Section efficace différentielle de diffusion cohérente</i>	8
I.3. <i>Résolution spatiale et diffuseurs élémentaires</i>	9
I.4. <i>Fonctions de corrélation ou de structure</i>	16
II. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE	23
II.1. <i>Fonction de corrélation de l'intensité diffusée et fonction de diffusion intermédiaire</i>	23
II.2. <i>Combinaison statique-dynamique (SLS-DLS): cas des solutions de mélanges binaires asymétriques</i>	26
III. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TRAITEMENTS DES DONNÉES	28
III.1. <i>Diffusion de lumière</i>	28
III.2. <i>Diffusion de neutrons</i>	29
RÉFÉRENCES CHAPITRE I	32
CHAPITRE II : SYSTÈMES MIXTES ASSOCIANT POLYMÈRES ET COLLOÏDES	35
I. INTRODUCTION	35
II. INTERACTION DE DÉPLÉTION.....	37
III. APPROCHES THÉORIQUES DE L'INTÉRACTION DE DÉPLÉTION: MÉLANGES POLYMÈRES NEUTRES-COLLOÏDES MONODISPERSÉS	39
III.1. <i>Interaction de déplétion entre deux plaques parallèles due à des chaînes de polymère idéales</i> ..	39
III.2. <i>Approche des sphères dures pénétrables (PHS, Penetrable Hard Spheres)</i>	40
III.3. <i>Approches de Champ Moyen</i>	43
III.4. <i>Limite des protéines (Protein limit, PL)</i>	45
III.5. <i>Approche de la théorie de l'état liquide (PRISM)</i>	47
IV. APPROCHES EXPÉRIMENTALES DE L'INTÉRACTION DÉPLÉTION DANS LES MÉLANGES POLYMÈRES-COLLOÏDES	49
IV.1. <i>Limite colloïdale (Colloid Limit, CL)</i>	49
IV.2. <i>Crossover entre limite colloïdale (CL) et limite des protéines (PL)</i>	50
IV.2.1. Systèmes de sphères dures avec un rapport d'asymétrie $\zeta < 2$	51
IV.2.2. Systèmes de sphères dures avec un rapport d'asymétrie $\zeta > 2$: diagrammes de phases.....	52
IV.3. <i>Limite des protéines (Protein limit, PL)</i>	53
IV.3.1. Systèmes de sphères molles dans la limite des protéines.....	53
IV.3.2. Systèmes de sphères dures avec un rapport d'asymétrie $\zeta > 2$: structure	54
IV.4. <i>Systèmes mixtes associant polymères et microémulsions</i>	61
V. EFFET DE LA RIGIDITÉ LOCALE, OU DE LA LONGUEUR DE PERSISTANCE, DES CHAÎNES DE POLYMÈRES .	62
VI. CHOIX D'UN SYSTÈME MIXTE POLYMÈRES-NANOPARTICULES.....	64
CONCLUSION CHAPITRE II	66
RÉFÉRENCES CHAPITRE II	68
CHAPITRE III : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS.....	73
I. MACROMOLÉCULES LINÉAIRES DE PS ET DE PMMA	73
II. ÉTOILES $C_{60}(PS)_6$	76
II.1. <i>Présentation de la molécule C_{60}</i>	76
II.2. <i>Synthèse des étoiles à 6 branches de PS et à cœur C_{60}</i>	78
II.2.1. Polymérisation anionique du styrène	79
II.2.2. Addition de carbanions sur le C_{60}	79
II.3. <i>Caractérisation des étoiles $C_{60}(PS)_6$</i>	80
III. CARACTÉRISTIQUES DES POLYMÈRES.....	83
RÉFÉRENCES CHAPITRE III	86

CHAPITRE IV : COMBINAISON DES DIFFUSIONS STATIQUE ET DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE POUR L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DILUÉES DES MÉLANGES DE POLYMÈRES ASYMÉTRIQUES EN BONS SOLVANTS.....	88
I. CHOIX D'UN SYSTÈME MIXTE.....	88
II. ANALYSES DES MESURES SLS ET DLS.....	90
III. SOLUTIONS DILUÉES DE MÉLANGES DE POLYMÈRES ASYMÉTRIQUES PS ¹ /PMMA ¹ /SOLVANT.....	92
III.1. Solutions PS ¹ /PMMA ¹ /toluène.....	92
III.2. Solutions PS ¹ /PMMA ¹ /THF.....	93
IV. FONCTIONS DE CORRÉLATION PARTIÈLLES DES CHÂÎNES PS ¹ ET PMMA ¹	96
IV.1. Extrapolations linéaires à concentration nulle.....	98
IV.2. Approche de champ moyen.....	99
V. FONCTIONS DE CORRÉLATIONS PARTIÈLLES DES CHÂÎNES PS ² ET PMMA ² (MÉLANGE DE POLYMÈRES INVERSE).....	104
CONCLUSION CHAPITRE IV.....	108
RÉFÉRENCES CHAPITRE IV.....	110
CHAPITRE V : DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES SUR LE SYSTEME MIXTE PS/C₆₀(PS)₆ EN SOLUTION DANS LE THF.....	111
I. MESURES DE SANS SUR LE DIFFRACTOMÈTRE D22 DE L'INSTITUT LAUE LANGEVIN (ILL).....	111
II. POSITION DU PROBLÈME.....	112
III. SANS SUR LES SOLUTIONS DE PS DANS LE THF.....	113
IV. SANS SUR LES MÉLANGES DE LONGUES CHÂÎNES DE PS ET DE NANOPARTICULES DE C ₆₀ (PS) ₆ DANS LE THF	115
V. ETAT DE DISPERSION DES NANOPARTICULES C ₆₀ (PS) ₆	117
VI. TERME DE CORRÉLATION CROISÉE POLYMÈRE/ NANOPARTICULE.....	131
CONCLUSION CHAPITRE V.....	136
RÉFÉRENCES CHAPITRE V.....	138
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	139
ANNEXES.....	143

INTRODUCTION

Cette thèse s'intéresse aux systèmes mixtes constitués de colloïdes et de polymères linéaires neutres, en solution d'un bon solvant des deux constituants. Elle étudie plus particulièrement l'interaction de déplétion qui correspond à une force attractive entre colloïdes due à la présence des polymères. Cela implique une adsorption des polymères aux interfaces colloïdes-solvant négligeable [1-3]. De surcroît, l'interaction de déplétion est étudiée dans la limite des protéines (« Protein Limit » en anglais, PL) c'est-à-dire pour un rapport d'asymétrie inversé tel que $\zeta = R_G/R \gg 1$, où $2R$ est le diamètre des colloïdes et R_G , le rayon de giration des polymères [4-7].

Un polymère non-adsorbant est exclu d'une zone d'épaisseur de l'ordre de son rayon de giration, R_G , autour de chaque colloïde. Cette zone est la couche de déplétion. Dans une solution d'un mélange colloïdes-polymères, le recouvrement des zones de déplétion augmente le volume libre des polymères, ou volume accessible aux polymères, et donc leur entropie; l'énergie libre correspondante est alors diminuée lorsque les colloïdes se rapprochent les uns des autres. Une pression osmotique non compensée des polymères pousse par conséquent les colloïdes l'un vers l'autre. Cette interaction attractive, d'origine entropique, est l'interaction de déplétion qui, étant de l'ordre de $k_B T$, peut conduire à une démixtion, ou une séparation de phases (entre dispersions diluée et concentrée, réminiscence de la transition gaz-liquide, ou la condensation, des liquides moléculaires due à l'attraction de van der Waals), pour une concentration en polymères et une taille de colloïdes suffisamment élevées. Cette attraction due à l'effet de déplétion subsiste dans le régime semi-dilué des polymères. La portée de l'interaction devient toutefois la longueur de corrélation, ξ , plutôt que le rayon de giration, R_G , des chaînes [1,3,8].

L'interaction de déplétion joue un rôle majeur dans de nombreuses situations pratiques. Elle permet de contrôler l'état de dispersion de colloïdes, pour en particulier éviter les phénomènes de floculation. Mais, inversement, elle est également mise à profit pour la cristallisation de certaines protéines difficiles à cristalliser [9].

La plupart des travaux réalisés sur les mélanges colloïdes-polymères concernent relativement de gros colloïdes associés à de petits polymères. Le rapport d'asymétrie de tels mélanges est $\zeta < 1$, voire $\zeta \ll 1$ [10-12] correspondant à la limite colloïdale (« Colloid Limit » en anglais, CL). Peu de recherches ont été menées sur les mélanges colloïdes-polymères dans la limite des protéines, $\zeta \gg 1$, voire pour un simple rapport d'asymétrie inversée, $\zeta > 1$. Les approches théoriques les plus récentes pour cette limite des protéines utilisent PRISM

(Polymer Reference Interaction Site Model) [13,14], une généralisation macromoléculaire [15,16] de la théorie des liquides développée pour les fluides de petites molécules. Les colloïdes sont alors des sphères dures et les polymères non-adsorbants, des chaînes idéales ou gaussiennes. Le cas de chaînes avec effet de volume exclu a été abordé plus récemment [17].

Les principaux résultats obtenus pour la structure des deux constituants des mélanges sont:

- La présence de polymères génère une interaction attractive entre les sphères dures. Le second coefficient du viriel de ces sphères ainsi décroît lorsque la concentration en polymères augmente jusqu'à un minimum qui correspond à la concentration critique de recouvrement des chaînes, C^* , puis augmente avec la concentration dans le régime semi dilué, $C > C^*$
- La conformation moyenne des chaînes subit une contraction, ou un léger collapse, lorsque la concentration en sphères dures augmente.

Du point de vue de la thermodynamique de ces mélanges, et principalement leurs diagrammes de phases, aucune démixtion induite par la déplétion n'est véritablement prévue.

Quelques travaux expérimentaux récents confirment ces prédictions. Ils utilisent toutefois des mélanges qui ne conviennent pas parfaitement aux modèles considérés par la théorie. Soit ils ne permettent pas de justifier la condition de non-adsorption des chaînes sur les colloïdes; soit ils considèrent des sphères plutôt molles, pour lesquelles les effets de l'interaction de déplétion ne peuvent être que plus faibles.

Dans cette thèse, pour étudier l'interaction de déplétion dans la limite des protéines, nous considérons un autre système ternaire modèle, constitué d'un mélange de nanoparticules et de polymères modèles en solution d'un bon solvant des deux constituants.

Nous considérons les mélanges de très longues chaînes de PS et de nanoparticules de fullerène, C_{60} , sur lesquelles sont greffées six courtes chaînes de Polystyrène assurant leur solubilité dans les bons solvants usuels du PS, $C_{60}(PS)_6$ [17,18]. En variant les masses molaires des chaînes de PS greffées et libres, on obtient des systèmes satisfaisant les principales contraintes de l'étude de l'interaction de déplétion dans la limite des protéines en absence de tout phénomène d'adsorption des polymères sur les nanoparticules. La longueur des chaînes de PS greffées doit permettre de solubiliser le C_{60} , c'est-à-dire éviter toute

interaction attractive de type van der Waals, sans trop augmenter la taille des nanoparticules, mais également permettre de négliger tout phénomène d'adsorption des chaînes de PS libres sur les nanoparticules. La longueur des chaînes de PS libres permet alors de fixer le rapport d'asymétrie. De surcroît, les deux constituants peuvent être hydrogénés ou deutériés, via les chaînes de PS. Cette possibilité est essentielle pour déterminer les fonctions de corrélation, ou de structure, partielles associées aux deux constituants, en utilisant la méthode de variation du contraste avec la technique de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Les nanoparticules de $C_{60}(PS)_6$ ont néanmoins l'inconvénient de ne pas représenter de véritables sphères dures.

L'étude thermodynamique de ces systèmes se résume à l'établissement d'un diagramme de phases précisant l'existence ou l'absence d'une séparation de phases, c'est-à-dire d'une ligne de points de trouble. Des observations visuelles suffisent pour cette étude.

L'étude structurale peut être réalisée en utilisant les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles, incluant neutrons (SANS) et lumière (diffusion statique SLS et dynamique DLS). S'agissant de solutions ayant un soluté inhomogène comprenant deux constituants, il est naturel de considérer la diffusion de neutrons aux petits angles. Cette technique permet en effet, via la méthode d'effacement du contraste et plus généralement celle de variation du contraste, d'étudier la structure de chacun des constituants et de leur corrélation croisée. La résolution spatiale de cette technique est par ailleurs bien adaptée à la taille des constituants. Celle de la diffusion de lumière l'est également. De plus, dans la limite des protéines avec laquelle les deux constituants sont de tailles très différentes, une combinaison des diffusions de lumière statique et dynamique peut permettre de séparer les intensités diffusées statiques partielles de chacun des deux constituants. Cependant, cette approche suppose une corrélation croisée négligeable, ce qui est a priori discutable puisque l'interaction de déplétion implique justement l'effet d'un des constituants sur l'autre.

Aussi, avant d'utiliser une telle approximation, il nous a paru raisonnable de la tester, c'est-à-dire de la valider ou l'invalider, en considérant un système asymétrique plus simple associant deux types de macromolécules linéaires de masses molaires et donc de tailles franchement distinctes.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres, avec une introduction et une conclusion générale, suivis de quatre annexes.

Les chapitres sont:

*Le premier chapitre présente les techniques de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et de diffusion statique (SLS) et dynamique (DLS) de la lumière, utilisées pour caractériser la structure des solutions des mélanges associant macromolécules linéaires de PS et nanoparticules de $C_{60}(PS)_6$

*Le second chapitre correspond à l'état de l'art, soit une recherche bibliographique concernant les systèmes mixtes associant polymères et colloïdes pour l'étude de l'interaction de déplétion

*Le troisième chapitre présente la synthèse des nanoparticules de $C_{60}(PS)_6$ et décrit leurs principales caractéristiques ainsi que celles des macromolécules linéaires de PS considérées dans cette étude

*Le quatrième chapitre s'intéresse à la validité de la méthode combinant diffusions de lumière statique et dynamique (SLS-DLS), en considérant des solutions de mélanges asymétriques de deux polymères, polystyrène et poly(méthacrylate de méthyle) (PS et PMMA) de masses molaires donc franchement distinctes, dans le tétrahydrofurane (THF) et le toluène qui sont deux bons solvants de ces deux constituants. L'analyse des résultats expérimentaux est réalisée en utilisant l'approche de champ moyen pour les fonctions de corrélation, soit la « Random Phase Approximation » (RPA)

*Le cinquième chapitre est consacré à l'étude par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) de la structure des solutions de mélanges PS/ $C_{60}(PS)_6$ dans le THF. Il s'intéresse principalement à l'existence d'un effet de l'interaction de déplétion dans la limite des protéines.

Les annexes concernent: la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC, en anglais) multidétection; le diffractomètre D22 de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble et l'analyse des données SANS isotropes; la mesure d'incrément d'indice de réfraction; l'approximation de la phase aléatoire RPA.

RÉFÉRENCES INTRODUCTION

- [1] Asakura, S. and Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1255.
- [2] Asakura, S. and Oosawa, F. *J. Polym. Sci.* **1958**, 33, 183.
- [3] Vrij, A. *Pure Appl. Chem.* **1976**, 48, 471.
- [4] Mutch, K J.; van Duijneveldt, J S.; Eastoe, J.; Grillo, I. and Keenan, R K. *Langmuir* **2008**, 24, 3053.
- [5] Kramer, T.; Schweins, R. and Huber, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123(1), 014903.
- [6] Kramer, T.; Schweins, R. and Huber, K. *Macromolecules* **2005**, 38(1), 151.
- [7] Kramer, T.; Schweins, R. and Huber, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 9783.
- [8] Tuinier, R.; Rieger, J.; de Kruif, C. G. *Adv. Colloid interface Sci.* **2003**, 103, 1.
- [9] Kulkarni, A. M.; Chatterjee, A. P.; Schweizer, K. S. and Zukoski, C. F. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113(21), 9863.
- [10] Gast, A. P.; Hall, C. K.; Russel, W. B. *J. coll. Int. sci.* **1983**, 96, 251.
- [11] Ilett, S. M.; Orrock, A.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N. *Phys. Rev. E* **1995**, 51, 1344
- [12] leal-Calderon, F.; Mondain-Monval, O.; Pays, K.; Royer, N. ; Bibette, J. *Langmuir* **1997**, 13, 7008.
- [13] Fuchs, M. and Schweizer, K. S. *Europhys. Lett.* **2000**, 51, 621.
- [14] Fuchs, M. and Schweizer, K. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14(12), R239.
- [15] Chandler, D. and Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57(5), 1930.
- [16] Andersen, H. C. and Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57(5), 1918.
- [17] Audouin, F.; Nunige, S.; Nuffer, R.; Mathis, C., *Synth. Met.* **2001**, 121, 1149.
- [18] Mathis, C.; Audouin, F.; Nuffer, R., *Synth. Met.* **2001**, 121, 1153

CHAPITRE I:
TECHNIQUES DE DIFFUSION DE
RAYONNEMENT AUX PETITS ANGLES

La description d'un système à l'équilibre thermodynamique requiert la connaissance de la forme, de l'organisation et du mouvement des particules qui le constituent à l'échelle moléculaire. L'ensemble de ces caractéristiques correspond à la structure et reflète la nature des interactions au sein du système. La diffusion et/ou diffraction d'un rayonnement monochromatique est une méthode expérimentale classique pour étudier une structure. Lorsque le rayonnement pénètre la matière, cette méthode présente l'avantage de s'adapter à un grand nombre de conditions thermodynamiques. On distingue la diffusion statique ou quasi-statique de la diffusion dynamique. La diffusion statique ignore les transferts d'énergie entre le rayonnement incident et l'échantillon ciblé. Elle mesure des distances moyennes, ou des distributions de distances moyennes. C'est à ce type d'expériences que nous nous intéressons principalement. Lorsque les systèmes sont formés d'objets de grandes dimensions, comme les agrégats colloïdaux ou les macromolécules, on utilise les techniques de diffusion aux petits angles qui sondent la matière à des échelles de tailles comprises entre 10 et 1000 Å. Le rayonnement incident est alors soit de nature électromagnétique: lumière et rayons X, ou d'origine nucléaire: neutrons. Ces techniques relèvent des mêmes principes et sont complémentaires. Leur spécificité peut être précisée en utilisant les notions de résolution spatiale et résolution chimique. La résolution spatiale est liée à la longueur d'onde du rayonnement incident. C'est la plus petite distance que l'on peut mesurer avec le dispositif expérimental dont on dispose. Il faut évidemment diminuer cette quantité pour observer les détails d'une structure. C'est ce que l'on fait lorsque l'on passe de la lumière aux rayons X ou aux neutrons. La résolution chimique est liée au potentiel d'interaction rayonnement-matière et représente la possibilité d'observer telle ou telle autre partie d'un système, voire de ses constituants. Pour augmenter la résolution chimique, il faut réaliser un marquage spécifique de certains diffuseurs. Dans le cas d'un rayonnement électromagnétique, cela consiste, le plus souvent, à modifier la densité électronique du système. Le risque de changer corrélativement la structure est alors important. Par contre, dans le cas du rayonnement neutronique, on peut utiliser avantageusement une substitution isotopique. Ainsi, pour des milieux hydrocarbonés et lorsqu'on ne considère que la partie nucléaire de l'interaction neutrons-matière, la substitution hydrogène-deutérium permet un marquage efficace sans trop perturber la thermodynamique du système. Cette méthode fait de la diffusion des neutrons une technique indispensable pour l'étude des systèmes à plusieurs constituants ou systèmes hétérogènes. Les principes de la diffusion de rayonnement (lumière, rayons X et neutrons)

aux petits angles sont donnés dans la littérature [1-16]. Nous les rappellerons dans ce chapitre, en nous intéressant plus particulièrement aux techniques de diffusion de lumière et de neutrons.

I. GÉNÉRALITÉS SUR LA DIFFUSION DE RAYONNEMENT AUX PETITS ANGLES

I.1. Géométrie et principe d'une expérience de diffusion

La géométrie d'une expérience de diffusion d'un rayonnement monochromatique est donnée sur la Figure I.1. \vec{k}_0 et \vec{k} sont respectivement les vecteurs d'onde du rayonnement incident (de longueur d'onde λ_0 et d'énergie E_0) et du rayonnement diffusé (de longueur d'onde λ et d'énergie E). θ est l'angle de diffusion. En pratique, un monochromateur sélectionne la longueur d'onde λ_0 du rayonnement incident et un analyseur, placé avant le détecteur, sélectionne la longueur λ du rayonnement diffusé.

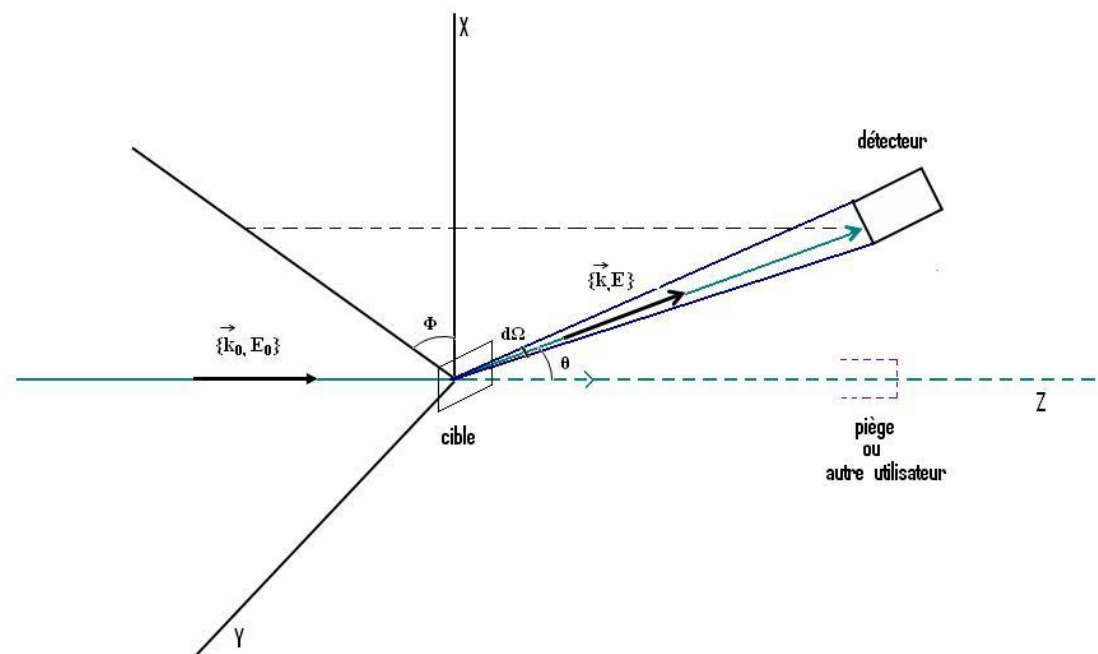


Figure I. 1: Géométrie d'une expérience de diffusion d'un rayonnement monochromatique.

Le détecteur compte le nombre de particules (photons ou neutrons) diffusés dans l'angle solide $d\Omega$. Un système de fentes permet de collimater le faisceau incident et d'éliminer, voire réduire, les diffusions parasites. La source est éloignée et la distance

échantillon-détecteur est grande par rapport à la dimension de la cible de manière à pouvoir assimiler les ondes incidentes et diffusées à des ondes planes.

Au cours du processus de diffusion, le rayonnement échange de la quantité de mouvement et de l'énergie avec la matière. Les lois de conservation définissent les deux paramètres fondamentaux de l'expérience: le vecteur de diffusion \vec{q} et la fréquence ω (pulsation). On a:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Rayonnement} & & \text{matière} \\
 (\hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k}) = & & \hbar\vec{q} \\
 (E_0 - E) = & & \hbar\omega
 \end{array} \tag{I.1}$$

Si on ne s'intéresse pas au mouvement des particules, on ne mesure pas les transferts d'énergie $\hbar\omega$. L'expérience consiste alors à sélectionner les vecteurs d'onde des rayonnements incidents et diffusés et à mesurer le nombre de particules diffusées dans l'angle solide $d\Omega$ en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} . C'est l'approximation quasi-statique, qui suppose $\hbar\omega \ll E_0$ et pour laquelle le module du vecteur de diffusion q est donné par la relation (I.2), où n_0 est l'indice de réfraction du milieu. Pour les rayons X et les neutrons, $n_0=1$.

$$q = n_0 \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{I.2}$$

I.2. Section efficace différentielle de diffusion cohérente

Nous ne considérons que la diffusion cohérente qui contient toute l'information structurale lorsque l'on considère la diffusion de rayonnement statique. La diffusion de neutrons incohérente ne donne alors qu'un bruit de fond plat. En rapportant l'intensité diffusée cohérente à l'unité de flux incident et à l'unité d'angle solide, on obtient une section efficace différentielle de diffusion cohérente qui est homogène à une surface (cm^2). En divisant cette grandeur par le volume irradié de la cible V , on dispose d'une section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume $\Sigma(\vec{q})$ (cm^{-1}). La connaissance du potentiel d'interaction rayonnement-matière permet alors de déduire la structure de la cible.

Cette propriété s'exprime dans un formalisme de réponse linéaire [17]:

$$\sum (\vec{q}) = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha} a_{\beta} S_{\alpha, \beta}(\vec{q}) \quad (\text{I.3})$$

où a_{α} et a_{β} (cm) sont les longueurs de diffusion qui représentent l'interaction du rayonnement avec les diffuseurs élémentaires associés aux constituants α et β du système cible; $S_{\alpha\beta}(\vec{q})$ (cm^{-3}), les fonctions de corrélation ou de structure qui caractérisent l'échantillon et sont indépendantes du rayonnement que l'on utilise ou considère. Ces fonctions de corrélation sont les transformées de Fourier des fonctions d'auto-corrélation des densités partielles et contiennent toute l'information que l'on peut obtenir sur la structure. On a:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \langle n_{\alpha}(\vec{q}) n_{\beta}(-\vec{q}) \rangle \quad (\text{I.4})$$

où les crochets $\langle \rangle$ dénotent une moyenne à l'équilibre thermodynamique. Pour $q > 0$, on peut aussi écrire:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \langle \delta n_{\alpha}(\vec{q}) \delta n_{\beta}(-\vec{q}) \rangle \quad (\text{I.5})$$

où δn représente la fluctuation de la densité n avec la définition habituelle des opérateurs densité:

$$n_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i^{\alpha}) \quad (\text{I.6})$$

où \vec{r}_i^{α} représente la position du diffuseur élémentaire i du constituant α et δ , la distribution de Dirac; on obtient donc en reportant (I.6) dans (I.4):

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{i,j} \langle \exp [i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_j^{\beta})] \rangle \quad (\text{I.7})$$

Cette approche de réponse linéaire inclut l'approximation de Born et néglige la diffusion multiple.

I.3. Résolution spatiale et diffuseurs élémentaires

• Résolution spatiale

La figure I.2 présente les domaines de vecteurs de diffusion accessibles avec les trois techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles: lumière, rayons X et neutrons. Pour les systèmes constitués de particules de grande taille (colloïdes et macromolécules), on s'intéresse au domaine de vecteurs de diffusion $q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. C'est le domaine de la diffusion

« aux petits angles » qui correspond à des distances moyennes supérieures à 10 Å dans l'espace réel ($d=2\pi/q$). Pour comparer les trois techniques, il est utile d'introduire la notion de résolution spatiale. Si q_m représente le plus grand vecteur de diffusion exploré par l'expérience, la résolution spatiale est définie par:

$$Res = \frac{2\pi}{q_m} \quad (I.8)$$

Elle dépend de la configuration du diffractomètre que l'on utilise et principalement de la longueur d'onde du rayonnement incident, λ_0 . Il est évident que, d'après la Figure I.2, les rayons X et les neutrons conduisent à des résolutions spatiales comparables et sondent la matière à des échelles de distances plus petites que la lumière. L'avantage de pouvoir explorer des vecteurs de diffusion plus grands est aussi d'augmenter le nombre de paramètres que l'on peut introduire raisonnablement dans les modèles utilisés pour l'analyse des mesures, ou diffractogrammes [9,10]. En d'autres termes, la quantité d'information augmente avec q_m .

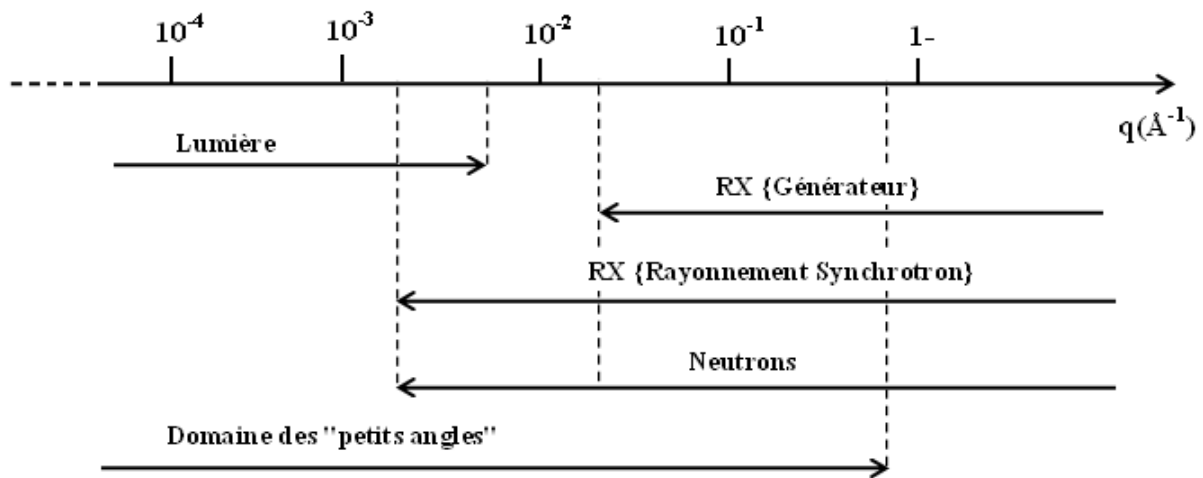


Figure I. 2: Domaines de vecteurs de diffusion accessibles avec les trois techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles (lumière, rayons X, et neutrons).

• Diffuseurs élémentaires

La notion de diffuseur élémentaire est liée à celle de résolution spatiale. Tout groupement d'atomes, qui ne donne qu'une diffusion indépendante de q (constante) dans le domaine de vecteurs de diffusion exploré, est un diffuseur élémentaire. Si d représente la taille moyenne du groupement d'atomes, il faut évidemment $d < Res$. A la résolution spatiale

de l'expérience, un diffuseur élémentaire peut donc être considéré comme quasi-ponctuel. Dans le cas des diffusions des rayons X et de neutrons aux petits angles, un monomère ou une molécule de solvant constitue un diffuseur élémentaire. Pour la diffusion de la lumière, on peut encore choisir des entités plus grandes (oligomères par exemple).

• Caractéristiques des diffuseurs élémentaires

Un diffuseur élémentaire est caractérisé par un volume molaire et une longueur de diffusion cohérente qui est la somme des longueurs de diffusion cohérentes des atomes qui le constituent: $a = \sum_{\alpha} a_{\alpha}$. Dans le cas des neutrons, une caractéristique supplémentaire est la section efficace de diffusion incohérente $\sigma^{inc} = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{inc}$, somme des sections efficaces des différents atomes. Pour les neutrons, les longueurs de diffusion cohérente et les sections efficaces de diffusion incohérente des atomes sont donnés dans des tables et correspondent à des mesures [18]. Dans le cas de la diffusion de lumière, en négligeant les polarisations des rayonnements incident et diffusés et en se plaçant loin d'une bande d'absorption, la longueur de diffusion cohérente est proportionnelle à la polarisabilité du diffuseur élémentaire. Il y a alors une relation avec l'indice de réfraction via la formule de Lorentz-Lorentz.

Pour les rayons X, la longueur de diffusion cohérente est proportionnelle au nombre d'électrons du diffuseur élémentaire.

Ce qui est remarquable dans le cas des neutrons, c'est que les valeurs de a_{α} varient d'un isotope à un autre et peuvent être négatives. En particulier, les longueurs de diffusion cohérentes de l'hydrogène et du deutérium sont nettement différentes ($a_H = -3.7409 \cdot 10^{-13}$ cm; $a_D = 6.674 \cdot 10^{-13}$ cm). Cette propriété fait de la diffusion des neutrons une technique essentielle pour l'étude des systèmes hydrogénés à plusieurs constituants. Le marquage isotopique hydrogène-deutérium permet en effet d'étudier une partie d'une structure indépendamment d'une autre, sans modifier les interactions. Cette possibilité de séparer les fonctions de corrélation, ou structure, partielles correspond à ce que l'on peut appeler une augmentation de la résolution chimique. Pour comparer les amplitudes des ondes diffusées par des diffuseurs élémentaires distincts, il est utile de considérer la densité de longueur de diffusion cohérente ρ (cm^{-1}), définie par:

$$\rho = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \frac{N_A}{v} \quad (\text{I.9})$$

où v ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est le volume molaire du diffuseur élémentaire et N_A (mol^{-1}), le nombre d'Avogadro. Les densités de longueur de diffusion moyennes des mélanges de solvants ou des constituants sont alors données par la relation:

$$\bar{\rho} = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad (\text{I.10})$$

où ϕ_{α} est la fraction volumique du constituant α de densité de longueur de diffusion ρ_{α} . Les caractéristiques de l'ensemble des diffuseurs élémentaires utiles pour notre étude par diffusion de neutrons aux petits angles sont données dans le Tableau I.1 [19-21].

D.E	v ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	a_N (10^{-13} cm)	ρ_N (10^{10} cm^{-2})	σ^{inc} (10^{-24} cm^2)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	81.11	2.471	0.18	639.20
$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$		85.791	6.37	16.32
C_8H_8	96.026	23.26	1.46	639.21
C_8D_8		106.579	6.68	16.33
C_{60}H_6	436.8	376.459	5.19	
C_{60}		398.904	5.50	

Tableau I.1: Caractéristiques des diffuseurs élémentaires pour les solutions d'étoiles de fullerène et de polystyrène linéaire dans le THF étudiées par SANS

- **Incompressibilité et notion de contraste**

Aux petits angles ($q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$), la résolution spatiale est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les fluctuations de densité. C'est l'hypothèse d'incompressibilité, qui permet d'écrire la section efficace différentielle de diffusion cohérente en fonction des seules fluctuations de concentration [22]. Avec les relations:

$$\sum_{\alpha} \delta n_{\alpha}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.11})$$

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{v_{\alpha}}{N_A} = 1 \quad (\text{I.12})$$

où $\delta n_\alpha(\vec{r})$, n_α et v_α représentent la fluctuation en \vec{r} de la densité, la densité moyenne (N_α/V) et le volume molaire du constituant α , qui correspondent respectivement à l'hypothèse d'incompressibilité et à la loi d'additivité des volumes molaires partiels.

La relation (I.3) devient:

$$\sum (\vec{q}) = \sum_{\alpha, \beta \neq 1} k_\alpha K_\beta S_{\alpha, \beta}(\vec{q}) \quad (\text{I.13})$$

Avec

$$K_\alpha = a_\alpha - a_1 \frac{v_\alpha}{v_1} = \frac{v_\alpha}{N_A} (\rho_\alpha - \rho_1) \quad (\text{I.14})$$

(I.13) est la relation de base de la diffusion de rayonnement aux petits angles. Elle montre que la section efficace différentielle de diffusion cohérente est une combinaison linéaire des seules fonctions de corrélation, ou de structure, des constituants du soluté (ici α et $\beta > 1$). Le fait de négliger les fluctuations de densité permet en effet d'éliminer un des constituants, en général le solvant ou la matrice, du système. Les coefficients $\{K_\alpha\}$ sont les longueurs de contraste des constituants $\{\alpha\}$ du soluté par rapport au solvant ou la matrice. Dans le cas de la diffusion de lumière, la longueur de contraste K_α est proportionnelle à l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc). La section efficace différentielle de diffusion, ou l'intensité diffusée, par unité de volume étant en (cm^{-1}) et les fonctions de corrélation en (cm^{-3}), le facteur de contraste K_α (cm) s'écrit:

$$K_\alpha^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)_\alpha^2 m_\alpha^2 \quad \text{I.14 bis}$$

m_α (g/mol) est la masse molaire de l'unité monomère du constituant α , ou le monomère du polymère α ; $(dn/dc)_\alpha$ (cm^3/g), l'incrément d'indice de réfraction du constituant α dans le solvant; N_A (mol^{-1}), le nombre d'Avogadro. Lorsque les fonctions de corrélation s'expriment

$$K_\alpha^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)_\alpha^2 \quad (\text{I.14 ter})$$

en ($\text{cm}^2 \text{mol}/\text{g}^2$), c'est plutôt la constante optique qui définit la longueur de contraste:

Pour un système binaire, la relation (I.13) s'écrit: $\sum(\vec{q}) = K^2 S(\vec{q})$

On mesure la fonction de corrélation ou de structure, d'un des deux constituants du soluté et le coefficient K^2 représente le facteur de contraste par rapport au second constituant, soit la matrice ou le solvant. La longueur de contraste moyenne d'une particule formée de plusieurs constituants, α , est par ailleurs donnée par la relation:

$$\bar{K} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} K_{\alpha} \quad (\text{I.15})$$

où x_{α} est la fraction en nombre de diffuseurs élémentaires α de longueur de contraste K_{α} .

- **Variation de contraste et notion de résolution chimique**

Dans le cas où le soluté a p constituants, la mesure est une combinaison linéaire de $\frac{p(p+1)}{2}$ fonctions de corrélation, ou de structure, partielles ($S_{\alpha,\beta}=S_{\beta,\alpha}$). Pour les séparer, il faut disposer d'un système de $\frac{p(p+1)}{2}$ équations indépendantes et donc réaliser $\frac{p(p+1)}{2}$ expériences correspondant à une modification des seules longueurs de contraste (le nombre d'inconnues doit rester constant). C'est le principe de la variation de contraste. Pour les rayonnements électromagnétiques, cela ne peut correspondre qu'à des changements de longueur d'onde du rayonnement incident au voisinage des seuils d'absorption des composants du système [23]. En effet, le marquage de tel ou tel autre constituant avec un élément lourd modifie le plus souvent les interactions, et donc la structure. Dans le cas des neutrons, le marquage isotopique hydrogène-deutérium permet de réaliser une variation de contraste sans perturber la structure [24,16]. Pour les milieux hydrocarbonés, cette capacité à identifier les diffuseurs élémentaires associés à une distance moyenne donnée est une propriété quasi unique de la technique de diffusion des neutrons.

Le marquage isotopique peut se faire de deux façons différentes: soit en considérant plusieurs solvants correspondants à des mélanges molécules hydrogénées et deutériées de composition différentes (variation des valeurs K_{α} via celle de la densité de longueur de diffusion du solvant ρ_1 d'après la relation (I.14)); soit en faisant des échanges hydrogène-deutérium au niveau des constituants du système eux-mêmes, autres que le solvant ou la matrice. La première méthode ne permet en fait de séparer que deux constituants, à la condition expresse que leurs densités de longueur de diffusion soient suffisamment distinctes en pratique; la seconde est toujours mise en œuvre, ne serait-ce que pour réaliser la première dans de bonnes conditions.

Dans le cas d'un mélange ternaire de deux polymères (1) et (2) dans un solvant (dénnoté cette fois 0), l'intensité diffusée d'après l'équation (I.13) s'écrit:

$$I(q) = K_1^2 S_{11}(q) + K_2^2 S_{22}(q) + 2K_1 K_2 S_{12}(q) \quad (\text{I.16})$$

avec $K_\alpha = (a_\alpha - a_0 \frac{v_0}{v_\alpha})$

Les constantes K_α sont les longueurs de contraste déjà introduites et les $S_{\alpha\beta}(q)$ les fonctions de corrélation, ou de structure, partielles relatives aux deux polymères. La méthode d'effacement du contraste peut être mise en œuvre lorsque l'on ne s'intéresse qu'aux fonctions de corrélation $S_{11}(q)$ et $S_{22}(q)$. Il suffit alors de choisir successivement des solvants (en général des mélanges de molécules hydrogénées et deutériées) pour lesquels on a respectivement $K_2=0$ et $K_1=0$. Ainsi lorsque $K_2=0$, l'équation (I.16) conduit à: $I(q) = K_1^2 S_{11}(q)$; inversement lorsque $K_1=0$ $I(q) = K_2^2 S_{22}(q)$.

Pour obtenir $K_\alpha=0$, il faut considérer un mélange de solvants H et D tel que sa densité de longueur de diffusion soit égale à celle du constituant α : $\rho_0=v_0/a_0=\rho_\alpha=v_\alpha/a_\alpha$. Cela conduit, d'après la relation (I.10), à la condition:

$$\phi_D = \frac{\rho_\alpha - \rho_H}{\rho_D - \rho_\alpha} \quad (\text{I.17})$$

Un exemple de la méthode d'effacement du contraste est donné, pour le cas où l'on s'intéresse à des particules hétérogènes formées de deux constituants, dans la Figure I.3. Il faut toutefois remarquer que cette méthode ne permet pas d'accéder, à elle seule, aux termes croisés. Il faut en effet faire au moins trois mesures dont une avec les contributions des deux constituants à l'intensité diffusée (Eq (I.16)) pour déterminer le terme croisé $S_{12}(q)$. Dans le cas de la diffusion de lumière, pour annuler la longueur de contraste du second polymère ($K_\alpha=0$), il faut considérer un solvant isoréfractif du second polymère, c'est-à-dire de même indice de réfraction et conduisant donc à $(dn/dc)_2=0$. Nous pouvons citer comme exemple, le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) dans le THF ou, du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans le toluène.

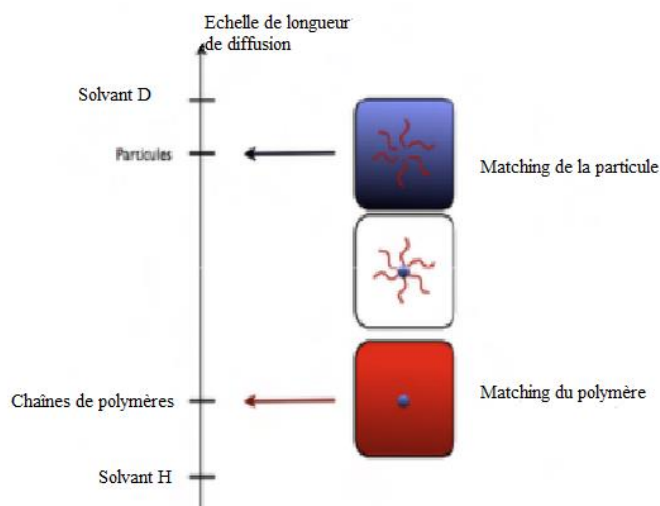


Figure I. 3 : Représentation schématique de la méthode d'effacement du contraste dans le cas d'une particule inhomogène avec deux constituants.

I.4. Fonctions de corrélation ou de structure

Nous avons montré comment on pouvait extraire les fonctions de corrélation ou de structure $S(\vec{q})$ (cm^{-3}) du soluté (fonction de corrélation partielles incluses), de la section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume $\Sigma(\vec{q})$ (cm^{-1}), en utilisant un formalisme de réponse linéaire. Dans cette partie, nous nous intéressons plus précisément aux fonctions de structure, ou de corrélation. Nous considérons pour cela un système binaire avec une seule fonction de corrélation. Notre but est de montrer comment on peut normaliser les données expérimentales et de présenter les principaux modèles permettant de décrire la structure moyenne des particules du soluté.

- **Corrélations intramoléculaires et intermoléculaires**

On considère des particules homogènes quelconques comme les homopolymères dans un solvant: n est le nombre de particules; N , le nombre de monomères par particule; V , le volume de l'échantillon. La concentration moyenne en nombre de monomères est alors $C=nN/V$. les indices i et j sont utilisés pour les monomères et, dans cette partie, les indices α et β sont associés aux particules. Les sommes portant sur i et j seront implicitement faites de 1 à N , celles sur α et β , de 1 à n . La relation (I.13) conduit à:

$$\sum (\vec{q}) = K^2 S(\vec{q}) \quad (\text{I.18})$$

K^2 (cm^2) est le facteur de contraste particule-solvant; $S(\vec{q})$ (cm^{-3}), la fonction de structure ou de corrélation des seules particules qui d'après (I.6) et/ou (I.7) s'écrit:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha, \beta=1}^n \sum_{i, j=1}^N \langle \exp \{ i\vec{q} (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta) \} \rangle \quad (\text{I.19})$$

On peut distinguer les paires de diffuseurs élémentaires appartenant à la même particule et des paires correspondant à deux particules différentes. Cela conduit à décomposer la fonction de structure en deux contributions $S_1(\vec{q})$ et $S_2(\vec{q})$, associées respectivement aux corrélations intramoléculaires et intermoléculaires:

$$S(\vec{q}) = S_1(\vec{q}) + S_2(\vec{q}) \quad (\text{I.20})$$

Avec

$$S_1(\vec{q}) = \frac{n}{V} \sum_{i, j} \langle \exp \{ i\vec{q} (\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^1) \} \rangle \quad (\text{I.21})$$

Et

$$S_2(\vec{q}) = \frac{n(n-1)}{V} \sum_{i, j} \langle \exp \{ i\vec{q} (\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^2) \} \rangle \approx \frac{n^2}{V} \sum_{i, j} \langle \exp \{ i\vec{q} (\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^2) \} \rangle \quad (\text{I.22})$$

Pour n suffisamment grand, et en faisant apparaître la concentration moyenne en nombre des monomères, on obtient:

$$S(\vec{q}) = C g_1(\vec{q}) + C^2 g_2(\vec{q}) = C [g_1(\vec{q}) + C g_2(\vec{q})] \quad (\text{I.23})$$

où $g_1(\vec{q})$ et $g_2(\vec{q})$ sont le facteur de forme et la fonction de corrélation intermoléculaire, définies respectivement par les expressions:

$$g_1(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i, j} \langle \exp \{ i\vec{q} (\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^1) \} \rangle \quad (\text{I.24})$$

$$g_2(\vec{q}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i,j} \langle \exp\{i\vec{q}(\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^2)\} \rangle \quad (\text{I.25})$$

On peut également introduire des fonctions de corrélation normalisées à l'unité lorsque $q \rightarrow 0$:

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle \exp\{i\vec{q}(\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^1)\} \rangle = \frac{1}{N} g_1(\vec{q}) \quad (\text{I.26})$$

$$Q(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle \exp\{i\vec{q}(\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^2)\} \rangle = \frac{1}{V} g_2(\vec{q}) \quad (\text{I.27})$$

La fonction de structure s'écrit alors:

$$S(\vec{q}) = CNP(\vec{q}) + C^2VQ(\vec{q}) \quad (\text{I.28})$$

On peut remarquer que lorsque les interactions entre particules sont répulsives, les fonctions $g_2(\vec{q})$ et $Q(\vec{q})$ sont négatives. Par ailleurs, les facteurs de forme et les fonctions de corrélation intermoléculaires peuvent dépendre de la concentration. Cette dépendance est implicite dans les relations (I.23)-(I.28). Lorsque les fonctions de corrélation intramoléculaire et intermoléculaire ne varient pas avec la concentration, ce qui est le cas par exemple pour les polymères neutres en solution suffisamment diluée, une séparation de ces deux termes peut être réalisée par extrapolation à concentration nulle ($C \rightarrow 0$). En effet, d'après (I.23):

$$\frac{S(\vec{q})}{C} = g_1(\vec{q}) + g_2(\vec{q}) \quad (\text{I.29})$$

Et donc

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{S(q, C)}{C} = g_1(q) = NP(q) \quad (\text{I.29 bis})$$

Une extrapolation à concentration nulle, pour chaque vecteur de diffusion q , permet de déterminer le facteur de forme $g_1(q)$ des polymères ou des particules constituant le soluté, soit le produit de leur degré de polymérisation ou leur masse molaire, $M=N*m$ (m masse molaire du monomère), avec le facteur de forme normé à l'unité lorsque $q=0$, $P(q)$ ($P(q=0)=1$). Connaissant le facteur de forme $g_1(q)$, on détermine aisément la fonction de corrélation intermoléculaire $g_2(q)$, à partir de la relation (I.23) ou (I.29).

Il existe d'autres méthodes pour séparer les corrélations intramoléculaires et intermoléculaires. Celle qui utilise le marquage d'une partie des particules de soluté avec la diffusion de neutrons aux petits angles a l'avantage de ne considérer aucun modèle pour les corrélations intermoléculaires. Dans notre étude, nous avons uniquement utilisé l'approche de champ moyen, ou Random Phase Approximation (RPA), qui, même si elle n'est parfaitement justifiée que pour les régimes semi-dilué et concentré des solutions de polymère (les fluctuations doivent être négligeables), a l'avantage d'être heuristique en régime dilué.

- **Paramètres moléculaires et thermodynamiques obtenus**

Lorsque l'on se limite au régime de Guinier, c'est-à-dire au domaine de vecteurs de diffusion tel que $qR_G < 1$, où R_G est le rayon de giration des particules de soluté, la fonction de diffusion ou de structure $S(q, C)$ (cm^{-3}) s'écrit (Zimm):

$$\frac{\frac{CN_A}{m^2}}{S(q, C)} \approx \frac{1}{M} \left[1 + \frac{q^2 R_G^2}{3} + \dots \right] + 2A_2 C + \dots \quad (\text{I.30})$$

M (g/mol) est la masse molaire des particules; m (g/mol), celle des unités monomères; A_2 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2}$), le second coefficient du viriel; C (g/cm^3) la concentration cette fois en masse de soluté par unité de volume de la solution; N_A (mol^{-1}), le nombre d'Avogadro.

Cette relation (I.30) est à la base du diagramme de Zimm [25] et de la double extrapolation à concentration, C , et vecteur de diffusion, q , nuls, permettant de déterminer la masse molaire, M , des particules de soluté, leur rayon de giration, R_G , mais également l'état de dispersion des particules dans le solvant via le second coefficient du viriel, A_2 . Un schéma d'un tel diagramme est proposé dans la Figure I.4.

Dans le cas des macromolécules, si l'on tient compte de leur polymolécularité, la relation (I.30) devient:

$$\frac{\frac{CN_A}{m^2}}{S(q, C)} \approx \frac{1}{M_W} \left[1 + \frac{q^2 \langle R_G^2 \rangle_Z}{3} + \dots \right] + 2 \langle A_2 \rangle_Z C + \dots \quad (\text{I.31})$$

M_W est la masse molaire moyenne en masse des macromolécules; $\langle R_G^2 \rangle_Z^{1/2} = R_{G,Z}$, le rayon de giration moyen Z, qui est en fait la racine de la moyenne Z du carré du rayon de giration; $\langle A_2 \rangle_Z$, la moyenne Z du second coefficient du viriel.

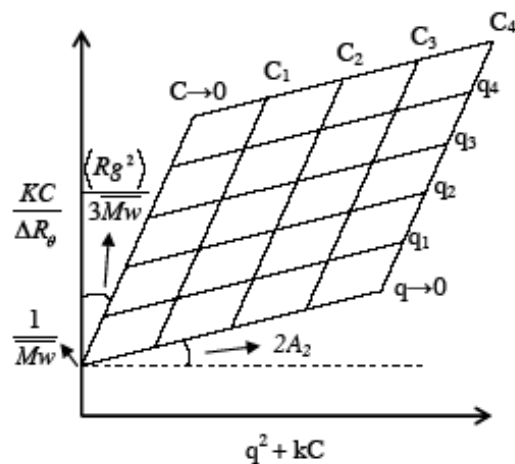


Figure I. 4 : Représentation schématique d'un diagramme de Zimm

Dans la limite thermodynamique, soit $q \rightarrow 0$, la fonction de corrélation est proportionnelle à la compressibilité osmotique. Ce théorème général ne vaut en fait que pour les systèmes monodisperses. Avec les notations de la relation (I.31), nous obtenons:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\frac{CN_A}{m^2}}{S(q, C)} \approx \frac{1}{M} + 2A_2C + \dots \quad (\text{I.32})$$

Au-delà du domaine de Guinier, l'approximation de Zimm, qui est une approximation de champ moyen se déduisant de la RPA, s'écrit:

$$S(q, C) = \frac{CN_A}{m^2} [MP(q) - 2A_2CM^2P(q)^2] \quad (\text{I.33})$$

$P(q)$ est le facteur de forme normé à 1 lorsque $q=0$ ($P(q=0)=1$).

- **Facteurs de forme**

Nous considérons quelques modèles caractéristiques décrivant la forme des particules de soluté.

- **Sphère dure**

Le facteur de forme d'une sphère de rayon R

$$P(q) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad (\text{I.34})$$

Aux plus grands angles ou vecteurs de diffusion q , ce facteur de forme présente des oscillations caractéristiques qui se superposent à une décroissance caractéristique de l'existence de l'interface en q^{-4} (interface franche sans rugosité). L'amplitude des oscillations est rapidement affaiblie lorsque les sphères sont polydisperses (polydispersité de taille mais également de forme). Pour tenir compte de cette polydispersité, on introduit une fonction de distribution unimodale à deux paramètres $p(R, R_0, \sigma)$ donnant la proportion d'objets de taille R dans une distribution de maximum R_0 et d'écart type σ . L'expression générale du signal intramoléculaire est alors:

$$I(q) = \frac{N}{V} \Delta\rho^2 \int_{-\infty}^{+\infty} P(q, R) v(R)^2 p(R, R_0, \sigma) dR \quad (\text{I.35})$$

N est le nombre de particules sphériques, de volume $v(R) = (4/3)\pi R^3$, dans le volume V et $\Delta\rho$ la différence de densité de longueur de diffusion entre la particule et le solvant. Pour une fonction de distribution de type Wesslau [26], on a:

$$P(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R^2 \sigma}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln\left[\frac{R}{R_0}\right]}{\sigma}\right)^2\right) \quad (\text{I.36})$$

Dans le domaine de Guinier, ($qR_G < 1$) le facteur de forme de sphères monodisperses peut évidemment s'écrire:

$$P(q) \approx \exp\left(-\frac{(qR_G)^2}{3}\right) \approx 1 - \frac{(qR_G)^2}{3} \quad (\text{I.37})$$

Avec $R_G^2 = 3/5 R^2$

Lorsque l'on se place à des valeurs $qR_G \gg 1$, c'est le domaine asymptotique qui, pour des objets compacts, ou denses, correspond également au domaine de Porod. Pour les sphères, si l'on néglige les oscillations, le facteur de forme devient alors:

$$P(q) \propto 9/2 (qR)^4 \quad (\text{I.38})$$

La décroissance en q^{-4} est caractéristique de l'existence d'interfaces franches et non rugueuses.

▪ **Chaîne gaussienne ou chaîne idéale**

Une chaîne idéale est une chaîne pour laquelle les interactions entre monomères sont absentes, ou nulles. Une conformation de la chaîne idéale constitue alors 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 d'une chaîne idéale a été calculée par P. Debye. Il s'écrit [27]:

$$P(q) = \frac{2(e^{-X} - 1 + X)}{X^2} \quad (1.39)$$

Avec $X = q^2 R_G^2$

Une façon de présenter ce facteur de forme est d'utiliser la représentation de Kratky qui consiste à tracer $q^2 P(q)$ en fonction de q . On observe alors un plateau pour les plus grandes valeurs de q (en pratique, $qR_G > 5$), dont l'amplitude est $2/q^2 R_G^2$

▪ **Chaîne avec volume exclu**

La chaîne avec volume exclu présente une conformation moyenne moins compacte que celle d'une chaîne gaussienne. On parle de gonflement des chaînes par le solvant due aux interactions répulsives (de volume exclu) entre unités monomériques. Le facteur de forme d'une chaîne avec volume exclu ne possède pas de forme analytique simple. Toutefois, dans le domaine intermédiaire ($1/R_G < q < 1/l_p$); l_p est la longueur de persistance de la chaîne soit la moitié de sa longueur statistique a il varie suivant la loi d'échelle:

$$P(q) \propto q^{-1.7} \quad (I.40)$$

L'exposant 1.7 est l'exposant $1/2\nu$ où ν est l'exposant de volume exclu, $\nu=0.588$ (d'après le groupe de renormalisation).

▪ **Macromolécule branchée en étoile**

Le modèle le plus simple de macromolécule branchée est celui de l'étoile gaussienne ou idéale. Il n'y a pas d'interaction, en particulier répulsive, entre monomères appartenant à une même branche de l'étoile ou à deux branches distinctes. Ce modèle décrit la conformation moyenne d'une étoile dans un fondu d'étoiles identiques, ou dans un mauvais solvant à la température θ du couple polymère-solvant [28-30]. Le facteur de forme a été calculé par H. Benoît [31]:

$$P(q) = N \left[\frac{2}{X^2} \left(\frac{f}{2} (f-1) \exp\left(-2\frac{X}{f}\right) - f(f-2) \exp\left(\frac{-X}{f}\right) + X + \frac{f}{2} (f-3) \right) \right] \quad (I.41)$$

Avec

$$X = (qR_G^L)^2 (qR_G^B)^2 \cdot f = (qR_G^E)^2 \cdot \frac{f^2}{(3f-2)} \quad (I.42)$$

Où R_G^E représente le rayon de giration de l'étoile de fonctionnalité f et de masse moléculaire $M=N.m$; R_G^L celui de la chaîne idéale de masse identique; R_G^B celui d'une branche. Pour $f=1$, on retrouve la fonction de Debye (I.39).

II. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE

II.1. Fonction de corrélation de l'intensité diffusée et fonction de diffusion intermédiaire

Le phénomène de diffusion de lumière provient de l'interaction du champ électrique d'une onde lumineuse incidente avec les électrons des éléments constituant le matériau illuminé. Cette interaction induit localement une polarisation oscillante.

Il se crée alors une multitude de sources lumineuses au sein du matériau qui vont réémettre avec une longueur d'onde proche du rayonnement incident. Et les ondes réémises interfèrent entre elles pour donner naissance au rayonnement diffusé. La diffusion de la lumière est une technique très utilisée pour étudier la structure des solutions macromoléculaires et colloïdales [32,33].

Selon la méthode d'analyse de l'intensité diffusée, on distingue la diffusion statique de la lumière (SLS) et la diffusion dynamique (DLS), ou quasi-élastique. Nous avons décrit la diffusion statique en considérant le cadre plus large de la diffusion de rayonnement aux petits angles. Ici, nous considérons plus particulièrement la diffusion dynamique de la lumière.

Le champ électrique diffusé par un ensemble de N diffuseurs s'écrit:

$$\vec{E}_d(q, t) = \sum_{i=1}^N a_i \exp(i\vec{q}\vec{r}_i(t)) \exp(-i\omega t) \quad (\text{I.43})$$

a_i est l'amplitude du champ électrique diffusé par le i ème diffuseur dont la position à l'instant t est $\vec{r}_i(t)$. En diffusion de lumière, a_i est fonction de la polarisabilité de la molécule constituant le diffuseur i .

En raison du mouvement brownien, les diffuseurs sont en mouvement et leur position dépend du temps. De ce fait, on a un déplacement en fréquence $\Delta\omega$ par rapport à la pulsation initiale ω_i de lumière incidente. Le rapport $\Delta\omega/\omega_i$ est très faible, de l'ordre de 10^{-12} . On parlera donc de diffusion quasi-élastique de la lumière.

L'intensité diffusée est alors le carré du champ électrique diffusé:

$$\begin{aligned}
 I(q, t) &= |E(q, t)|^2 = E^*(q, t)E(q, t) \\
 &= \sum_{i,j=1}^N a_i a_j \exp(-i\vec{q}\vec{r}_i(t)) \exp(i\vec{q}\vec{r}_j(t)) \\
 &= \sum_{i,j=1}^N a_i a_j \exp\left[-i\vec{q}\left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)\right)\right]
 \end{aligned} \tag{I.44}$$

L'intensité diffusée statique représente une moyenne temporelle de cette quantité sur un temps, T, suffisamment long:

$$I(q) = \langle |E(q, t)|^2 \rangle_T = \langle E^*(q, t)E(q, t) \rangle_T \tag{I.45}$$

La fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé s'écrit:

$$g_1(q, t) = \langle E(q, 0)E(q, t) \rangle \tag{I.46}$$

À t=0, $g_1(q, 0)$ n'est autre que l'intensité de la lumière diffusée statique, $I(q)$ (à un facteur de normalisation près). $g_1(q, t)$ est proportionnelle au facteur de structure dynamique, $S(q, t)$, ou fonction de diffusion intermédiaire définie par:

$$S(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp\left[i\vec{q}\left(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)\right)\right] \right\rangle \tag{I.47}$$

Nous avons ainsi: $S(q, t=0)=S(q)$ et $S(q, t \rightarrow \infty)=0$. $S(q, t)$ est en fait la transformée de Fourier de la fonction $g(r, t)$ correspondant à la densité de probabilité de trouver une particule en r à l'instant t sachant qu'une autre particule (éventuellement la même) se trouvait à l'origine des coordonnées à l'instant initial ($t=0$).

L'intensité diffusée $I(q, t)$ fluctue autour d'une valeur moyenne comme l'indique la Figure I.5.

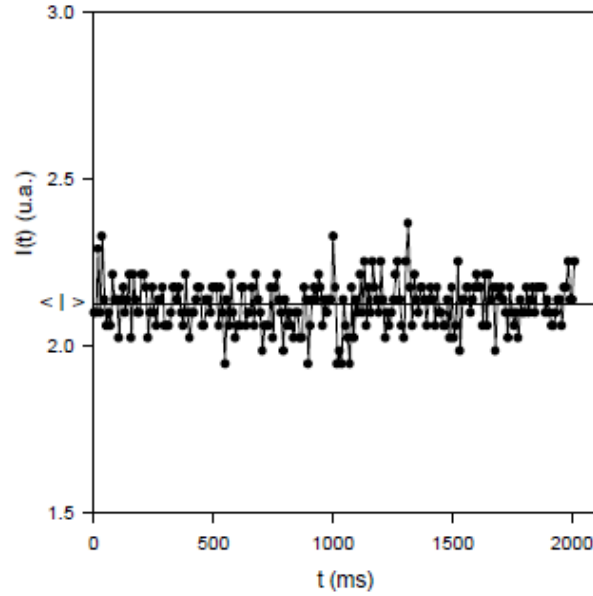


Figure I. 5: Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$

Dans une expérience de diffusion de lumière dynamique (DLS), on mesure la fonction d'autocorrélation temporelle normée de l'intensité diffusée, $g^{(2)}(q, t)$:

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I(q, 0)I(q, t) \rangle}{\langle I(q, 0) \rangle^2} \quad (\text{I.48})$$

Lorsque la distribution des fluctuations d'intensité diffusée autour de sa valeur moyenne est gaussienne, c'est-à-dire lorsque la fluctuation de l'intensité diffusée est une variable aléatoire gaussienne, on peut relier les fonctions d'autocorrélation normées du champ électrique diffusé, $g^{(1)}(q, t)$, et de l'intensité diffusée, $g^{(2)}(q, t)$, par la relation de Siegert [34].

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta^2 |g^{(1)}(q, t)|^2 \quad (\text{I.49})$$

Expérimentalement, on mesure une fonction d'autocorrélation qui tient compte du facteur de cohérence entre les ondes diffusées détectées et du rapport signal sur bruit:

$$g^{(2)}(q, t) = A + \beta |g^{(1)}(q, t)|^2 \quad (\text{I.50})$$

β représente le facteur de cohérence et A l'asymptote. Ces deux facteurs dépendent de la géométrie de l'expérience. La fonction d'autocorrélation normée du champ électrique diffusé

est également la fonction d'autocorrélation normée des fluctuations de concentration, puisque le facteur de structure dynamique $S(q, t)$ est relié aux fluctuations de concentrations.

$$g^{(1)}(q, t) = \frac{\langle E_a^*(q, 0)E_a(q, t) \rangle}{\langle |E_a(q, 0)|^2 \rangle} = \frac{\langle \delta c(q, 0)\delta c(q, t) \rangle}{\langle \delta c^2(q, 0) \rangle} \quad (\text{I.51})$$

Dans le cas d'un processus de relaxation des fluctuations de concentration diffusif, $g^{(1)}(q, t)$ est une simple exponentielle :

$$g^{(1)}(q, t) = A \exp(-Dq^2 t) \quad (\text{I.52})$$

Avec un temps de relaxation τ :

$$\tau = 1/(Dq^2) \quad (\text{I.53})$$

D est le coefficient de diffusion du processus.

$g^{(1)}(q, t)$, peut toutefois être bimodal [35], c'est-à-dire correspondre à une combinaison linéaire de deux exponentielles ayant des temps de relaxation distincts (mode rapide, τ_{fast} ; mode lent, τ_{slow}):

$$g^{(1)}(q, t) = A_{fast}(q) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{fast}}\right) + A_{slow}(q) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{slow}}\right) \quad (\text{I.54})$$

La fonction d'autocorrélation étant normée, $A_{fast}(q) + A_{slow}(q) = 1$. $\tau_{fast}(q)$ et $\tau_{slow}(q)$ sont les temps de relaxation associés respectivement aux modes rapide et lent; A_{fast} et A_{slow} , les amplitudes de ces modes.

II.2. Combinaison statique-dynamique (SLS-DLS): cas des solutions de mélanges binaires asymétriques

Dans le cas d'un mélange binaire de deux polymères (1) et (2) dans un solvant, l'intensité diffusée s'écrit (cf relation I.16):

$$I(q) = K_1^2 S_{11}(q) + K_2^2 S_{22}(q) + 2K_1 K_2 S_{12}(q) \quad (\text{I.55})$$

Les constantes K_1 et K_2 sont les longueurs de contraste des polymères 1 et 2 par rapport au solvant et les fonctions $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$ et $S_{12}(q)$, leurs trois fonctions de corrélation, ou de structure, partielles.

Nous avons vu que la méthode d'effacement du contraste peut être mise en œuvre lorsque l'on ne s'intéresse qu'aux fonctions de corrélation $S_{11}(q)$ et $S_{22}(q)$. Il suffit de choisir des solvants pour lesquels on a respectivement $K_2=0$ et $K_1=0$. Lorsque $K_2=0$, l'équation (I.55) conduit à $I(q) = K_1^2 S_{11}(q)$; lorsque $K_1=0$, elle conduit à $I(q) = K_2^2 S_{22}(q)$.

Cette méthode, qui est relativement facile à mettre en œuvre en utilisant des mélanges de solvants H et D distincts en diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS), est pratiquement inutilisable par diffusion de lumière statique (SLS). On peut à la rigueur déterminer par SLS une des fonctions de corrélation partielles en considérant un solvant isoréfractif d'un des constituants. Mais, pour atteindre l'autre fonction de corrélation partielle, il faut au minimum changer de solvant et il n'est malheureusement pas toujours possible d'en trouver un qui soit isoréfractif du premier constituant.

En diffusion de lumière, on peut toutefois utiliser une combinaison des mesures statique et dynamique (SLS-DLS) faites à partir d'une même solution pour séparer les fonctions de structure partielles $S_{11}(q)$ et $S_{22}(q)$, comme l'ont fait Zhou *et al.* [36]. Cette combinaison SLS-DLS n'est pourtant réaliste et valide que sous deux conditions:

- Les deux polymères doivent être de masses molaires suffisamment différentes pour que la DLS conduise à deux modes de relaxation bien séparés sur l'échelle des temps, c'est-à-dire de temps de relaxation suffisamment distincts.
- L'intensité diffusée correspondant au terme croisé, soit $2K_1K_2S_{12}(q)$ doit être négligeable par rapport aux deux autres termes de la relation (I.55). Avec une fonction de corrélation $g^{(1)}(q, t)$ normée, soit telle que:

$$g^{(1)}(q, 0) = A_{\text{fast}}(q) + A_{\text{slow}}(q) = 1 \quad (\text{I.56})$$

où $A_{\text{fast}}(q)$ et $A_{\text{slow}}(q)$ sont les amplitudes des deux modes, respectivement rapide et lent, les intensités diffusées statiques partielles associées aux polymères 1 et 2, $I(q)_{\text{polymère 1}} = K_1^2 S_{11}(q)$ et $I(q)_{\text{polymère 2}} = K_2^2 S_{22}(q)$, s'obtiennent directement à partir de l'intensité diffusée statique totale $I_{\text{mélange}}(q)=I(q)$ par les relations:

$$I(q)_{polymère 1} = \frac{A_{fast}(q)}{A_{fast}(q) + A_{slow}(q)} \cdot I_{mélange}(q) \quad (I.57a)$$

$$I(q)_{polymère 2} = \frac{A_{slow}(q)}{A_{fast}(q) + A_{slow}(q)} \cdot I_{mélange}(q) \quad (I.57b)$$

Cette combinaison SLS-DLS n'est cependant qu'une approximation. Il faut donc prendre des précautions lorsqu'on l'utilise. En particulier, elle ne peut concerner que le régime dilué. Une partie de notre étude s'intéresse aux conditions de validité de cette approximation (cf. Chapitre IV).

III. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TRAITEMENTS DES DONNÉES

III.1. Diffusion de lumière

- *Dispositif expérimental*

Les expériences de diffusion de lumière statique et dynamique (SLS et DLS) ont été réalisées à $T=25^{\circ}\text{C}$ en utilisant un spectromètre ALV/DLS/SLS-5020F (ALV-Laser Vertriebsgesellschaft mbH, Langen, Allemagne). Ce spectromètre est équipé: d'un laser He-Ne (puissance de 22mW; longueur d'onde $\lambda_0=6328\text{\AA}$; faisceau incident polarisé verticalement), d'un goniomètre compact ALV/SGS-8 et d'un corrélateur ALV-5000. L'intensité diffusée a été mesurée pour des angles de diffusion allant de 22 à 145°. Le domaine de vecteurs de diffusion exploré était donc $5.0.10^{-4} < q < 2.5.10^{-3} \text{\AA}^{-1}$.

- *Traitement des données*

Lors d'une expérience de diffusion statique de la lumière, on mesure une intensité diffusée moyennée sur quelques millisecondes. Après soustraction d'un bruit de fond, correction du volume diffusant et mise à l'échelle absolue par utilisation d'un échantillon standard, cette mesure conduit à une section efficace différentielle de diffusion par unité de volume ou un facteur de Rayleigh R (cm^{-1}).

Les intensités diffusées par la solution, le solvant et l'échantillon standard (CR_{solution} , CR_{solvant} et CR_{standard}) sont corrigées du volume diffusant (facteur de Herman et Levinson [37]) et normées à l'intensité du faisceau incident (I_{mon}). On obtient ainsi :

$$R_{solution} = \frac{CR_{solution} \sin\theta}{I_{mon}} \quad (I.58a)$$

$$R_{solvant} = \frac{CR_{solvant} \sin\theta}{I_{mon}} \quad (I.58b)$$

$$R_{standard} = \frac{CR_{standard} \sin\theta}{I_{mon}} \quad (I.58c)$$

Puis on soustrait la contribution du solvant au signal de la solution et on met la mesure à l'échelle absolue via la relation :

$$R = \frac{R_{solution} - R_{solvant}}{R_{standard}} RR_{standard} \left(\frac{n_{solvant}}{n_{standard}} \right)^2 \quad (I.59)$$

$RR_{standard}$ est une constante correspondant au rapport de Rayleigh de l'échantillon standard (toluène pur dans nos expériences). $n_{solvant}$ et $n_{standard}$ sont les indices du solvant et de l'échantillon standard ($n_{THF}=1.4090$ et $n_{toluène}=1.4954$).

Lors d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière (DLS), le corrélateur donne accès à la fonction d'autocorrélation temporelle normée de l'intensité diffusée, $g^{(2)}(q,t)$, défini par la relation (I.48). La fonction d'autocorrélation temporelle normée du champ électrique diffusé, $g^{(1)}(q, t)$, qui est également la fonction d'autocorrélation des fluctuations de concentration, ou encore la fonction de corrélation intermédiaire, $S(q, t)$, se calcule alors à partir de $g^{(2)}(q, t)$ via la relation de Siegert (cf. § I.2.1); la distribution en modes étant déterminée par la méthode CONTIN [38].

III.2. Diffusion de neutrons

▪ **Dispositif expérimental**

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles SANS ont été réalisées à $T=20^\circ\text{C}$, par emprunt de temps de faisceau sur le diffractomètre D22 de l'Institut Laue Langevin (ILL), à Grenoble (France). Deux configurations du diffractomètre D22 ont été considérées de manière à explorer un large domaine de vecteurs de diffusion q . Elles correspondent à deux distances échantillon-détecteur (1.5 et 11.2 m), associées à deux collimations ponctuelles (respectivement 4 et 11.2 m) et une même longueur d'onde du rayonnement incident de 6\AA . Le domaine de vecteurs de diffusion couvert était ainsi : $0.004 < q < 0.6 \text{\AA}^{-1}$.

▪ **Traitement des données**

Le traitement des données est classique pour la diffusion isotrope de neutrons [39-41]. La section efficace différentielle de diffusion d'une solution ou d'un solvant par unité de volume est donnée par la relation (I.60).

Les données sont ainsi corrigées de l'intensité du faisceau de neutrons incident (moniteur ou I_0), de l'efficacité et de l'angle solide des cellules du détecteur (réponse du détecteur mesurée en utilisant une épaisseur de 1 mm d'eau légère H_2O), de la diffusion de la cellule de quartz contenant la solution, ou le solvant et l'eau, de l'épaisseur de la solution ou du solvant, de la transmission de la solution, ou du solvant et de l'eau. La diffusion de 1 mm d'eau légère peut également servir de standard pour mettre cette intensité diffusée corrigée à l'échelle absolue, $I_{abs}(q)$ (cm^{-1}).

$$I_{abs} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O} \left(\frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech}d} - \frac{I_{cv}}{T_{cv}d}}{\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv}}} \right) \quad (I.60)$$

T correspond aux facteurs de transmissions (absorption); d (mm), aux épaisseurs des solutions et du solvant. Pour chaque diffractomètre, la section efficace de diffusion de l'eau légère, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O}$, dépend de la longueur d'onde du faisceau de neutrons incidents, λ_0 . Elle est déterminée au préalable par les responsables des diffractomètres, en utilisant des standards. Sur D22 à l'ILL, pour $\lambda_0=6 \text{ \AA}$ sa valeur était $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O} = 0.983 \text{ cm}^{-1}$.

La section efficace différentielle de diffusion d'une solution, par exemple de polymère, est la somme des sections efficaces différentielles de diffusion cohérente et incohérente du polymère, ou du seul soluté, et de la section efficace différentielle relative au solvant de la solution que l'on note I_S :

$$I(q) = I_p^{coh}(q) + I_p^{incoh} + I_S \quad (I.61)$$

Pour soustraire la somme $I_p^{incoh} + I_S$ qui ne contient aucune information structurale (diffusion plate dans le domaine des petits angles, $q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) et obtenir la section efficace différentielle cohérente du polymère, ou du seul soluté (qui, elle, contient toute l'information structurale intéressante), $I_p^{coh}(q)$, on peut utiliser différentes méthodes, incluant une mesure de I_S et un calcul de la diffusion incohérente du polymère, ou du soluté, via les valeurs

données pour les atomes dans les tables [42], ou encore utiliser la méthode dite du point loin, lorsque l'on explore un domaine de vecteurs de diffusion suffisamment large contenant une partie pour laquelle les fluctuations de concentration sont négligeables (ce qui peut correspondre à $q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ dans les cas les moins favorables).

RÉFÉRENCES CHAPITRE I

- [1] Higgins, J.S.; Benoît, H. C. *Polymers and Neutron Scattering Oxford University Press New York* **1996**.
- [2] Guinier, A. *Théorie et Technique de la Radiocristallographie Dunod Paris***1994**.
- [3] Guinier, A.; Fournet, G. *Small Angle Scattering of X-rays Wiley Interscience New York* **1955**.
- [4] Cotton, J. P.; Ober, R.; Roth, M. *Introduction à la Spectrométrie Neutronique, cours du LLB, CEN Saclay***1974**.
- [5] Jacrot, B. *Rep. Prog. Phys.***1976**, 39, 911.
- [6] Squires, G. L. *Introduction of the Theory of the Thermal Neutron Scattering, Cambridge University Press, Cambridge* **1978**.
- [7] Farnoux, B.; Jannink, G. dans *Scattering techniques Applied to supramolecular and Non-Equilibrium Systems* Chen, S. H.; Chu, B. and Nossal, R. Eds., *Plenum Press, New York* **1981**.
- [8] Glatter, O.; Kratky, O. Eds. *Small Angle X-rays Scattering, Academic Press, New York* **1981**.
- [9] Cabane, B. dans *colloïdes et interfaces*, Veyssié, M. et Cazabat, A. M. Eds., *les Editions de Physique, les Ulis* **1984**.
- [10] Cabane, B. dans « *Surfactant solutions: Novel Techniques of Investigation* », Zana, R. Ed. *Marcel Dekker, New York* **1986**.
- [11] des Cloizeaux, J.; Jannink, G. *les polymères en solution*, *les Editions de Physique, les Ulis* **1987**.
- [12] Wignall, G.D. dans *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Kroschwitz, J. I. Ed., *Wiley, New York* **1987**, 10, 112.
- [13] Bastide, J.; Benoît, H. dans « *Structure des Polymères et Méthodes d'Etudes* », cours du GFP, **1990**, 8, chap VIII, 263.
- [14] Lindner, P.; Zemb, Th. Eds. *Neutron, X-ray and Light Scattering Introduction to an Investigate Tool for Colloidal and Polymeric Systems, North Holland Delta Series, Amsterdam* **1991**.

- [15] Williams, C. E.; May, R.; Guinier, A. “dans *Materials Science and Technology*” Lifshin, E. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**, 2, 611.
- [16] Cotton, J.P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 69, 1.
- [17] Van Hove, L. *Phys. Rev.* **1954**, 95, 249.
- [18] Sears, V. F. “*Thermal Neutron Scattering Lengths and Cross Sections for Condensed Matter Research*” AECL Report n° 8490 (1984); *Neutron News* **1992**, 3, 26.
- [19] Farina-Cuendet, A. and U. Kesselring, W. *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118(7), 1777.
- [20] Van Krevelen, D. W. *Properties of polymers, forth edition, Elsevier, Amsterdam* **2009**.
- [21] Rawiso, M.; Duplessix, R. and Picot, C. *Macromolecules* **1987**, 20, 630.
- [22] Cotton, J. P.; Benoît, H. *J. Phys. France* **1975**, 36, 905.
- [23] Williams, C.E. dans “*Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigate Tool for Colloidal and Polymeric Systems*”, Linder, P. and Zemb, T. Eds., North Holland Delta Series, Amsterdam **1991**.
- [24] Stuhrmann, H. B. *J. Appl. Cryst.* **1974**, 7, 173.
- [25] Zimm, B. H. *J. Chem. Phys* **1948**, 16, 1093.
- [26] Wesslau, H. *Makromol. Chem.* **1956**, 20, 111
- [27] Debye, P. *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 636.
- [28] Grest, G. S.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Richter, D. *Adv. Chem. Phys.* Volume XCIV, I. Prigogine and S. A. Rice Eds. *Wiley*, New York **1996**.
- [29] Horton, J. C.; Squires, G. L.; Boothroyd, A. T.; Fetters, L. J.; Rennie, A. R.; Glinka, C. J.; Robinson, R. A. *Macromolecules* **1989**, 22, 681.
- [30] Boothroyd, A. T.; Squires, G. L.; Fetters, L. J.; Rennie, A. R.; Horton, J. C.; de Vallêra, A. M. B. G. *Macromolecules* **1989**, 22, 3130.
- [31] Benoît, H. *J. Polym. Sci.* **1953**, 11, 507.
- [32] Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R. Benoît, H. *Macromolecules* **2001**, 34, 4229.
- [33] Tuzar, Z.; Kratchovil, P. *Surface and colloid science. Plenum Press: New York* **1993**.
- [34] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering. Wiley New York*, **1976**.
- [35] Duval, M.; François, J.; Sarazin, D. *Polymer* **1985**, 26, 397.
- [36] Zhou, Z.; Chu, B.; Peiffer, D. G. *Macromolecules* **1993**, 26, 1876.

[37] Hermans, J. J.; Levinson, S. J. *Opt. Soc. Am***1951**, 41, 1033.

[38] Provencher, S. W. CONTIN: A General Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral Equations. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 229.

[39] Linder, P.; Zemb, Th. *Neutrons X-Ray and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter In Series N-H Ed* **2002**.

[40] Cotton, J. J. *J. Phys IV France* **1999**, 9, Pr 1

[41] Brûlet, A.; Lairez, D.; Lapp, A.; Cotton, J.P. *Appl. Cryst***2007**, 40, 165.

[42] Sears, V. F. *Neutrons News* **1992**, Vol. 3, No. 3.

CHAPITRE II :
SYSTÈMES MIXTES ASSOCIANT
POLYMÈRES ET COLLOÏDES

I. INTRODUCTION

Les mélanges colloïdes-polymères, au-delà de leur intérêt en recherche fondamentale, ont de nombreuses applications en biologie et dans l'industrie. Des produits commerciaux contiennent de tels mélanges. On sait que l'addition de polymères adsorbants peut stabiliser ou déstabiliser une dispersion colloïdale et que l'addition de polymères non-adsorbants provoque une floculation et/ou une séparation de phases via l'interaction de déplétion [1,2]. Les suspensions sont des systèmes ternaires généralement constitués de particules solides impénétrables, de macromolécules linéaires et d'un solvant [3-5]. Le solvant est formé de petites molécules, par comparaison aux polymères et aux colloïdes. La compréhension de la structure et donc des interactions au sein de tels systèmes est essentielle.

La plupart des travaux concerne la limite colloïdale, soit des mélanges de grosses particules et de courts polymères. Le rayon des particules, R , est alors beaucoup plus grand que la taille caractéristique des polymères, soit leur rayon de giration R_G , $\zeta=R_G/R \ll 1$. La limite opposée correspond à un rapport d'asymétrie inversé, $\zeta=R_G/R \gg 1$. C'est la limite des protéines qui fait référence à la pratique consistant à ajouter des polymères aux solutions de protéines afin de permettre la cristallisation de celles-ci. Les deux autres paramètres caractérisant ces suspensions sont la concentration en polymères, C et la fraction volumique, ϕ , ou concentration, en colloïdes. Pour des fractions volumiques en colloïdes constantes, il est d'usage de représenter les différents régimes en utilisant le rapport d'asymétrie ζ et le rapport C/C^* , où C^* est la concentration critique de recouvrement des chaînes de polymères (Figure II.1). Ces deux paramètres ont en effet une influence majeure sur l'interaction de déplétion entre colloïdes induite par les polymères.

Toutefois, d'autres caractéristiques, pouvant introduire d'autres interactions que la déplétion, contrôlent la thermodynamique et la structure des solutions de mélanges colloïdes-polymères. Parmi elles, il y a: l'architecture des polymères (linéaires ou branchés en forme d'étoile ou de peigne), leur densité interne ou leur statistique conformationnelle (idéale ou de volume exclu) reliée à la qualité du solvant, leur flexibilité (longueur de persistance ou segment de Kuhn) et leur polymolécularité; la géométrie des particules colloïdales (sphère, cylindre ou disque), leur anisotropie, leur compacité, c'est-à-dire leur caractère dur ou mou (sphère dure, dendrimère, étoile, micelle, vésicule, goutte d'une émulsion ou gouttelette d'une microémulsion) et leur polydispersité. Finalement, le caractère chargé ou neutre des polymères et des colloïdes est important.

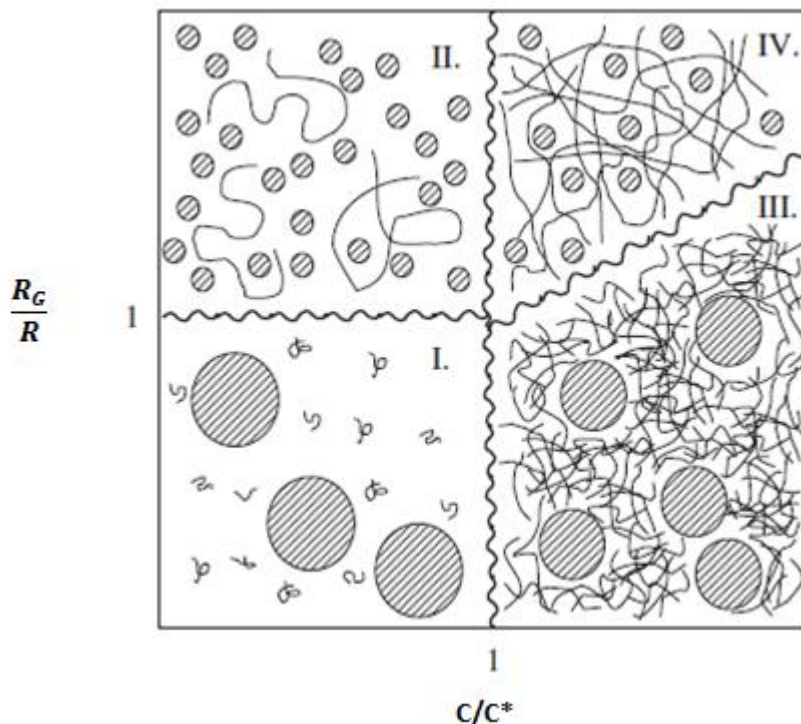


Figure II. 1: Illustration schématique de quatre principaux régimes pour les mélanges de sphères dures et de polymères linéaires dans un espace défini par les axes $\zeta=R_G/R$ et C/C^* : $R_G \ll R$ (I) ou $R_G \gg R$ (II) et $\xi \ll R$ (III) ou $\xi \gg R$ (IV). Le rapport C/C^* permet évidemment de distinguer les solutions diluées et semi-diluées en polymères [48]

De façon générale, les interactions contrôlent les diagrammes de phases ainsi que les propriétés structurales et rhéologiques des solutions colloïdales. En absence de tout autre soluté, c'est la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeck) qui les caractérise. Elle regroupe les répulsions stériques de cœur dur, les attractions de van der Waals et les répulsions électrostatiques. Elle permet de prévoir les conditions conduisant à une floculation. Toutefois, il peut être nécessaire d'introduire une interaction supplémentaire, plus spécifique, comme l'interaction hydrophobe [3-5]. En présence d'un autre soluté, il faut ajouter les interactions provenant des chaînes de polymères adsorbées, greffées ou dissoutes, et celles provenant de couches d'ions adsorbés avec leur couronne d'hydratation.

De très nombreux travaux ont été publiés ces cinquante dernières années sur les mélanges colloïdes-polymères. Les premiers concernent l'addition de polymères adsorbants qui stabilisent ou déstabilisent les suspensions colloïdales. Cette addition implique une adsorption physique ou chimique des chaînes de polymères sur les interfaces des particules [1-6]. Des études plus récentes ont montré que l'addition de polymères non-adsorbants aux suspensions colloïdales provoque une floculation et/ou une séparation de phases.

On peut rappeler que c'est Traube [7] qui, pour la première fois en 1925, a observé ce phénomène, en additionnant au caoutchouc naturel un polymère hydrosoluble. Dix ans plus tard, cette propriété a été mise en pratique pour la concentration du latex naturel, en utilisant un polysaccharide végétal [8]. Cet effet a été attribué à l'interaction de déplétion par Asakura et Oosawa en 1954 [1] qui ont proposé un premier modèle théorique pour la comprendre et l'expliquer.

Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur les solutions des mélanges colloïdes-polymères neutres électrostatiquement, dans lesquelles les polymères ne s'adsorbent pas sur les colloïdes. De surcroît, nous nous limitons à l'étude de mélanges pour lesquels les colloïdes sont sphériques et les polymères, linéaires.

II. INTERACTION DE DÉPLÉTION

Deux particules colloïdales plongées dans une solution de polymères non-adsorbants, subissent une attraction sous l'effet de la pression osmotique des polymères (en fait, l'excès de pression osmotique par rapport au solvant, dû aux polymères) [1,2]. Vrij a repris les travaux de Asakura et Oosawa en donnant une description semblable du phénomène avec des arguments issus de la théorie cinétique des gaz parfaits [9]. Les polymères sont assimilés à des sphères de rayon R_G . Lorsque les deux particules colloïdales de diamètre $2R$ sont séparées d'une distance centre-à-centre inférieure à $2R+2R_G$, il apparaît un volume exclu pour les polymères, donc une pression osmotique non compensée dans cet espace. Le déséquilibre de pression osmotique entraîne une attraction comme le suggère la Figure II.2.

Dans la Figure II.2, chaque colloïde est représenté par une sphère dure et est entouré par une couche dans laquelle la concentration moyenne en unités monomères est nulle. C'est la couche de déplétion qui est indiquée par la sphère en pointillés. Son épaisseur est approximativement égale au rayon de giration des polymères, R_G . En dehors de cette couche, la concentration est égale à la concentration moyenne de la solution de polymères constituant la matrice des particules colloïdales.

a- Sans recouvrement des couches de déplétion (sphères séparées d'une distance supérieure à $2R+2R_G$), la pression osmotique due à la solution de polymère s'exerçant sur chacun des colloïdes est isotrope.

b- Avec recouvrement des couches de déplétion (sphères séparées d'une distance supérieure à $2R$ et inférieure à $2R+2R_G$), la pression osmotique s'exerçant sur les sphères

n'est plus équilibrée. L'excès de pression osmotique est indiqué par les flèches et conduit à une force osmotique effective qui pousse les sphères l'une vers l'autre.

La simplification qui consiste à considérer une fonction d'Heaviside (en marche d'escalier) pour décrire la couche de déplétion est habituelle, mais elle s'applique rarement aux systèmes expérimentaux.

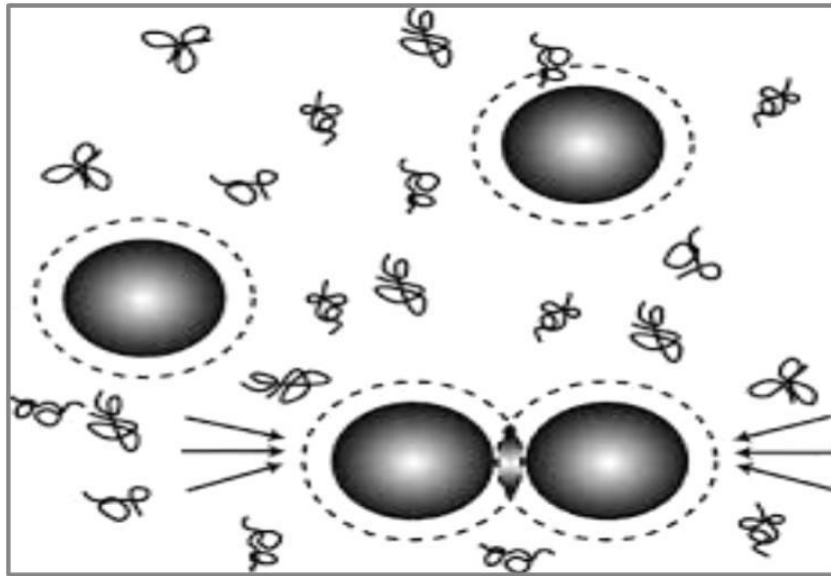


Figure II. 2 : Représentation schématique de deux sphères colloïdales dans une solution de polymères non-adsorbants. Les colloïdes et les polymères sont supposés interagir comme des sphères dures de rayon respectifs R et R_G [10]

L'amplitude de l'interaction de déplétion est proportionnelle à la pression osmotique de la solution de polymères constituant la matrice des colloïdes et sa portée est de l'ordre de l'épaisseur de la couche de déplétion, soit R_G . La masse molaire des polymères fixe donc la portée de l'interaction; son amplitude peut être contrôlée via la concentration en polymères. Pour des chaînes de polymères idéales, ou gaussiennes, l'énergie libre effective de l'interaction de déplétion est égale au produit du volume de recouvrement des deux couches de déplétion, $V_{exclusion}$ (région hachurée), avec la pression osmotique, Π .

$$W = -\Pi V_{exclusion}$$

Elle est évidemment négative puisqu'il s'agit d'une attraction. Si les sphères sont suffisamment grandes, elle induit une transition de phase pour la dispersion macroscopique excédant une certaine concentration de sphères colloïdales et/ou de polymères. Une phase riche en colloïdes est alors en équilibre avec une phase riche en polymères [10].

III. APPROCHES THÉORIQUES DE L'INTÉRACTION DE DÉPLÉTION: MÉLANGES POLYMÈRES NEUTRES-COLLOÏDES MONODISPERSÉS

III.1. Interaction de déplétion entre deux plaques parallèles due à des chaînes de polymère idéales

Asakura et Oosawa [1] ont considéré le cas de deux plaques immergées dans une solution de polymères idéaux, ou gaussiens, et non adsorbants, pour donner la première approche théorique de l'interaction de déplétion. Ils ont montré que les deux plaques s'attirent mutuellement. Ils dérivent, en utilisant la mécanique statistique, une fonction de partition qui permet de calculer la différence de pression osmotique entre les plaques en fonction de la distance h qui les sépare. L'intégration de cette force conduit au potentiel d'interaction $W(h)$, qui est représenté en fonction de h/R_G dans la Figure II.3 (courbe en trait plein). R_G est le rayon de giration des chaînes de polymère.

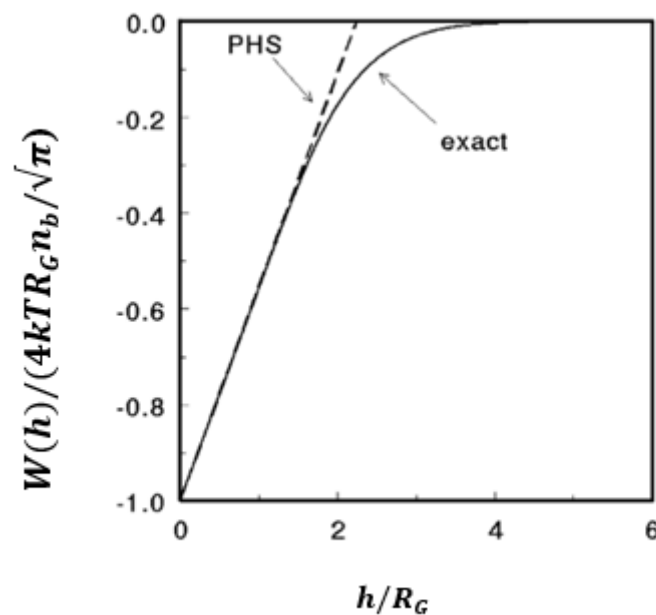


Figure II. 3 : Potentiel d'interaction $W(h)$ entre deux plaques, séparées d'une distance h et immergées dans une solution de chaînes de polymère idéales de rayons de giration R_G . La courbe en trait plein correspond au résultat exact [1]; celle en pointillée, à celui de l'approche PHS (Penetrable Hard Sphere) [2]

III.2. Approche des sphères dures pénétrables (PHS, Penetrable Hard Spheres)

Asakura-Oosawa [2] ont montré par la suite que la théorie de déplétion pourrait être étendue. Afin de décrire l'interaction entre deux sphères dans une solution de polymères idéaux et non adsorbants, Asakura-Oosawa ont proposé une simplification qui remplace une chaîne de polymère idéale par une sphère dure pénétrable (PHS en anglais), encore appelée sphère dure non-additive. Une PHS est une sphère dure pour une particule colloïdale, mais qui est perméable à une autre PHS. Cela conduit à un potentiel pour l'interaction de déplétion entre deux colloïdes sphériques:

$$\frac{W(h)}{KT} = -\frac{2}{3}\pi n_p a_{PHS}^3 \left(1 - \frac{h}{2a_{PHS}}\right)^2 \left(2 + \frac{3R}{a_{PHS}} + \frac{h}{2a_{PHS}}\right) \quad (II.1)$$

n_p est la concentration en polymères; a_{PHS} , le rayon des sphères dures pénétrables (PHS) associées aux polymères; R , le rayon des particules colloïdales.

Le concept PHS a été développé indépendamment et étendu par Vrij [9]. Le rayon, a_{PHS} , qui permet au minimum du potentiel d'interaction exact (les particules sont alors au contact, $W(h=0)$) de correspondre à celui déduit de l'approche PHS, est égal à $2R_G/\sqrt{\pi}$ et donc de l'ordre de grandeur du rayon de giration des polymères (Figure II.3).

Vrij [9] a utilisé ce concept PHS pour calculer l'interaction entre deux sphères. La limite de stabilité d'une dispersion contenant des sphères colloïdales et des chaînes idéales de polymère non-adsorbant peut être décrite en utilisant le second coefficient du viriel osmotique B_2 qui est relié au potentiel d'interaction entre sphères par la relation:

$$B_2 = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{W(r)}{KT}\right)\right) \quad (II.2)$$

Où r est la distance entre les centres des sphères. Le potentiel $W(r)$ est le travail effectif produit pour amener les deux sphères de l'infini à une séparation r dans un environnement de PHSs. Il est donné par la relation II.3, où Π_p est la pression osmotique due aux PHSs et $V_0(r)$, le volume du recouvrement des couches de déplétion.

$$W(r) = \begin{cases} +\infty & r \leq \sigma \\ -\Pi_p V_0(r) & 2R < r \leq 2R + 2R_G \\ 0 & r > 2R + 2R_G \end{cases} \quad (II.3)$$

Le volume du recouvrement des couches de déplétion est lors donné par la relation:

$$V_0(r) = v_{PHS} \left(\frac{1+\zeta}{\zeta}\right)^3 \left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{r}{R+R_G}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{r}{R+R_G}\right)\right]$$

v_{PHS} est le volume d'un PHS représentant un polymère et ζ est le rapport d'asymétrie ($\zeta=R_G/R$).

Vrij a pu ainsi prédire que B_2 pouvait décroître, voire devenir négatif, lorsque la taille des polymères et leur concentration sont suffisamment grandes. L'interaction de déplétion peut donc conduire à une séparation de phases d'origine entropique lorsque la concentration en polymères augmente.

De Hek et Vrij [11] ont utilisé un argument simple pour estimer la spinodale dans un diagramme concentration en polymères–fraction de volume des colloïdes. Un développement de la compressibilité osmotique à la spinodale, dans la limite des faibles fractions de volume en colloïdes, conduit à la relation $1 + 2B_2\phi_{sp} = 0$, qui relie la concentration en polymères (qui détermine B_2) à la fraction de volume des colloïdes à la spinodale ϕ_{sp} . La démixtion conduit à la formation de deux phases en équilibre: l'une riche en colloïdes; l'autre, riche en polymères.

Gast *et al.* [12] ont calculé l'énergie libre d'un mélange de particules colloïdales et de polymères assimilés à des sphères dures pénétrables, par une méthode de perturbations. Cette extension de l'approche PHS a permis de préciser la nature (gaz, liquide ou solide) des phases qui coexistent, en fonction du rapport d'asymétrie a_{PHS}/R , de la concentration en PHSs et de la fraction volumique des colloïdes.

Un traitement semi-grand canonique a également été proposé par Lekkerkerker [13] afin de développer un modèle d'équilibre osmotique pour un mélange PHSs-colloïdes sphériques, tenant compte du volume accessible effectif aux PHSs. Dans cette théorie, le partage du polymère entre les différentes phases est considéré.

De surcroît, cette théorie permet de déterminer les binodales, soit les lignes de points de trouble caractéristiques des démixtions pour les expérimentateurs.

Dijkstra *et al.* [14] ont dérivé une expression d'un hamiltonien effectif à deux corps qui permet d'établir des diagrammes de phases pour les PHSs plus précisément leurs résultats montrent que la théorie du volume libre est quantitativement exacte pour les rapports d'asymétrie $a_{\text{PHS}}/R < 0,5$. Au-dessus de cette limite, cette théorie de l'équilibre osmotique surestime la séparation de phases par rapport aux simulations.

La théorie de l'équilibre osmotique pour les mélanges PHSs-colloïdes sphériques a été testée par des simulations de Meijer et Frenkel [15]. Pour les faibles valeurs du rapport d'asymétrie, a_{PHS}/R , l'accord avec la théorie de Lekkerkerker *et al.* [16] est excellent.

Des différences apparaissent pour les plus grandes valeurs de a_{PHS}/R . Il est clair que les propriétés des polymères sont trop simplifiées avec le modèle de sphères dures pénétrables.

Par ailleurs, dans ce modèle, on considère habituellement le volume exclu effectif du polymère au voisinage d'une plaque, soit $a_{PHS} = 2R_G/\sqrt{\pi}$, en accord avec l'approche de Asakura et Oosawa [1]. Thermodynamiquement, le bon choix pour a_{PHS} est l'épaisseur de la couche de déplétion, δ , qui est définie de telle sorte que l'adsorption négative autour d'une sphère immergée dans une solution de polymères soit identique à celle d'une sphère dans une dispersion avec des PHSs [17]. Cette épaisseur peut alors être calculée à partir de l'adsorption négative d'unités monomères autour d'une particule colloïdale ou à partir de l'énergie libre d'immersion d'une particule colloïdale dans une solution de polymères [18].

La densité de segments d'une chaîne idéale au voisinage d'une plaque a été calculée par Eisenriegler [19] et conduit, pour l'épaisseur de la couche de déplétion, à $\delta = 2R_G/\sqrt{\pi}$. Taniguchi *et al.* [20] et Eisenriegler *et al.* [21] ont calculé le profil de concentration des segments d'une chaîne idéale autour d'une sphère. Il conduit à l'expression suivante pour la couche de déplétion, δ , en fonction du rapport d'asymétrie, $\zeta=R_G/R$:

$$\frac{\delta}{R_G} = \frac{1}{\zeta} \left[\left(1 + \frac{6\zeta}{\sqrt{\pi}} + 3\zeta^2 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (\text{II.4})$$

Cette relation II.4 a également été déduite de l'énergie libre d'immersion d'une sphère dans une solution de chaînes idéales par Louis *et al.* [18].

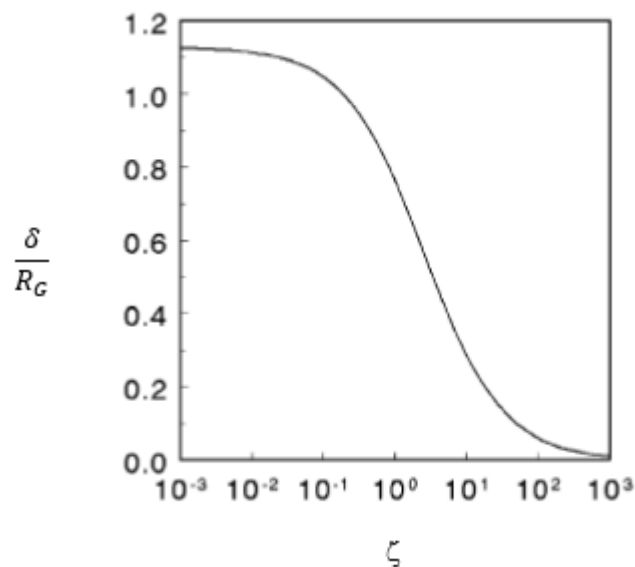


Figure II. 4 : épaisseur de la couche de déplétion normalisée par R_G en fonction de ζ [10]

Pour $\zeta < 0,3$, l'épaisseur de la couche de déplétion, δ , est toujours de l'ordre de R_G alors qu'elle décroît fortement pour $\zeta > 0,3$. Cela montre les limites de l'approche PHS. Le remplacement des idéales par des PHSs de rayon de l'ordre de R_G n'est justifié que dans la limite colloïdale, c'est-à-dire lorsque $R_G \ll R$.

III.3. Approches de Champ Moyen

Dans le paragraphe précédent, nous avons rappelé que le modèle PHS ne s'applique bien que dans la limite colloïdale ($R_G \ll R$). Il n'est plus vraiment adapté lorsque le rayon de giration des chaînes, R_G , se rapproche du rayon des colloïdes sphériques, R . Pour $R_G > R$, les détails de la physique des polymères doivent être mieux pris en compte pour quantifier l'interaction de déplétion.

L'interaction de volume exclu entre unités monomères, qui affecte aussi bien la statique conformationnelle que la thermodynamique des polymères, joue un rôle significatif en pratique P-G. de Gennes [22] ainsi que Joanny *et al.* [23] ont été les premiers à s'y intéresser, en utilisant les théories de champ moyen et les lois d'échelle des polymères pour aborder l'interaction de déplétion. Deux cas limites peuvent être considérés lorsqu'on calcule le potentiel d'interaction au contact entre deux colloïdes sphériques, de rayon R , immergés dans G une solution semi-diluée de polymères en bon solvant, de longueur de corrélation ξ :

- $R \gg \xi$, pour de gros colloïdes, l'approximation de Derjaguin conduit à la loi d'échelle suivante, pour le minimum du potentiel d'interaction, ou potentiel de contact $W(h=0)$ [24].

$$\frac{W(h=0)}{KT} \cong -\frac{R}{\xi} \quad (\text{II.5})$$

Le préfacteur est voisin de l'unité [17]. Puisque $R \gg \xi$, l'attraction entre colloïdes est significative.

- $R \ll \xi$ pour de petits colloïdes, P-G. de Gennes [24] évalue le potentiel de contact, $W(h=0)$, en considérant l'énergie libre d'immersion d'une petite sphère dans une solution de polymères, F . $F = -W(h=0)$ et est proportionnelle au nombre de segments dans un volume de l'ordre de R^3 ($\frac{F}{k_B T} \approx n_b R^3$; k_B étant la constante de Boltzmann et T la température absolue).

Avec les lois d'échelle caractéristiques des solutions semi-diluées de polymères en bon solvant, on aboutit alors à:

$$\frac{W(0)}{KT} \cong - \left(\frac{R}{\xi} \right)^{4/3} \quad (\text{II.6})$$

Dans ce cas, puisque $R \ll \xi$, l'attraction entre colloïdes est très faible.

Joanny *et al.* [23] ont calculé le profil de concentration en monomères entre deux plaques, en utilisant l'équation d'Edwards avec une expression de champ moyen pour le potentiel d'interaction entre monomères. Ils ont ainsi montré que la portée du potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales, dans l'approximation de Derjaguin, varie avec la longueur de corrélation ξ . Elle décroît donc avec la concentration en polymères, dans le régime semi-dilué.

En utilisant le modèle de Flory-Huggins, Feigin et Napper [25] ont calculé l'énergie libre d'interaction entre deux plaques et remarqué que, pour les fortes concentrations en polymères, la déplétion induit une barrière répulsive, le potentiel de contact des plaques restant toutefois négatif. Si la barrière répulsive est suffisamment grande, elle peut conduire à une stabilisation dite de déplétion. La dispersion colloïdale redevient stable aux fortes concentrations en polymères.

Scheutjens et Fler [26] ont développé une méthode de champ auto-cohérent (SCF, Self-Consistent Field) numérique qui permet de calculer les profils de concentration à l'équilibre au voisinage d'une interface. En l'appliquant à l'interaction de déplétion, [27] ils ont montré que l'épaisseur de la couche de déplétion est voisine de R_G à faible concentration en polymères, mais décroît lorsque la concentration augmente dans le régime semi-dilué. Par ailleurs, dans le régime concentré, proche du fondu, la concentration en polymères devient, pour certaines positions et certaines distances entre plaques, plus grande que dans le « bulk ». Ce résultat a été confirmé par des simulations de Monte Carlo par Broukhno *et al.* [28].

Wijmans *et al.* [29] ont utilisé une méthode de champ auto-cohérent (SCF, en anglais) pour calculer le potentiel d'interaction entre plaques parallèles recouvertes de couches de polymères greffés en présence de polymères non-adsorbants. L'effet de chaînes libres courtes par rapport aux chaînes greffées est de comprimer les couches greffées et donc d'augmenter la répulsion entre plaques.

Lorsque les chaînes libres sont plus grandes que l'épaisseur des couches greffées, l'interaction de déplétion conduit encore à une attraction.

Il en est de même pour des particules sphériques recouvertes de couches greffées relativement courtes, censées stabiliser les dispersions des particules. Les sphères recouvertes de couches de polymères greffés sont qualifiées de sphères molles. Le travail de Wijmans *et al.* [29] a ouvert ainsi la voie à l'étude de l'interaction de déplétion entre sphères molles.

Maassen *et al.* [30] ont obtenu une expression analytique du profil de concentration en unités monomères dans la limite de faible courbure des plaques et dans le régime semi-dilué, en utilisant une approche champ moyen. Leur expression montre qu'en augmentant la courbe des plaques, l'épaisseur de la couche de déplétion diminue.

A ce stade, on peut souligner que même si les approches de champ moyen, ou SCF, donnent des informations utiles sur le phénomène de déplétion, elles conduisent souvent à de mauvais exposants pour les lois d'échelle car elles négligent les fluctuations.

III.4. Limite des protéines (Protein limit, PL)

Dans cette limite des protéines, i.e. $R_G \gg R$, la signification de ce qu'est l'attraction de déplétion n'est pas évidente. L'argument de l'existence d'un déséquilibre de pression osmotique associé à l'exclusion des chaînes de la région située entre particules colloïdales adjacentes et conduisant à une force attractive entre particules n'est plus convaincant et utile. C'est particulièrement vrai dans le régime dilué où chacune des chaînes peut envelopper une particule (Figure II.5) et donc être difficilement exclue du volume de recouvrement des couches de déplétion de deux particules colloïdales. De surcroît, la décomposition du potentiel d'interaction de déplétion en interactions de paires n'est plus correcte car les interactions à N corps ne sont plus négligeables.

L'approches PHS, ou encore celle de Asakura-Oosawa, est donc inappropriée. Il reste que l'agrégation des particules colloïdales permet toujours d'augmenter l'entropie conformationnelle des chaînes et donc que l'addition de chaînes à une dispersion colloïdale peut inversement conduire à une interaction attractive, purement entropique, que l'on peut encore qualifier de déplétion. Cet argument fondamental reste valide.

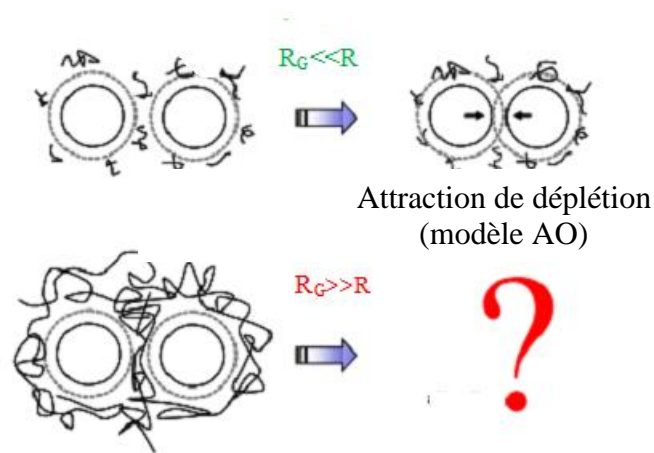


Figure II. 5: Représentation schématique des limites colloïdale (CL) et protéine (PL) dans le cadre du régime dilué en polymères [31]

P-G.de Gennes a montré [24], en utilisant des arguments de lois d'échelle (cf. Equation II.6) qu'il était difficile d'induire une séparation de phases dans un mélange de petits colloïdes et de longues chaînes de polymères. Ce travail est très utile, puisqu'il est relevant pour la description de la stabilité des mélanges protéines-polysaccharides dont sont constitués de nombreux systèmes biologiques et aliments [32]. Dans certains cas, les protéines ne sont pas suffisamment petites par rapport aux polysaccharides et l'interaction de déplétion conduit à une séparation de phases.

Pour les diagrammes de phases des mélanges protéines-polysaccharides, nous nous référons à la revue de Doublie *et al.* [33]. Odjik [34,35], en reprenant l'approche de P-G. de Gennes, s'est intéressé à des sphères immergées dans une solution de polymères dont la longueur caractéristique (R_G ou ξ , suivant la concentration) est beaucoup plus grande que le rayon des sphères.

Il a dérivé un profil de concentration en unités monomères autour d'une petite sphère immergée dans une solution semi-diluée de polymères, qui est en accord avec l'expression proposée par Taniguchi *et al.* [20]. Il a également suggéré l'absence de séparation de phases due à la déplétion dans ces systèmes. Pour cela, il a calculé le second coefficient du viriel osmotique entre polymères et colloïdes dans la limite protéine ($R_G \gg R$). Il a finalement étendu son approche au cas des colloïdes ellipsoïdaux, dont la géométrie est plus proche de la conformation moyenne des protéines [36].

Eisenriegler [37] a considéré deux colloïdes infiniment petits dans une solution de polymères et a montré que le second coefficient du viriel osmotique entre les deux colloïdes décroît lentement lorsque la concentration en polymères augmente jusqu'à la concentration critique de recouvrement des chaînes, C^* , puis croît avec la concentration au-dessus de C^* . Les polymères sont ou idéaux, ou avec effet de volume exclu.

Van der Schoot [38] a étudié la stabilité d'une solution de polymères en présence de petits colloïdes sphériques. Il a montré que l'addition de petits colloïdes entraîne une distorsion de l'entropie conformationnelle des chaînes de polymères. En fait, elle diminue la qualité du solvant, ce qui conduit à une contraction, ou un léger collapse, des chaînes au-delà d'une certaine concentration en colloïdes. Cet effet a été confirmé par des simulations par Wu *et al.* [39].

III.5. Approche de la théorie de l'état liquide (PRISM)

Durant les dernières décennies, la théorie de l'état liquide [40-42] a été développée pour les polymères. C'est la théorie désignée par l'acronyme « PRISM » (Polymer Reference Interaction Site Model). Dans cette approche, la pression osmotique exercée par les polymères s'accorde parfaitement avec les résultats précis du Groupe de Renormalisation.

La théorie de l'état liquide est mature [43] et permet d'étudier les propriétés structurales et dynamiques des dispersions colloïdales [44,45]. Elle constitue également un outil pour l'étude des mélanges colloïdes-polymères, pour, en particulier, introduire les variations en concentration de la longueur de corrélation et de la flexibilité des polymères.

Les premières études de Haronska et Vilgis [46] avaient montré qu'une théorie utilisant les intégrales de chemin permettait d'identifier les limites colloïdales et protéine (CL and PL). Si les chaînes sont plus petites que les colloïdes, la déplétion autour des colloïdes conduit à une instabilité; tandis que de longues chaînes de polymères collapent en présence de petits colloïdes. La difficulté d'une approche du type état liquide était néanmoins de trouver une relation de fermeture appropriée pour l'interaction colloïde-polymère.

Récemment, Fuchs et Schweizer [47,48] ont proposé une telle relation de fermeture pour la fonction de corrélation sphère dure-pelote gaussienne. Elle introduit une échelle de longueur inconnue qui peut être déterminée en imposant une cohérence thermodynamique pour le potentiel chimique d'insertion du polymère.

L'avantage de cette approche est qu'elle s'applique à n'importe quel rapport d'asymétrie ζ le modèle de Asakura-Oosawa n'est plus adapté [49-51]. Il est toutefois nécessaire d'effectuer des comparaisons avec les simulations pour tester la précision des relations de fermeture.

Les propriétés structurales et thermodynamiques des mélanges colloïdes-polymères ont ainsi été abordées par l'approche PRISM [48] qui est une généralisation macromoléculaire de la théorie RISM développée par Chandler et Andersen pour les fluides moléculaires [52,53]. Les colloïdes sont des sphères dures (HS) de diamètre $\sigma_c=2R$ et les polymères sont traités comme des chaînes de segments de diamètre σ_p interagissant avec eux-mêmes et avec les sphères dures. Pour les colloïdes seuls, l'approximation de Percus-Yevick (PY) pour la relation de fermeture est, dans l'espace réel [47]:

$$c_{cc}(r > \sigma_c) = 0 \quad (\text{II.7})$$

r est la distance entre centres de deux particules colloïdales, ou sphères dures, et c_{cc} est la fonction de corrélation colloïde-colloïde. Pour des polymères seuls, l'approximation de PY pour la relation de fermeture est, dans l'espace réel [47]:

$$c_{pp}(r > \sigma_p) = 0 \quad (\text{II.8})$$

c_{pp} est la fonction de corrélation polymère-polymère

L'interaction colloïde-polymère effective s'étend au-delà de la zone de recouvrement, soit $r > (\sigma_c + \sigma_p)/2$, car les polymères s'interpénètrent et leur conformation change au voisinage des particules colloïdales. L'utilisation de l'approximation PY pour la relation de fermeture n'est alors plus adaptée. Elle conduirait en particulier à surestimer l'interaction de déplétion. Le polymère étant modélisé par une chaîne de segments, les segments qui ne sont pas directement impliqués dans le recouvrement seront également affectés sur une certaine distance, similaire à la longueur d'écran du modèle Asakura-Oosawa, mais qui est fonction du vecteur d'onde q , de la concentration en polymères et de la fraction volumique des colloïdes. Cela conduit à une répulsion entropique entre segments et particules colloïdales sur une échelle de longueur λ .

Ce nouveau paramètre définit la longueur de non localité. Une relation de fermeture de type Percus-Yevick modifiée (m-PY) est alors introduite [47]:

$$\hat{c}_{cp}(q) = \frac{\hat{c}_{cp}^s(q)}{1 + q^2 \lambda^2} \quad (\text{II.9})$$

$$c_{cp}^s \left(r > \frac{\sigma_c + \sigma_p}{2} \right) = 0 \quad (\text{II.10})$$

La fonction de corrélation c_{cp}^s décrit évidemment les interactions à l'échelle du segment, le chapeau dénote une transformée de Fourier et l'équation II.10 impose un volume exclu à échelle locale [48]. Du point de vue de la physique, $-k_B T c_{cp}(r)$ représente le potentiel d'interaction colloïde-segment effectif.

IV. APPROCHES EXPÉRIMENTALES DE L'INTÉRACTION DÉPLÉTION DANS LES MÉLANGES POLYMÈRES-COLLOÏDES

IV.1. Limite colloïdale (Colloid Limit, CL)

Les premières observations expérimentales sur l'interaction de déplétion ont été faites par Beijerinck en 1896, en essayant de mélanger la gélatine et l'amidon [54]. En 1929, Fåhræus a observé un regroupement des globules rouges dû aux protéines (notamment de fibrinogène) du sérum sanguin, aux fortes concentrations [55].

La première vérification expérimentale de la théorie d'Asakura-Oosawa a été réalisée par Sieglaff [56]. Une transition de phases induite par l'interaction de déplétion a ainsi été observée en ajoutant du polystyrène (PS) à une dispersion de microgels dans le toluène. La plupart des observations sur les mélanges colloïdes-polymères concernent les diagrammes de phases et le déplacement, par addition de polymères, des limites de stabilité des mélanges. Des systèmes tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) stabilisé par le poly(acidehydroxystéarique), présentent un comportement de sphère dure (HS presque parfait). Par conséquent, une comparaison aux prédictions théoriques était possible. Un tel travail a été réalisé par Poon [57].

Lors de l'addition de courts polymères linéaires non adsorbants, de grands colloïdes vitreux, composés de grandes sphères dures, fondent, voire se re-vitrifient, dans le régime de verre attractif. Truzzolillo *et al.* [58] ont montré qu'en remplaçant ces sphères dures par des polymères en étoile, qui représentent un modèle de sphères molles, un gel réentrant se forme. Il résulte de la compression et de la déplétion des étoiles dues à la pression osmotique exercée par les polymères linéaires.

IV.2. Crossover entre limite colloïdale (CL) et limite des protéines (PL)

Verhaegh *et al.* [59] ont étudié, par microscopie confocale et diffusion statique de la lumière, un mélange colloïdes-polymères de rapport d'asymétrie voisin de l'unité, $\zeta \approx 1$. Il s'agit d'un mélange de billes de silice et de chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) dans le cyclohexane, qui subit une transition de phases fluide-fluide entre une phase riche en colloïdes et une phase pauvre en colloïdes.

Ye *et al.* [60,61] ont étudié le système composé de chaînes de polyisoprène (PEP, polyéthylène-propylène) et de colloïdes de carbonate de calcium CaCO_3 avec une monocouche adsorbée de surfactant dans le décane. Une analyse combinée des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles (SANS et SAXS) a donné les caractéristiques structurales suivantes pour les colloïdes: 2nm, pour le rayon du cœur; 2nm pour l'épaisseur de la monocouche de surfactant; soit un diamètre effectif $\sigma=8\text{nm}$. Le rayon de giration des chaînes de polymère est par ailleurs $R_G=8.3\text{nm}$, et le second coefficient du viriel conduit à un rayon de sphère dure (HS) effectif $R_{HS}=4.8\text{ nm}$. Par conséquent, le rapport d'asymétrie $\zeta=2R_G/\sigma$ est approximativement égal à 2 [61]. Les facteurs de structure des suspensions colloïdales pures, i.e. en absence de polymères, et ceux des mélanges colloïdes-polymères sont représentés sur les Figures II.6.A et II.6.B.

En comparant les facteurs de structure de la Figure II.6.A (colloïdes purs) à ceux de la Figure II.6.B (mélanges colloïdes-polymères), on observe:

- Aux faibles valeurs du vecteur de diffusion q , une augmentation de $S_c(q)$ due à l'addition de polymères, d'autant plus importante que la concentration en polymères est plus grande.
- Aux grandes valeurs du vecteur de diffusion q , $S_c(q)$ est pratiquement constant.

Puisque les mêmes fractions volumiques en colloïdes sont conservées dans les deux cas (A et B), les changements sur les facteurs de structure des colloïdes, $S_c(q)$, ne sont dus qu'à la présence des polymères.

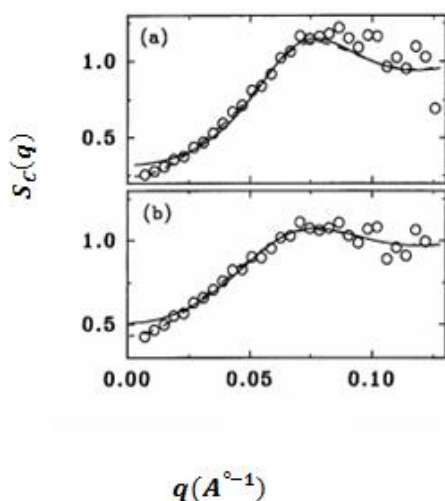


Figure II.6.A: Facteurs de structure des suspensions colloïdales pures i.e. en absence de polymères ajoutés a) fraction volumique des colloïdes $\phi_c=0.146$; b) $\phi_c=0.086$ [60]

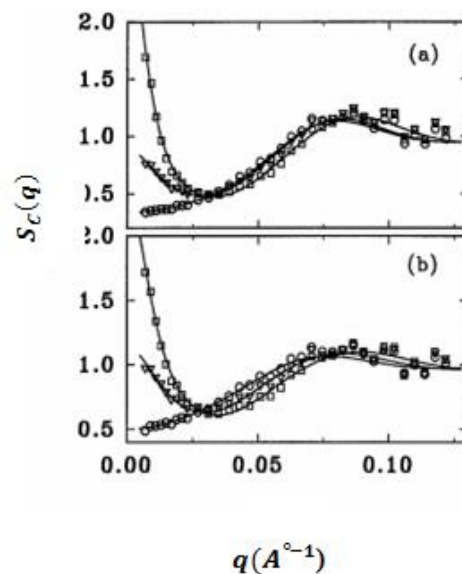


Figure II.6.B: Facteurs de structure des suspensions colloïdales en présence de polymères ajoutés $\phi_c=0.146$ et b) $\phi_c=0.086$. Les concentrations en polymère, exprimées en (g/cm^3) , sont : pour a), 0.0039 (o), 0.0165 (∇) et 0.0308 (\square) et pour b), 0.0038 (o), 0.0233 (∇) et 0.0652 (\square) [60].

IV.2.1. Systèmes de sphères dures avec un rapport d'asymétrie $\zeta < 2$

Schweizer, Zukoski *et al.* ont publié plusieurs articles afin de comparer les prédictions contradictoires des premières théories [1,2,9,12,14]. Ramakrishnan *et al.* [62] ont étudié des mélanges de polymères et de colloïdes de type sphères dures en bon solvant, pour des valeurs du rapport d'asymétrie ζ comprises entre 0.026 et 1.4.

En augmentant ζ , la concentration en polymères requise pour induire une séparation de phases diminue. Cependant, ces auteurs ont remarqué que la concentration réduite en polymères, C/C^* , augmente avec ζ .

Le modèle PRISM fournit une meilleure description des fluctuations de concentration en colloïdes sur un large domaine de valeurs de ζ [63]. Ces études montrent l'importance des interactions polymère-polymère sur les diagrammes de phases des mélanges polymères-colloïdes. Les influences du rapport d'asymétrie, ζ et de la fraction volumique en colloïdes,

ϕ_c , sur les diagrammes de phases des mélanges colloïdes-polymères sont ainsi fortement affectées par la nature du solvant, i.e. sa qualité par rapport aux polymères. Pour un solvant proche de θ et de fortes valeurs de ϕ_c , l'augmentation des attractions de déplétion provoque un déplacement vers le bas de la limite de phases, alors que l'opposé est observé pour les faibles valeurs de ϕ_c . Les spinodales (fluide-fluide) prédites par mPY-PRISM sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, contrairement aux théories classiques. Ceci suggère que les différences entre les conditions de bon solvant et de solvant idéal, ou θ sont dues aux corrélations de paires altérées polymère-polymère. La capacité d'interpénétration des polymères augmente dans le cas d'un solvant idéal [64].

Ces études ont montré l'effet de la qualité du solvant sur les diagrammes de phases, en variant le rapport d'asymétrie de la limite colloïdale (CL) à la limite des protéines (PL) ($0.06 < \zeta < 2.4$). En comparant les résultats expérimentaux aux prédictions classiques et à celles de la théorie mPY-PRISM, elles démontrent également que l'approche PRISM prédit plus précisément les diagrammes de phases.

IV.2.2. Systèmes de sphères dures avec un rapport d'asymétrie $\zeta > 2$: diagrammes de phases

Van Duijneveldt et ses collaborateurs [65] ont étudié le diagramme de phases d'un système mixte composé de petites particules de silice stabilisées par une couche greffée d'alcool stéarylique et de chaînes de PS non-adsorbant en solution dans le benzène. Les diamètres hydrodynamiques des colloïdes mesurés par DLS et TEM sont respectivement de 112 et 100 nm; le rayon de giration des chaînes de PS dans le benzène est de 100 nm. Le rapport d'asymétrie est donc $\zeta = 2$.

Un système mixte analogue a également été exploré, en considérant le toluène comme solvant et d'autres rapports d'asymétrie, $\zeta = 4.1$ et 5.2 . Des mesures de turbidité à deux températures ont été réalisées pour caractériser l'interaction entre particules et les diagrammes de phases ont été abordés pour les deux rapports d'asymétrie [66].

Des mesures de compressibilité osmotique ont été extraites des spectres de turbidité des suspensions. Elles suggèrent une faible attraction entre particules et une polydispersité de leur taille. Les diagrammes de phases ont été comparés à ceux prévus par la théorie et les simulations. Les binodales tombent alors entre celles prévues lorsque les polymères sont en bon solvant et en solvant θ .

Afin de lever toute ambiguïté quant à la faible attraction entre particules, une étude ultérieure [67] a été faite avec des nanoparticules de silice en solution dans le cyclohexane, un solvant dans lequel elles se comportent comme des sphères dures (HS) [68]. Des chaînes de polyisoprène ont été ajoutées aux dispersions colloïdales, correspondant à un rapport d'asymétrie $\zeta = 4.8$.

IV.3. Limite des protéines (Protein limit, PL)

Dans cette limite, le rapport d'asymétrie est tel que $\zeta = R_G/R \gg 1$

IV.3.1. Systèmes de sphères molles dans la limite des protéines

Les premières expériences dans la limite des protéines (PL) se sont intéressées aux diagrammes de phases des mélanges polymères-micelles de tensioactifs, dans lesquels polymères et tensioactifs étaient le plus souvent chargés [69-74]. Ces études montrent que généralement la région de miscibilité diminue lorsque la masse molaire des polymères [69,70,74], ou que la taille des micelles de tensioactifs [69,70,72,74], augmente. Par ailleurs, la miscibilité est plus grande lorsque les polymères et les tensioactifs sont de natures chimiques semblables [73]. Les autres systèmes étudiés comprennent les mélanges protéines-polysaccharides [75,76] et l'effet du xanthane sur les particules colloïdales de téflon copolymérisé avec le perfluoroalkylvinyléther (PFA) pour un rapport d'asymétrie ζ égal à 2.8 [77]. Le xanthane est non-adsorbant pour les particules de PFA.

La séparation de phases de type gaz-liquide observée est donc due à la seule interaction de déplétion. La diffusion des Rayons X aux petits angles a été utilisée par Vivarès *et al.* [78] pour étudier l'interaction de déplétion dans un mélange de polyéthylène glycol (PEG) et de protéine urate oxydase. Le potentiel d'interaction est alors pratiquement indépendant de la concentration en protéine mais dépend fortement de la taille et de la concentration du polymère. Le modèle PRISM est d'ailleurs plus efficace que celui d'Asakura-Oosawa pour prédire ce potentiel de déplétion [78].

Tous ces travaux considèrent des systèmes biologiques spécifiques et chargés pour caractériser en particulier les diagrammes de phases. Cela rend la comparaison avec les prédictions théoriques plus difficile.

IV.3.2. Systèmes de sphères dures avec un rapport d'asymétrie $\zeta > 2$: structure

On peut noter que peu de travaux ont été réalisés pour étudier la structure des chaînes de polymères dans les mélanges colloïdes-polymères. Cela est dû en partie au manque de systèmes modèles permettant d'accéder expérimentalement à la structure des polymères dans la limite des protéines (PL).

Kramer *et al.* [79] ont cherché à développer des systèmes pour lesquels l'effet de la présence des colloïdes pouvait être considéré comme étant principalement un changement de la qualité du solvant, ainsi les chaînes de polymère pouvaient être étudiées indépendamment. Pour caractériser de grandes chaînes de polystyrène par diffusion de lumière [79], des matrices colloïdes-solvant spécifiques, avec un solvant isoréfractif des colloïdes, ont été utilisées. Cependant, il est difficile de supprimer totalement la diffusion des colloïdes car ils ont une masse molaire moyenne typiquement plus grande que celle d'un polymère de même taille. De surcroît, ils peuvent contenir des impuretés résultant de leur synthèse, qui conduisent à un signal supplémentaire en diffusion de lumière. Des colloïdes à base de silice ainsi que d'autres à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), de poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA), ou de poly(méthacrylate de cyclohexyle) (CYHMA), ont été utilisés. Les matrices colloïdes-solvant étaient: PMMA dans le benzoate d'éthyle (ETB) à 7°C, PEMA dans le toluène à 7°C et PEMA dans le ETB à 40°C, où les particules colloïdales ont un diamètre typique $\sigma=24$ nm. En considérant des chaînes de polystyrène de rayons de giration $R_G=96$ nm et $R_G=78$ nm, on a respectivement $\zeta = 8$ et $\zeta = 6$ [79].

Dans la limite des protéines ($\zeta \gg 1$), on s'attendait à ce que les chaînes de polymères collapsent dans des structures globulaires et que la séparation de phases macroscopique soit supprimée pour des concentrations en polymères suffisamment faibles [80-82]. Cependant, aucun de ces systèmes n'a montré un changement de taille des polymères significatif.

Cela pouvait être dû aux limites de l'isoréfractivité des solvants par rapport aux colloïdes. Les auteurs ont alors eu recours à la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) couplée à la méthode d'effacement du contraste. Ils ont considéré des chaînes de polystyrène totalement deutériées mélangées à des colloïdes PEMA hydrogénées, en solution dans le toluène hydrogéné. Le contraste des colloïdes par rapport au solvant est nul, comme le démontrent des mesures faites sur les solutions binaires colloïdes PEMA/toluène utilisant la méthode de variation de contraste. Les intensités diffusées des mélanges ternaires sont alors

proportionnelles aux seules fonctions de corrélation des chaînes de PS deutériées, révélant leur structure.

La caractérisation des colloïdes de PEMA par diffusion de lumière conduit à un rapport d'asymétrie pour les mélanges colloïdes-polymères, $\zeta \approx 5.5$. Les expériences SANS ont été réalisées sur quatre séries d'échantillons correspondant à quatre matrices distinctes: toluène et les mélanges colloïdes PEMA/toluène à trois concentrations différentes (0 g/l, 125 g/l et 201 g/l). Les résultats sont présentés en représentation de Kratky ($q^2 I(q)$ versus q) sur la Figure II.7. Les courbes en trait plein dans les Figures II.7.a et d représentent les intensités diffusées théoriques obtenues à partir du facteur de forme d'une pelote avec volume exclu (relation de McIntyre et *al.*) de rayon de giration $R_G=58\text{nm}$, déterminé par diffusion de lumière. La Figure II.7.a montre que la courbe théorique coïncide avec la courbe expérimentale, confirmant le comportement de chaîne flexible en bon solvant des chaînes de PS-d8 dans le toluène-H.

L'addition de colloïdes PEMA se traduit par une déformation progressive des courbes d'intensité diffusée, indiquant un changement de conformation moyenne des chaînes de PS-d8 (Figures II.7.b à d). Les résultats expérimentaux ne s'accordent plus à la courbe théorique précédente comme le montre clairement la Figure II.7.d [82]. Ils peuvent toutefois être décrits par le facteur de forme d'un polymère en étoile de statistique gaussienne avec 5 branches, similaire à celui d'un polymère cyclique idéal de degré de polymérisation identique. Cela révèle une augmentation de densité interne, ou une contraction, des chaînes de PS-d8 due à la présence des colloïdes de PEMA. L'intensité diffusée de la Figure II.7.d peut ainsi être décrite avec le facteur de forme d'un anneau idéal de rayon de giration $R_G=30\text{ nm}$. Pour une concentration en colloïdes $C_{\text{PEMA}}=200\text{ g/l}$, les pelotes de PS-d8 se contractent de moitié par rapport leur taille initiale, en absence de colloïdes [82].

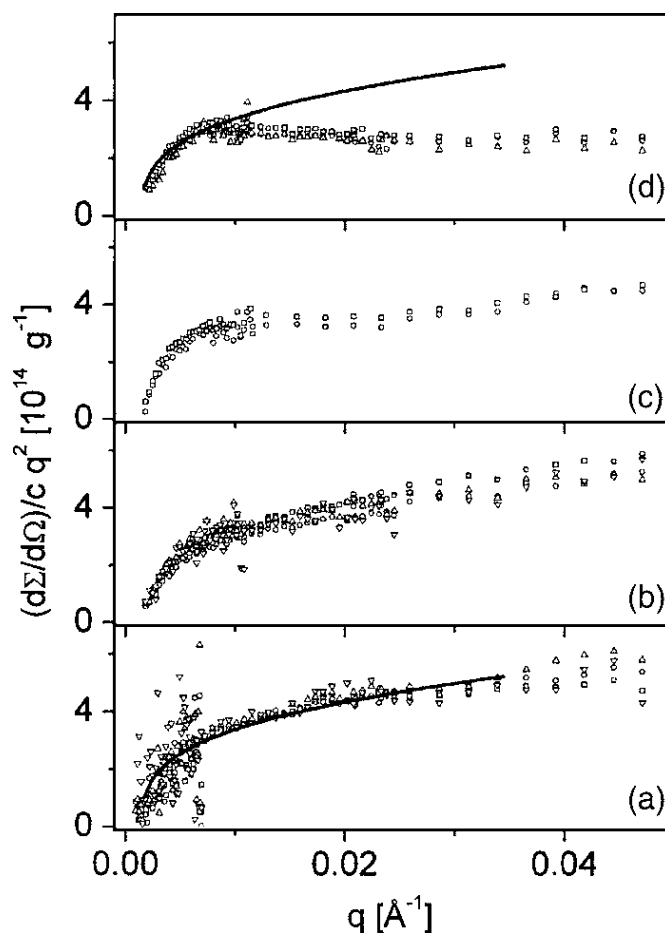


Figure II.7: SANS du PS-d8 dans les solutions PEMA-H/toluène-H avec un rapport d'asymétrie $\zeta \approx 5.5$ et des concentrations en PEMA: (a) 0g/l; (b) 40g/l; (c) 125g/l; (d) 201g/l. Les courbes en trait plein des Figures a et d représentent les courbes théoriques associées au modèle de pelote étendue, ou avec effet de volume [82].

D'autres systèmes colloïdes-polymères, combinant des nanoparticules monodisperses d'octa-n-propylsilésquioxane (SILS), de diamètre $\sigma = 1.41$ nm, et des chaînes de Polystyrène (PS), de différentes masses molaires, ont été étudiées en solution dans le toluène et le mélange 1/1 toluène-acétate d'éthyle, en utilisant la viscosimétrie, la diffusion de la lumière (SLS et DLS) ainsi que la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [83]. Les chaînes de PS étaient deutériées dans les expériences SANS. Les molécules SILS ont un diamètre voisin de la longueur de Kuhn (deux fois la longueur de persistance) du PS et les rapports d'asymétrie considérés sont dans le domaine $25 < \zeta < 110$. La Figure II.8 montre que dans le toluène, les rayons de giration et hydrodynamique des chaînes de PS diminuent lorsque la concentration en SILS augmente. La même observation a été faite avec le solvant toluène-acétate d'éthyle [83] qui est isoréfractif des nanoparticules SILS.

Cette isoréfractivité est d'ailleurs validée par le fait que la masse moyenne en poids, M_w , des chaînes de PS, mesurée par diffusion de lumière statique (SLS), reste constante quelle que soit la concentration en nanoparticules SILS du mélange SILS-PS et pour les trois échantillons de PS considérés, comme le montre la Figure II.8.a.

Inversement dans le cas du toluène pur (Figure II.8.b), la masse molaire moyenne, M_w , mesurée en considérant toujours l'incrément d'indice de réfraction du PS par rapport au toluène, augmente avec C_{SILS} , jusqu'à deux fois la valeur mesurée en absence de nanoparticules SILS. Le toluène pur n'étant pas isoréfractif des nanoparticules SILS, l'addition de ces dernières modifie le contraste du PS par rapport au solvant. L'augmentation apparente de la masse molaire moyenne des chaînes de PS pourrait aussi être due à l'exclusion des molécules SILS du voisinage des chaînes de PS, soit un phénomène de désorption préférentielle des nanoparticules SILS. La diffusion des zones de déplétion s'ajoute alors à celle des chaînes de PS, la rendant plus importante que celle du PS dans le toluène pur [83].

Une indication supplémentaire de la déplétion des molécules SILS due à la présence de chaînes de PS a été trouvée en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). En utilisant des chaînes de PS deutériées (PS-d8) et du toluène deutérié (toluène-D8), l'intensité diffusée SANS des systèmes PS-SILS-toluène ne contient plus que la contribution des molécules SILS. Ainsi, le toluène-D8 efface le contraste du PS-d8 et seul le contraste des molécules SILS par rapport au toluène-D8 est non nul.

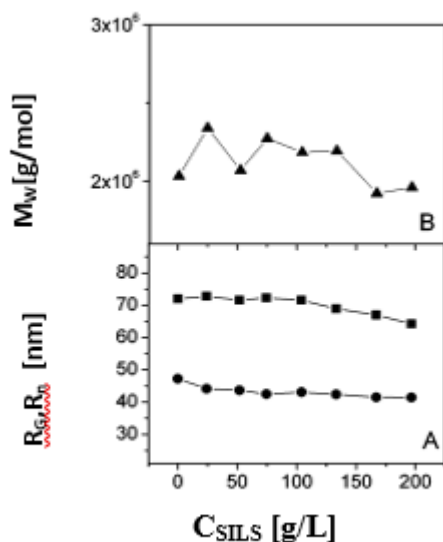


Figure II.8.A: Résultats de diffusion de lumière (SLS & DLS) pour le mélange SILS-PS-2.5M ($\zeta \approx 110$) dans le solvant 1/1/toluène-acétate d'éthyle (isoréfractif de SILS)

A) Rayon de giration R_G (■, □), Rayon hydrodynamique R_H (●, ○)

B) Masse moléculaire moyenne M_w (▲, △).

Symboles pleins, $T=25^\circ\text{C}$; Symboles creux, $T=40^\circ\text{C}$ [83].

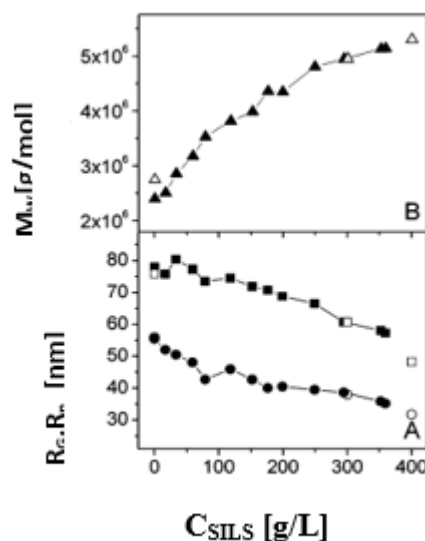


Figure II.8.B: Résultats de diffusion de lumière (SLS & DLS) pour le mélange SILS-PS-2.5M ($\zeta \approx 110$) dans le toluène

A) Rayon de giration R_G (■, □) ; Rayon hydrodynamique R_H (●, ○)

B) Masse moléculaire moyenne (▲, △).

Symboles pleins, $T=25^\circ\text{C}$; Symboles creux, $T=40^\circ\text{C}$ [83].

La Figure II.9 présente les sections efficaces différentielles de diffusion cohérente de neutrons (SANS) du PS-d8 dans une matrice SILS-toluène-D8 pour $C_{\text{SILS}}=320\text{g/l}$ à différentes concentrations en PS-d8. Ces courbes correspondent aux seules contributions des nanoparticules SILS et deux domaines de vecteurs de diffusion q apparaissent: aux faibles vecteurs de diffusion ($q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$), on observe une décroissance de l'intensité diffusée associée à une décroissance de la concentration en PS, puis toutes les courbes convergent vers un plateau intermédiaire vers $q=0.07 \text{ \AA}^{-1}$ avant une seconde décroissance indépendante de la concentration en PS.

Une analyse de Guinier dans le domaine $0.033 < q < 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ conduit à un rayon de giration $R_G=0.6\text{nm}$, en accord avec la taille d'une particule SILS (0.705 nm) [83]. Une analyse de Zimm a été réalisée, en soustrayant un bruit de fond correspondant à l'intensité diffusée de la solution SILS sans polymère. Un rayon de giration $R_G=47 \pm 3\text{nm}$ a ainsi été

obtenu pour la distribution spatiale en densité de longueur de diffusion associée à la couche de déplétion. Une valeur maximum de $R_G=40\text{nm}$ a été estimée à partir de la DLS qui est encore plus faible que le rayon de giration de la couche de déplétion. Ceci suggère que cette couche est plus grande que le nuage de monomères des chaînes de PS [83]. Concernant la cristallisation dans les solutions SILS-PS-toluène, la concentration C_{SILS} à laquelle les premiers cristaux de molécules SILS apparaissent décroît lorsque la concentration en chaînes de PS augmente. Cela correspond à une ségrégation des molécules SILS et expliquerait pourquoi l'addition de polymère aide la cristallisation des protéines.

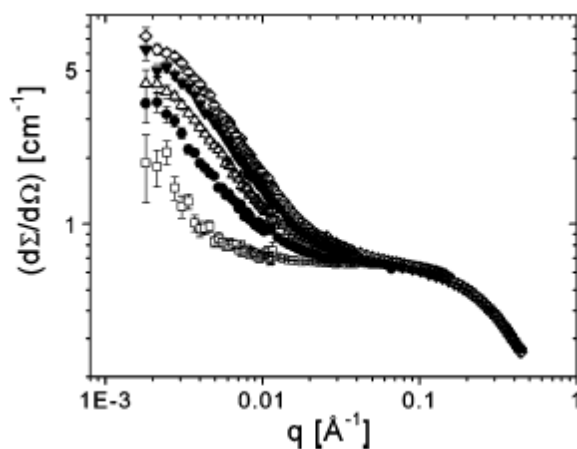


Figure II.9: Sections efficaces différentielles de diffusion cohérente de neutrons (SANS) des systèmes ternaires PS-d8-SILS-toluène-D8 $C_{\text{SILS}}=320\text{g/l}$, de rapport d'asymétrie $\zeta\approx 82$, pour différentes concentrations en PS (g/l): 0(\square); 0.625(\bullet); 1.25 (\triangle); 1.875(\blacktriangledown); 2.5 (\diamond) [83]. Le toluène-d8 efface le contraste du PS-d8 et l'intensité diffusée ne contient que la contribution des nanoparticules SILS.

La déplétion des molécules SILS due aux chaînes de PS entraîne une décroissance de leur entropie qui les conduirait à relaxer et exercer une pression sur les polymères. Le résultat serait un collapse, ou un effondrement, des chaînes de PS. Cependant, puisque les molécules SILS ne sont guère plus grandes que les molécules de toluène, cet effondrement des chaînes de PS pourrait également provenir d'un simple changement de la qualité du solvant. Les solutions SILS/toluène constitueraient de moins bons solvants du PS que le toluène pur [83].

Un autre système modèle associant des nanoparticules de silice fonctionnalisées, avec en surface des groupements hydroxyle, appelées silanols SiOH ($\sigma \approx 1.2\text{ nm}$) avec des chaînes de PS en solution dans le diméthylformamide (DMF) ou un mélange DMF-toluène, a été abordé [84].

Le comportement en solution diluée a été étudié par diffusion de lumière, viscosimétrie et SANS. Les mesures SANS ont été réalisées en considérant des chaînes de PS deutériées dans des solutions de colloïdes hydrogénées, pour obtenir le facteur de forme des chaînes de PS, ainsi que des colloïdes hydrogénés dans des solutions de PS-deutérié. Les résultats obtenus par diffusion de la lumière pour les chaînes de PS dans des suspensions colloïdales de différentes concentrations sont présentées sur la Figure II.10.

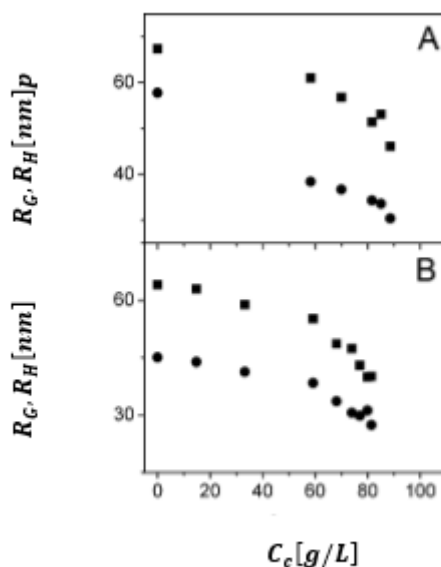


Figure II.10: R_G (■) et R_H (●) des chaînes de PS mesurées par diffusion de lumière en fonction de la concentration en nanoparticules SiOH, avec un rapport d'asymétrie $\zeta \approx 52$

A) DMF-toluène à $T=40^\circ\text{C}$

B) DMF à $T=25^\circ\text{C}$ [84].

On observe un effondrement progressif des chaînes de PS lorsque la concentration en nanoparticules SiOH augmente, ce qui est en accord avec les observations sur d'autres systèmes. Une transition vers un collapse est envisageable pour des concentrations $C_C > 100$ g/l. En comparant à d'autres résultats expérimentaux, il semble qu'en doublant la taille des particules colloïdales, en passant des nanoparticules SILS aux nanoparticules SiOH, la fraction volumique de colloïdes à partir de laquelle il y a une séparation de phases décroît de 0.5 à 0.17. Ceci est en accord avec les prédictions de Van der Schoot [38] et Bolhuis [85]. Des mesures SANS ont été réalisées en effaçant le contraste des chaînes de PS deutériées avec le DMF deutérié et celui des nanoparticules de SiOH avec le DMF hydrogéné.

Les résultats obtenus vérifient les précédents, avec formation de zones de déplétion et collapse des chaînes de polymères. Aux faibles concentrations en colloïdes, le facteur de

forme des chaînes est celui de chaînes idéales. Par contre, lorsque la concentration en colloïde augmente, il faut un modèle d'étoile à 3 branches pour décrire le facteur de forme des chaînes [84].

En pratique les propriétés dynamiques des mélanges colloïdes-polymères sont tout aussi importantes que les propriétés statiques. Elles incluent la diffusion, la sédimentation et la rhéologie des suspensions et sont également affectées par l'attraction de déplétion induite par les polymères. Récemment, ces effets ont été étudiés en détail [86-89].

IV.4. Systèmes mixtes associant polymères et microémulsions

Les microémulsions, qui sont des dispersions colloïdales importantes, ont rarement été utilisées en tant que colloïdes dans les mélanges colloïdes-polymères. La taille des gouttelettes varie typiquement entre 5 et 50nm [90]. Cette caractéristique fait des microémulsions des colloïdes qui peuvent convenir pour une étude des propriétés des mélanges colloïdes-polymères dans la limite des protéines (PL). Un autre avantage est que les microémulsions permettent d'explorer un large domaine de rapports d'asymétrie, ζ .

La plupart des études réalisées sur les systèmes mixtes microémulsions-polymères ont toutefois concerné des polymères et copolymères adsorbés. La plus ancienne étude sur un système associant microémulsions et polymères non-adsorbants considérait une microémulsion d'eau stabilisée par le 1,4-bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT) dans l'huile (n-décane) [91]. La fraction volumique des gouttelettes (eau+AOT) était de 30% et le rapport des concentrations molaires d'eau et d'AOT, $w = [H_2O]/[AOT]$, tel que $10 < w < 40$. La variation de w conduisait à une variation de la taille des gouttes ($\sigma \propto w$) et donc du rapport d'asymétrie du mélange microémulsions-polymères. Les auteurs ne mentionnent pas les tailles des gouttelettes, mais ils précisent celles du polymère, entre 89 et 110 nm, ce qui peut suggérer que ces systèmes correspondent à la limite des protéines (PL). On peut considérer qu'il existe une interaction attractive entre gouttelettes, avec un potentiel de type Asakura-Oosawa. La courbe de démixtion a été calculée en considérant un développement du viriel utilisant un potentiel d'interaction effectif réunissant l'interaction de déplétion due aux polymères et l'attraction entre gouttelettes.

Une étude plus détaillée a été réalisée récemment, en considérant des microémulsions d'eau, stabilisée par l'AOT, dans le cyclohexane auxquelles sont ajoutées des chaînes de PS [92]. Les rapports $w = 10$ et 17 des microémulsions sont associées respectivement à des tailles de gouttelettes $\sigma = 2.7$ et 3.8 nm (RMN). Avec trois masses molaires moyennes $M_w = 18700$,

45730 et 700000 g/mol, pour les chaînes de PS et différentes températures pour les expériences (caractérisation des chaînes de PS par SLS), les rapports d'asymétrie des mélanges se situaient dans le domaine $0.9 < \zeta < 8.9$.

Les diagrammes de phases ont été établis pour les mélanges d'une même microémulsion de rapport molaire $w = 10$ avec les polymères de masses molaires moyennes, M_w , 18700 et 700000 g/mol, en considérant qu'au-dessus de la binodale les mélanges sont parfaitement clairs et monophasiques, alors qu'en dessous, ils sont turbides. Lorsque la taille des chaînes de PS augmente, l'aire de région biphasique du diagramme de phases augmente de façon significative. Par ailleurs, lorsque la température augmente (pour le PS le cyclohexane, la qualité du solvant augmente corrélativement), l'aire de la région biphasique diminue. Cet effet est aussi plus prononcé avec des chaînes de PS de masses molaires plus grandes.

De façon générale et en considérant d'autres travaux, on peut affirmer que l'aire du domaine biphasique (démixtion) des diagrammes de phases augmente avec la masse molaire moyenne M_w du polymère et la taille des particules colloïdales. Pour les grandes valeurs du rapport d'asymétrie, ζ , les observations ne s'accordent pas avec les prédictions de Bolhuis *et al.* [85] faites pour des chaînes en bon solvant. Elles montrent aussi que les chaînes se comportent davantage comme des chaînes idéales, ou gaussiennes [92].

Eastoe *et al.* [93,94] ont étudié des mélanges polymères-microémulsions dans la limite des protéines (PL), en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Ils ont ainsi pu montrer que les chaînes subissent une légère contraction (collapse) lorsque la concentration en gouttelettes augmente. Ils ont aussi déterminé la fonction de corrélation colloïde-polymère, soit le terme croisé qui contient une information sur la couche de déplétion. Finalement, ils ont montré que, bien que les microémulsions ne soient pas considérées comme des sphères dures, elles constituent de bons modèles et ont l'avantage supplémentaire d'être facile à formuler avec différentes tailles et concentrations.

V. EFFET DE LA RIGIDITÉ LOCALE, OU DE LA LONGUEUR DE PERSISTANCE, DES CHAÎNES DE POLYMÈRES

Des très nombreux travaux ont été publiés sur les séparations de phases et les interactions colloïdes-polymères [57]. Toutefois, ces études ont généralement considéré les dimensions globales des colloïdes et des chaînes de polymères, en laissant en particulier de côté la structure locale des polymères, c'est-à-dire les monomères ainsi que la rigidité locale

définie par le segment de Kuhn qui est aussi le double de la longueur de persistance. Pourtant, cette structure locale des chaînes peut jouer un rôle dans les interactions de déplétion et, par conséquent, sur les diagrammes de phases. Par exemple, l'addition de polyéthylène glycol, qui est un polymère relativement flexible, aux solutions de lysozyme [95] induit une cristallisation, alors que l'addition d'un polysaccharide tel que l'hydroxyéthylcellulose n'entraîne qu'une séparation de phases de type liquide-liquide [96].

Lue, [97] a donné une expression analytique du volume exclu entre une sphère et une chaîne librement jointe en fonction du rayon de la sphère, de la longueur du segment de Kuhn et du nombre de segments de Kuhn (longueur de la chaîne effective). Cette contribution de Lue n'aborde pas l'effet de la longueur du segment de Kuhn sur les diagrammes de phases. Elle permet toutefois un calcul de l'effet des caractéristiques du polymère sur les interactions de déplétion. Tuinier *et al.* [98] l'ont utilisée pour évaluer l'influence du rapport des tailles de la sphère et du segment de Kuhn sur l'épaisseur de la couche de déplétion et le diagramme de phases. Dans la Figure II.11, le rapport de tailles des colloïdes par rapport au segment de Kuhn des chaînes est défini par R/A , où A est la longueur du segment de Kuhn des chaînes de N segments et $R(\sigma/2)$, le rayon des colloïdes sphériques.

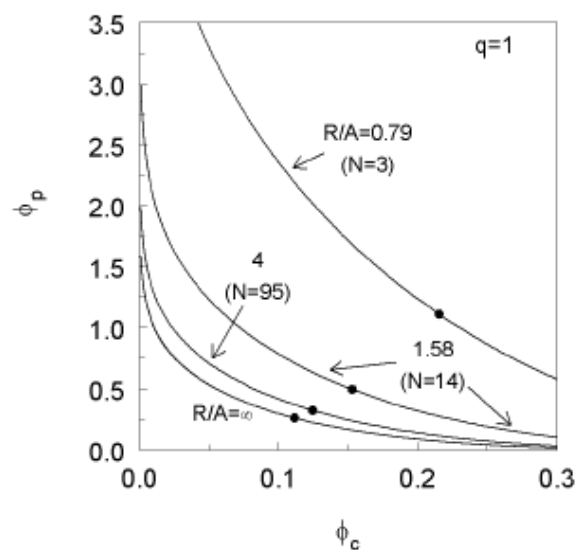


Figure II.11: diagramme de phases (gaz-liquide) de mélanges chaînes librement jointes idéales/colloïdes sphériques, de rapport d'asymétrie $\zeta=1$ et de rapports de taille $R/A=0.79$, 1.58 et 4 correspondant respectivement à un nombre de segments de Kuhn $N=3$, 14 et 95 jusqu'à ∞ . Les points critiques sont notés par \bullet et la limite Gaussienne de $R/A=\infty$ est la courbe la plus basse [98].

La Figure II.11 met en évidence les binodales, construites pour différents rapports R/A de systèmes ayant le même rapport d'asymétrie $\zeta=1$. On constate que, lorsque R/A diminue, la binodale se décale vers des fractions volumiques en polymères beaucoup plus grandes et les points critiques se déplacent vers des fractions volumiques en colloïdes plus élevés [98]. D'autres auteurs [99] ont examiné l'équilibre de la phase fluide des mélanges colloïdes-polymères. Les colloïdes ont été modélisés par de grosses sphères dures et les polymères, par des colliers de petites sphères dures. Les interactions de volume exclu polymère-polymère et polymère-colloïde sont alors traitées au niveau des segments monomériques; le rayon de giration des chaînes n'étant pas explicitement considéré dans la description des mélanges.

La théorie de perturbation au premier ordre de Wertheim [100] a été utilisée pour décrire les contributions polymère-polymère et polymère-colloïde à l'énergie libre. Il a été constaté que la densité en colloïdes critique pour la séparation de phases liquide-liquide tend vers une valeur finie lorsque la longueur des chaînes de polymères augmente, ce qui est en accord avec d'autres études [101]. Il est aussi suggéré qu'au-dessus du rapport $\sigma_p/\sigma_c \approx 0.2$, les mélanges colloïdes-polymères athermiques ne présentent pas de séparation de phases quelle que soit la longueur des chaînes [99].

L'effet de la polymolécularité des chaînes de polymères a été étudié en utilisant le même modèle de sphères dures [102]. Warren [103] ainsi que Sear et Frenkel [104] ont conclu que l'indice de polymolécularité et le degré d'immiscibilité augmentent concomitamment. Fasolo et Sollich [105,106] ont réalisé les mêmes études pour les diagrammes de phases, incluant même la polydispersité de taille des colloïdes. Paricaud *et al.* [102] ont montré que le segment de Kuhn était un paramètre important pour l'effet de la polymolécularité des chaînes. De nouveau, la polymolécularité augmente l'étendue de la démixtion, et les polymères les plus longs sont responsables de cette observation [102].

Il est clair que le rapport de la longueur du segment de Kuhn des chaînes sur la taille des colloïdes joue un rôle sur les diagrammes des phases et les propriétés des mélanges colloïdes-polymères.

VI. CHOIX D'UN SYSTÈME MIXTE POLYMÈRES-NANOPARTICULES

La plupart des travaux expérimentaux que l'on trouve dans la littérature concernent des systèmes mixtes qui associent de gros colloïdes avec de petits polymères. Le cas inverse de petits colloïdes associés à de longs polymères, soit la limite des protéines qui nous intéresse

davantage, a été relativement peu abordé. De surcroît, les quelques études qui l'envisagent ne s'assurent pas de l'absence de tout phénomène d'adsorption.

Notre choix d'un système mixte modèle associant polymères et nanoparticules pour l'étude de l'interaction de déplétion résulte de trois principales contraintes :

- Adsorption des polymères sur les nanoparticules négligeable
- Limite des protéines (PL), c'est-à-dire longs polymères et nanoparticules de petite taille

- Etude de la structure de chacun des deux constituants, polymères ou nanoparticules, indépendamment de l'autre. Cela implique en particulier une possibilité de deutération des polymères et/ou des nanoparticules pour développer la méthode d'effacement du contraste avec la technique de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS).

Nous avons ainsi considéré un système mixte associant de longues chaînes de polystyrène (PS) et des nanoparticules de fullerène (C_{60}) sur lesquelles sont greffées six courtes chaînes de PS assurant leur solubilité dans les solvants usuels du PS, $C_{60}(PS)_6$. Ce système présente certains avantages par rapport aux contraintes du problème posé, comme l'absence de phénomène d'adsorption des longues chaînes sur les nanoparticules. De surcroît, les chaînes de PS étant synthétisées par polymérisation anionique, leur polymolécularité est réduite. Finalement, l'utilisation de PS deutérié, pour les longues chaînes ou les courtes chaînes greffée, permet d'envisager différentes situations de contraste pour des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Toutefois, ce système présente aussi quelques inconvénients. Ainsi, les nanoparticules $C_{60}(PS)_6$ ne peuvent en aucune manière représenter des sphères dures, modèle utilisé par les théoriciens dans leurs calculs. Il s'agit d'étoiles à cœur C_{60} , de faible extension spatiale, et donc de particules molles.

CONCLUSION CHAPITRE II

L'étude des mélanges polymères-colloïdes est essentielle du fait de leurs nombreuses applications. Asakura et Oosawa dans les années 1950 puis Vrij dans les années 1970, en donnant les premières descriptions de l'interaction de déplétion, ont été à l'origine de plusieurs travaux entrepris par différents auteurs sur les propriétés et les diagrammes de phases de ces mélanges.

L'interaction de déplétion entre particules colloïdales induite par la présence de polymères a ainsi été l'objet d'une attention particulière. Théoriquement, la situation de chaînes idéales et courtes en solution dans un solvant contenant des sphères dures relativement grandes est bien comprise, grâce en particulier au modèle de sphères dures pénétrables (PHS). Cette approche PHS conduit à une description simple de l'interaction de déplétion entre les sphères dans une solution de polymère, mais ne s'applique que lorsque les polymères sont suffisamment grands, dans la limite colloïdale (CL, $R_G \ll R$), et dans le régime dilué. L'effet de la flexibilité du polymère autour d'une sphère doit aussi être pris en considération pour décrire les diagrammes de phases lorsque la taille des polymères est du même ordre de grandeur que celle des sphères ou plus grande. Pour les grandes valeurs du rapport d'asymétrie, R_G/R , la limite de phase se déplace dans le régime semi-dilué des polymères, et la prise en compte des effets de non-idéalité devient essentielle.

Au voisinage de la concentration critique de recouvrement, C^* , et au-delà de C^* , c'est la longueur de corrélation, ξ , du réseau temporaire décrivant l'interpénétration des chaînes, plutôt que le rayon de giration, R_G , des chaînes elles-mêmes, qui devient le paramètre pertinent, et les propriétés thermodynamiques dévient fortement d'un comportement idéal. Ces régimes sont encore moins bien compris, bien que des développements soient en cours. Les théories de l'état liquide, telle que PRISM, permettent d'aborder des cas plus complexes, mais leurs résultats ne donnent pas d'interprétations simples des effets observés. Dans la limite des protéines (PL, $R_G \gg R$), où les sphères sont plus petites d'au moins un ordre de grandeur que la taille caractéristique des polymères, plusieurs auteurs ont obtenu des résultats utiles, qui montrent que le mécanisme de déplétion devient inefficace. En particulier, il ne conduit plus forcément à une séparation de phases, ou démixtion, comme dans la limite colloïdale. Les théories récentes visent à décrire l'interaction de déplétion pour tout rapport d'asymétrie, $\zeta = R_G/R$ et à prédire les comportements des systèmes expérimentaux.

Les effets de polydispersité de taille et de charges électrostatiques sur les colloïdes et les polymères ne sont pas totalement compris et nécessitent des études supplémentaires plus approfondies. Pour ces effets et d'autres cas complexes, les méthodes de champ moyen auto-cohérentes peuvent donner un aperçu des principales tendances. Les données expérimentales correspondent aux idées théoriques modernes, bien que les expériences n'aient pas révélé d'effets de déplétion dans les systèmes neutres, pourtant rapportés dans le domaine théorique. Les microémulsions constituent un système colloïdal idéal avec lequel on peut observer aisément l'effet d'un polymère ajouté dans la limite des protéines. La facilité d'obtenir des gouttelettes de petites tailles signifient que de grandes valeurs du rapport d'asymétrie, ζ , sont accessibles. Cette caractéristique est importante et évidemment encourageante. Mais, il faut encore pouvoir éliminer, ou se prémunir de, tout effet d'adsorption des chaînes sur les gouttelettes pour se focaliser sur l'interaction de déplétion.

RÉFÉRENCES CHAPITRE II

- [1] Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1255.
- [2] Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Polym. Sci* **1958**, 33, 183.
- [3] Napper, D. H.; *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions (Academic Press, London)* **1983**.
- [4] Vincent, B.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1974**, 4, 193.
- [5] Russel, W. B.; Saville, D. A. and Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions (Cambridge University Press, Cambridge)* **1989**.
- [6] Napper, D.H. in “*Effect of Polymers on Dispersion Properties*”, Ed. Tadros Th. F. (Academic Press, London) **1982**.
- [7] Traube, J. *Gummi Ztg* **1925**, 39, 434.
- [8] Vester, C. F. *Kolloid-Z* **1938**, 84, 63.
- [9] Vrij, A. *Pure Appl. Chem.* **1976**, 48, 471.
- [10] Tuinier, R.; Rieger, J.; de Kruijff, C. G. *Adv. Colloid interface Sci.* **2003**, 103, 1.
- [11] De Hek, H.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci* **1981**, 84, 409.
- [12] Gast, A. P.; Hall, C. K.; Russel, W. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 96, 251.
- [13] Lekkerkerker, H. N. W. *Colloids surf* **1990**, 51, 419.
- [14] Dijkstra, M.; Brader, J. M.; Evans, R. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, 11, 10079.
- [15] Meijer, E. J.; Frenkel, D. *J. Chem. Phys* **1994**, 100, 6873.
- [16] Lekkerkerker, H. N. W.; Poon, W. C.; Pusey, P. N.; Stroobants, A. and Warren, P. B. *Europhys. Lett* **1992**, 20, 559.
- [17] Tuinier, R.; Lekkerkerker, H. N. W. And Aarts, D. G. A. L. *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 060801.
- [18] Louis, A. A.; Bolhuis P. G.; Meijer, E. J.; Hansen, J. P. *J. Chem. Phys*, **2002**, 116, 10547.
- [19] Eisenriegler, E. *J. Chem. Phys*, **1983**, 79, 1052.
- [20] Taniguchi, T.; Kawakatsu, T. and Kawasaki, K. in “*Slow Dynamics in Condensed Matter*”, Eds. Kawasaki, K.; Kawakatsu, K. and Tokuyama, M. (AIP Conference Proceedings, New York) **1992**, 256, 103.
- [21] Eisenriegler, E.; Hanke, A. and Dietrich, S. *Phys. Rev. E* **1996**, 64, 1134.
- [22] de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell University Press, Ithaca, NY)* **1979**.
- [23] Joanny, J. F.; Leibler, L. and de Gennes, P.-G. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1979**, 17, 1073.

- [24] de Gennes, P.-G. *C. R. Acad. Sci. B* **1979**, 288, 359.
- [25] Feigin, R. I. and Napper, D. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 75, 525.
- [26] Scheutjens, J. M. H. M and Fler, G. P. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1619.
- [27] Scheutjens, J. M. H. M. and Fler, G. *J. Adv. Colloid Interface Sci.* **1982**, 16, 361.
- [28] Broukhno, A.; Jönsson, B.; Åkesson, T. and Vorontsov-Velyaminov, P. N. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5493.
- [29] Wijmans, C. M.; Zhulina, E. B. and Fler, G. *J. Macromolecules* **1994**, 27, 3238.
- [30] Maassen, R.; Eisenriegler, E. and Bringer, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 5292.
- [31] Naderian, M., *Thèse de doctorat Université de Constance (Allemagne)* **2009**.
- [32] Tuinier, R. and de Kruif, C. G. *J. Chem. Phys* **1999**, 110, 9296.
- [33] Doublier, J.-L.; Garnier, C.; Renard, C. and Sanchez, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 184.
- [34] Odijk, T. *Macromolecules* **1996**, 29, 1842.
- [35] Odijk, T. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 3402.
- [36] Odijk, T. *Physica A* **2000**, 278, 347.
- [37] Eisenriegler, E. *J. Phys. D: Condens. Matter* **2000**, 12, A227.
- [38] Van der Schoot, P. *Macromolecules* **1998**, 31, 4635.
- [39] Wu, D.; Hui, K. and Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1991**, 96, 835.
- [40] Schweizer, K. S. and Curro, J. G. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 116, 319.
- [41] Schweizer, K. S. and Curro, J. G. *Adv. Chem. Phys.* **1997**, 98, 1.
- [42] Chatterjee, A. P. and Schweizer, K. S. *Macromolecules* **1998**, 31, 2353.
- [43] Hansen, J. P. and Mac-Donald, I. R. “*Theory of Simple Liquids*” (*Academic Press, London*) **1986**.
- [44] Agterof, W. G. M.; van Zomeren, J. A. J. and Vrij, A. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 43, 363.
- [45] Russel, W. B.; Saville, D. A. and Schowalter, W. R. “*Colloidal Dispersions*” (*Cambridge University Press, Cambridge*) **1989**.
- [46] Haronska, P.; Vilgis, T. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7502.
- [47] Fuchs, M. and Schweizer, K. S. *Europhys. Lett.* **2000**, 51(6), 621.
- [48] Fuchs, M. and Schweizer, K. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14(12), R239.
- [49] Schweizer, K. S. and Curro, J. G. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 246.
- [50] Curro, J. G. and Schweizer, K. S. *Macromolecules* **1987**, 20, 1928.
- [51] Curro, J. G. and Schweizer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87(3), 1842.
- [52] Chandler, D. and Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57(5), 1930.
- [53] Andersen, H. C. and Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57(5), 1918.

- [54] Beijerinck, M. W. *Zentralbl. Bakteriол. Parasitenkd. Infektionskramkh, Abt. I* **1896**, 2(2), 697.
- [55] Fåhræus, R. *Physiol. Rev.* **1929**, 9, 241.
- [56] Sieglaff, C. *J. Polym. Sci.* **1959**, 41, 319.
- [57] Poon, W. C. K. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14(33), R859.
- [58] Truzzolillo, D.; Vlassopoulos, D.; Munam, A. and Gauthier, M. *Journal of Rheology* **2014**, 58, 1441
- [59] Verhaegh, N. A. M.; van Duijneveldt, J. S.; Dhont, J. K. G. and Lekkerkerker, H. N. W. *Physica A* **1996**, 230 (3-4), 409.
- [60] Ye, X.; Narayanan, T.; Tong, P. and Huang, J. S. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76(24), 4640.
- [61] Ye, X.; Narayanan, T.; Tong, P. and Huang, J. S.; Lin, M. Y.; Carvalho, B. L. and Fetters, L. J. *Phys. Rev. E* **1996**, 54(6), 6500.
- [62] Ramakrishnan, S.; Fuchs, M.; Schweizer, K.S. and Zukosi, C F. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 2201.
- [63] Ramakrishnan, S.; Fuchs, M.; Schweizer, K.S. and Zukosi, C F *Langmuir* **2002**, 18(4), 1082.
- [64] Chen, Y. L.; Schweizer, K. S. and Fuchs, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118(8), 3880.
- [65] Vliegthart, G. A.; Van Duijneveldt, J. S. and Vincent, B. *Faraday Discuss.* **2003**,123,65.
- [66] Hennequin, Y.; Evens, M.; Angulo, C. M. Q. and Van Duijneveldt, J. S. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123(5),054906.
- [67] Vrij, A.; Jansen, J. W.; Dhont, J. K. G.; Pathmamanoharan, C.; KopsWerkhoven, M. and Fijnaut, H. M. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1983**, 75, 19.
- [68] Zhang, Z. and Van Duijneveldt, J. S. *Langmuir* **2006**, 22, 63.
- [69] Piculell, L. and Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 41, 149-178.
- [70] Wormuth, K. R. *Langmuir***1991**, 7, 1622-1626.
- [71] Thalberg, K.; Lindman, B. and Karlstom, G.*J. Phys. Chem.* **1991**,95, 6004.
- [72] Thalberg, K.; Lindamn, B. *colloids Surf. A* **1993**, 16, 283.
- [73] Piculell, L.; Bergfeldt, K. and Gerdes, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3675.
- [74] Clegg, S. M.; Williams, P. A.; Warren P. B. and Robb, I. D. *Langmuir* **1994**, 10(10), 3390.
- [75] Tuinier,R.; Dhont, J. K. G. and De Kruif, C. G. *Langmuir* **2000**, 16(4), 1497.
- [76] Doublier, J-L.; Garnier, C.; Renard, C.; Sanchez, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 202.

- [77] Koenderink, G. H.; Aarts, D. G. A. L.; de Villeneuve, V. W. A.; Philipse, A. P.; Tuinier, R. and Lekkerkerker, H. N. W. *Biomacromolecules* **2003**, 4(1), 129.
- [78] Vivarès, D.; Belloni, L.; Tardieu, A. and Bonnete, F. *Eur. Phys. J. E* **2002**, 9(1), 15.
- [79] Kramer, T.;Scholz,S.;Maskros, M. and Huber, K.J. *Colloid Interface Sci* **2004**, 279(2), 447.
- [80] Sear, R. P. *Phys. Rev. E* **1998**, 58(1), 724.
- [81] Odijk, T. *Physica A* **2000**, 278(3-4), 347.
- [82] Kramer, T.; Schweins, R. and Huber, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123(1), 014903.
- [83] Kramer, T.; Schweins, R. and Huber, K. *Macromolecules* **2005**, 38(1), 151.
- [84] Kramer, T.; Schweins, R. and Huber, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 9783.
- [85] Bolhuis, P. G.; Meijer, E. J. and Louis, A. A. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90(6), 068304
- [86] Zhao, C.; Yuan, G.; Jia, D. and Han, C. C. *Soft Matter* **2012**, 8, 7036.
- [87] Kim, S.; Hyun, K.; Moon, J Y.; Clasen, C.; and Hyun Ahn, K. *Langmuir* **2015**, 31, 1892.
- [88] Tuinier, R.; Fan, T-H.; Taniguchi, T. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2015**, 20, 66.
- [89] Park, N.; Umanzor, E J.; Conrad, J C. *Frontiers in Physics* **2018**, 6, article 42
- [90] Eastoe, J. in “*Colloid Science*”, Ed. Cosgrove, T. (Blackwell Publishing, Oxford) **2005**.
- [91] Xia, K. Q.; Zhang, Y. B.; Tong, P. and Wu, C. *Phys. Rev. E* **1997**, 55(5), 5792.
- [92] Lynch, I.; Cornen, S. and Piculell, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108(17), 5443.
- [93] Mutch, K J.; van Duijneveldt, J S.; Eastoe, J.; Grillo, I. and Keenan, R K. *Langmuir* **2008**, 24, 3053.
- [94] Mutch, K J.; van Duijneveldt, J S.; Eastoe, J.; Grillo, I. and Keenan, R K. *Langmuir* **2010**, 26(3), 1630.
- [95] Kulkarni, A. M.; Chatterjee, A. P.; Schweizer, K. S. and Zukoski, C. F. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113(21), 9863.
- [96] Hoskins, R.; Robb, I. D.; Williams, P. A. and Warren, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1996**, 92(22), 4515.
- [97] Lue, L. *J. Colloid interface Sci.* **1998**, 202(2), 558.
- [98] Tuinier, R. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 10(2), 123.
- [99] Paricaud, P.; Varga,S.; Cummings, P. T. and Jackson, G.J. *Chem. Phys.* **2003**, 118(18), 8525.
- [100] Wertheim, M. S. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87(12), 7323.
- [101] Bolhuis, P. G.; Louis, A. A. and Hansen, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89(12), 128302.

- [102] Paricaud, P.; Varga, S.; Cummings, P. T. and Jackson, G. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, **398** (4-6), 489.
- [103] Warren, P. B. *Langmuir* **1997**, 13(17), 4588.
- [104] Sear, R. P. and Frenkel, D. *Phys. Rev. E* **1997**, 55(2), 1677.
- [105] Fasolo, M. and Sollich, P. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 074904
- [106] Sollich, P. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, R79.

CHAPITRE III :
SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS

Nous avons choisi d'étudier principalement l'état de dispersion d'étoiles de cœur fullerène, C_{60} , sur lesquelles sont greffées 6 courtes branches de polystyrène (PS) dans des solutions de longues chaînes de PS en bon solvant. Nous avons considéré des étoiles modèles, de fonctionnalité bien définie et donc de faible polymolécularité, mais de différentes longueurs de branches afin de pouvoir négliger toute interaction autre que l'interaction de déplétion. Ces étoiles constituent des nanoparticules molles. Leur synthèse a été réalisée par le groupe de Claude Mathis à l'Institut Charles Sadron (ICS, Strasbourg). Les branches (hydrogénées ou deutériées) des étoiles ainsi que les chaînes de PS (également hydrogénées ou deutériées) ont été préparées par polymérisation anionique. Les chaînes de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont, elles, été préparées par polymérisation radicalaire. Le caractère spécifique de ces étoiles $C_{60}(PS)_6$ a été confirmé par diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles [1,2]. Dans ce chapitre, nous décrivons les synthèses et caractérisations de tous ces échantillons.

La première partie donne une brève description de la synthèse des macromolécules linéaires de PS et PMMA, ainsi que de leur caractérisation.

La seconde partie décrit la synthèse des étoiles $C_{60}(PS)_6$ ainsi que leur caractérisation.

Quatre tableaux permettent de regrouper toutes les caractéristiques utiles de ces polymères pour les expériences de diffusion de rayonnement présentées dans les chapitres IV et V.

I. MACROMOLÉCULES LINÉAIRES DE PS ET DE PMMA

Les chaînes de polystyrène atactique hydrogénées et deutérées (PS_h et PS_d) ont été préparées par polymérisation anionique du styrène [3], respectivement hydrogéné ou deutéré. Les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'argon, mais également sous vide pour les plus longues chaînes de PS. Cette technique permet d'obtenir des polymères de faible polymolécularité sans fractionnement ultérieur. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été préparé par polymérisation radicalaire [4].

Les caractéristiques de ces macromolécules linéaires sont données dans le Tableau III.1, pour les macromolécules utilisées au chapitre IV, et dans le Tableau III.4, pour celles utilisées au chapitre V.

Tous les solvants utilisés dans cette étude sont de qualité spectroscopique, c'est-à-dire de grande pureté et fraîchement distillés. Le tétrahydrofurane (THF) et le toluène sont des solvants organiques, bons solvants du polystyrène et du poly(méthacrylate de méthyle). L'homogénéité des solutions étudiées, en particulier dans le régime dilué (concentration inférieure à la concentration critique de recouvrement, $C < C^*$), a été testée par diffusion de lumière aussi bien statique (SLS) que dynamique (DLS). Les expériences de diffusion de lumière ont également permis de déterminer certaines caractéristiques de ces polymères. Ainsi, la masse moléculaire moyenne en poids M_W^a , le rayon de giration moyen $R_{G,Z}^a$ pour les polymères de grande masse molaire et le second coefficient du viriel moyen $A_{2,Z}^a$ ont été déterminés par SLS. Le rayon hydrodynamique moyen $\langle R_H \rangle^a$, lui, a été obtenu par DLS. Pour ces expériences, nous avons utilisé comme solvant: le toluène, pour le PS; le THF, pour le PMMA. Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, M_N^b et M_W^b , qui conduisent à l'indice de polymolécularité $I = M_W^b / M_N^b$, de ces polymères ont été mesurées par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) en utilisant le THF comme éluant.

Pour le polystyrène de faible masse moléculaire, PS², les rayons de giration moyens $R_{G,Z}$ dans les deux solvants ont été évalués à partir des masses moléculaires moyennes, M_W et des indices de polymolécularité I , mesurées dans les deux solvants toluène et THF, en utilisant le modèle de chaîne à longueur de persistance, ou modèle de Porod-Kratky [5], pour lequel $\langle R_{G,Z}^2 \rangle_Z$ est donné par la formule [6]:

$$R_{G,Z}^2 = \langle R_G^2 \rangle_Z = \frac{(1+2U) M_W l_p}{(1+U) M_L} \frac{1}{3} \left\{ \begin{array}{l} 1 - \frac{(1+U) M_L}{(1+2U) M_W} 3l_p \left[1 - \frac{M_L}{M_W} 2l_p \right] - \frac{(1+U)^2}{(1+2U)} \left(\frac{M_L}{M_W} \right)^3 6l_p^3 \\ \left[1 - \left(1 + \frac{U}{(1+U)} \frac{M_W}{M_L} \frac{1}{l_p} \right)^{-\frac{1}{\nu}} \right] \end{array} \right\} \quad (\text{III.1})$$

En prenant pour la longueur de persistance du PS atactique à température ambiante, $l_p = 10 \text{ \AA}$ et pour la masse par unité de longueur, $M_L = 41.2 \text{ g.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ [7], la polymolécularité $U = I - 1 = 0.01$ et les masses molaires moyennes en poids $M_W = 24200 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_W = 27510 \text{ g.mol}^{-1}$ conduisent respectivement à $R_{G,Z} = 43.5 \text{ \AA}$ et 46.5 \AA .

La différence entre ces deux valeurs n'est pas significative pour le facteur de forme d'une chaîne idéale, soit la fonction de Debye, dans le domaine de vecteurs de diffusion exploré par nos expériences de diffusion de lumière et qui correspond à $qR_G \ll 1$.

Concentration critique de recouvrement, C^* , des macromolécules linéaires et de leurs mélanges, C_T^*

La concentration critique de recouvrement d'un polymère dans un solvant spécifique est en général définie comme l'inverse de la viscosité intrinsèque $[\eta]$. Celle-ci peut être déterminée en utilisant la loi d'échelle de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K' M_\eta^a \quad (\text{III.2})$$

M_η est la masse molaire viscosimétrique du polymère; K' , une constante; a , un exposant tel que $0.5 < a < 1$ pour les polymères flexibles. K' et a dépendent du couple polymère-solvant et de la température [8].

De façon générale, la masse molaire viscosimétrique se place entre les masses molaires moyennes en nombre et en masse, $M_N < M_\eta < M_W$. Elle est donc proche de la masse au pic du chromatogramme réfractométrique déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Une bonne approximation de la masse viscosimétrique est ainsi donnée par la relation:

$$M_\eta^2 = M_N M_W \quad (\text{III.3})$$

Les préfacteurs, K' , les exposants, a et les incréments d'indice de réfraction, dn/dc , associés aux différents couples polymère/solvant, sont énumérés dans le Tableau III.2. La plupart de ces valeurs se trouvent dans la littérature [8-10]. C'est seulement pour le couple PMMA/toluène que nous avons mesuré, à l'ICS, l'incrément d'indice de réfraction.

La concentration critique de recouvrement d'un mélange de polymères PS/PMMA C_T^* peut toujours être définie par l'inverse de la viscosité intrinsèque $C_T^* = 1/[\eta]$. Mais, la viscosité intrinsèque est alors celle du mélange PS/PMMA. On sait que lorsqu'un polymère est polydispersé, la viscosité intrinsèque que l'on mesure est en fait la moyenne en masse, ou en poids, de la viscosité intrinsèque, soit $\langle [\eta] \rangle_w$. Dans ces conditions, pour une distribution bimodale, soit un mélange PS/PMMA asymétrique défini par la composition en masse x_{PS} pour le PS et $x_{PMMA} = (1 - x_{PS})$ pour le PMMA, on a pour la viscosité intrinsèque moyenne:

$$\langle [\eta] \rangle_w = x_{PS} [\eta]_{PS} + x_{PMMA} [\eta]_{PMMA} \quad (\text{III.4})$$

En prenant l'inverse de cette viscosité intrinsèque moyenne, on obtient la concentration critique de recouvrement du mélange, C_T^* . Elle est définie par la relation:

$$\frac{1}{C_T^*} = \frac{x_{PS}}{C_{PS}^*} + \frac{x_{PMMA}}{C_{PMMA}^*} \quad (\text{III.5})$$

x_{PS} et $x_{PMMA}=(1-x_{PS})$ sont respectivement les fractions en masse en PS et PMMA du mélange PS/PMMA; C_{PS}^* et C_{PMMA}^* , les concentrations critiques de recouvrement des chaînes de PS et PMMA constituant le mélange dans le solvant considéré, calculées à partir des viscosités intrinsèques, comme indiqué précédemment, et répertoriés dans le Tableau III.2. Les concentrations C_T^* des mélanges $PS^1/PMMA^1$ et $PS^2/PMMA^2$, mélanges que nous avons étudiés par diffusion de lumière et dont les fractions en masse de PS sont respectivement $x_{PS}=0.1$ et 0.9 , sont données dans le Tableau III.4.

II. ÉTOILES $C_{60}(PS)_6$

II.1. Présentation de la molécule C_{60}

Grâce au procédé de Krätschmer, qui permet la production de quantités importantes de C_{60} , cette molécule est devenue un élément de base d'une nouvelle chimie. Le C_{60} constitue le premier élément d'une famille de molécules en forme de cage, constituées uniquement d'atomes de carbone. Ces molécules ont été baptisées fullerènes en hommage à l'architecte «[Buckminster Fuller](#)». Chaque fullerène C_n est constitué de 12 pentagones et de m hexagones obéissant à la règle d'Euler, $m = \frac{(n-20)}{2}$ [11,12]. La molécule de C_{60} est donc constituée de 12 pentagones et 20 hexagones.

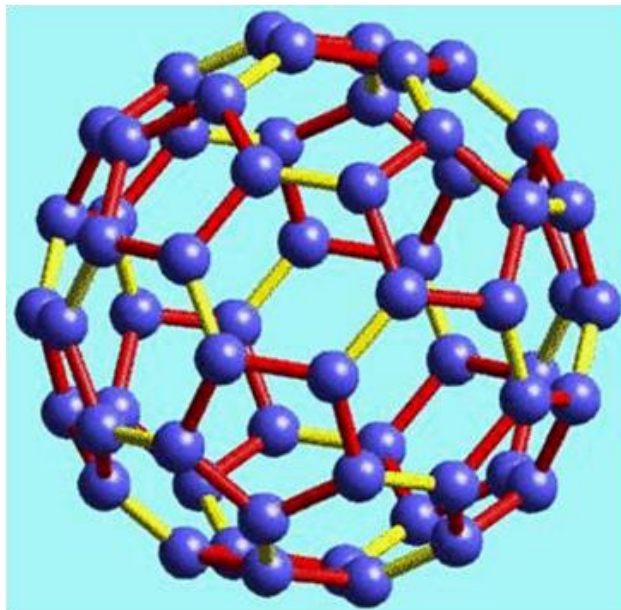


Figure III.1: La molécule C₆₀

La diffraction de Rayons X a permis de déterminer avec exactitude la symétrie du C₆₀. Cette molécule a la forme d'un icosaèdre et appartient au groupe de symétrie I_h. Ses diamètres extérieur et intérieur sont respectivement de 10.18 Å et 3.48 Å [13].

Du fait de la présence de deux types de cycles, à 5 et 6 atomes de Carbone, le C₆₀ possède deux types de liaisons C-C [14] qui ont été caractérisées par RMN, diffractions de Rayons X et de neutrons [15]. Les liaisons communes à deux hexagones, aussi appelées liaisons 6-6, sont plus courtes (1.39 Å) que les liaisons C-C classiques (1.54 Å) et possèdent un caractère de double liaison, tandis que les liaisons communes à un hexagone et un pentagone, appelées liaisons 6-5, sont plus longues que les liaisons 6-6 (1.44 Å).

Le spectre RMN ¹³C du C₆₀ ne présente qu'un seul pic à 144 ppm et cela démontre non seulement que la symétrie est bien I_h mais aussi que tous les atomes de carbone sont équivalents [16-18]. Du fait de sa structure particulière en forme de coquille quasi-sphérique, les électrons des doubles liaisons du C₆₀ ne peuvent pas être délocalisés sur toute la molécule, ce qui lui confère un caractère moins aromatique que prévu. Le C₆₀ peut être alors vu comme un polyalcène. Cette réactivité a ouvert la voie à toute une chimie basée sur cette molécule.

La solubilité du C₆₀ joue un rôle crucial dans les séparations par chromatographie et est un facteur particulièrement important dans le cadre des synthèses chimiques. Cette solubilité a été étudiée dans une grande variété de solvants organiques [19-23].

Le C_{60} est essentiellement insoluble dans les solvants polaires présentant des liaisons hydrogène comme le THF ou l'acétone, et présente une meilleure solubilité, tout en restant modeste, dans les solvants aromatiques telle que le toluène.

II.2. Synthèse des étoiles à 6 branches de PS et à cœur C_{60}

Les travaux de Samulski *et al.* [24] ont montré que la réaction d'addition, sur la molécule de C_{60} , de carbanions portés par des chaînes polystyryl-lithium préparées par polymérisation anionique conduisait à des adduits multiples. A la suite de ces travaux, Claude Mathis *et al.* [25,26] étudièrent plus en détails cette réaction entre des chaînes polystyryl ou polyisoprényl-lithium et le fullerène. Ils ont montré que, si tous les réactifs étaient parfaitement purifiés, des tri-, tétra-, penta-, hexa-adduits pouvaient être préparés en contrôlant la stœchiométrie « chaîne vivante » C_{60} . Ils ont aussi montré qu'au maximum six chaînes de PS pouvaient s'additionner sur le C_{60} , même lorsque la stœchiométrie était bien supérieure à 6. L'existence de ce maximum de 6 chaînes greffées s'explique par le fait que la charge additionnée sur le fullerène se délocalise sur le cycle pyracyclène qui entoure la double liaison ouverte, empêchant toute addition supplémentaire sur les autres doubles liaisons de celui-ci. Etant donné que la molécule de C_{60} est formée de six cycles pyracyclènes, le nombre maximum de 6 chaînes greffées est cohérent. De surcroît, il conduit à des étoiles parfaitement définies.

Les chaînes vivantes étant synthétisées par polymérisation anionique, les chaînes de PS greffées possèdent un faible indice de polymolécularité. Les étoiles $C_{60}(PS)_6$ étant par ailleurs de fonctionnalité bien définie (6 branches), leur polymolécularité est théoriquement plus faible que celle des chaînes de PS greffées. En effet, nous avons théoriquement $U_{\text{Etoile}} = U_{\text{Branche}}/f$, f étant le nombre de branches de l'étoile et $U=I-1$ [27,28].

Ce type de synthèse s'avère donc être une méthode simple pour l'obtention d'hexa-adduits de C_{60} . Cependant, les propriétés électroniques ainsi que la réactivité tendent à diminuer progressivement au fur et à mesure que le nombre d'additions sur le C_{60} augmente. Malgré cela, ces adduits présentent des propriétés intéressantes dans les domaines des limiteurs optiques [29] ou de l'optique non linéaire [30].

II.2.1. Polymérisation anionique du styrène

La polymérisation anionique présente l'avantage de conduire à des polymères de faible polymolécularité ($I < 1.1$ ou $U = I - 1 = 0.1$) ayant, en bout de chaîne, un carbanion capable de s'additionner sur les doubles liaisons du fullerène.

Les chaînes polystyryl-lithium sont préparées par polymérisation anionique du styrène dans le toluène en utilisant le sec-Bu-Li comme amorceur. Pour ce type de synthèse, qui nécessite un degré de pureté élevé, les monomères sont purifiés de manière classique pour une polymérisation anionique. En fonction de la masse molaire des chaînes visée, deux techniques ont été utilisées. En effet, la polymérisation anionique peut se faire sous atmosphère contrôlée d'argon ou sous vide, dans des appareils en verre scellés, en utilisant la technique des « break-seals ».

La polymérisation anionique sous argon est plus facile à mettre en œuvre, mais elle connaît quelques limitations (étanchéité des robinets, pureté du gaz...) lorsque les quantités de sec-Bu-Li utilisées deviennent très faibles. C'est pour cette raison que les chaînes PS de masses molaires élevées ($M_w > 5.10^4 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été obtenues par polymérisation anionique sous vide.

Pour la préparation d'étoiles $C_{60}(PS)_6$, deux étapes sont nécessaires. Tout d'abord, il faut synthétiser des chaînes de polystyryl-lithium par polymérisation anionique. Ensuite, ces chaînes sont additionnées sur la molécule de C_{60} (synthèse d'étoiles dites « arm first » en anglais).

II.2.2. Addition de carbanions sur le C_{60}

L'addition de chaînes polymères vivantes sur le C_{60} requiert aussi des conditions de grande pureté. C'est pour cette raison que les techniques sous argon ou sous vide ont également été utilisées pour ces réactions. Dans tous les cas, il est essentiel de purifier le fullerène avant de le faire réagir. Pour la purification du C_{60} commercial, on tire généralement profit de sa faible solubilité dans certains solvants [19].

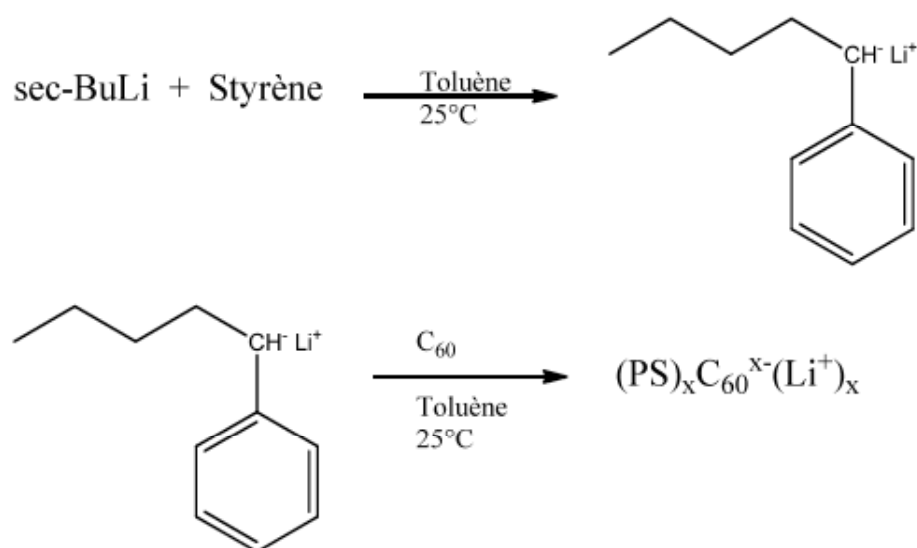


Figure III.2: Réaction entre le polystyryl-Li et le C₆₀

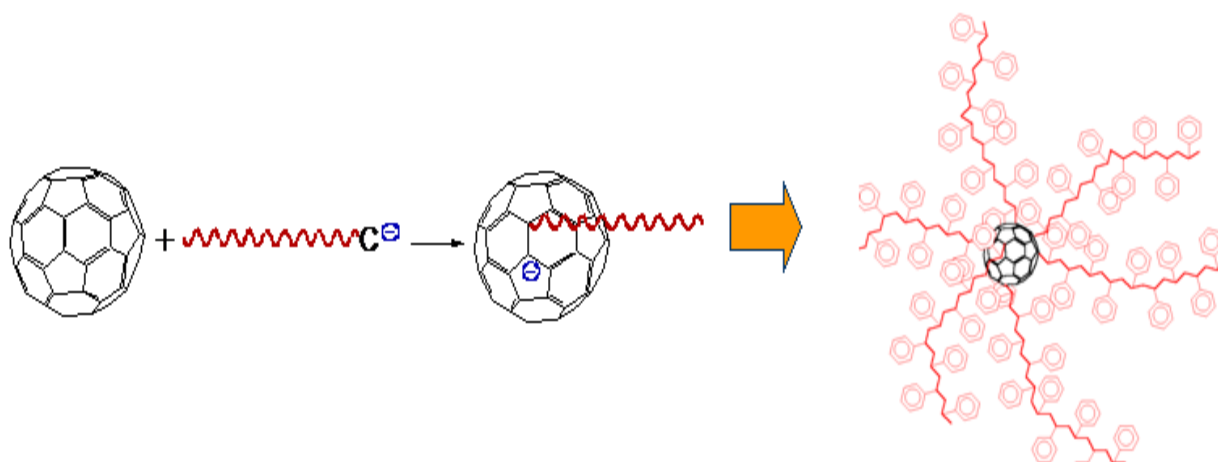


Figure III.3: Synthèse d'une étoile à 6 branches à cœur de fullerène

II.3. Caractérisation des étoiles C₆₀(PS)₆

La caractérisation de ces étoiles vise à obtenir des informations sur:

- Les distributions en masse moléculaire et les masses moléculaires moyennes $M_N(b)$ et $M_W(b)$ de leurs branches
- Les distributions en masse moléculaire et les masses moléculaires moyennes $M_N(e)$ et $M_W(e)$ des étoiles elles-mêmes

- La fonctionnalité f des étoiles $C_{60}(PS)_6$ afin de contrôler en particulier qu'elle est bien limitée à 6.

Les distributions en masse molaire et les masses molaires moyennes en nombre et en masse (M_N , M_W) ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) analytique (référence [10] et Annexe I), en considérant le THF comme éluant. Cette technique fractionne les macromolécules suivant leur taille, ou plus exactement suivant leur volume hydrodynamique, et permet de relier la masse molaire avec le volume d'éluion, ou de rétention, sans aucun étalonnage préalable lorsqu'elle associe un détecteur de diffusion de lumière aux détecteurs de concentration classiques (réfractomètre et spectromètre d'absorption UV-visible). Les colonnes sont toutefois calibrées en considérant des macromolécules linéaires étalons, ou de très faible polymolécularité. Pour les branches PS des étoiles, les distributions en masse molaire et les masses molaires moyennes ont été obtenues via un étalonnage avec des chaînes de PS standards. Pour les étoiles elles-mêmes, la SEC était multidétection, avec un détecteur de diffusion de lumière multi-angle pour la mesure des masses molaires [2,26,29].

Pour les longues chaînes de PS, les masses molaires moyennes sont déterminées en utilisant le détecteur de diffusion de lumière. Mais, pour les plus courtes chaînes de PS comme les branches des étoiles, on les obtient de façon plus précise en considérant l'étalonnage avec des chaînes de PS monodisperses de différentes masses molaires. Pour les étoiles $C_{60}(PS)_6$, par contre, ce sont les mesures faites en utilisant le détecteur de diffusion de lumière qui doivent être privilégiées car l'étalonnage par des étalons linéaires de PS n'est pas valable pour les PS en forme d'étoile.

La fonctionnalité f d'étoiles bien définies se déduit aisément de leur masse molaire moyenne, $M_N(e)$, et de celle de leurs branches, $M_N(b)$. On a: $f=M_N(e)/M_N(b)$. À partir de la masse molaire moyenne en nombre des branches, $M_N(b)$, on peut évidemment obtenir la longueur moyenne des branches, L_b , caractéristique importante notamment pour la comparaison des étoiles deutériées et hydrogénées. Elle est définie par: $L_b = \frac{M_N(b)}{M_L}$, où M_L est la masse par unité de longueur des branches. $M_L=41.2 \text{ g.mol}^{-1}.\text{Å}^{-1}$, pour le PS hydrogéné; $M_L=44.4 \text{ g.mol}^{-1}.\text{Å}^{-1}$, pour le PS deutérié [7].

Concentration critique de recouvrement des étoiles $C_{60}(PS)_6$, C_F^*

On peut considérer différentes relations pour estimer la concentration critique de recouvrement des étoiles $C_{60}(PS)_6$:

$$C_F^* = \frac{M_W}{N_A R_{G,Z}^3} \quad (\text{III.6a})$$

N_A est le nombre d'Avogadro; M_W , la masse molaire moyenne en masse, ou poids; $R_{G,Z}$, le rayon de giration moyen $Z(R_{G,Z} = \langle R_G^2 \rangle_Z^{\frac{1}{2}})$. Ces deux grandeurs sont obtenues par diffusion de lumière statique.

Ou encore:

$$C_F^* = \frac{M_W}{\frac{4}{3}\pi N_A R_{G,Z}^3} \quad (\text{III.6b})$$

Finalement, on peut également considérer la relation:

$$C_F^* = \frac{M_W}{\frac{4}{3}\pi N_A R^3} \quad (\text{III.6c})$$

R est le rayon géométrique de l'étoile, que l'on peut déterminer via la position du crossover entre les lois d'échelle du facteur de forme de l'étoile dans le domaine asymptotique (c'est-à-dire au-delà du domaine de Guinier, $qR_G > 1$). On pourrait considérer le rayon hydrodynamique R_H au lieu de R .

Les valeurs de C^* ont été calculées en considérant la définition du (III.6b) $C_F^* = \frac{M_W}{\frac{4}{3}\pi N_A R_G^3}$ qui, des trois relations proposées, donne la plus faible valeur de c_F^* .

Rayons de giration et hydrodynamique des étoiles $C_{60}(PS)_6$, R_G et R_H

Les valeurs de R_G ou de R_H ont été mesurées pour quelques étoiles par diffusion de lumière statique ou dynamique sur des solutions diluées dans le toluène qui, comme le THF, est un bon solvant du PS.

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau suivant

Nom	Formule	M _w (b) (g/mol)	R _H (Å)	R _G (Å)	R _H /R _G
OGE ₂ b	C ₆₀ (PS _h) ₆	1460	14	18	0.778
OGE ₃ A ₁	C ₆₀ (PS _h) ₆	5535	31	40	0.775
OGE ₄ A ₃	C ₆₀ (PS _h) ₆	10800	45	58	0.776

Tableau III.1: Masses en poids, rayons hydrodynamiques, rayons de giration des étoiles OGE₂b, OGE₃A₁, OGE₄A₃.

On note que l'on obtient un rapport R_H/R_G constant, en accord avec le fait qu'il ne dépend que de la fonctionnalité f des étoiles. De surcroît, ce rapport est bien dans le domaine 0.75 < R_H/R_G < 0.99, comme le suggère Grest et *al.* [31] pour des étoiles en bon solvant. D'après Grest et *al.* on a:

Pour f=2, R_H/R_G=0.71
 f=4, R_H/R_G=0.75
 f=6, R_H/R_G= ? (valeur non précisée)
 f=8, R_H/R_G=0.99

A partir de ces mesures pour trois masses molaires moyennes en masse des branches, on obtient pour R_H et R_G des étoiles C₆₀(PS_h)₆ dans le toluène, par ajustement à des lois d'échelle:

$$R_H(\text{Å}) = 0.1925 * [M_w(b) \left(\frac{g}{mol}\right)]^{0.588}$$

$$R_G(\text{Å}) = 0.2482 * [M_w(b) \left(\frac{g}{mol}\right)]^{0.588}$$

Les ajustements conduisent à des exposants quasi égaux à l'exposant de volume exclu v=0.588. A partir de ces deux lois, on en déduit pour l'étoile OGE₁G₂ de masse molaire moyenne de branche M_w(b)=2885 g/mol: R_H=21 et R_G=27 Å. Les principales caractéristiques des étoiles et de leurs branches sont regroupées dans le Tableau III.5.

III. CARACTÉRISTIQUES DES POLYMÈRES

Les caractéristiques des macromolécules linéaires PS et PMMA ainsi que celles des étoiles, C₆₀(PS)₆, utiles en particulier pour l'analyse des données de diffusion de rayonnement présentées aux chapitres IV et V, sont regroupées dans les Tableaux III.2, 3, 4 et 5.

Elles ont été obtenues à partir de différentes techniques, incluant la chromatographie d'exclusion stérique et la diffusion de lumière.

Polymère/Solvant	SLS			DLS	SEC		$C^*=1/[\eta]$ (g/cm ³)
	M_{wa} (g/mol)	$R_{G,Z}^a$ (Å)	$A_{2,Z}^{a*}10^4$ (mol.cm ³ .g ⁻²)	$\langle R_H \rangle^a$ (Å)	M_W^b (g/mol)	$I^b=M_W^b/M_N^b$	
PS ¹ /toluène	1730000	660	3.00	420			0.00287
PS ² /toluène	24200	43.5 [#]	9.55	39			0.0590
PS ¹ /THF					1857250	1.16	0.00212
PS ² /THF		46.5 [#]			27510	1.01	0.0408
PMMA ¹ /toluène							0.0228
PMMA ² /toluène							0.00597
PMMA ¹ /THF	166460	215	5.37	120	182000	1.17	0.0230
PMMA ² /THF	1062000	520	2.68	230	1160980	1.15	0.00603

Tableau III.2: Caractéristiques des macromolécules linéaires de polystyrène (PS) et de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dans les solvants THF et toluène. Ces polymères sont ceux qui sont considérés au chapitre IV. M_W^a est la masse moléculaire moyenne en poids; $R_{G,Z}^a$, le rayon de giration moyen des polymères de grande masse molaire; $A_{2,Z}^a$, le second coefficient du viriel moyen. Ces grandeurs ont été déterminées par SLS. $\langle R_H \rangle^a$ est le rayon hydrodynamique moyen obtenu par DLS. M_N^b , M_W^b et I^b sont les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids ainsi que l'indice de polymolécularité de ces polymères mesurés par Chromatographie d'Exclusion Stérique. [#] $R_{G,Z}$ est le rayon de giration du PS de faible masse obtenu en utilisant le modèle de chaîne à longueur de persistance.

Polymère/Solvant	K' (ml/g)	a	dn/dc (cm ³ /g)
PS/THF	16.63	0.714	0.188 +/- 0.006
PS/toluène	9.77	0.73	0.106 +/- 0.003
PMMA/THF	7.5	0.72	0.087 +/- 0.003
PMMA/toluène	7.1 (8.12)	0.73 (0.71)	0.004 ≈ 0

Tableau III.3: Paramètres de Mark-Houwink-Sakurada et incréments d'indice de réfraction pour la longueur d'onde de la lumière $\lambda_0 = 632.8$ nm à T=25°C. Pour les incréments d'indice de réfraction, l'effet des bouts de chaîne est négligé.

Solution Ternaire	C_T^* (g/cm ³)
PS ¹ /PMMA ¹ /THF	0.0116
PS ¹ /PMMA ¹ /toluène	0.0135
PS ² /PMMA ² /THF	0.0259
PS ² /PMMA ² /toluène	0.0313

Tableau III.4: Concentration critique de recouvrement moyenne des mélanges PS/PMMA dans le THF et le toluène.

Polymère	Branche				Étoile					
	M_W (g/mol)	M_N (g/mol)	I	L(b) (Å)	M_W (g/mol)	M_N (g/mol)	I	R_G (Å)	R_H (Å)	C^*_F (g/cm ³)
OGE ₁ G ₂	2885	2600	1,1	63	15890	15600	1.02	27	21	0.320
OGE ₃ A ₁	5535	5220	1,1	127	57400	55770	1.03	40	31	0.356
JN ₇ F ₁	5430	5065	1,1	114	57400	55770	1.03	39	30	0.370
PS _d					1202220	970450	1.24	480	300	0.004
PS _h					1503150	1418050	1.06	570	340	0.003

Tableau III.5: Caractéristiques des longues chaînes de PS hydrogéné et deutérié ainsi que des étoiles C₆₀(PS)₆ et de leurs branches, obtenues par SEC. Ces polymères sont ceux qui sont considérés au chapitre V. M_W est la masse moléculaire moyenne en poids, ou en masse; M_N , la masse moléculaire moyenne en nombre; I, l'indice de polymolécularité; L(b), la longueur de contour moyenne d'une branche.

RÉFÉRENCES CHAPITRE III

- [1] Picot, C.; Audouin, F.; Mathis, C. *Macromolecules* **2007**, 40(5), 1463.
- [2] Webber, V.; Duval, M.; Ederlé, Y.; Mathis, C., *Carbon*, **1997**, 36, 839.
- [3] Rempp, P.; Merrill, E. W. *Polymer Synthesis* **1991**.
- [4] Varshney, S. K.; Jacobs, C.; Hautekeer, J.P.; Bayard, P.; Jerome, R.; Fayt, R.; Teyssie, P. *Macromolecules*, **1991**, 24, 4997.
- [5] Porod, G. *Monatsh Chem.* **1949**, 80, 251; Kratky, O.; Porod, G. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1949**, 68, 1106.
- [6] Oberthür, R. C. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2693.
- [7] Rawiso, M.; Duplessix, R.; Picot, C. *Macromolecules* **1987**, 20, 630.
- [8] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. Eds. *Polymer Handbook*, 4th Edition; Wiley, New York **1999**.
- [9] Mori, S.; Barth, H. G. *Size Exclusion Chromatography*; Springer, Berlin **1999**.
- [10] Podzimek, S. *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Fractionation*; Wiley, Hoboken, New Jersey **2011**.
- [11] Kroto, H. W., *Nature*, **1987**, 329, 529.
- [12] Schmalz, T. G.; Seitz, W. A.; Klein, D. J.; Hite, G. E., *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203.
- [13] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *In Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: San Diego, **1996**, p 60.
- [14] Krätschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., *Nature*, **1990**, 347, 354.
- [15] Haddon, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1676.
- [16] Yannoni, C. S.; Bernier, P.; Bethune, D. S.; Meijer, G.; Salem, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190.
- [17] Soper, A. K.; David, W. I.; Sivia, D. S.; Dennis, T. J.; Hare, J. P.; Prassides, K., *J. Phys.*, **1992**, 4, 6087.
- [18] Hedberg, K.; Hefberg, L.; Bethune, D. S.; Brown, C. A.; Dorn, H. C.; Johnson, R. D.; de Vries, M., *Science* **1991**, 254, 410.
- [19] Xie, Q.; Arias, F.; Echegoyen, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9818.
- [20] Sivaraman, N.; Dhamodaran, R.; Kaliappan, I.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V; Mathews; C. K., *J. Org Chem* **1992**, 57, 6077.
- [21] Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhorta, R.; Lorents, D. C., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3379.
- [22] Scrivens, W.A.; Tour, J.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1207
- [23] Beck, M. T.; Mandi, G., *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, 5, 291.

- [24] Samulski, E.T.; DeSimone, J. M.; Hunt, M. O.; Menciloglu, Jr. Y.; Jarganin, C.; York, G.A.; Labat, K. B.; Wang, H., *Chem. Mat.*, **1992**, 4, 1153.
- [25] Ederlé, Y.; Mathis, C., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2546.
- [26] Mathis, C.; Nunige, S.; Audouin, F.; Nuffer, R., *Synthetic Metals*, **2001**, 121, 1153.
- [27] Heinrich, M., *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg* **1998**.
- [28] Rawiso, M. *J. Phys. IV France*, **1999**, 9, Pr1-147
- [29] Janot, J. M.; Eddaoudi, H.; Seta, P.; Ederlé, Y.; Mathis, C., *Chem. Phys. Letters*, **1999**, 302, 103.
- [30] Couris, S.; Konstantaki, M.; Koudoumas, E.; Ederlé, Y.; Mathis, C., *Chem. Phys. Letters*, **2001**, 335, 533.
- [31] Grest, G.S.; Fetters, L. J. and Huang, J. S. *Advances in chemical Physics, volume XCIV, I. Prigogine and S. E. Rice Eds., John Wiley & sons Inc.* **1996**.

CHAPITRE IV :
COMBINAISON DES DIFFUSIONS
STATIQUE ET DYNAMIQUE DE LA
LUMIÈRE POUR L'ÉTUDE DES
SOLUTIONS DILUÉES DES MÉLANGES
DE POLYMÈRES ASYMÉTRIQUES EN
BONS SOLVANTS

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la validité de la combinaison des diffusions statique et dynamique de la lumière (SLS-DLS en anglais) pour l'étude de la structure des solutions diluées ayant un soluté formé de deux constituants de tailles franchement distinctes et faiblement polydisperses. Les premiers à avoir utilisé cette approche furent Zhou et *al.* [1]. Plusieurs autres auteurs l'ont adoptée, par exemple pour l'étude des structures de polymères associatifs [2], de gels [3], de solutions aqueuses de polyélectrolytes rigides et semi rigides, [4-6] et de copolymères [7,8].

En première intention, nous avons appliqué cette méthode pour étudier l'interaction de déplétion entre nanoparticules de $C_{60}(PS)_6$ due à la présence de longues chaînes de polystyrène (PS), en solutions diluées d'un bon solvant. La question était de savoir si, par diffusion de lumière via la combinaison SLS-DLS, il était possible de déterminer les fonctions de corrélation partielles des nanoparticules de $C_{60}(PS)_6$ et des longues chaînes de PS, sachant leurs tailles étaient distinctes et que deux modes disjoints étaient observées en DLS. La diffusion de lumière peut en effet permettre, dans certaines conditions et en combinant les mesures de diffusion statique et dynamique, de réaliser l'équivalent de ce que fournit la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) avec la méthode d'effacement du contraste. L'avantage de la combinaison SLS-DLS est toutefois qu'il n'est plus nécessaire de disposer d'un système non homogène du point de vue du contraste, c'est-à-dire de constituants qui soient deutérables. L'inconvénient est que les conditions dans lesquelles la combinaison SLS-DLS est valide, sont restreintes.

L'incohérence des résultats obtenus via la combinaison SLS-DLS sur le système mixte associant nanoparticules de $C_{60}(PS)_6$ et longues chaînes de PS, nous a conduit à vérifier expérimentalement la validité de cette méthode en considérant un système mixte modèle plus simple, pour lequel les nanoparticules sont remplacées par de courtes chaînes d'un polymère de nature différente, isoréfractif d'un bon solvant. Nous avons également abordé la validité de cette combinaison SLS-DLS en utilisant les prédictions de la théorie de champ moyen.

I. CHOIX D'UN SYSTÈME MIXTE

Pour aborder ce problème, nous avons utilisé un système mixte constitué de deux polymères linéaires de natures différentes. Notre choix s'est porté sur le mélange Polystyrène/Poly(méthacrylate de méthyle) (PS/PMMA) satisfaisant aux critères définis dans le chapitre I paragraphe I.2.2, en solution diluée dans le toluène ou le tétrahydrofurane (THF), qui sont deux bons solvants du PS du PMMA. Le toluène est aussi isoréfractif du PMMA car

l'incrément d'indice de réfraction du PMMA dans le toluène est quasiment nul. Ce système mixte se divise en deux séries suivant les masses molaires des deux polymères:

Série 1 PS¹/PMMA¹/solvant: Longues Chaînes de PS/Courtes Chaînes de PMMA/Solvant

Cette première série d'échantillons, notée PS¹/PMMA¹/solvant, correspond à des solutions diluées d'un mélange formée de longues chaînes de PS ($M_w=1.73.10^6$ g/mol) et de courtes chaînes de PMMA ($M_w=166.46.10^3$ g/mol), à différentes concentrations dans le toluène ou le THF. Les caractéristiques des polymères sont regroupées dans le Tableau III.2. La concentration totale en polymères pour ces solutions ternaires PS¹/PMMA¹/solvant, $C_T=C_{PS}+C_{PMMA}$, varie de $C_T=8.8.10^{-4}$ g/cm³ à $1.41.10^{-2}$ g/cm³. Les compositions en masse des polymères dans les mélanges, les plus favorables pour l'utilisation de la combinaison statique-dynamique, ont été choisies en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique multidétection. Ainsi, la composition en masse de chaînes courtes PMMA¹ dans le mélange PS¹/PMMA¹ est $x_1=C_{PMMA}^1/C_T=0.9$ (0.1 est par conséquent celle des chaînes longues PS¹). Cinq concentrations totales, C_T , ont été considérées identiques pour les deux solvants toluène et THF, qui correspondent au régime dilué pour les deux polymères (Tableau III.2) ainsi que leur mélange ($C_T \leq C_T^*$, Tableau III.4), dans les deux solvants. Des mesures de diffusion de lumière statique (SLS, en anglais) et de diffusion de lumière dynamique (DLS, en anglais) ont été réalisées pour les solutions PS¹/PMMA¹/toluène et PS¹/PMMA¹/THF. Cependant, la combinaison SLS-DLS n'a été appliquée que pour les solutions PS¹/PMMA¹/THF.

Série 2 PS²/PMMA²/solvant: Courtes Chaînes de PS/Longues Chaînes de PMMA/Solvant

La seconde série d'échantillons, notée PS²/PMMA²/solvant, correspond à des solutions diluées d'un mélange formée de courtes chaînes de PS ($M_w=24.20.10^3$ g/mol) et de longues chaînes de PMMA ($M_w=1.06.10^6$ g/mol), à différentes concentrations dans le toluène ou le THF. C'est la série inverse de la première série. Les caractéristiques des polymères sont regroupées dans le Tableau III.2. La concentration totale en polymères pour ces solutions ternaires PS¹/PMMA¹/solvant, $C_T=C_{PS}+C_{PMMA}$, varie de $C_T=8.8.10^{-4}$ g/cm³ à $7.02.10^{-3}$ g/cm³. La composition en masse de chaînes longues PMMA² dans le mélange PS²/PMMA² est cette fois $x_2=C_{PMMA}^2/C_T=0.1$ (0.9 est par conséquent celle des chaînes longues PS²). Quatre concentrations totales, C_T , ont été considérées, identiques pour les deux solvants toluène et THF, qui correspondent, comme pour la série 1, au régime dilué pour les deux polymères (Tableau III.2) ainsi que leur mélange ($C_T \leq C_T^*$, Tableau III.4), dans les deux solvants. Des mesures de diffusion de lumière statique (SLS, en anglais) et de diffusion de lumière dynamique (DLS, en anglais) ont également été réalisées pour les solutions

PS²/PMMA²/toluène et PS²/PMMA²/THF. Et la combinaison SLS-DLS n'a été appliquée que pour les solutions PS¹/PMMA¹/THF.

Toutes ces solutions ternaires ont été préparées trois jours avant les mesures de diffusion de la lumière. Deux jours sont nécessaires pour une bonne homogénéisation de la matrice correspondant à la solution de chaînes courtes. Les chaînes longues sont ensuite ajoutées à ces solutions. Elles ont également été filtrées à température ambiante à travers des membranes de 0.45µm (Millex LCR membrane hydrophile polytétrafluoro-éthylène; Millipore Co., Molsheim, France) puis introduites dans des cellules cylindriques en quartz de 10 mm de diamètre. Finalement, elles ont été maintenues à $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pendant les mesures SLS et DLS. De cette manière, nous avons obtenu des solutions homogènes à l'échelle moléculaire, puisqu'aucune remontée aux petits angles en SLS et, corrélativement, aucun mode lent en DLS n'ont été observés, révélant l'existence d'hétérogénéité et/ou la présence de poussières.

II. ANALYSES DES MESURES SLS ET DLS

En diffusion statique de la lumière (SLS), l'intensité diffusée moyenne est mesurée en quelques millisecondes et caractérisée par le rapport de Rayleigh $R(q)$ donné par la relation I.59 (cf. Chapitre I). Ce rapport de Rayleigh $R(q)$, ou encore intensité diffusée par unité de volume $I(q)$ (cm^{-1}), pour une solution d'un polymère permet de définir la fonction de corrélation, ou de diffusion ou de structure, par unité de volume du polymère $S(q)$ (cm^{-3}):

$$S(q) = \frac{R(q)}{K_{\text{polymère-solvant}}^2} \text{ ou } \frac{I(q)}{K_{\text{polymère-solvant}}^2} \quad \text{IV.1}$$

Le contraste du polymère par rapport au solvant (Eq.I.14 bis du Chapitre I) est:

$$K_{\text{polymère-solvant}}^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)_\alpha^2 m^2 \quad \text{IV.2}$$

En Diffusion dynamique de la lumière (DLS), pour un processus diffusif caractérisé par le coefficient de diffusion D , la fonction d'autocorrélation du champ électrique $g^1(q, t)$ est une fonction du temps monoexponentielle, avec un taux de relaxation Γ et un temps de relaxation τ ($\tau = 1/\Gamma$) définis par l'équation I.53 (Chapitre I).

Le coefficient de diffusion D dépend de la concentration en polymères. On a:

$$D = D_0[1 + D_2C + o(C^2)] \quad \text{IV.3a}$$

$$D_2 = 2A_2 - K_2 \quad \text{IV.3b}$$

Où A_2 est le second coefficient du viriel thermodynamique, et K_2 le second coefficient du viriel hydrodynamique. L'extrapolation linéaire à concentration nulle du coefficient de diffusion D conduit au coefficient de diffusion D_0 relié au rayon hydrodynamique R_H des macromolécules via la relation de Stokes-Einstein dans la limite hydrodynamique ($qR_H < 1$):

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_H} \quad \text{IV.4}$$

k_B est la constante de Boltzman; η_s , la viscosité du solvant; T , la température absolue. Les fonctions d'autocorrélation expérimentales sont les fonctions d'autocorrélation de l'intensité diffusée, $g^{(2)}(q, t)$, qui ont analysées sur la base de décroissances exponentielles, incluant une ligne de base optionnelle [9,14]. Lorsque deux modes de relaxation sont présents, $g^{(2)}(q, t)$ s'écrit:

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta^2 [A_{fast} \exp(-\Gamma_{fast} t) + A_{slow} \exp(-\Gamma_{slow} t)]^2 \quad \text{IV.5}$$

Γ_{fast} et Γ_{slow} sont les taux de relaxation des modes rapide et lent respectivement; A_{fast} et A_{slow} , leurs amplitudes. Ils peuvent être déterminés en utilisant la méthode CONTIN. Un tel comportement avec deux modes bien séparés sur l'échelle des temps est observé pour des solutions diluées de mélanges asymétriques de deux polymères, c'est-à-dire de deux polymères de masses molaires suffisamment distinctes. Si on attribue chaque mode à un polymère en particulier, on peut séparer les rapports de Rayleigh partiels des deux polymères en utilisant les relations I.57a et I.57b (cf. Chapitre I). En normalisant ces rapports de Rayleigh par les contrastes respectifs des deux polymères par rapport au solvant (équations IV.1 et IV.2), on obtient les fonctions de diffusion partielles des polymères 1 et 2, $S_{11}(q)$ et $S_{22}(q)$. Cette combinaison SLS-DLS est une approximation qui suppose une corrélation croisée entre les polymères 1 et 2, soit une fonction de corrélation $S_{12}(q)$, négligeable. En effet, chacun des deux modes observés dans les expériences DLS peut être attribué à chacune des fonctions de diffusion statique des deux polymères si, et seulement si, le terme de corrélation croisé est nul, ou négligeable, comme le démontre le formalisme de la RPA (Annexe IV).

III. SOLUTIONS DILUÉES DE MÉLANGES DE POLYMÈRES ASYMÉTRIQUES PS¹/PMMA¹/Solvant

Pour tester la validité de la combinaison SLS-DLS permettant de séparer les fonctions de diffusion statique partielles de mélanges de polymères asymétriques en solution diluée, des expériences de diffusion de lumière statique, SLS, et dynamique, DLS, ont été réalisées à partir des mélanges PS¹/PMMA¹ de deux manières différentes selon la nature du solvant, toluène ou THF, principalement pour mesurer ou extraire les fonctions de diffusion statique partielles des chaînes de PS¹. Dans le toluène, la contribution du PMMA à l'intensité diffusée totale s'annule et la diffusion de lumière statique (SLS) mesure directement les fonctions de diffusions partielles du PS. Le toluène est en effet un solvant isoréfractif du PMMA, comme l'indique le Tableau III.3 (cf. Chapitre III). Dans le THF, aussi bien le PS que le PMMA contribuent à l'intensité diffusée totale. La combinaison SLS-DLS peut alors être utilisée pour obtenir chacune de ces contributions du PS et du PMMA à l'intensité diffusée statique totale. Les fonctions de diffusion statique partielles du PS¹, obtenues de ces deux manières en utilisant le toluène et le THF peuvent ensuite être comparées. Les fonctions de corrélation partielles du PMMA ont, elles, été comparées aux fonctions de corrélation du PMMA mesurées par SLS à partir de solutions binaires PMMA¹/THF.

III.1. Solutions PS¹/PMMA¹/toluène

Des fonctions d'autocorrélation $g^{(1)}(q, t)$ et $g^{(2)}(q, t)$ et une distribution des temps de relaxation obtenue avec la méthode CONTIN sont présentées dans la figure IV.1.a. Quelle que soit la concentration totale en polymères, C_T , on observe un seul mode de relaxation diffusif ($1/\tau = Dq^2$) associé aux longues chaînes PS¹. Cela prouve indirectement que nous sommes bien dans le régime dilué ($C < C^*$). En régime semi-dilué, nous observerions en effet deux modes de relaxation, comme le montre la RPA [15] (Annexe IV). Corrélativement, les mesures SLS fournissent directement les fonctions de diffusion statique partielles des chaînes PS¹. Nous n'avons pas observés de remontées des intensités diffusées statiques aux petits angles caractéristiques d'hétérogénéités de grande taille que l'on trouve habituellement dans les solutions semi-diluées ou concentrées [16], qui conduisent généralement à des modes lents en DLS. Ces solutions ternaires dans le toluène sont donc parfaitement homogènes à l'échelle moléculaire. Il en est de même pour les solutions ternaires dans le THF (Figure IV.1.b) et les solutions binaires dans le toluène ou le THF.

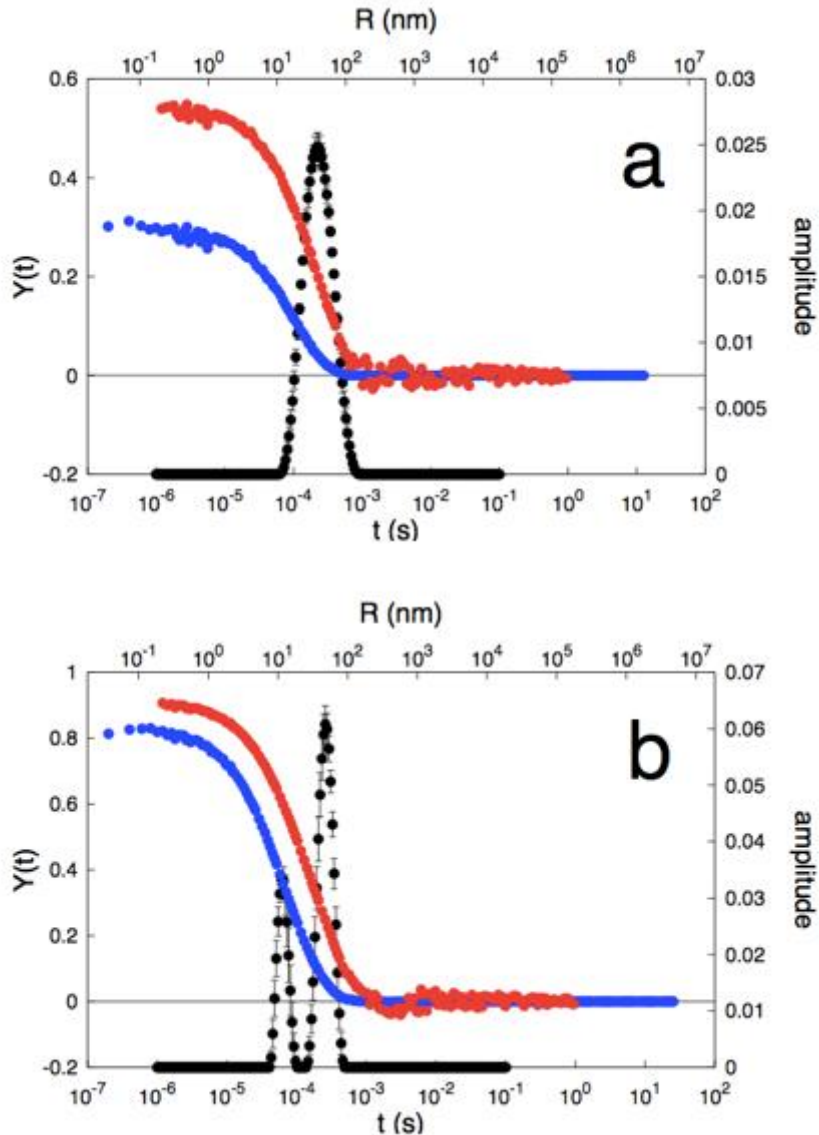


Figure IV.1: Fonctions d'autocorrélation typiques (\bullet : $g^{(2)}(t)-1$; \bullet : $g^{(1)}(t)$) et distributions des temps de relaxation obtenues à partir de l'analyse CONTIN (\bullet) pour les solutions d'un mélange $PS^1/PMMA^1$ de composition pondérale $x_1 = C_{PMMA^1}/C_T = 0.9$, à la concentration $C_T = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, la température $T = 25^\circ\text{C}$ et l'angle de diffusion $\theta = 90^\circ$.

IV.1.a Solutions dans le toluène ($PS^1/PMMA^1$ /toluène), un seul mode

IV.1.b Solution dans le THF ($PS^1/PMMA^1$ /THF), deux modes.

III.2. Solutions $PS^1/PMMA^1$ /THF

Des fonctions d'autocorrélation $g^{(1)}(q, t)$, $g^{(2)}(q, t)$ et la distribution des temps de relaxation obtenus à partir de l'analyse CONTIN sont présentées dans la Figure IV.1.b. On observe deux modes de relaxation distincts, avec des amplitudes A_{fast} et A_{slow} et des temps de

relaxation τ_{fast} et τ_{slow} . Quelle que soit la concentration totale C_T dans le régime dilué, les deux modes de relaxation conservent leur caractère diffusif ($1/\tau = Dq^2$; Figure IV.2).

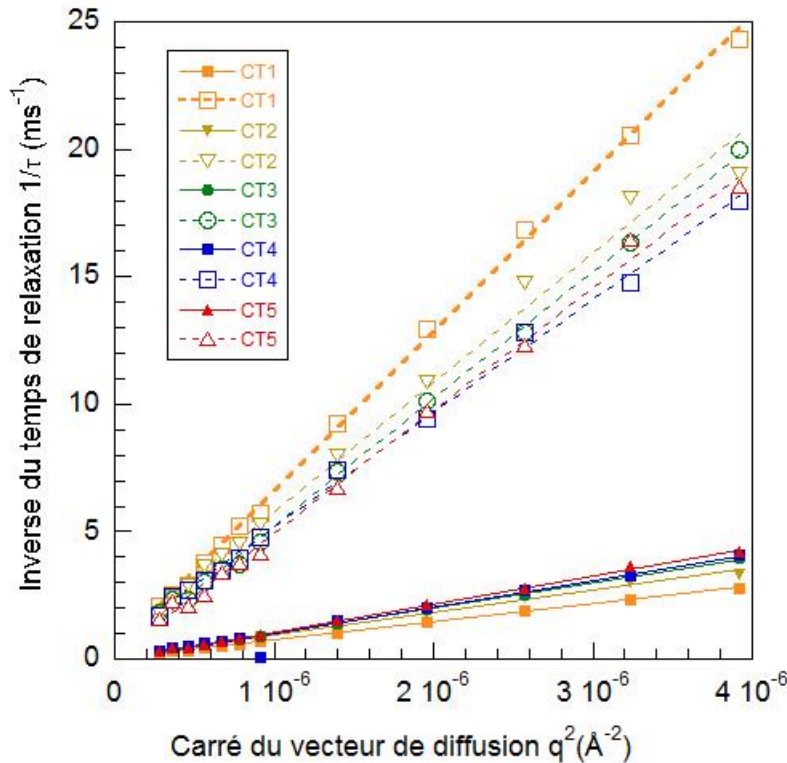


Figure IV.2: Variation de l'inverse du temps de relaxation $1/\tau$ en fonction de q^2 pour chacun des deux modes observés avec le système $PS^1/PMMA^1/THF$ à différentes concentrations ($C_{T1}=8,80.10^{-4} \text{ g/cm}^3$, $C_{T2}=1,76.10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $C_{T3}=3,52.10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $C_{T4}=7,04.10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $C_{T5}=1,40.10^{-2} \text{ g/cm}^3$). Symboles pleins: modes lents (PS^1); Symboles vides: modes rapides ($PMMA^1$).

La Figure IV.3 présente les variations en fonction de la concentration des coefficients de diffusion associés aux deux processus de relaxation. Le coefficient de diffusion du mode lent diminue lorsque la concentration en PS^1 , $(1-x_1) C_T$, augmente, alors que celui du mode rapide augmente simultanément avec la concentration en $PMMA^1$, $x_1 C_T$.

Les extrapolations à concentration nulle donnent $D_{\text{0lent}}=1.10.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{\text{0rapide}}=4.64.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, et conduisent, via l'équation IV.4, aux rayons hydrodynamique

$R_{H(\text{lent ou } PS^1)} = 436 \text{ \AA}$ et $R_{H(\text{rapide ou } PMMA^1)} = 103 \text{ \AA}$. Ces valeurs de R_H sont en accord avec celles obtenues pour les solutions binaires de PS^1 dans le toluène et de $PMMA^1$

dans le THF (Tableau III.2). Les modes lents et rapides sont donc a priori reliés respectivement aux chaînes PS¹ et PMMA¹. Les intensités diffusées mesurées par SLS pour les solutions PS¹/PMMA¹/THF peuvent alors être divisées en deux contributions associées aux modes lent et rapide observés en DLS et correspondre aux intensités diffusées partielles du PS¹ et du PMMA¹.

Un exemple d'une telle séparation est représenté sur la Figure IV.4. Le signal quasi plat associé au mode rapide a été observé pour toutes les concentrations étudiées. Ce résultat nous conforte dans l'attribution du mode rapide aux chaînes PMMA¹, comme celle du mode lent aux chaînes PS¹.

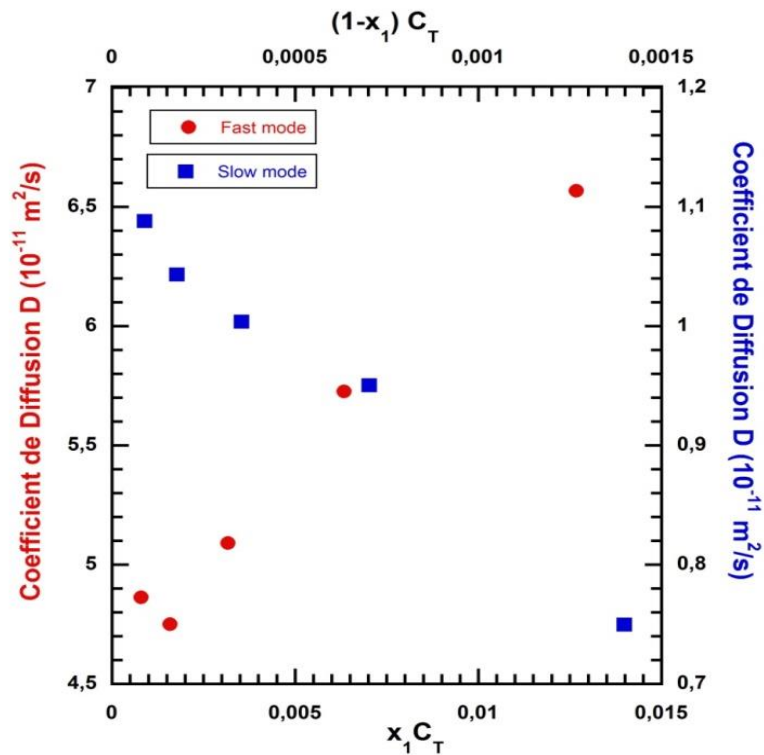


Figure IV.3: Variations avec la concentration des coefficients de diffusion D relatifs aux deux modes de relaxation. Cercles rouges pleins: mode rapide (concentration en PMMA¹, $x_1 C_T$); Carrés pleins: mode lent (concentration en PS¹, $(1-x_1) C_T$)

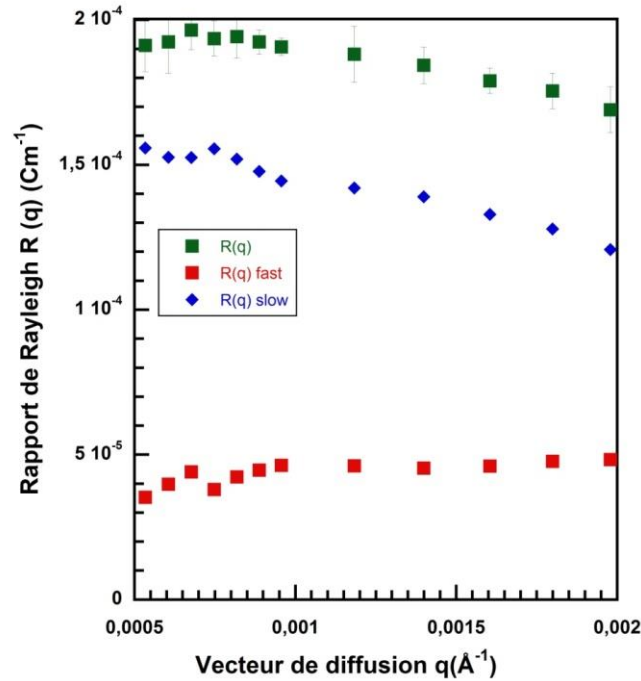


Figure IV.4: Séparation de l'intensité diffusée totale mesurée par SLS en deux contributions associées aux modes de relaxation rapide et lent (équations 1.57a et 1.57b) pour la solution $\text{PS}^1/\text{PMMA}^1/\text{THF}$ à $C_T=1,40 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ et $T=25^\circ\text{C}$.

IV. FONCTIONS DE CORRÉLATION PARTIELLES DES CHAÎNES PS^1 ET PMMA^1

Les intensités diffusées statiques partielles, $I(q)$ ou $R(q)$ (cm^{-1}), des chaînes PS^1 ont été déterminées par SLS pour les solutions $\text{PS}^1/\text{PMMA}^1/\text{toluène}$ ou par combinaison SLS-DLS pour les solutions $\text{PS}^1/\text{PMMA}^1/\text{THF}$. Celles associées aux chaînes PMMA^1 ont été obtenues uniquement par combinaison SLS-DLS. Elles ont également été mesurées par SLS pour les solutions binaires PMMA^1/THF aux trois plus faibles concentrations en PMMA^1 des solutions ternaires. Les fonctions de diffusion partielles $S_{\text{PS}}(q)$ et $S_{\text{PMMA}}(q)$ (cm^{-3}) pour le PS et le PMMA, ont alors été déterminées à partir des intensités diffusées statiques partielles en utilisant l'équation IV.1, les contrastes étant définis par l'équation IV.2. Les fonctions de diffusion statiques $S_{1\text{PS}}(q, C_T)$, $S_{1\text{PMMA}}(q, C_T)$ du PS^1 et du PMMA^1 ont ainsi été obtenues en combinant les mesures SLS et DLS réalisées sur les solutions $\text{PS}^1/\text{PMMA}^1/\text{THF}$ à diverses concentrations totales C_T , dans le régime dilué. Les fonctions $S_{2\text{PS}}(q, C_T)$ sont les fonctions de diffusion partielles du PS^1 obtenues par des mesures SLS faites sur les solutions $\text{PS}^1/\text{PMMA}^1/\text{toluène}$, à des concentrations totales identiques. $S_{1\text{PS}}(q, C_T)$ et $S_{2\text{PS}}(q, C_T)$ sont comparées sur la Figure IV.5. Nous constatons que pour la plus faible concentration totale, $C_T=8,8 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, les deux fonctions de diffusion partielles sont superposables.

Les corrélations intermoléculaires étant négligeables pour une très faible concentration en PS¹ ($C_{PS1} = (1-x_1) C_T = 0.1 C_T = 8.8.10^{-5} \text{ g/cm}^3$), ce résultat suggère que le facteur de forme des chaînes PS¹ est identique pour les deux solutions ternaires.

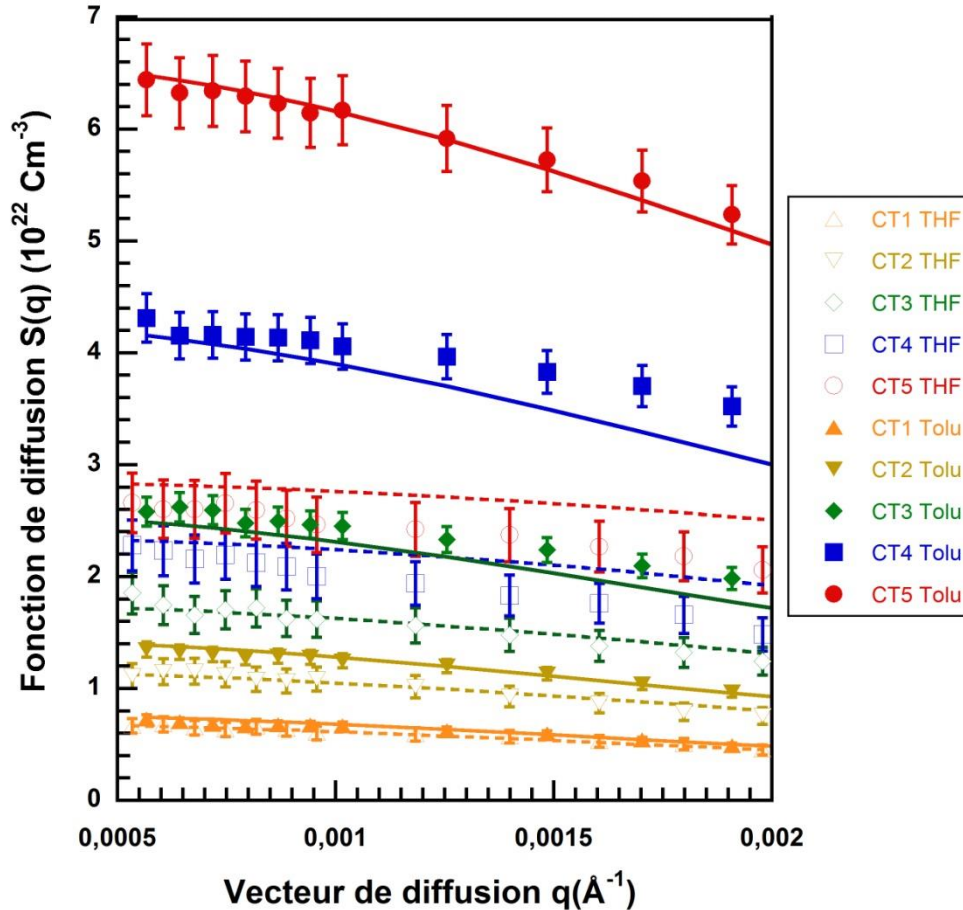


Figure IV.5: Fonctions de diffusion partielles du PS¹. Symboles vides: fonctions de diffusion obtenues en utilisant la combinaison SLS-DLS pour les solutions PS¹/PMMA¹/THF ($C_{T1}=8.80.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{T2}=1.76.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T3}=3.52.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T4}=7.04.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T5}=1.40.10^{-2} \text{ g/cm}^3$). Symboles pleins: fonctions de diffusion obtenues par SLS sur les solutions PS¹/PMMA¹/toluène ($C_{T1}=8.78.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{T2}=1.75.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T3}=3.52.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T4}=7.08.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T5}=1.41.10^{-2} \text{ g/cm}^3$). Les courbes en traits pleins et en pointillés représentent les meilleurs ajustements avec la RPA.

Cependant, $S_{1PS}^1(q, C_T)$ et $S_{2PS}^1(q, C_T)$ ne se superposent pas pour les autres concentrations, C_T . De surcroît, la différence entre ces deux fonctions de diffusion est de plus en plus prononcée au fur et à mesure que C_T augmente. Ces écarts ne peuvent toutefois pas invalider la combinaison SLS-DLS pour la détermination des fonctions de diffusion partielles

$S_{1PS^1}(q, C_T)$. En effet, ils peuvent simplement provenir de corrélations intermoléculaires ou de paramètres d'interaction distincts, reliés à l'utilisation de deux bons solvants différents.

IV.1. Extrapolations linéaires à concentration nulle

Pour éliminer les corrélations intermoléculaires et vérifier la validité de la combinaison SLS-DLS en ne considérant que les facteurs de forme, nous avons utilisé tout d'abord la méthode d'extrapolation à concentration nulle. Nous l'avons appliquée aux fonctions de diffusion partielles mesurées à différentes concentrations, afin d'extraire les facteurs de forme du PS^1 et les comparer. Cette approche, qui est le plus souvent utilisée pour les solutions binaires d'un polymère neutre a l'avantage d'éviter tout modèle théorique pour éliminer les corrélations intermoléculaires. Cependant, elle ne peut être qu'une approximation pour les solutions ternaires (équations I.29 et I.29 bis Chapitre I). Nous l'avons utilisée pour les solutions binaires PS^1 /toluène et les solutions ternaires $PS^1/PMMA^1$ /toluène et $PS^1/PMMA^1/THF$. Elle conduit toutefois aux facteurs de forme qui ne sont pas superposables, donc identiques. Le facteur de forme résultant de la combinaison SLS-DLS dévie fortement des deux autres, conduisant en particulier à une masse molaire moyenne en poids, M_W , du PS^1 différente de celle obtenue avec les deux autres solutions, alors que la masse moyenne en poids, M_W , de tout polymère est une grandeur invariante. Les facteurs de forme obtenus à partir des deux autres solutions sont plus proches l'un de l'autre mais ne se superposent pas parfaitement. Ces résultats pourraient suggérer que la combinaison SLS-DLS serait contestable même pour les plus faibles concentrations du régime dilué, si les extrapolations à concentration nulle restaient valables pour toutes les solutions ternaires de polymères neutres. Cependant, ce n'est pas le cas. Ainsi, dans nos expériences, seule la concentration du PS^1 , $(1-x_1) C_T$, varie lorsque la concentration totale, C_T , change car la composition en masse x_1 du mélange $PS^1/PMMA^1$ est maintenue constante. Les matrices qui, pour ces solutions ternaires, correspondent aux solutions binaires $PMMA^1$ /toluène et $PMMA^1$ /THF changent aussi avec C_T puisque la concentration du $PMMA^1$ est $x_1 C_T$. Corrélativement, les corrélations intermoléculaires, ou interactions effectives entre chaînes ne peuvent que varier aussi avec C_T , ce qui invalide l'application de la méthode d'extrapolation à concentration nulle aux chaînes PS^1 .

L'écrantage des répulsions entre chaînes PS^1 due à la présence des chaînes $PMMA^1$ est effectivement variable avec C_T . Les extrapolations linéaires à concentration nulle pour le PS^1 ne pourraient être appliquées qu'aux solutions ternaires ayant la même concentration en

PMMA¹. L'invalidation de la combinaison SLS-DLS utilisée pour certaines solutions ternaires nécessiterait donc une justification préalable des extrapolations linéaires à concentration nulle pour ces solutions.

IV.2. Approche de champ moyen

Par conséquent, nous avons utilisé une autre voie pour tester la validité de la combinaison SLS-DLS. On a ainsi réalisé des ajustements des fonctions de diffusion statique partielles $S_{1PS}^{-1}(q, C_T)$ et $S_{2PS}^{-1}(q, C_T)$ à des expressions analytiques obtenues en utilisant l'approximation de la phase aléatoire, RPA [14,17-21 et annexe IV]. L'unique contrainte est que les paramètres de volume exclu V_{11} , V_{22} , V_{12} , qui sont les seuls paramètres ajustables, soient identiques pour chaque ensemble de fonctions de diffusion statique partielles $\{S_{1PS}^{-1}(q, C_T)\}$ et $\{S_{2PS}^{-1}(q, C_T)\}$, quelle que soit la concentration totale C_T considérées. En effet, la masse molaire moyenne en poids est invariante et le rayon de giration peut être supposé constant dans tout le domaine de concentration étudié, aux incertitudes expérimentales des incréments et sur les incréments d'indice de réfraction près. Les valeurs de M_W et R_G correspondantes sont celles mesurées par diffusion statique de la lumière à partir des solutions binaires (cf. Tableau III.2 du Chapitre III). Les résultats du processus d'ajustements multiples (ProFit) sont présentés sur la Figure IV.5 et dans le Tableau IV.1. Deux ensembles distincts de paramètres de volume exclu $\{V_{11}, V_{22}, V_{12}\}$ ont ainsi été obtenus pour les solutions dans le toluène et le THF. Nous remarquons que le paramètre de volume exclu associé à la corrélation croisée, V_{12} , est faible, ou proche de zéro, pour les solutions ternaires dans le THF, c'est-à-dire les fonctions de diffusion partielles déterminée par combinaison SLS-DLS. Cependant cela est insuffisant pour justifier de la validité de cette approximation SLS-DLS. En effet, le terme croisé dans l'expression de l'intensité diffusée dépend aussi des longueurs de contraste ou des incréments d'indice de réfraction des polymères.

Solution Binaire	Paramètres d'interaction de volume exclu (10^{-24} cm^3)		
	$V_{11} = V_{\text{PS-PS}}$	$V_{22} = V_{\text{PMMA-PMMA}}$	$V_{12} = V_{\text{PS-PMMA}}$
PMMA ¹ /THF		26.7	
PS ¹ /toluène	10.7		
Solution Ternaire			
PS ¹ /PMMA ¹ /THF	27.6	26.7	$3.3 \cdot 10^{-5}$
PS ¹ /PMMA ¹ /toluène	10.7	15.9	8.8
PS ² /PMMA ² /THF	33.2	49.8	$3.3 \cdot 10^{-5}$
PS ² /PMMA ² /toluène	34.3	8.9	9.7

Tableau IV.1: Paramètres d'interaction de volume exclu des mélanges PS/PMMA dans le THF et le toluène, et des chaînes de PS¹ dans le toluène et de PMMA¹ dans le THF

Les écarts observés entre les fonctions $S_{1\text{PS}}^1(q, C_T)$ et $S_{2\text{PS}}^1(q, C_T)$ peuvent donc être assignés aux différences dans les paramètres d'interaction, ou de volume exclu, et donc dans les corrélations intermoléculaires associées à l'utilisation de deux bons solvants du PS et du PMMA, de nature distincte, le toluène et le THF.

De façon remarquable, les ajustements des fonctions de diffusion partielles $S_{1\text{PS}}^1(q, C_T)$, obtenues via la combinaison SLS-DLS des mesures sur les solutions PS¹/PMMA¹/THF, par la RPA sont de moins en moins bons, ou fiables, lorsque la concentration totale C_T augmente dans le régime dilué. Cette tendance n'est pas observée avec les fonctions de diffusion partielles $S_{2\text{PS}}^1(q, C_T)$, obtenues par des mesures SLS sur les solutions PS¹/PMMA¹/toluène. Par conséquent, la combinaison SLS-DLS ne serait correcte que pour les plus faibles concentrations du régime dilué, lorsque le terme croisé de l'intensité diffusée $I_{12}(q)$ est négligeable. Elle n'est pas fiable dans tout le régime dilué.

Sur la Figure IV.5, la fonction de diffusion partielle du PS¹ croît avec la concentration. Toutefois, cette augmentation est plus prononcée pour le toluène que pour le THF. Cela est dû au fait que les corrélations intermoléculaires entre chaînes PS¹ sont plus importantes dans le THF que dans le toluène. Les fonctions de diffusion partielles du PS¹ relatives aux deux solvants ne sont superposables que pour la plus faible concentration, lorsque les corrélations intermoléculaires sont négligeables. Pour les fortes concentrations, le second coefficient du viriel effectif associé aux chaînes PS¹ est plus grand dans la matrice PMMA¹/THF que dans la matrice PMMA¹/toluène. On peut en effet écrire dans le domaine de vecteurs de diffusion considéré, qui est essentiellement le domaine de Guinier ($qR_G < 1$):

$$S_{PS^1}(q, C_T) \approx \frac{(1-x_1)C_T N_A}{m^2} M_W \left[1 - 2A_{2,Z}^{eff} (1-x_1) C_T M_W - \frac{q^2 R_{G,Z}^2}{3} + \dots \right] \quad \text{IV.6a}$$

Ou

$$\frac{1}{S_{PS^1}(q, C_T)} \approx \frac{m^2}{(1-x_1)C_T N_A} \left[\frac{1}{M_W} \left(1 + \frac{q^2 R_{G,Z}^2}{3} + \dots \right) + 2A_{2,Z}^{eff} (1-x_1) C_T \right] \quad \text{IV.6b}$$

Les répulsions entre les chaînes PS¹ sont donc plus importantes dans le THF que dans le toluène, malgré l'effet d'écran dû à la présence des chaînes PMMA¹. Il est intéressant de noter que, V_{12} étant voisin de zéro dans le solvant THF (Tableau IV.1), l'effet d'écran est négligeable. En revanche dans le toluène, V_{12} étant non-nul, celui-ci réduit les interactions entre les chaînes PS¹ (cf. Annexe IV). Tous ces effets sont clairement observés sur la Figure IV.5.

Par ailleurs, nous comparons dans la Figure IV.6 les fonctions de diffusion partielles $S_{2PS^1}(q, C_T)$ aux fonctions de diffusion $S_{3PS^1}(q, C_{PS^1})$ mesurées par SLS à partir des solutions binaires PS¹/toluène à la même concentration en PS¹ ($C_{PS^1} = (1-x_1) C_T = 0.1C_T$). Chaque série de fonctions de corrélation du PS¹ obtenues à différentes concentrations, $\{S_{2PS^1}(q, C_T)\}$ ou $\{S_{3PS^1}(q, C_{PS^1})\}$, a été ajustée avec la RPA de la même manière [14,19-21]. Les fonctions de diffusion partielles du PS¹ associées aux solutions ternaires sont plus grandes que celles associées aux solutions binaires pour la même concentration en chaînes PS¹. Cependant, la différence est plus prononcée lorsque la concentration augmente. Cette observation, est toujours liée à une différence dans les corrélations intermoléculaires entre chaînes PS¹, qui sont plus importantes pour les solutions binaires que pour les ternaires, dans le même solvant toluène. Uniquement pour les faibles concentrations, les fonctions

$S_{2PS^1}(q, C_T)$, et $S_{3PS^1}(q, C_{PS^1})$ se superposent, indiquant que les facteurs de forme sont voisins, voire identiques. Pour les fortes concentrations, les interactions répulsives entre chaînes PS^1 dans les solutions ternaires sont réduites par rapport aux solutions binaires, pour un même solvant. Ceci est cohérent avec un volume exclu effectif V_{eff} entre chaînes PS^1 des solutions ternaires $PS^1/PMMA^1$ /toluène qui diminue, à cause de la présence des chaînes $PMMA^1$, par rapport au volume exclu V_{11} entre chaînes PS^1 des solutions binaires PS^1 /toluène (équation 6b de l'Annexe IV).

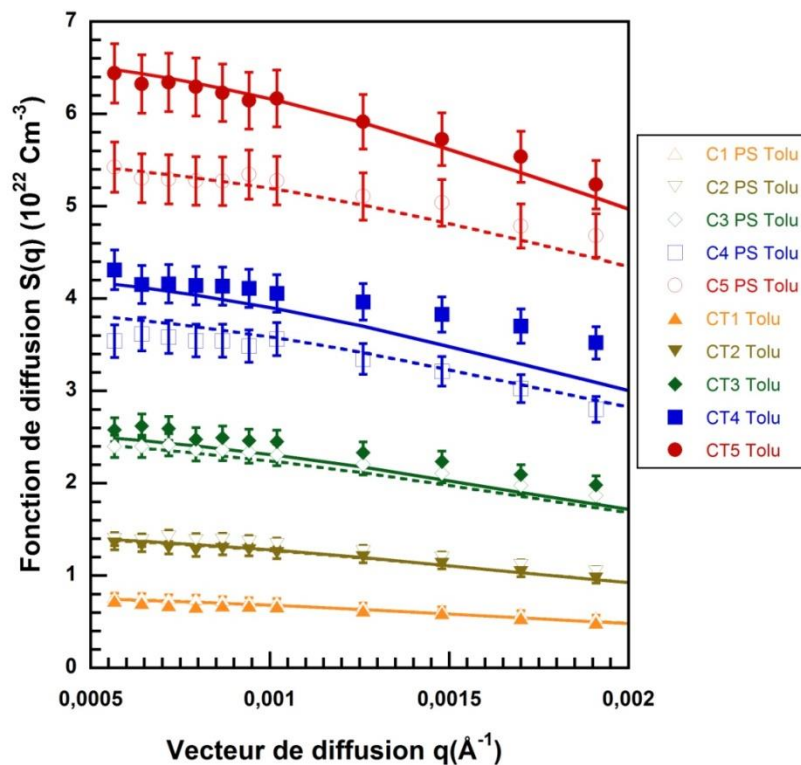


Figure IV.6 Fonctions de diffusion du PS^1 Symboles vides: fonctions de diffusion obtenues par SLS pour les solutions PS^1 /toluène ($C_{1PS}=8.8.10^{-5} \text{ g/cm}^3$; $C_{2PS}=1.76.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{3PS}=3.52.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{4PS}=6.94.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{5PS}=1.39.10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Symboles pleins: fonctions de diffusion partielles obtenues par SLS pour les solutions $PS^1/PMMA^1$ /toluène ($C_{T1}=8.78.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{T2}=1.75.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T3}=3.52.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T4}=7.08.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T5}=1.41.10^{-2} \text{ g/cm}^3$). Les courbes en traits pleins et en pointillés représentent les meilleurs ajustements avec la RPA.

Cette décroissance résulte d'un paramètre d'interaction croisé V_{12} non-nul. La présence des chaînes $PMMA^1$ conduit à un effet d'écrantage des interactions répulsives entre chaînes PS^1 .

Les corrélations intermoléculaires entre chaînes de même nature sont donc modifiées par la présence de chaînes additionnelles de nature distincte dans la solution, à condition qu'il y ait des interactions entre les chaînes de nature distincte. En bon solvant, si les interactions entre les deux types de chaînes sont répulsives ($V_{12} > 0$), l'interaction effective entre chaînes de même type sera moins répulsive que dans le cas d'une solution binaire dans le même solvant, comme le prédit la théorie du champ moyen (Annexe IV). Finalement, on note dans la Figure IV.6 que la RPA permet de décrire presque toutes les fonctions de corrélation expérimentales, quelle que soit la concentration dans le régime dilué.

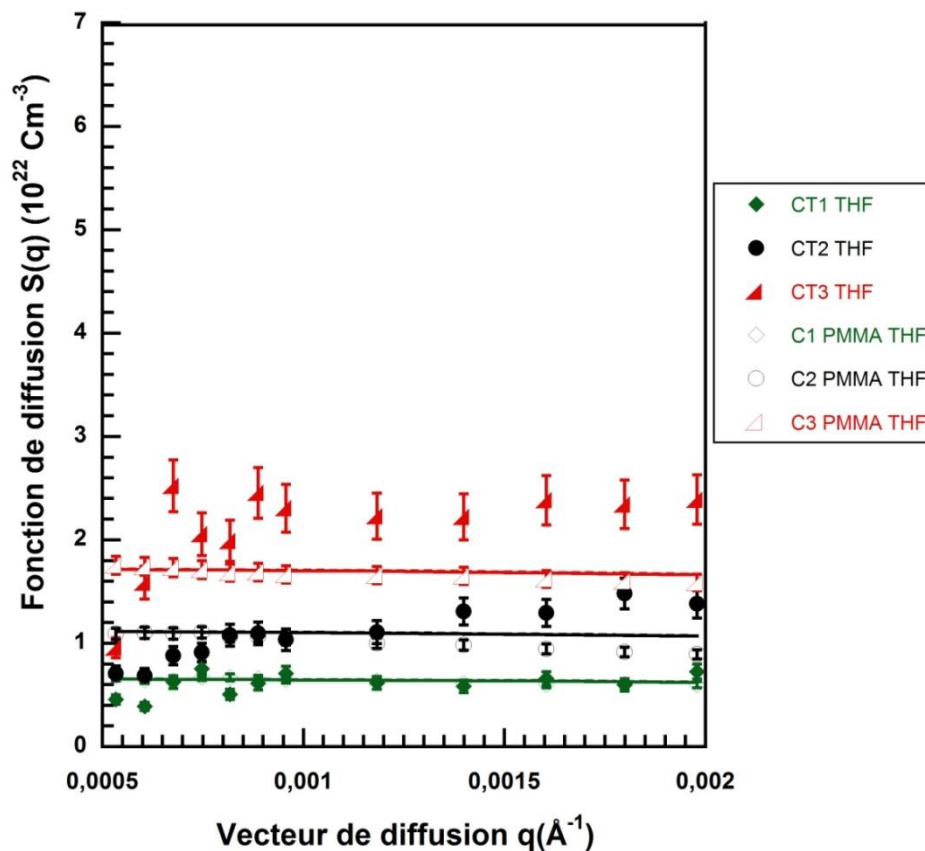


Figure IV.7 : Fonctions de diffusion du PMMA¹ Symboles pleins: fonctions de diffusion partielles obtenues en utilisant la combinaison SLS-DLS pour les solutions PS¹/PMMA¹/THF ($C_{T1}=8.8.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{T2}=1.76.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T3}=3.52.10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Symboles vides: fonctions de diffusion mesurées par SLS sur les solutions binaires PMMA¹/THF ($C_{1\text{PMMA}}=7.9.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{2\text{PMMA}}=1.58.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{3\text{PMMA}}=3.17.10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Les courbes en traits pleins et en pointillés représentent les meilleurs ajustements avec la RPA

Les fonctions de diffusion partielles du PMMA¹, $S_{1\text{PMMA}}^1(q, C_T)$, obtenues par combinaison des mesures SLS et DLS réalisées sur les solutions PS¹/PMMA¹/THF, sont

présentées dans la Figure IV.7 pour des concentrations totales, C_T , identiques aux trois plus faibles concentrations totales de la Figure IV.5. Évidemment, les spectres sont plats car ils correspondent à un polymère de faible masse molaire. Le domaine de vecteurs de diffusion q est alors largement dans le domaine de Guinier et correspond à $qR_G \ll 1$. Ces fonctions de diffusion partielles $S_{1PMMA^1}(q, C_T)$ sont comparées aux fonctions de corrélation du PMMA¹ mesurées par SLS sur les solutions binaires PMMA¹/THF, à des concentrations en PMMA¹ identiques, $S_{2PMMA^1}(q, C_{PMMA^1})$. $S_{1PMMA^1}(q, C_T)$ et $S_{2PMMA^1}(q, C_{PMMA^1})$ se superposent seulement pour la plus faible concentration en PMMA¹. Les facteurs de forme sont donc identiques et les corrélations intermoléculaires, négligeables. Pour les concentrations plus élevées, les fonctions de corrélation partielles du PMMA¹ obtenues par combinaison SLS-DLS des mesures faites sur les solutions ternaires se placent au-dessus des fonctions de corrélation du PMMA¹ mesurées par SLS sur les solutions binaires, à la même concentration en PMMA¹.

V. FONCTIONS DE CORRÉLATIONS PARTIELLES DES CHAÎNES PS² ET PMMA² (MÉLANGE DE POLYMÈRES INVERSE)

Nous avons également étudié le mélange de polymères inverse, soit celui de longues chaînes de PMMA (PMMA², $M_W=1.06.10^6$ g/mol) et de courtes chaînes de PS (PS², $M_W= 24.20.10^3$ g/mol), de composition pondérale en PMMA, $x_2=C_{PMMA^2}/C_T=0.1$, en solution dans le toluène ou le THF. Nous avons déterminé les fonctions de corrélation partielles des chaînes de PS² et de PMMA² de la même manière que pour le mélange précédent (PS¹/PMMA¹, cf. § IV.4). Des expériences de diffusion de lumière (SLS & DLS) ont été réalisées à partir de solutions PS²/PMMA²/THF, de quatre concentrations totales distinctes: $C_T= 8.8.10^{-4}$, $1.76.10^{-3}$, $3.52.10^{-3}$ et $7.02.10^{-3}$ g/cm³. D'autres expériences ont été réalisées sur des solutions PS²/PMMA²/toluène de concentrations similaires.

Les fonctions de diffusion partielles du PS² obtenues en combinant les mesures SLS et DLS sur les solutions PS²/PMMA²/THF, $S_{1PS^2}(q, C_T)$, ou par les mesure SLS sur les solutions PS²/PMMA²/toluène, $S_{2PS^2}(q, C_T)$, sont présentées sur la Figure IV.8. Elles sont plates et ne se superposent que pour les plus faibles concentrations. Aux plus fortes concentrations, elles ne se superposent plus et la différence entre les fonctions de corrélation $S_{1PS^2}(q, C_T)$ et $S_{2PS^2}(q, C_T)$ est plus prononcée lorsque la concentration augmente dans le régime dilué.

Ces différences sont dues à une variation des corrélations intermoléculaires entre chaînes PS² lorsqu'on passe du THF au toluène. En effet, dans le domaine de vecteurs de diffusion q exploré, qui correspond au domaine de Guinier pour les chaînes PS², le facteur de forme de ces chaînes se réduit au degré de polymérisation. Il correspond en fait aux deux fonctions de diffusion partielles mesurées pour les deux plus faibles concentrations totales pour lesquelles les corrélations intermoléculaires sont négligeables. Les différences entre $S_{IPS^2}(q, C_T)$ et $S_{2PS^2}(q, C_T)$ aux concentrations plus élevées sont donc uniquement reliées à un changement de l'interaction de volume exclu effective, ou du second coefficient viriel, en passant du THF au toluène. Le THF est ainsi un meilleur solvant que le toluène.

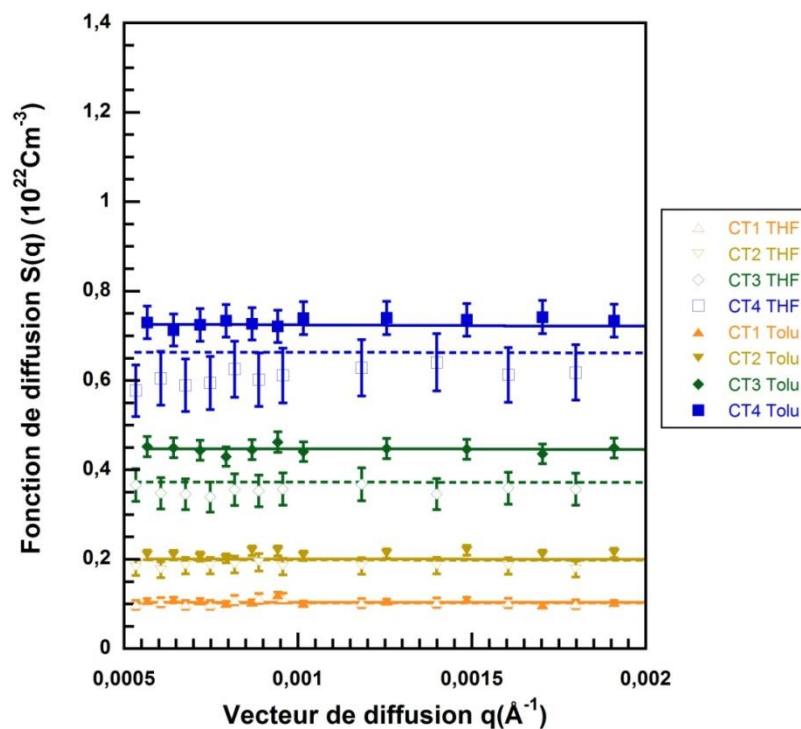


Figure IV.8: Fonctions de diffusion partielles du PS² Symboles vides: fonctions de diffusion obtenues en utilisant la combinaison SLS-DLS à partir des solutions ternaires PS²/PMMA²/THF ($C_{T1}=8.8.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{T2}=1.76.10^{-3} \text{ g/cm}^3$ $C_{T3}=3.52.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T4}=7.02.10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Symboles pleins: fonctions de diffusion mesurées par SLS à partir des solutions ternaires PS²/PMMA²/toluène ($C_{T1}=8.8.10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $C_{T2}=1.77.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T3}=3.55.10^{-3} \text{ g/cm}^3$; $C_{T4}=6.94.10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Les Courbes en traits pleins et en pointillés, représentent les meilleurs ajustements avec la RPA.

La présence de chaînes de PMMA² influence également les corrélations intermoléculaires entre chaînes de PS². Cependant, comme $x_2 = 0.1$, cet effet d'écrantage est

du second ordre et similaire dans les deux solvants. Toutes ces fonctions de diffusion partielles du PS^2 sont ajustées en utilisant la RPA, avec un seul ensemble de paramètres d'interaction de volume exclu $\{V_{11}, V_{22}, V_{12}\}$ pour chacun des solvants, THF ou toluène, et tout le domaine de concentrations étudié. Ces paramètres ajustables sont donnés dans le Tableau IV.1.

Une nouvelle fois, on constate que les fonctions de diffusion partielles obtenues en combinant les mesures SLS et DLS ne sont pas parfaitement décrites par l'approche du champ moyen aux plus fortes concentrations du régime dilué. La combinaison SLS-DLS n'est donc plus une approximation réaliste, ou valide, pour les plus grandes concentrations du régime dilué, lorsque le terme croisé $S_{12}(q)$, ou $S_{PS^2/PMMA^2}(q)$, n'est plus négligeable.

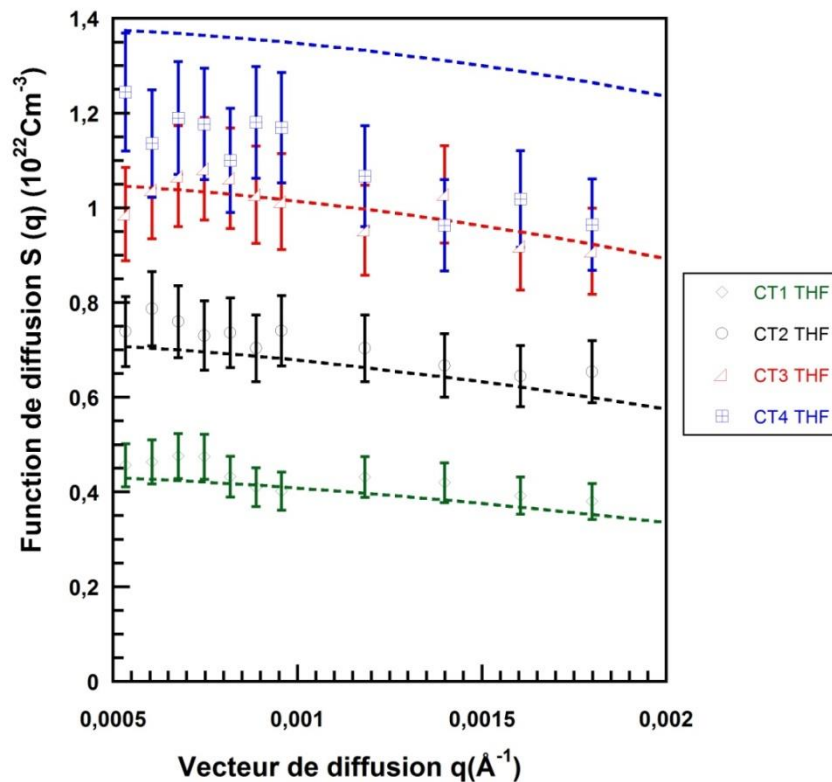


Figure IV.9 : Fonctions de diffusion partielles du $PMMA^2$ obtenues en utilisant la combinaison SLS-DLS pour les solutions $PS^2/PMMA^2/THF$ ($C_{T1}=8.8.10^{-4} \text{ g/cm}^{-3}$; $C_{T2}=1.76.10^{-3} \text{ g/cm}^{-3}$; $C_{T3}=3.52.10^{-3} \text{ g/cm}^{-3}$; $C_{T4}=7.02.10^{-3} \text{ g/cm}^{-3}$). Les courbes en pointillés représentent les meilleurs ajustements avec la RPA.

La Figure IV.9 présente les fonctions de diffusion partielles du PMMA² obtenues en combinant les mesures SLS et DLS réalisées sur les solutions ternaires PS²/PMMA²/THF aux mêmes concentrations totales, C_T . Celles des trois plus faibles concentrations sont bien décrites par la RPA. Cependant, ce n'est plus le cas pour la plus forte concentration car l'approximation SLS-DLS n'est plus valide; le terme croisé $S_{12}(q)$, ou $S_{PS^2/PMMA^2}(q)$, n'étant plus négligeable.

CONCLUSION CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, nous avons étudié par diffusion de lumière (statique, SLS, et dynamique, DLS) la structure de mélanges asymétriques Polystyrène/poly(méthacrylate de méthyle (PS/PMMA) de composition identique, en solution diluée de deux bons solvants, THF et toluène. L'objectif de cette étude était de vérifier expérimentalement la validité de la combinaison SLS-DLS, laquelle permet de séparer les fonctions de diffusion statique partielles de chacun des deux polymères, PS et PMMA. C'est d'ailleurs pour cela que des solutions diluées de mélanges asymétriques PS/PMMA dans deux bons solvants sont considérées. Ainsi, nous pouvons comparer les fonctions de diffusion du PS obtenues de deux manières différentes suivant la nature du solvant. Dans le THF, les fonctions de corrélation temporelle (DLS) des solutions diluées de mélanges PS/PMMA sont caractérisées par deux modes de relaxation distincts et bien séparés. En attribuant chacun des deux modes à chacun des deux polymères, c'est-à-dire en supposant négligeable le terme de corrélation croisée $S_{12}(q)$ ou sa contribution à l'intensité diffusée totale, $I_{12}(q)$, les fonctions de diffusion statique partielles du PS et du PMMA sont alors déterminées en combinant les techniques SLS et DLS. Dans le toluène, l'incrément d'indice de réfraction du PMMA étant quasiment nul, seules les chaînes de PS contribuent à l'intensité diffusée. Les fonctions de corrélation temporelles (DLS) des solutions diluées de mélanges PS/PMMA ne présentent alors qu'un seul mode de relaxation, quelle que soit la concentration, associé aux chaînes PS et la fonction de diffusion statique partielle du PS est mesurée directement par SLS. La comparaison des fonctions de corrélation partielles du PS, obtenues en utilisant ces deux voies, associées respectivement aux solvants THF et toluène, devait permettre de tester la validité de la combinaison SLS-DLS pour les mélanges asymétriques de polymères dans le régime dilué. Cependant, comme les deux séries de fonctions de corrélation sont également reliées à deux bons solvants distincts et donc à des ensembles de paramètres d'interaction différents, la comparaison devait être effectuée, soit via des extrapolations linéaires à concentration nulle, soit via des ajustements à un modèle théorique, en l'occurrence de champ moyen: la RPA.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des extrapolations linéaires à concentration nulle des fonctions de diffusion partielles déterminées, ou mesurées, à différentes concentrations du régime dilué, dans chacun des deux solvants THF et toluène, et nous avons comparé les facteurs de forme résultant de ces extrapolations.

Cette approche n'a pas été concluante car les corrélations intermoléculaires pour chaque polymère dépendaient de la concentration des solutions de mélanges PS/PMMA de composition identique.

Les extrapolations n'étaient donc pas fiables et nous nous sommes tournés vers une approche de champ moyen permettant de décrire les corrélations intermoléculaires et des ajustements avec la RPA.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des ajustements avec la RPA des fonctions de corrélations du PS mesurées directement par SLS sur les solutions ternaires PS/PMMA/toluène et indirectement par combinaison SLS-DLS pour les solutions PS/PMMA/THF. Pour cela, nous avons considéré un ensemble unique de paramètres d'interaction de volume exclu pour chacun des solvants, ou chaque série d'expériences, l'ajustement se faisant pour toutes les concentrations simultanément. Les fonctions de corrélation partielles du PS mesurées par SLS sur des mélanges PS/PMMA dans le toluène sont ainsi bien décrites par la RPA, en utilisant un ensemble $\{V_{11}, V_{22}, V_{12}\}$ heuristique unique. Cependant, ce n'est plus le cas pour les fonctions de corrélation partielles du PS, obtenues en utilisant une combinaison des mesures SLS et DLS relatives aux mélanges PS/PMMA de composition identique dans le THF. En effet, ces ajustements avec un seul ensemble de paramètres $\{V_{11}, V_{22}, V_{12}\}$ sont de moins en moins fiables, ou robustes, lorsque la concentration augmente, ou plus précisément lorsqu'on se rapproche de la concentration critique de recouvrement même si le paramètre V_{12} est faible, proche de zéro. Evidemment, cette observation ne résulte pas d'une insuffisance de la théorie du champ moyen. En effet, la RPA est une approximation acceptable pour les solutions ternaires formée de mélanges de polymères identiques dans le toluène, ou pour n'importe quelle solution binaire dans le toluène ou le THF. C'est seulement relié à l'échec, ou l'invalidité, de la combinaison SLS-DLS lorsque la concentration augmente dans le régime dilué et tend vers C_T^* . Elle devient en fait moins justifiée lorsque la concentration augmente car le terme de corrélation croisée entre les deux polymères ne peut plus être négligé. Corrélativement, les deux modes observés en DLS ne peuvent plus être attribués à chacun des deux polymères.

RÉFÉRENCES CHAPITRE IV

- [1] Zhou, Z.; Chu, B.; Peiffer, D.G. *Macromolecules* **1993**, 26, 1876.
- [2] Klucker, R.; Munch, J.-P.; Schosseler, F. *Macromolecules* **1997**, 30, 3839.
- [3] Rouf-George, C.; Munch, J. P.; Schosseler, F.; Pouchelon, A.; Beinert, G.; Boué, F.; Bastide, J. *Macromolecules* **1997**, 30, 8344.
- [4] Wu, C.; Zhou, S. and Wang, W. *Biopolymers* **1995**, 35, 385.
- [5] Buhler, E.; Rinaudo, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 2098.
- [6] Esquenet, C.; Buhler, E. *Macromolecules* **2002**, 35, 3708.
- [7] Raspaud, E.; Lairez, D.; Adam, M.; Carton, J.-P. *Macromolecules* **1994**, 27, 2956.
- [8] Chitanu, G. C.; Skouri, M.; Schosseler, F.; Munch, J.-P.; Carpov, A.; Candau, S. J. *Polymer* **2000**, 41, 3683.
- [9] Cummins, H. Z.; Pike, E. R.; Plenum Press, New York **1974**
- [10] Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4814.
- [11] Provencher, S. W. *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 201.
- [12] Provencher S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 213.
- [13] Provencher S. W. *CONTIN. Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 229.
- [14] Benmouna, M.; Duval, M.; Strazielle, C.; Hakem, F.-I. *Acta Polymerica* **1996**, 47, 29.
- [15] Koňák, Č.; Tuzar, Z.; Jakeš, J. *Polymer* **1990**, 31, 1866.
- [16] Benoît, H.; Picot, C. *Pure Appl. Chem.* **1966**, 12, 54
- [17] Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, Z. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107.
- [18] de Gennes, P.-G. *Scaling Concept in Polymer Physics; Cornell University: Ithaca, NY, 1979*
- [19] Benoît, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535.
- [20] Benoît, H.; Benmouna, M.; Wu, W.-L. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
- [21] Strazielle, C.; Duval, M.; Benmouna, *Macromolecules* **1994**, 27, 4960.

CHAPITRE V :
DIFFUSION DE NEUTRONS AUX
PETITS ANGLES SUR LE SYSTÈME
MIXTE PS/C₆₀(PS)₆ EN SOLUTION DANS
LE THF

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la stabilité d'un système mixte associant polymères et colloïdes en solution d'un bon solvant afin d'étudier l'interaction de déplétion [1,2]. Nous considérons un système associant des polymères neutres et des colloïdes, pour lequel l'adsorption des polymères sur les colloïdes est négligeable. De surcroît, nous nous plaçons dans la limite des protéines (Protein Limit; PL) qui correspond à de longs polymères et des petits colloïdes, ou nanoparticules [3,4]. Le rapport d'asymétrie $\zeta=R_G/R$ est alors inversé: $\zeta \gg 1$ (ou > 1).

Les principales questions auxquelles nous essayons de donner une réponse expérimentale sont les suivantes:

- Quel est l'effet des longs polymères sur la stabilité, c'est-à-dire l'état de dispersion, des petits colloïdes ou nanoparticules?

- Réciproquement, quel est l'effet des petits colloïdes sur la conformation moyenne et l'état de dispersion des longs polymères?

Sur le plan Fondamental, il s'agit d'obtenir une description des phénomènes macroscopiques à partir des propriétés à l'échelle moléculaire. Au niveau expérimental, cela recouvre l'étude des propriétés thermodynamiques et structurales, en utilisant en particulier la technique de diffusion de neutrons aux petits angles SANS.

Le choix des constituants résulte des conditions que les systèmes doivent remplir au préalable: longs polymères et nanoparticules avec un rapport d'asymétrie inversé et une absence d'adsorption des polymères sur les nanoparticules. Nous avons considéré un système mixte modèle constitué de nanoparticules de fullerène C₆₀, sur lesquelles sont greffées six courtes chaînes de polystyrène (PS) assurant leur solubilité dans des solvants organiques usuels du PS, et de très longues chaînes de PS obtenues par polymérisation anionique. Les chaînes de PS sont soit hydrogénées soit deutériées.

I. MESURES DE SANS SUR LE DIFFRACTOMÈTRE D22 DE L'INSTITUT LAUE LANGEVIN (ILL)

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble, France) par emprunt de temps de faisceau sur le diffractomètre D22.

Dans une première série d'expériences, deux configurations du diffractomètre D22 ont été considérées (grands angles et petits angles). Les distances échantillon-détecteur étaient de 2.5 et 14.4m, ce qui permet de couvrir un large domaine de vecteurs de diffusion $0.003 < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ avec une longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda=6\text{\AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda=10\%$).

Un diaphragme circulaire de 10 mm de diamètre imposait la taille du faisceau incident sur l'échantillon. L'intensité diffusée était enregistrée avec un détecteur bidimensionnel à gaz ³He.

Dans une seconde série d'expériences, trois configurations ont été considérées (grands angles, moyens angles et petits angles). Les distances échantillon-détecteur de 1, 5.8 et 17.6 m, ont alors permis d'explorer le domaine de vecteurs de diffusion $0.002 < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ avec une longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda = 8 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda = 10\%$).

La température était de 20°C pour toutes les expériences et l'épaisseur des cellules de quartz contenant les solutions était de 1mm. Toutes les données ont été traitées en utilisant les procédures standards pour une diffusion isotrope aux petits angles (cf paragraphe I.3.2 du Chapitre I).

II. POSITION DU PROBLÈME

Les premières expériences réalisées à l'ILL ont été des tests. Elles nous ont permis de choisir un solvant qui soit évidemment bon solvant des chaînes PS comme des nanoparticules de C₆₀(PS)₆ et de comprendre qu'il fallait disposer de longues chaînes de PS deutériées (PS_d) pour mesurer les fonction de corrélation des nanoparticules hydrogénées C₆₀(PS_h)₆ dans des bonnes conditions. Un solvant deutérié comme le THF_d permet alors d'en effacer le signal SANS des chaînes de PS_d. Les premières expériences nous ont permis également de comprendre qu'il fallait que les chaînes de PS greffées sur le C₆₀ soient suffisamment longues pour ne pas attribuer à l'interaction de déplétion un phénomène d'agrégation uniquement dû à la faible solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques usuels. Nous avons systématiquement contrôlé la solubilité des nanoparticules en utilisant la diffusion quasi-élastique de la lumière; un seul mode étant observé à toutes les concentrations lorsque les nanoparticules sont effectivement bien dispersées dans le solvant considéré. Ainsi, seules les nanoparticules de C₆₀(PS)₆, avec un degré de polymérisation des chaînes de PS greffées supérieur à 25, peuvent être considérées solubles en présence de bons solvants du PS et en particulier, du THF. De nombreuses synthèses originales de nanoparticules respectivement hydrogénées ou deutériées C₆₀(PS_h)₆ et C₆₀(PS_d)₆ ont été réalisées à l'ICS par le groupe de Claude Mathis. Des greffons de différents degrés de polymérisation (12, 25, 50, 100 et 250) ont été considérés. Les étoiles ont été fractionnées et caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Il faut souligner qu'une fois mélangées avec des chaînes de PS, il est pratiquement impossible de récupérer ces nanoparticules sans SEC préparative.

Les longues chaînes de PS_h que nous avons utilisées correspondent à un échantillon standard pour la SEC. Les longues chaînes de PS_d elles, ont été préparées par polymérisation anionique du styrène deutérié. Deux masses molaires ont été considérées correspondantes à des degrés de polymérisation moyen d'environ 10000 et 15000 avec des indices de polymolécularité mentionnés dans le Tableau III.4 du chapitre III.

III. SANS SUR LES SOLUTIONS DE PS DANS LE THF

Plusieurs solutions du polystyrène hydrogéné (PS_h) dans le tétrahydrofurane deutérié (THF_d) de différentes concentrations ($C_p=0.25\%$, 0.5%, 5%, 10%) g/cm³ ont été étudiées par SANS.

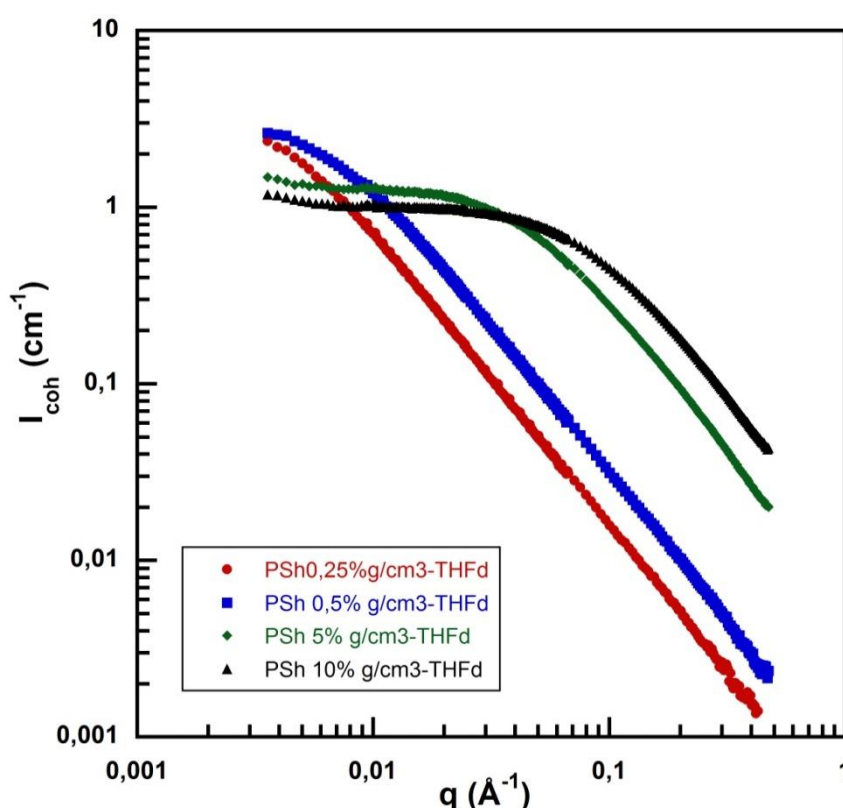


Figure V.1: Intensités diffusées cohérentes des solutions du polystyrène hydrogéné PS_h dans le tétrahydrofurane deutérié THF_d SANS

Les intensités diffusées cohérentes, ou sections efficaces différentielles de diffusion cohérente, mesurées avec ces solutions sont présentées dans la Figure V.1. La concentration critique de recouvrement pour ce PS_h dans le THF est: $C_p^*=0.234\%$ g/cm³. Aux faibles vecteurs de diffusion q , les intensités diffusées par les solutions de plus fortes concentrations sont plates. Elles diminuent ensuite suivant une loi d'échelle avec un exposant voisin de -5/3, indicatif d'un polymère en bon solvant. En régime semi-dilué, la structure d'une solution

de polymère se décrit comme un empilement compact de blobs de taille caractéristique ξ . ξ est la longueur de corrélation et selon P.-G. de Gennes [5]

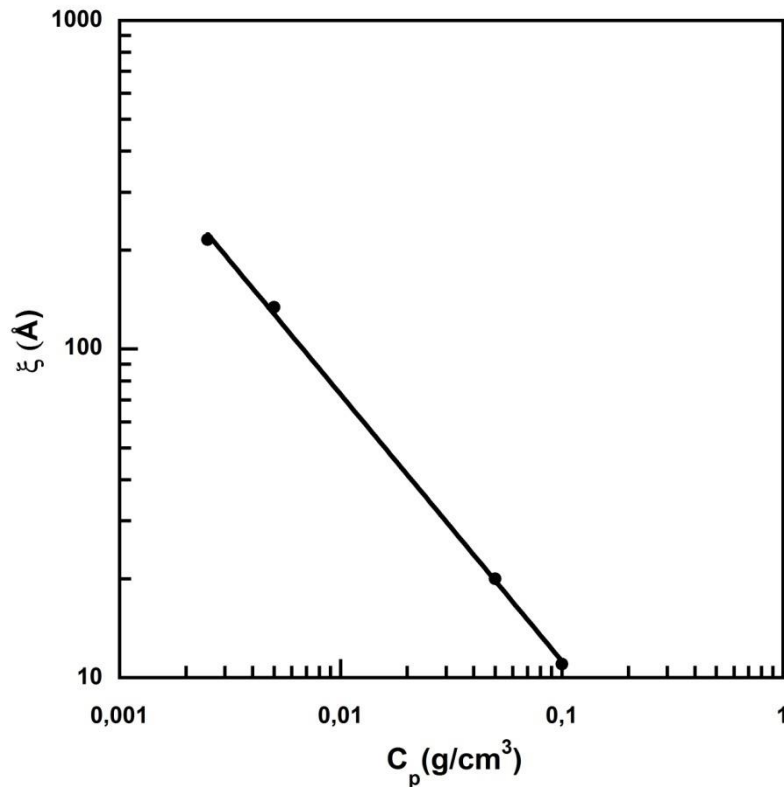


Figure V.2: Variation de la longueur de corrélation, ξ des solutions semi-diluées de PS_h dans le THF_d en fonction de la concentration en PS_h, C_p

L'intensité diffusée peut être modélisée par une Lorentzienne:

Pour $q < \xi^{-1}$,

$$I_{coh}(q) = \frac{I_{coh}(0)}{1 + q^2 \xi^2} \quad (V.1)$$

Et pour $q > \xi^{-1}$, si les chaînes sont en bon solvant

$$I_{coh}(q) = \frac{I_{coh}(0)}{q^{-1/\nu}} \quad (V.2)$$

$\nu = 3/5 \approx 0.588$ est l'exposant de volume exclu

Nous avons déterminé les valeurs des longueurs de corrélation des solutions PS_h/THF_d à partir des graphiques $I_{coh}^{-1}(q)$ en fonction de q^2 (cf. Equation V.1). Elles sont regroupées dans le Tableau V.1. On observe une décroissance de la taille de la maille du réseau temporaire associé à la structure de la solution lorsque la concentration en PS_h augmente.

Cette variation de ξ versus C_p suit la loi d'échelle attendue pour les solutions semi-diluées de polymères neutres en bon solvant:

$$\xi(\text{Å}) \approx 2.5[C_p(\text{g/cm}^3)]^{-3/4} \quad (\text{V.3})$$

C_p (g/cm ³)	0.0025	0.005	0.05	0.1
ξ (Å)	215	134	20	11

Tableau V.1: Longueur de corrélation des solutions semi-diluées du PS_h dans le THF_d

IV. SANS SUR LES MÉLANGES DE LONGUES CHAÎNES DE PS ET DE NANOPARTICULES DE C₆₀(PS)₆ DANS LE THF

La section efficace différentielle de diffusion cohérente d'une solution d'un mélange de polymères et de nanoparticules est une combinaison linéaire des fonctions de structure, ou de corrélation, partielles polymère-polymère, $S_{PP}(q)$, nanoparticule-nanoparticule, $S_{NN}(q)$ et polymère-nanoparticule $S_{NP}(q) = S_{PN}(q)$:

$$I_{coh}(q) = \sum (q) = K_{NN}^2 S_{NN}(q) + K_{PP}^2 S_{PP}(q) + 2K_{NN}K_{PP}S_{NP}(q) \quad (\text{V.4})$$

On peut évidemment extraire séparément les trois fonctions de structure partielles, en faisant varier les longueurs de contraste K_N et K_P , sans modifier les interactions et donc les fonctions de structure. Pour ce faire, la technique de diffusion de neutrons est adaptée. Lorsque les densités de longueurs de diffusion du polymère et des nanoparticules sont suffisamment différentes, il suffit en effet de considérer le solvant adéquat de longueur de diffusion permettant d'effacer celle de l'un ou de l'autre constituant. C'est la méthode d'effacement du contraste. Toutefois, on peut également faire varier quasi-continument la densité de longueur de diffusion du solvant en considérant différents mélanges de molécules de solvant hydrogénées et deutériées. C'est la méthode plus générale de variation du contraste.

Nous avons appliqué cette méthode aux solutions aqueuses d'étoiles constituées d'un cœur fullerène et de branches de polystyrène hydrogénées ou deutériées, C₆₀(PS_h)₆ ou C₆₀(PS_d)₆, avec de longues chaînes de polystyrène également hydrogénées ou deutériées, PS_h, ou PS_d. Les expériences ont été réalisées dans les régimes dilué et semi-dilué, en utilisant le THF_d comme solvant. Celui-ci est un bon solvant du PS.

-Variation du contraste

Cette méthode consiste généralement à varier de façon quasi-continue la densité de longueur de diffusion du solvant, ρ_s , en utilisant la substitution isotopique, ou plus précisément un mélange de molécules de solvant hydrogénées et deutériées de composition variable. La section efficace différentielle de diffusion cohérente $\Sigma(q)$, ou $I_{\text{coh}}(q)$, étant une forme quadratique de ρ_s , on ne peut obtenir que trois relations indépendantes pour les fonctions de structure, ou de corrélation, partielles. La résolution complète de la structure d'une solution n'est donc possible que lorsque le soluté ne recouvre que deux constituants. Théoriquement, trois valeurs bien choisies de ρ_s suffisent mais en pratique, il faut encore que le soluté soit hétérogène, c'est-à-dire que ses deux constituants aient des densités de longueur de diffusion suffisamment distinctes. Le but est en effet d'obtenir un système avec trois équations strictement indépendantes. Mais, on peut également augmenter la résolution chimique des expériences de SANS en utilisant la substitution isotopique sur les constituants du soluté eux-mêmes. Dans tous les cas, il faut connaître de façon précise les caractéristiques des diffuseurs élémentaires relatifs aux constituants du soluté et au solvant.

Les densités de longueur de diffusion des diffuseurs élémentaires associés aux constituants des solutions PS/C₆₀(PS)₆/THF_d considérées dans notre étude de SANS sont présentées dans la Figure V.3. Pour réaliser la variation des contrastes, compte-tenu des longueurs de diffusion du cœur et des branches de l'étoile, nous avons considéré le solvant THF_d:

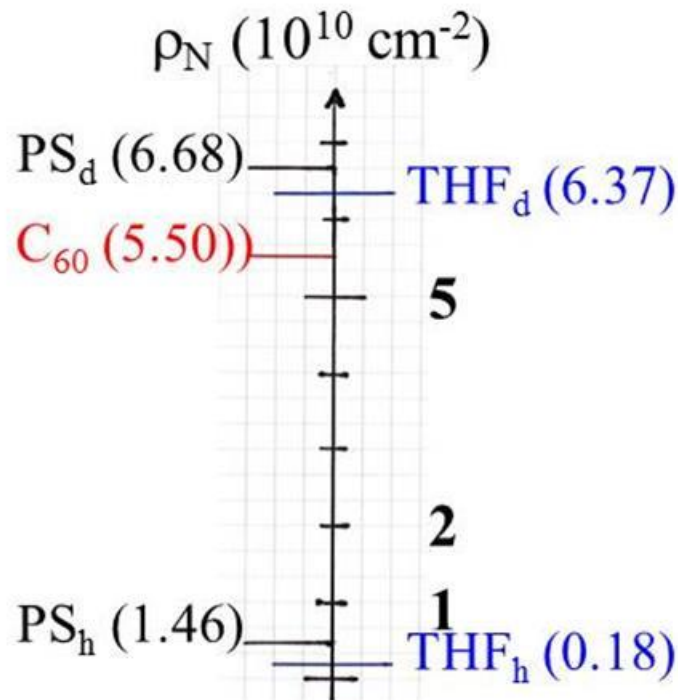


Figure V.3: Densités de longueur de diffusion des diffuseurs élémentaires associés aux systèmes PS/C₆₀(PS)₆/THF_d

V. ETAT DE DISPERSION DES NANOPARTICULES C₆₀(PS)₆

Pour étudier l'état de dispersion des nanoparticules C₆₀(PS)₆ en fonction de la concentration en longues chaînes de PS des matrices PS/THF dans lesquelles elles sont immergées, nous avons pris soin d'effacer tout d'abord le contraste des longues chaînes de PS en considérant les systèmes ternaires PS_d/C₆₀(PS_h)₆/THF_d. Les expériences de SANS sur de telles solutions fournissent directement les fonctions de structure partielles des seules nanoparticules C₆₀(PS_h)₆, comme l'indique les valeurs de densité de longueur de diffusion données dans la Figure V.3, quelle que soit la concentration en longues chaînes de PS de la matrice. Une variation de la concentration en nanoparticules dans la même matrice, c'est-à-dire en maintenant constant la concentration en chaînes de PS de la matrice, permet ensuite de séparer les corrélations intermoléculaires (second coefficient du viriel) des corrélations intramoléculaires (facteur de forme) des nanoparticules.

A ce stade, on peut rappeler que les chaînes de PS_h greffées des nanoparticules C₆₀(PS_h)₆ sont suffisamment courtes pour disposer de nanoparticules de densité interne raisonnable (pas trop molles), et suffisamment longues pour solubiliser le C₆₀ dans les bons solvants du PS et éviter tout phénomène d'adsorption des chaînes de PS_d libres sur les nanoparticules, en solution dans le THF_d. Différentes étoiles ont été étudiées.

Dans cette thèse, nous présentons les résultats obtenus principalement avec les étoiles OGE₁G₂ et OGE₃A₁, ou JN₇F₁, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau III.5 du Chapitre III. Les degrés de polymérisation moyens de leurs branches sont respectivement de l'ordre de $N_B = 25$ et 50 ; leurs rayons de giration, $R_G = 27$ et 40 Å. Les rayons de giration des longues chaînes de PS deutérié (PS_d) mais également hydrogéné (PS_h) sont respectivement de l'ordre de $R_G = 570$ et 480 Å, en bon solvant dans le toluène (cf. Tableau III.5 du Chapitre III). Le rapport d'anisotropie des mélanges PS/C₆₀(PS)₆ considérés est donc supérieur à environ 10 ($\zeta > 10$), ce qui correspond à la limite des protéines (Figure V.4).

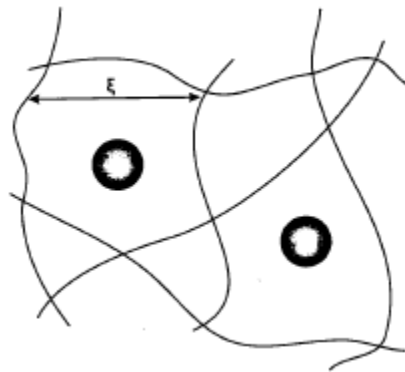


Figure V.4: Représentation schématique d'un mélange colloïde-polymère dans la limite des protéines

Afin de varier la concentration en longues chaînes PS_d de la matrice, différentes solutions diluées et semi-diluées de PS_d dans le THF_d, ont été préparées, en prenant soin de réduire le plus possible les hétérogénéités, en particulier toujours présentes dans les solutions semi-diluées de macromolécules neutres (remontées de l'intensité diffusée aux petits angles). Les rapports des concentrations de ces matrices PS_d/THF_d, C_P , à la concentration critique de recouvrement du PS_d dans le THF_d, C_P^* vont de 0 à $4C^*$ ($C_P/C_P^* = 0, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2$ et 4 ; $C_P^* = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, cf. Tableau III.5 du Chapitre III). Quatre concentrations en nanoparticules C₆₀(PS_h)₆ ont été considérées dans chacune de ces matrices PS_d/THF_d: C_N ou $C_F = 5 \cdot 10^{-3}, 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-2}$ et $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$. Elles correspondent au régime dilué des étoiles ($C_F^* = 3.2 \cdot 10^{-1} \text{ g/cm}^3$) pour l'étoile OGE₁G₂, cf. Tableau III.5 du Chapitre III, et nous verrons que le facteur de forme de cette étoile est invariant dans les matrices (PS_d/THF_d). Les nanoparticules C₆₀(PS)₆ sont solubles à toute concentration dans le THF (bon solvant du PS) lorsque le degré de polymérisation moyen des greffons PS est supérieur à 12. C'est le cas des étoiles OGE₁G₂ et OGE₃A₁. L'addition de longues chaînes de PS ne conduit alors à aucun phénomène de démixtion visible à l'œil nu. Les sections efficaces différentielles de diffusion cohérente mesurées par SANS sur les solutions PS_d/C₆₀(PS_h)₆/THF_d, $I(q, C_N)$ (cm^{-1}), sont

proportionnelles aux fonctions de structure, ou de corrélation, $S(q, C_N)$ (Equation V.4 avec $K_P \approx 0$). Pour comparer des solutions de concentrations différentes ($C=C_N$ ou C_F) il est alors utile de considérer la fonction de corrélation $g(q, C)=g_1(q) + Cg_2(q)$. On a:

$$\frac{I(q, C)}{C} = \frac{K^2 N_A}{m^2} [g_1(q) + C g_2(q)] \quad (\text{V.5})$$

K (cm) est la longueur de contraste moyenne des nanoparticules par rapport à la matrice dans laquelle elles sont dispersées; $C=C_N$ ou C_F (g/cm³), leur concentration; m (g/mol), la masse molaire moyenne des diffuseurs élémentaires qui les constitue; N_A (mol⁻¹), le nombre d'Avogadro. La fonction de corrélation intramoléculaire, ou facteur de forme des nanoparticules, $g_1(q)$, peut être considérée comme indépendante de C (étoiles neutres en régime dilué) et correspond au produit $MP(q)$ (g/mol), de la masse molaire des nanoparticules avec le facteur de forme normé à 1 pour $q=0$ ($P(q=0)=1$). En tenant compte de la polymolécularité (faible dans le cas d'étoiles), il faudrait plutôt considérer le produit $M_W \langle P(q) \rangle_Z$. La fonction $g_2(q)$ (cm³/mol) est une fonction de corrélation intermoléculaire. Les intensités diffusées cohérentes normalisées à la concentration en nanoparticules OGE₁G₂ des systèmes PS_d/C₆₀(PS_h)₆/THF_d, sont présentées dans les Figures V.5a et b. Chacune de ces Figures correspond à une matrice PS_d/THF_d, particulière de concentration C_P allant de 0 à $4C_P^*$. La Figure V.5.c correspond aux étoiles OGE₃A₁, de longueur de branche plus grande que celle des étoiles OGE₁G₂, dans une seule matrice PS_d/THF_d dans le régime dilué ($C_P/C_P^* = 5/8$). Trois concentrations en nanoparticules sont cette fois considérées, C_N ou $C_F=5.10^{-2}, 10^{-1}, 2.10^{-1}$ g/cm³, qui correspondent également au régime dilué des étoiles OGE₃A₁ ($C_F^*=3.56.10^{-1}$ g/cm³, cf. Tableau III.5 du Chapitre III). La densité de longueur de diffusion du PS_d étant pratiquement égale à celle du THF_d (Figure V.3, $\rho_{PSd} \approx \rho_{THFd}$), les intensités diffusées des Figures V.5 sont directement proportionnelles aux fonctions de corrélation partielles des nanoparticules, $S_{NN}(q)$. Sur ces Figures V.5, on remarque que les corrélations intermoléculaires ne jouent un rôle qu'aux plus faibles vecteurs de diffusion q . Ce rôle est d'ailleurs similaire quelle que soit la matrice PS_d/THF_d considérée. C'est donc dans ce domaine de vecteurs de diffusion q , dont une partie correspond au domaine de Guinier ($qR_G < 1$), que l'on peut extraire une information sur l'état de dispersion des nanoparticules et, en particulier, un second coefficient du viriel. Nous y reviendrons. Sur la Figure V.5c, on note que les corrélations intermoléculaires se révèlent plus importantes avec l'étoile OGE₃A₁, mais

cela provient principalement du fait que l'on a considéré avec cette étoile des concentrations en nanoparticules plus grandes et proches de la concentration critique de recouvrement, C_F^* .

- **Domaine asymptotique ($qR_G > 1$)**

Aux grands vecteurs de diffusion q , sommairement dans le domaine asymptotique ($qR_G > 1$), les corrélations intermoléculaires sont négligeables et les intensités diffusées normées aux concentrations en nanoparticules se superposent parfaitement et représentent le facteur de forme des nanoparticules. Ce qui est remarquable c'est que ces facteurs de forme sont également superposables, et donc identiques, quelle que soit la matrice PS_d/THF_d considérée. A ce stade on peut souligner que le facteur de contraste K^2 , des nanoparticules par rapport aux différentes matrices PS_d/THF_d, est quasi-constant du fait que la densité de longueur de diffusion du THF_d efface pratiquement celle du PS_d. Quelle que soit la concentration en longues chaînes de PS_d le facteur de forme des nanoparticules reste donc identique. En d'autres termes, la présence des longues chaînes de PS_d n'a aucun effet sur la structure interne, ou conformation moyenne des étoiles OGE₁G₂. De surcroît, on observe dans le domaine asymptotique deux lois d'échelle, ce qui est conforme à un facteur de forme d'étoiles, avec un crossover dont la position est toutefois indépendante de la matrice PS_d/THF_d considérée. La position du crossover, dans le modèle de brosse sphérique proposé par M. Daoud et J.-P. Cotton pour les étoiles [6,7], correspond à l'inverse de la taille du plus grand blob, $\approx 1/\xi(R)$, qui ne dépend que du nombre et de la longueur des branches des étoiles. On a $\xi(R) = Rf^{-1/2}$; R est le rayon géométrique des étoiles et f , leur fonctionnalité. Des Figures V.5 a et b, on mesure $1/\xi(R) = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'étoile OGE₁G₂ dans toutes les matrices PS_d/THF_d considérées. Avec $f=6$, on obtient pour le rayon géométrique de cette étoile: $R = 15.3 \text{ \AA}$. De la Figure V.5.c, en considérant l'intensité diffusée à la plus faible concentration en étoiles OGE₃A₁, on évalue la position du crossover à $1/\xi(R) \approx 0.106 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui conduit à un rayon géométrique $R \approx 23 \text{ \AA}$. En utilisant les valeurs de rayon de giration du Tableau III.5 (Chapitre III), on obtient un même rapport $R/R_G \approx 0.57$ pour les deux étoiles, en accord avec leur fonctionnalité $f=6$ [8]. En accord avec ces observations préliminaires, nous verrons en nous intéressant aux plus faibles vecteurs de diffusion que le rayon de giration de l'étoile OGE₁G₂ ne varie pas avec la concentration en longues chaînes PS_d de la matrice.

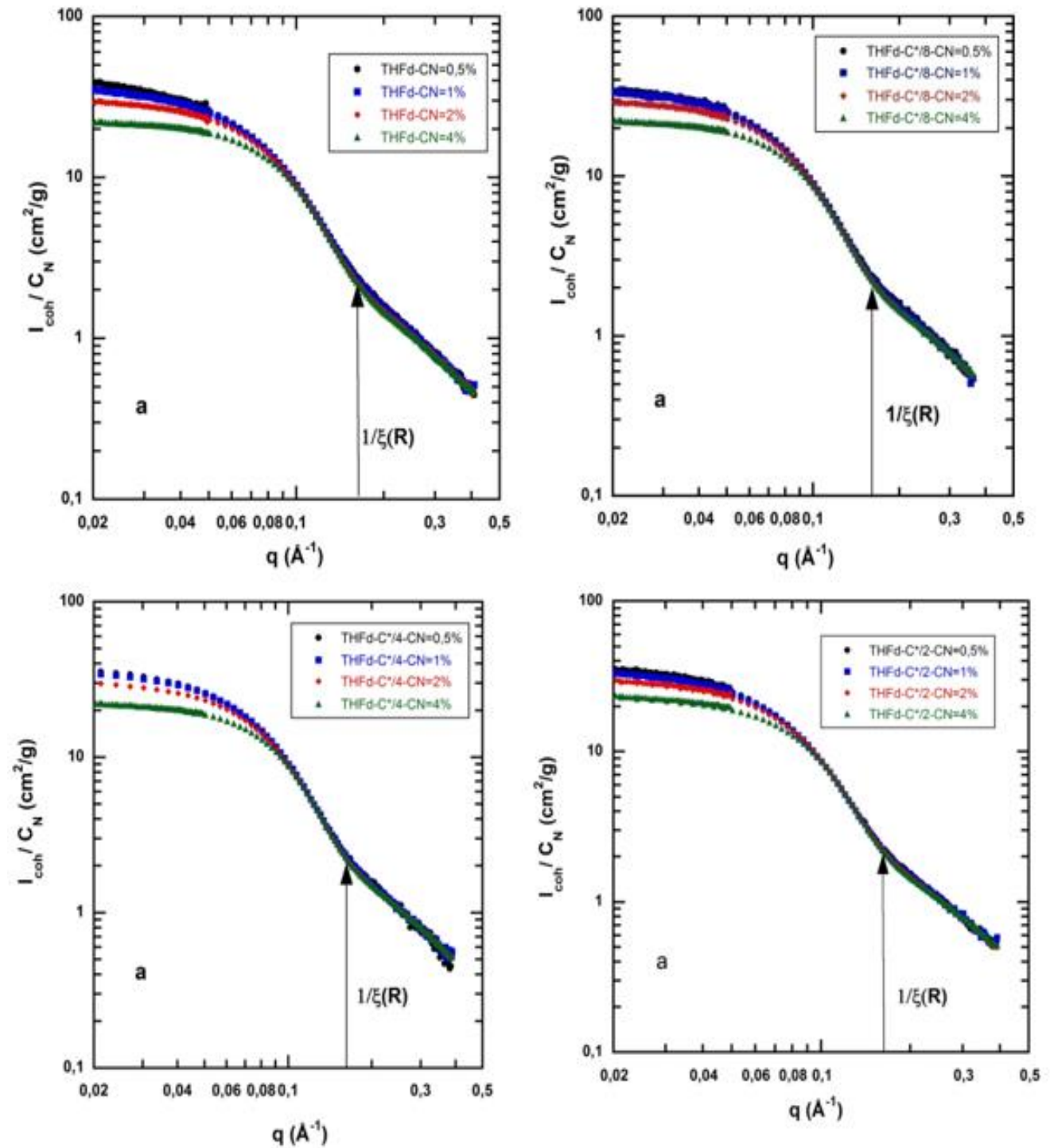


Figure V.5.a: Intensités diffusées cohérentes normées à la concentration pour quatre solutions diluées d'étoiles OGE₁G₂ ($N_B = 25$) de concentrations ($C_N = 5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-2}$ et $4 \cdot 10^{-2}$ g/cm^3), immergées dans différentes matrices PS_d/THF_d, de concentrations en longs polymères PS_d $C_P/C_P^* = 0, 1/8, 1/4, 1/2$.

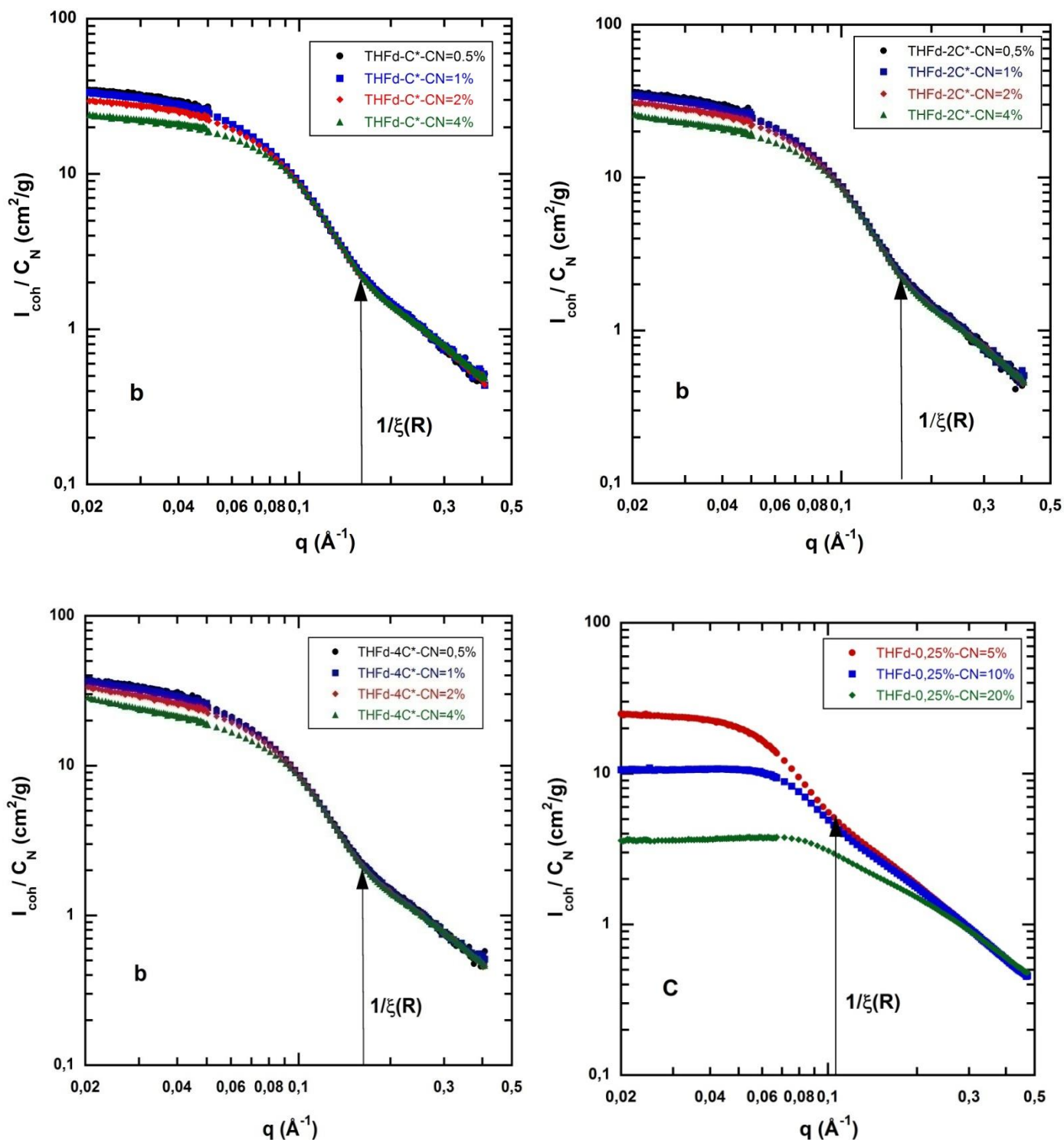


Figure V.5.b-c: Intensités diffusées cohérentes normées à la concentration pour: b/ Quatre solutions diluées d'étoiles OGE₁G₂ ($N_B=25$) de concentrations ($C_N=5.10^{-3}$, 10^{-2} , 2.10^{-2} et 4.10^{-2} g/cm³), immergées dans différentes matrices PS_d/THF_d, de concentrations en longs polymères PS_d C_P/C_P*=1, 2, et 4. c/ Trois solutions diluées d'étoiles (OGE₃A₁; $N_B= 50$), de concentrations ($C_N=5.10^{-2}$, 10^{-1} et 2.10^{-1} g/cm³), dans une matrice PS_d/THF_d, de concentration en longs polymères PS_d C_P= $2.5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³, soit C_P/C_P*=5/8

• **Domaine de Guinier $qR_G < 1$**

Aux faibles vecteurs de diffusion, sommairement dans le domaine de Guinier ($qR_G < 1$), la section efficace différentielle de diffusion cohérente, $I(q, C)$ (cm^{-1}), est proportionnelle à la fonction de structure totale des nanoparticules, ou étoile, $C_{60}(\text{PS}_h)_6$, $S(q, C_N)$ (Equation IV.5) et dans la limite $C_N = C \longrightarrow 0$ et en tenant compte de la polymolécularité, on peut écrire:

$$\frac{K^2 C N_A}{I(q) m^2} = \frac{1}{M_W} \left(1 + \frac{q^2 \langle R_G^2 \rangle_Z}{3} \right) + 2 \langle A_2 \rangle_Z C \quad (\text{V.6})$$

C (g/cm^3) est la concentration en nanoparticules; M_W (g/mol), leur masse molaire moyenne en masse; R_G (\AA), leur rayon de giration; A_2 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-2} \text{mol}$), le second coefficient du viriel associé à leur dispersion dans la matrice PS_d/THF_d considérée; $\langle \dots \rangle_Z$, une moyenne z sur l'ensemble des masses molaires; N_A , le nombre d'Avogadro. Pour les nanoparticules $C_{60}(\text{PS}_h)_6$, m (g/mol) est une masse molaire moyenne que nous définirons ultérieurement. Pour OGE_1G_2 par exemple, la fraction en masse du cœur C_{60} étant de 4.4%, la masse molaire moyenne des diffuseurs élémentaires devient $m = 131.13$ g/mol . La longueur de contraste K (cm) est définie par la relation:

$$K = \frac{V_{\text{étoile}}}{N_A} (\rho_{\text{étoile}} - \rho_{\text{THFd}}) \quad (\text{V.7})$$

Où ρ (cm^{-2}) représente une densité de longueur de diffusion (Figure V.3). Le volume molaire de l'étoile, $V_{\text{étoile}}$ (cm^3/mol) s'exprime alors comme suit en fonction des volumes molaires partiels du C_{60} et du PS_h :

$$V_{\text{étoile}} = \Phi_V^{C60} V_{C60} + (1 - \Phi_V^{C60}) V_{\text{PS}_h} \quad (\text{V.8})$$

Avec Φ_V^{C60} représentant la fraction volumique du cœur C_{60} dans l'étoile $C_{60}(\text{PS}_h)_6$

$$\Phi_V^{C60} = \frac{x_w}{x_w + (1 - x_w) \frac{d_{C60}}{d_{\text{PS}_h}}} \quad (\text{V.9})$$

Et x_w est la fraction massique du cœur C_{60} dans l'étoile $C_{60}(\text{PS}_h)_6$:

$$x_w = \frac{M_{C60}}{M_{C60} + 6M_B} \quad (\text{V.10})$$

Finalement, la densité de longueur de diffusion de l'étoile s'écrit, en fonction de celles du cœur C₆₀ et du PS_h :

$$\rho_{\text{étoile}} = \Phi_V^{C60} \rho_{C60} + (1 - \Phi_V^{C60}) \rho_{PS_h} \quad (\text{V.11})$$

Connaissant la masse molaire du C₆₀, M_{C60}=720.669g/mol, la masse molaire en nombre d'une branche de l'étoile OGE₁G₂, M_B=2600 g/mol (Tableau III.4 du Chapitre III), la densité ou masse volumique du C₆₀, d_{C60}=1.65g/cm³, celle du PS_h, d_{PS_h}=1.0846g/cm³, les densités de longueur de diffusion, ρ_{C60}=5.5.10¹⁰ cm⁻², ρ_{PS_h}=1.46.10¹⁰ cm⁻², ρ_{THF_d}=6.37.10¹⁰ cm⁻² et les volumes molaires V_{C60}=436.769cm³/mol, V_{PS_h}=96.026 cm³/mol, nous obtenons pour la longueur de contraste de l'étoile OGE₁G₂ dans le THF_d (ainsi que les matrices PS_d/THF_d): K=-8.437.10⁻¹²cm.

Les mesures d'intensité diffusée à l'échelle absolue nous ont permis de tracer des diagrammes de Zimm, c'est-à-dire des diagrammes proposant une double extrapolation, à concentration et vecteur de diffusion, ou angle, nuls, qui dans le domaine de Guinier, permettent de déterminer simultanément M, R_G et A₂, ou M_w, R_{G,Z} et A_{2,Z} si l'on tient compte de la polymolécularité des nanoparticules, pour chaque matrice PS_d/THF_d considérée (relation V.6).

Les Figures V.6 a et b présentent les différents diagrammes de Zimm pour les étoiles C₆₀(PS_h)₆ OGE₁G₂ dispersées dans les différentes matrices constituées de longues chaînes de PS_d dans le THF_d à des concentrations allant de 0 à 4C_p* dans le domaine 0.003 <q< 0.5Å⁻¹. En laissant de côté quelques données parasites, ou erronées, et en se limitant aux faibles vecteurs de diffusion (contenant le domaine de Guinier), nous avons déterminé le second coefficient du viriel moyen A_{2,Z}, le rayon de giration moyen R_{G,Z} et la masse moyenne M_w des étoiles OGE₁G₂ dans les diverses matrices PS_d/THF_d considérées.

Nous avons vu au chapitre II que la présence de longues chaînes de polymère conduisait à une interaction de déplétion, soit une interactions attractive entre particules colloïdales qui se traduisait notamment par une variation non monotone du second coefficient du viriel A₂ avec un minimum au voisinage de la concentration critique de recouvrement C_p* des longues chaînes de polymère. C'est cette variation non-monotone du second coefficient du viriel des particules colloïdales avec la concentration en polymères que nous avons cherché à montrer expérimentalement, en considérant un système mixte polymère-colloïde modèle dans la limite des protéines et en absence de tout phénomène d'adsorption.

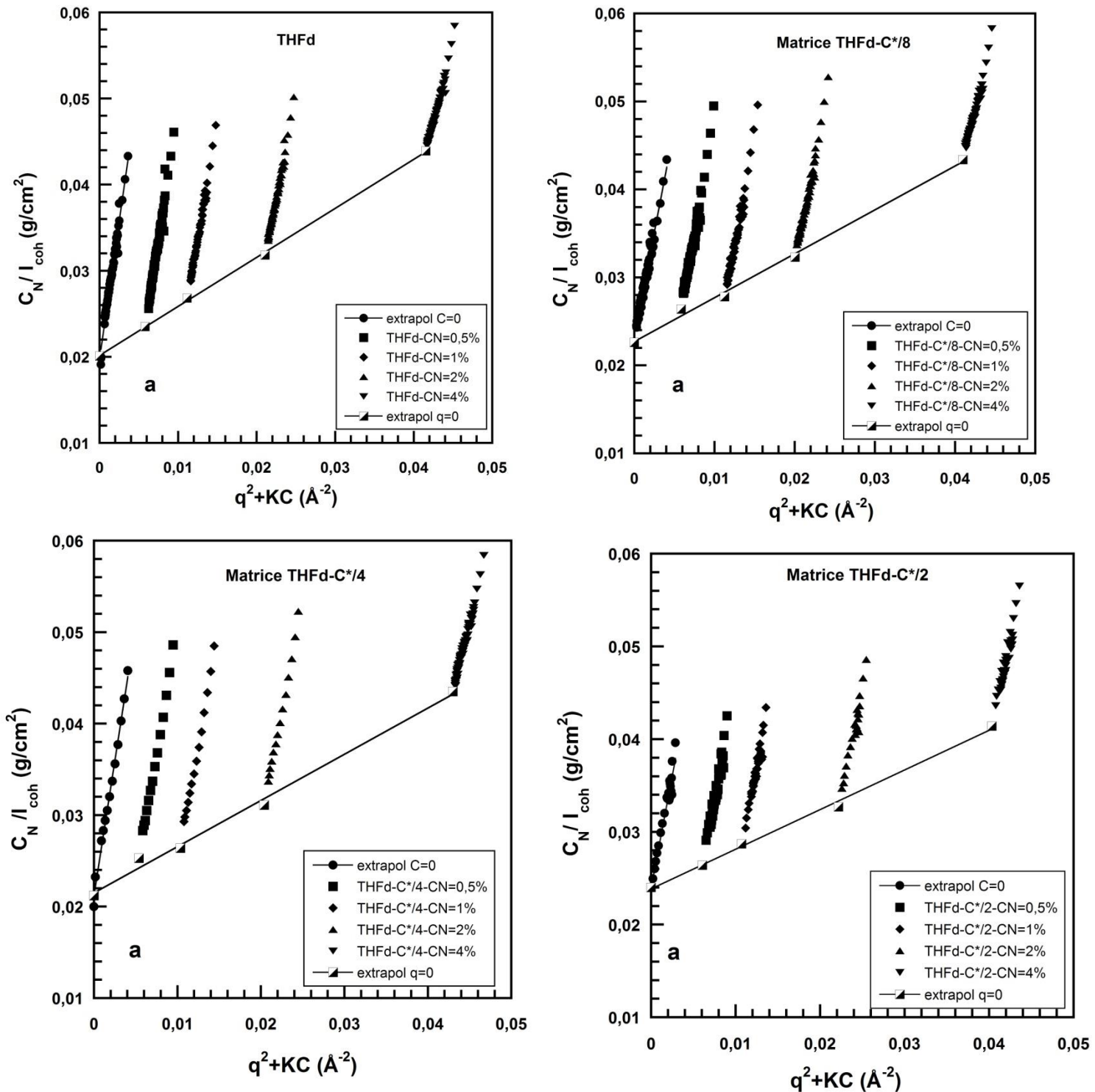


Figure V.6 a: Diagrammes de Zimm obtenus à partir des intensités diffusées cohérentes mesurées jusqu'à $q_{max}=0.5 \text{ \AA}^{-1}$ de quatre solutions diluées de l'étoile OGE₁G₂ ($N_B=25$), de concentrations ($C_N=5.10^{-3}$, 10^{-2} , 2.10^{-2} et 4.10^{-2} g/cm^3) immergées dans diverses matrices PS_d/THF_d, de concentrations en longs polymères PS_d C_P/C_P*=0, 1/8, 1/4, 1/2

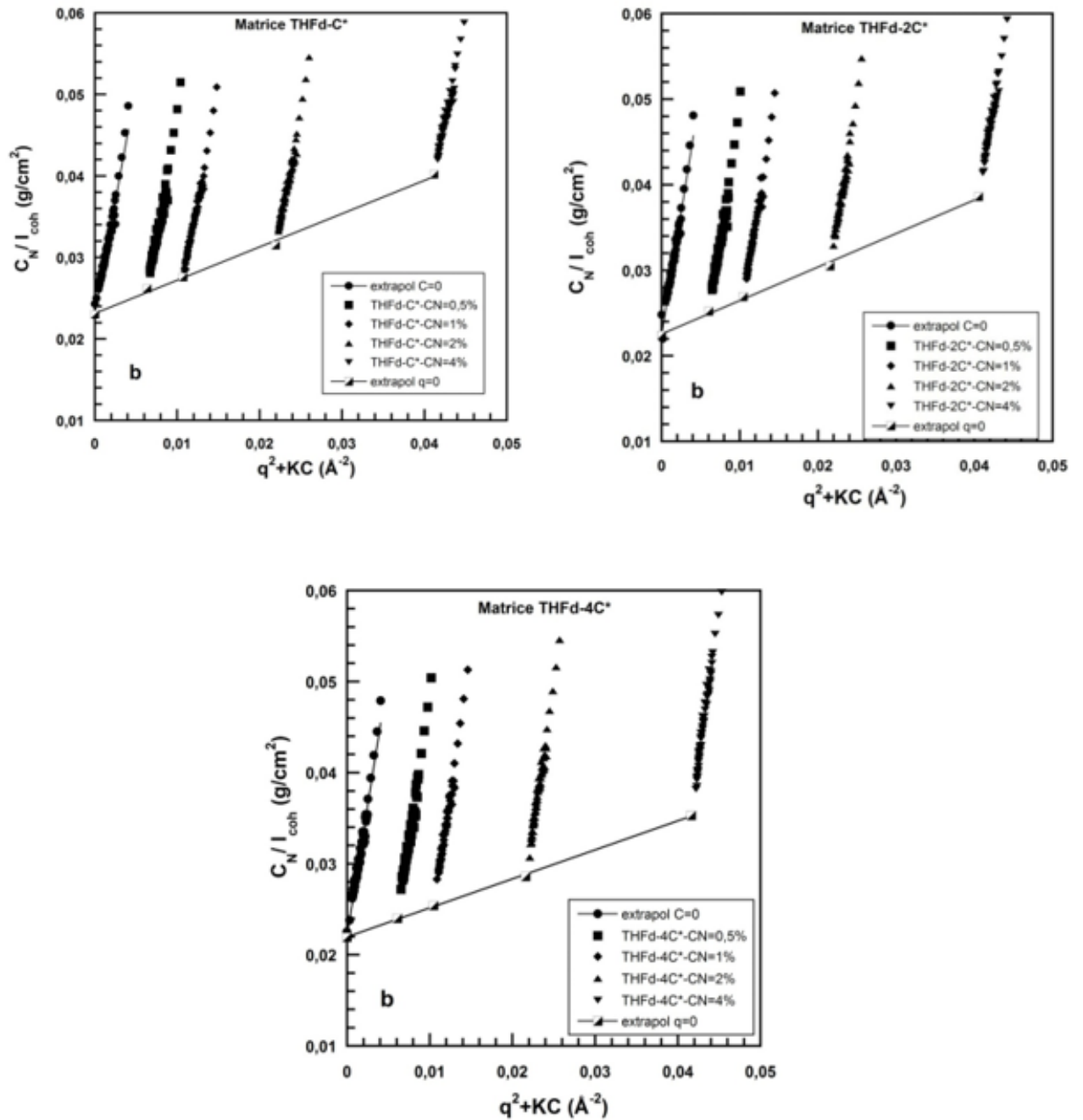


Figure V.6.b: Diagrammes de Zimm obtenus à partir des intensités diffusées mesurées jusqu'à $q_{max}=0.5 \text{ \AA}^{-1}$ de quatre solutions diluées d'étoiles OGE_1G_2 ($N_B=25$), de concentrations ($C_N=5.10^{-3}$, 10^{-2} , 2.10^{-2} et $4.10^{-2} g/cm^3$), immergées dans différentes matrices PS_d/THF_d , de concentrations en longs polymères $PS_d C_P/C_P^*=1, 2, \text{ et } .4$

La détermination de la masse molaire moyenne en masse de l'étoile M_w , via un diagramme de Zimm est basée sur la double extrapolation à vecteur de diffusion q et concentration nulle, on a donc:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{C}{I(0)} = \frac{m^2}{K^2 N_A M_w} \quad (\text{V.12})$$

Avec m (g/mol), la masse molaire moyenne des diffuseurs élémentaires de l'étoile, est définie par la relation:

$$m = x_w M_{C_{60}} + (1 - x_w) m_{PS_h} \quad (\text{V.13})$$

Finalement, en utilisant les équations V.7 et 12, la masse molaire moyenne en masse M_w , est donnée par la relation

$$M_w = \frac{m^2 N_a}{V_{\text{étoile}}^2 (\rho_{\text{étoile}} - \rho_{\text{THF}_d}) \lim_{c \rightarrow 0} \frac{C}{I(0)}} \quad (\text{V.14})$$

La masse moyenne de l'étoile OGE₁G₂ déterminée de cette manière est quasi indépendante de la matrice PS_d/THF_d considérée. Sa valeur moyenne prise sur l'ensemble des 7 matrices est $\langle M_w \rangle = 17600 \pm 700$ g/mol, en utilisant la représentation de Zimm dans le domaine de Guinier ($qR_G < 1$), et de $\langle M_w \rangle = 17400 \pm 500$ g/mol, lorsque l'on ajuste les données expérimentales au facteur de forme d'une étoile Gaussienne (facteur de forme de Benoît-Stockmayer) [7] dans le domaine de vecteurs de diffusion plus large $qR_G < 3$. Compte tenu des incertitudes expérimentales (mise à l'échelle absolue des intensités diffusées cohérentes, concentrations, C_N , facteurs de contraste, K^2 , masse molaire moyenne du diffuseur élémentaire associé à l'étoile, m) ces valeurs sont de surcroît proches de celle obtenue par chromatographie d'exclusion stérique $M_w = 15890$ g/mol, via le détecteur diffusion de lumière. Pour examiner l'effet du polymère ajouté sur l'état de dispersion des nanoparticules, nous avons établi la loi de variation du second coefficient du viriel des nanoparticules, A_2 , ou sa moyenne $Z A_{2,Z} = \langle A_2 \rangle_Z$, en fonction du rapport C_p/C_p^* des longues chaînes de PS_d dans le THF_d. Cette loi a été établie pour différentes nanoparticules, ou étoiles C₆₀(PS)₆, de diverses longueurs, ou degrés de polymérisation moyen, N_B , des chaînes de PS greffées. La Figure V.7 présente celle obtenue avec l'étoile OGE₁G₂ de degré moyen de polymérisation des branches $N_B \approx 25$. Le second coefficient de viriel est positif, et sa variation avec la concentration en chaînes de la matrice n'est effective que lorsque les greffons des nanoparticules sont suffisamment courts avec un degré de polymérisation moyen à $N_B \approx 25$. Elle est alors monotone décroissante dans le régime dilué. Au-delà, elle semble restée

constante. Cette variation du second coefficient du viriel, A_2 , avec C_p/C_p^* est en accord avec l'existence d'un minimum au voisinage de $C_p/C_p^*=1$ et avec la prévision théorique faite à partir d'un modèle de sphères dures [9]. Ce résultat expérimental est important puisqu'il montre que la présence de longues chaînes de polystyrène dans la solution conduit à une interaction supplémentaire attractive entre nanoparticules, qui correspond à l'interaction de déplétion. Cependant, la variation du second coefficient du viriel, A_2 , avec C_p/C_p^* lorsque $C_p/C_p^* > 1$, est différente de la prédiction théorique faite pour des sphères dures et des chaînes idéales [9]. Le second coefficient du viriel devrait en effet plutôt croître avec C_p/C_p^* lorsque $C_p/C_p^* > 1$. Le minimum, qui apparaît à la concentration critique de recouvrement des chaînes, varie comme une loi de puissance du paramètre d'asymétrie, ζ . Ainsi, le minimum du second coefficient du viriel des colloïdes, ou nanoparticules, à $C_p = C_p^*$ est d'autant plus profond que le rapport d'asymétrie $\zeta = R_G/R$ est grand (c'est-à-dire que l'on tend plus franchement vers la limite des protéines). L'amplitude du minimum varie en effet comme $\zeta^{2/\nu-d}$, soit pour $d=3$ [10] comme $\zeta^{0,401}$ lorsque les longues chaînes sont en bon solvant ($\nu=0,588 \approx 3/5$ [11] pour une statistique des chaînes avec volume exclu) et comme ζ^1 lorsque les longues chaînes sont en solvant dit thêta ($\nu=0,5$ ou $1/2$ pour une statistique gaussienne des chaînes) [9]. De surcroît, le minimum est d'autant plus prononcé (son amplitude d'autant plus grande) que les longues chaînes de la matrice dans laquelle sont plongés les colloïdes ont une statistique gaussienne. L'interaction de déplétion est en effet, et évidemment, plus forte lorsque la densité interne des chaînes est plus grande, ce qui est le cas lorsque la statistique des chaînes est gaussienne (par rapport au cas où les chaînes sont gonflées, ou avec une statistique de volume exclu). Ces comportements, prévus par la théorie, en considérant des systèmes modèles, ont déjà été imparfaitement confirmés par quelques expériences sur des systèmes réels avec $\zeta < 1$ [12], et $\zeta > 1$ [13]; imparfaitement car l'adsorption des chaînes sur les nanoparticules n'était pas totalement négligeable. Notre résultat confirme ces premières expériences avec un système mixte polymères-nanoparticules pour lequel l'adsorption des chaînes sur les nanoparticules est négligeable.

Toutefois, pour annuler cet effet d'adsorption parasite, soit d'attraction entre les longues chaînes de PS et le fullerène, C_{60} , de nos nanoparticules en forme d'étoile, nous avons dû considérer des chaînes de PS greffées suffisamment longues et cela écarte nos nanoparticules du modèle de sphères dures, en les rendant plutôt molle. Cette caractéristique atténue évidemment l'effet de l'interaction de déplétion sur l'état de dispersion des nanoparticules. D'ailleurs, pour des étoiles $C_{60}(PS_h)_6$ des chaînes greffées plus longues,

$N_B \approx 50$, l'interaction de déplétion n'est plus décelable. Le second coefficient du viriel, A_2 , que l'on mesure pour ces nanoparticules, ne varie ainsi pratiquement plus avec la concentration en chaînes de PS_d des matrices PS_d/THF_d, du moins dans le domaine $C_P/C_{P^*} < 1$.

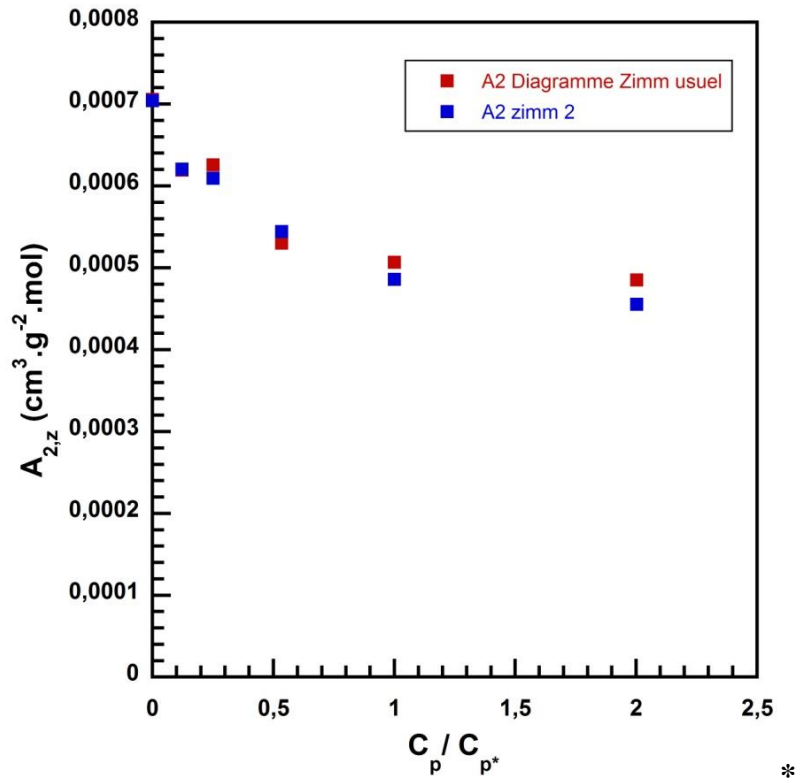


Figure V.7 : Variation de la moyenne Z du second coefficient du viriel $A_{2,Z}$, associé aux nanoparticules OGE₁G₂ ($N_B \approx 25$) dans les solutions de longues chaînes PS_d dans le THF_d, en fonction de la concentration en PS_d normalisée à la concentration critique de recouvrement du PS_d dans le THF_d, C_P/C_{P^*} . Les mesures du second coefficient du viriel des nanoparticules, $A_{2,Z}$, sont faites soit en établissant un diagramme de Zimm (Zimm), soit en réalisant successivement des extrapolations à vecteur de diffusion nul et à concentration nulle (Zimm 2)

Il aurait été intéressant d'étudier la variation du second coefficient du viriel des nanoparticules, A_2 , en fonction de C_P/C_{P^*} , en considérant de beaucoup plus longues chaînes de PS_d. Mais, cette étude n'a pas été possible car la synthèse d'un PS_d de très grande masse s'est avérée très délicate (il fallait en effet varier de façon significative la masse molaire moyenne des chaînes de PS_d, bien au-delà de 10⁶ g/mol). Les diagrammes de Zimm ainsi que les extrapolations à concentration en étoile nulle qui conduisent aux facteurs de forme nous ont également permis de déterminer les rayons de giration moyen $R_{G,Z}$ des nanoparticules OGE₁G₂ dans les différentes matrices PS_d/THF_d considérées.

En accord, avec nos observations sur les facteurs de forme dans le domaine asymptotique ($qR_G > 1$), et en particulier celle de l'invariance du rayon géométrique des étoiles OGE₁G₂, $R = 15.3 \text{ \AA}$, les rayons de giration moyens sont quasi-identiques, aux incertitudes des mesures près, quelle que soit la matrice PS_d/THF_d considérée. En utilisant la représentation de Zimm classique, on détermine dans le domaine de Guinier ($qR_G < 1$) un rayon de giration moyen $R_{G,Z} = 25.8 \pm 0.9 \text{ \AA}$. Cette mesure est d'ailleurs confirmée par les ajustements des facteurs de forme avec la fonction de Benoît-Stockmayer pour $f=6$ (facteur de forme d'une étoile gaussienne de 6 branches) [7] dans le domaine $qR_G < 3$. On obtient ainsi un rayon de giration moyen $R_{G,Z} = 24.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Cette invariance du rayon de giration moyen, quelle que soit la matrice PS_d/THF_d considérée, est montrée sur la Figure V.8.

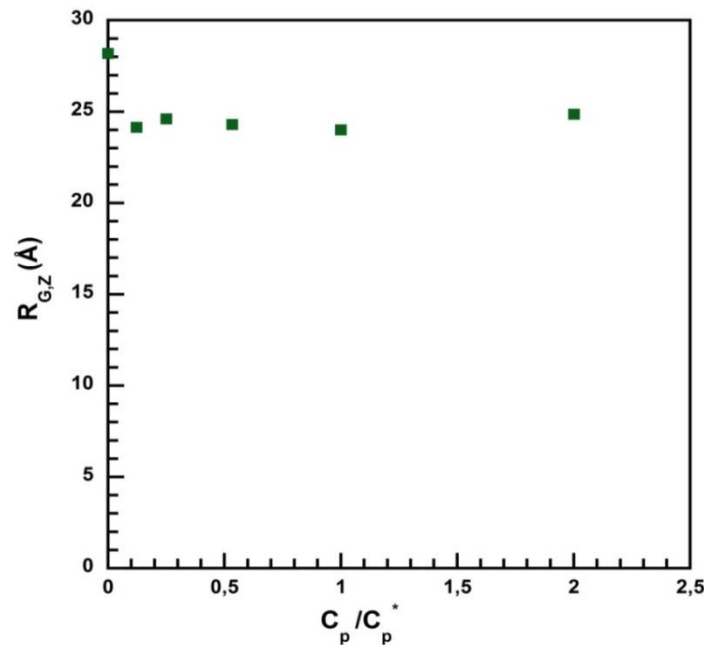


Figure V.8: Variation du rayon de giration moyen des nanoparticules OGE₁G₂ dans les solutions de longues chaînes de PS_d dans le THF_d, $R_{G,Z}$, en fonction du rapport C_P / C_P^*

Kramer *et al.* [14] ont plutôt étudié l'effet des nanoparticules sur la statistique, ou la taille, des longues chaînes de polymère. En considérant des nanoparticules de silanols (SiOH) en présence de longues chaînes de polystyrène, ils ont observé une décroissance des rayons hydrodynamique et de giration des longues chaînes de PS avec une augmentation de la concentration en nanoparticules. Il s'agit d'un effondrement des chaînes de PS (cf paragraphe II.4.3.2 chapitre II). Dans notre cas, la diminution de la qualité du solvant, avec l'augmentation de la concentration en polystyrène de la matrice PS/THF, ne cause aucun collapse des nanoparticules. Cela s'explique par le fait que l'état de dispersion des étoiles

dépend principalement de la longueur des chaînes greffées sur le C₆₀. Ces chaînes greffées sont suffisamment longues pour éliminer l'attraction entre les nanoparticules et les longues chaînes de PS. Ce qui rend les nanoparticules moins denses, ou plutôt molles, et réduit l'effet de l'interaction de déplétion. On peut aussi souligner que les théoriciens ne prévoient pas de démixtion, ou de séparation de phases, dans la limite des protéines.

Nous avons aussi tenté d'examiner l'influence des nanoparticules sur la conformation moyenne des longues chaînes de PS en effaçant, cette fois, la densité de longueur de diffusion des nanoparticules et en ne considérant que des solutions diluées de longues chaînes de PS. Les situations de contraste permettant de déterminer la fonction de corrélation des longues chaînes de PS, et donc d'éliminer celle des nanoparticules de C₆₀(PS)₆ sont:

1 C₆₀(PS_d)₆/PS_h/THF_d

2- C₆₀(PS_d)₆/PS_d/THF_d

Comme les solutions de longues chaînes de PS dans le THF sont dans le régime dilué, on peut négliger le terme de corrélation croisée entre nanoparticules de C₆₀(PS)₆ et longues chaînes de PS.

La première situation de contraste fournit un signal correspondant à la somme des contributions du C₆₀ et des chaînes PS puisque le terme de corrélation croisée est négligeable. On supprime alors la contribution du C₆₀ en utilisant la deuxième situation de contraste. Ces expériences se sont avérées délicates et nous n'avons observé aucun changement de conformation moyenne des longues chaînes de PS avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. Il aurait fallu aussi s'intéresser aux solutions semi-diluées des longues chaînes de PS afin de vérifier si un léger collapse pouvait être mis en évidence via la longueur de corrélation ξ . Mais, ce type de mesure n'a pas été abordé. Il n'est d'ailleurs pas sans risque à cause de l'existence d'hétérogénéités de grande taille dans les solutions semi-diluées de polymères neutres.

VI. TERME DE CORRÉLATION CROISÉE POLYMÈRE/ NANOPARTICULE

Pour étudier le profil de concentration en unités monomères, c'est-à-dire le volume de déplétion, autour des particules colloïdales et la force résultante agissant sur ces particules due à la présence de longues chaînes de polymère en régime dilué, il faut considérer la fonction de corrélation croisée polymère-colloïde, ou polymère-nanoparticule. Cette fonction de corrélation croisée polymère-nanoparticule a été déterminée théoriquement par Fuchs *et al.* [15,10] dans le cas de sphères dures avec de longues chaînes idéales, en considérant différents rapports d'asymétrie. Elle a été déterminée expérimentalement dans la limite des protéines par

Eastoe *et al.* [16] en considérant comme colloïdes des microémulsions. Bien qu'elles ne soient pas véritablement des sphères dures, ces colloïdes modèles présentent l'avantage d'être faciles à formuler dans différentes tailles et concentrations. Nous avons aussi déterminé expérimentalement l'intensité diffusée de diffusion cohérente associée à la corrélation croisée polymère-nanoparticule pour accéder au facteur de forme du volume de déplétion. Nos mesures de diffusion de neutrons aux petits angles SANS ont été réalisées en considérant différents couples C₆₀(PS)₆/PS, pour lesquels les greffons et longues chaînes libres de PS sont alternativement hydrogénés et deutériés. Deux situations de contraste ont ainsi été choisies pour mesurer séparément les fonctions de corrélation partielles des nanoparticules, C₆₀(PS)₆, et des longues chaînes de PS et, en particulier, déterminer le terme de corrélation croisée. Nous avons considéré les systèmes suivants:

$$1/ C_{60}(PS_d)_6/PS_h/THF_d$$

$$2/ C_{60}(PS_d)_6/PS_d/THF_d$$

Dans la première situation de contraste, la densité de longueur de diffusion du THF_d efface quasiment celle des greffons de polystyrène deutérié, PS_d, laissant le C₆₀ et les longues chaînes de polystyrène hydrogéné, PS_h, comme seuls diffuseurs.

Dans la seconde situation de contraste, la densité de longueur de diffusion du THF_d efface celle du polystyrène deutérié, PS_d, des greffons et des longues chaînes libres, laissant juste les cœurs C₆₀ des étoiles C₆₀(PS_d)₆ comme uniques diffuseurs.

En appliquant la relation (V.4) aux deux systèmes ternaires dans les mêmes conditions de température et de concentrations d'étoiles, C_F ou C_N, et de longs polymères, C_P, on obtient:

$$I_1(q) = K_{PS_h}^2 S_{PS_h}(q) + K_{C_{60}}^2 S_{C_{60}}(q) + 2K_{PS_h} K_{C_{60}} S_{PS_h C_{60}}(q) \quad (V.15)$$

$$I_2(q) = K_{C_{60}}^2 S_{C_{60}}(q) \quad (V.16)$$

Finalement, comme nous avons montré précédemment que les nanoparticules C₆₀(PS)₆ avaient très peu d'influence sur la structure, ou la conformation moyenne, du PS dans le THF, il est naturel de considérer des solutions de PS_h dans le THF_d dans les mêmes conditions de température et de concentration pour mesurer la fonction de corrélation du PS_h, soit:

$$I_{PS_h}(q) = K_{PS_h}^2 S_{PS_h}(q) \quad (V.17)$$

Par conséquent, on peut déduire l'intensité diffusée associée à la corrélation croisée en réalisant les opérations:

$$I_{\text{terme croisé}} = I_1(q) - I_2(q) - I_{PS_h}(q) \quad (\text{V.18})$$

Système $C_{60}(PS_d)_6/PS_h/THF_d$

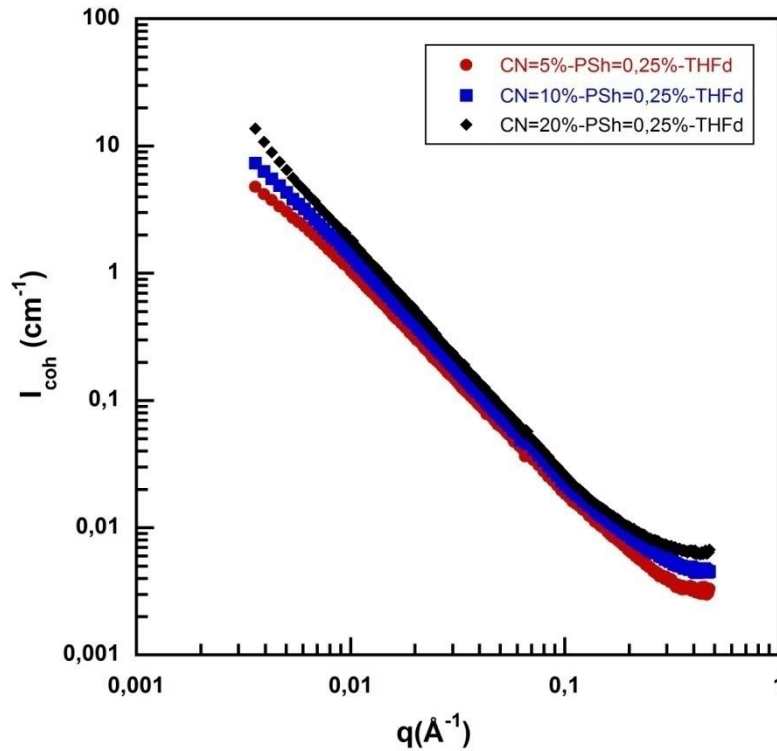


Figure V.9: Intensité diffusée cohérente du système $C_{60}(PS_d)_6/PS_h/THF_d$ à différentes concentrations en nanoparticules $C_{60}(PS_d)_6$, JN_7F_1 ($N_B \approx 50$), $C_N = 0.05, 0.1$ et 0.2 g/cm^3 , dans une matrice PS_h-THF_d de concentration en longues chaînes de PS_h $C_p = 0.0025 \text{ g/cm}^3$.

Nous considérons le système $C_{60}(PS_d)_6/PS_h/THF_d$ formé d'une étoile deutériée JN_7F_1 , avec des branches PS_d de degré de polymérisation moyen $N_B \approx 50$, et de rayon de giration de 40 \AA , et d'une longue chaîne de PS_h de masse molaire moyenne $M_W \approx 1500000 \text{ g/mol}$ et de rayon de giration 570 \AA . Nous sommes évidemment, dans la limite des protéines avec un rapport d'asymétrie $\zeta = 15$. Les branches de l'étoile étant deutériées, le signal correspond aux deux diffuseurs: C_{60} et PS_h (Figure V.9).

Système $C_{60}(PS_d)_6/PS_d/THF_d$

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles sont réalisées cette fois sur le système ternaire $C_{60}(PS_d)_6/PS_d/THF_d$ formé de la même étoile deutériée JN_7F_1 , avec des branches PS_d de degré de polymérisation moyen $N_B \approx 50$, et de rayon de giration de 40 \AA , et d'une longue chaîne de PS_d de masse 1200000 g/mol et de rayon de giration 480 \AA . Les signaux des branches des nanoparticules et des longues chaînes libres sont masqués, le seul signal du cœur C_{60} des nanoparticules est mesuré (Figure V.10).

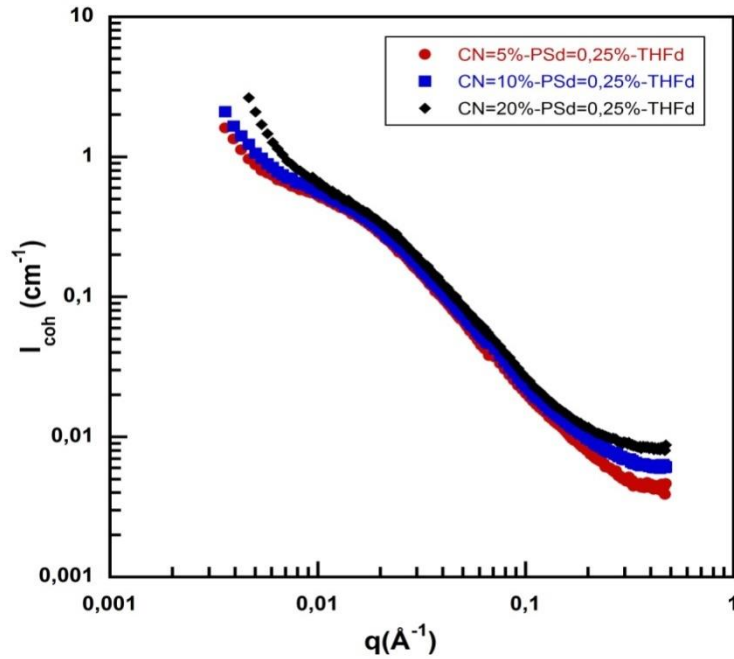


Figure V.10: Intensité diffusée cohérente du système $C_{60}(PS_d)_6/PS_d/THF_d$ à différentes concentrations en nanoparticules $C_{60}(PS_d)_6$, JN_7F_1 ($N_B \approx 50$), $C_N = 0.05, 0.1$ et 0.2 g/cm^3 , dans une matrice PS_d/THF_d de concentration en longues chaînes de PS_d $C_p = 0.0025 \text{ g/cm}^3$.

Finalement, nous avons déterminé l'intensité diffusée cohérente du terme de corrélation croisée pour les trois concentrations en nanoparticules $C_{60}(PS_d)_6$, $C_N = 5\%$, 10% , et 20% , en utilisant la relation (V.18) et la mesure de l'intensité diffusée du PS_h dans le THF_d présentée dans la Figure V.1. Sa forme dans l'espace réciproque et sa variation en fonction de la concentration en nanoparticules sont en accord qualitatif avec les prédictions théoriques (Figure V.11) [15,10].

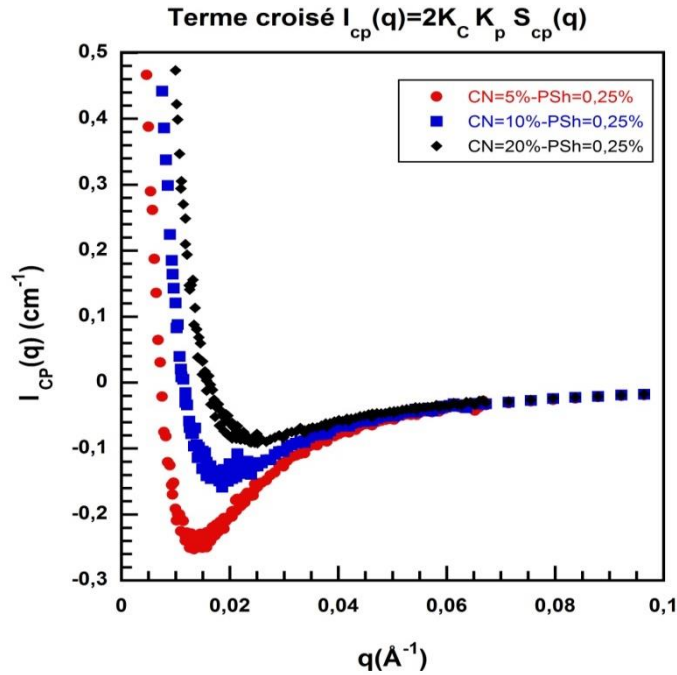


Figure V.11: Termes de corrélation croisée $I_{NP}(q)=2K_N*K_pS_{NP}(q)$ relatifs à différentes concentrations en nanoparticules, $C_N=0.05, 0.1$ et 0.2 g/cm^3 . La Concentration en longs polymères est $C_P=0.0025\text{g/cm}^3$

L'intensité diffusée cohérente relative à la corrélation croisée nanoparticule-polymère présente des caractéristiques intéressantes. Aux faibles vecteurs de diffusion q ($q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$), une décroissance significative, associée au développement de fluctuations de concentration de grande longueur d'onde, favorisant la démixtion entre les nanoparticules et les polymères, est de façon surprenante plus prononcée pour la plus faible concentration en nanoparticules. Aux plus grands vecteurs de diffusion q , le terme croisé devient négatif et un minimum est observé pour toutes les concentrations en nanoparticules considérées dont la position dans l'espace réciproque augmente avec la concentration en nanoparticules.

Ce minimum peut être associé à l'interaction de déplétion et, en particulier, au volume de déplétion (trou de corrélation) autour des nanoparticules. Le terme croisé tend vers zéro aux plus grands vecteurs de diffusion ($q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$).

CONCLUSION CHAPITRE V

L'essentiel du travail, présenté dans ce chapitre, est consacré au système mixte composé de nanoparticules de C₆₀, sur lesquels sont greffées six courtes chaînes de polystyrène (PS) assurant leur solubilité dans les solvants organiques usuels du PS et de très longues chaînes de PS. Il a pour but d'étudier l'interaction de déplétion dans la limite des protéines. Il présente d'autres avantages par rapport aux contraintes du problème posé, comme par exemple l'absence d'adsorption des longues chaînes de PS sur les nanoparticules. Il a aussi quelques inconvénients. Ainsi, les nanoparticules ne peuvent en aucune manière représenter des sphères dures, modèle utilisé par les théoriciens dans leurs calculs. Si le nombre de résultats pertinents, obtenus avec ce système, reste modeste, on ne peut pas sous-estimer l'importance de celui qui montre l'existence d'une interaction de déplétion dans ce système. Les résultats majeurs obtenus en utilisant les techniques de diffusion se résument comme suit: Les nanoparticules C₆₀(PS)₆ sont solubles à toute concentration dans un bon solvant du PS lorsque le degré de polymérisation moyen des greffons PS est supérieur à 20. L'addition de longues chaînes de PS ne conduit alors à aucun phénomène de démixtion. Les expériences de diffusion de lumière réalisées en combinant les mesures statiques et dynamiques ne permettant pas d'obtenir séparément la fonction de structure, ou de corrélation, partielle $S_{NN}(q)$ des nanoparticules, et celle $S_{PP}(q)$ des polymères (cf. Chapitre IV), nous nous sommes tournés vers la technique de diffusion de neutrons aux petits angles associée aux méthodes d'effacement et de variation du contraste. Nous avons ainsi pu déterminer le terme de corrélation croisée $S_{NP}(q)$ en utilisant la variation du contraste. Les fonctions de structure partielles $S_{NN}(q)$ et $S_{PP}(q)$ ont, elles, été obtenues en développant la méthode d'effacement du contraste. $S_{NN}(q)$ fournit en particulier une information sur l'état de dispersion des nanoparticules via la mesure du second coefficient du viriel, A_2 , et l'étude de sa variation en fonction de la concentration en longs polymères. Cette variation n'est effective que lorsque les greffons des nanoparticules sont suffisamment courts, avec un degré de polymérisation inférieur à 50. Elle correspond à une décroissance dans le régime dilué de la matrice constituée des longues chaînes de PS dans le solvant THF, et atteint un minimum à la concentration critique de recouvrement de ces longues chaînes de PS. Ce résultat montre que la présence des longues chaînes de PS conduit à une interaction supplémentaire, attractive, entre les nanoparticules. C'est l'interaction de déplétion. Le terme de corrélation croisée $S_{NP}(q)$ contient, lui, une information sur le volume de déplétion autour des nanoparticules.

Sa forme dans l'espace réciproque et sa variation en fonction de la concentration en nanoparticules sont en accord avec les prédictions théoriques de M. Fuchs et M. Naderian [15,10].

RÉFÉRENCES CHAPITRE V

- [1] Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1255.
Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Polym. Sci.* **1958**, 33, 183.
- [2] Vrij, A. *Pure Appl.Chem.* **1976**, 48, 471.
- [3] Poon, W. C. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, R859.
- [4] Tuinier, R.; Rieger, J.; de Kruif, C. G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 103, 1.
- [5] de Gennes, P. G. *Scaling concepts in polymer physics, Cornell University press: London, U.K.* **1979**.
- [6] Daoud, M.; Cotton, J.-P. *J. Phys. (France)* **1982**, 43, 531
- [7] Rawiso, M. *J. Phys. IV (France)* **1999**, 9, 147
- [8] Grest, G. S.; Fetters, L. J.; Huang, J. S. *Advances in Chemical Physics, volume XCIV, I. Prigogine and S. E. Rice Eds., John Wiley & Sons Inc.* **1996**.
- [9] Fuchs, M.; Schweizer, K. S. *Physical Review E* **2001**, 64, 021514.
- [10] Naderian, M., *Thèse de doctorat Université de Constance (Allemagne)* **2009**.
- [11] Eisenriegler, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5091.
- [12] Ilett, S.M; Orrock, A.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N. *Phys. Rev.E* **1995**, E51, 1344
- [13] Kulkarni, A. M.; Chatterjee, A. P.; Schweizer, K. S.; Zukoski, C. F. *Phys. Rev. Lett* **1999**, 83, 4554.
- [14] Kramer, T.; Schweins, R.; Huber, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 151.
- [15] Fuchs, M. ; Schweizer, K. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, R239.
- [16] Kevin J. Mutch, K.J.; van Duijneveldt, J. S.; Eastoe, J.; Grillo, I. and Heenan, R. K. *Langmuir* **2008**, 24, 3053.

Conclusion et perspectives

Cette Thèse concerne la stabilité de certaines dispersions colloïdales dans les solutions de polymères. Pour étudier l'interaction de déplétion, nous avons considéré un système mixte pour lequel l'adsorption des polymères sur les colloïdes est négligeable. De surcroît, nous nous sommes placés dans la limite des protéines, qui correspond aux mélanges de petits colloïdes et de longs polymères. Nous avons ainsi pu étudier la structure d'un système modèle associant longs polymères et nanoparticules, en utilisant principalement la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS en anglais). Cette technique, via les méthodes d'effacement et de variation du contraste, permet en effet de séparer les fonctions de corrélation, ou de structure, partielles des deux constituants. Cette amélioration de la résolution chimique est difficile, voire impossible, avec les autres techniques de diffusion aux petits angles. S'agissant d'un mélange de deux constituants de tailles distinctes, conduisant à deux modes bien séparés en diffusion dynamique de la lumière (DLS), il était toutefois légitime d'essayer d'utiliser également la combinaison des diffusions de lumière statique (SLS) et dynamique (DLS) pour séparer les fonctions de corrélation statiques des constituants eux-mêmes, lorsque le terme de corrélation croisée reste négligeable. Dans une première partie, nous avons donc testé expérimentalement la validité de cette méthode, en considérant un autre système modèle, impliquant deux macromolécules linéaires de longueurs de contour et de natures chimiques différentes, plutôt compatibles, en solution diluée d'un bon solvant. Deux résultats majeurs ressortent de nos travaux.

- Le premier concerne la validité de la combinaison SLS-DLS. Nous avons réalisé des expériences de diffusion de lumière, SLS et DLS, sur des mélanges de macromolécules linéaires de polystyrène (PS) et de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) de masses molaires et tailles moyennes différentes et compositions identiques, à différentes concentrations couvrant l'ensemble du régime dilué, dans le THF et le toluène. En solution dans le THF, les deux polymères contribuent à l'intensité diffusée totale et on observe deux modes de relaxation disjoints en DLS. En attribuant chacun de ces modes à chacun des deux polymères, c'est-à-dire en supposant négligeable la contribution du terme de corrélation croisée, $I_{12}(q)$, les intensités diffusées statiques reliées aux fonctions de corrélation partielles du PS et du PMMA sont alors déterminées en combinant les mesures SLS et DLS. Par contre, dans le toluène, seul le PS contribue à l'intensité diffusée totale et il n'y a plus qu'un seul mode de relaxation en DLS. Le toluène est en effet un solvant isoréfractif du PMMA. Les fonctions de corrélation statiques du PS ont été déterminées: directement, via les mesures SLS sur les solutions dans le toluène; indirectement, en combinant les mesures SLS et DLS sur les solutions dans le THF. La comparaison de ces fonctions de corrélation du PS associées

respectivement aux solvants THF et toluène, nous a permis de tester la validité de la combinaison SLS-DLS pour les mélanges asymétriques de deux polymères en régime dilué. Les fonctions de corrélation du PS dans les deux solvants ne sont pas parfaitement superposables, et cela d'autant moins que la concentration en polymères augmente dans le régime dilué, car les corrélations intermoléculaires sont différentes dans les deux solvants, THF et toluène. Pour que la comparaison soit significative, elle doit être effectuée: soit, via les facteurs de forme obtenus par extrapolations à concentration nulle pour chacun des deux solvants; soit, via des ajustements à un modèle théorique permettant de décrire les corrélations intermoléculaires, en l'occurrence la RPA. Dans nos conditions expérimentales, et en particulier avec l'utilisation de mélanges de polymères de compositions identiques, les extrapolations à concentration nulle ne sont pas adaptées. Elles supposent en effet que les corrélations intermoléculaires ne varient pas avec la concentration, ce qui n'est pas le cas. Nous avons donc plutôt utilisé la RPA pour décrire nos résultats expérimentaux. Nous avons ainsi ajusté l'ensemble des fonctions de corrélation du PS, mais également du PMMA, obtenues à différentes concentrations dans chaque solvant, en utilisant les expressions analytiques de la RPA avec le même ensemble de paramètres d'interaction $\{V_{11}, V_{22}, V_{12}\}$. Pour le toluène, soit le solvant isoréfractif du PMMA, les fonctions de corrélation du PS sont parfaitement décrites par la RPA avec le même ensemble de paramètres d'interaction pour toutes les concentrations du régime dilué. Cela indique que le champ moyen constitue une approximation acceptable pour le régime dilué d'un bon solvant. Pour le THF, les résultats sont cependant différents. Les fonctions de corrélation du PS obtenues par combinaison des mesures SLS et DLS ne sont plus parfaitement décrites par la RPA avec un même ensemble de paramètres d'interaction. Plus précisément, lorsque la concentration augmente et que l'on se rapproche de la concentration critique de recouvrement, les ajustements sont de moins en moins satisfaisants, alors même que le paramètre d'interaction V_{12} est faible, proche de zéro. Cette observation ne résulte pas d'une insuffisance de l'approche de champ moyen puisque celle-ci est acceptable pour les solutions dans le toluène, ou n'importe quelle solution binaire dans le toluène ou le THF. Elle est seulement reliée à l'invalidité, de la combinaison SLS-DLS lorsque la concentration augmente et tend vers la concentration critique de recouvrement. C'est en fait une approximation qui n'est plus justifiée lorsque la concentration augmente dans le régime dilué car l'intensité diffusée associée au terme de corrélation croisée, $I_{12}(q)$, ne peut plus être négligée. Corrélativement, les deux modes de relaxation observés en DLS, bien que disjoints, ne peuvent plus être attribués à chacun des deux polymères.

-Le second résultat majeur de notre étude concerne l'existence d'une interaction de déplétion pour des nanoparticules molles dispersées dans une solution de longues chaînes en bon solvant. Le second coefficient du viriel des nanoparticules varie avec la concentration en polymères de façon non uniforme, avec un minimum au voisinage de la concentration critique de recouvrement. Ce résultat est en accord avec les prévisions théoriques de la littérature, faites à partir d'un modèle de sphères dures et de chaînes idéales, ou avec une statistique de volume exclu.

Nous avons réalisé des expériences SANS sur un système mixte associant des nanoparticules de C_{60} , sur lesquelles sont greffées six courtes chaînes de polystyrène PS, $C_{60}(PS)_6$, et de très longues chaînes de PS, en solution dans le THF, qui est un bon solvant du PS. Ce système modèle a l'avantage de contrôler, voire supprimer, le phénomène d'adsorption des longues chaînes sur les nanoparticules, celui de permettre une exploration de la limite des protéines et enfin de permettre une mesure des fonctions de corrélation partielles des deux constituants, en utilisant les méthodes d'effacement et de variation du contraste en SANS, via la deutération des chaînes de PS et du solvant THF. Il a toutefois quelques inconvénients. Si les six courtes chaînes de PS greffées sur le C_{60} assurent la solubilité des nanoparticules dans les solvants organiques usuels du PS, elles impliquent aussi que les nanoparticules ne peuvent en aucune manière représenter des sphères dures. Pour étudier l'état de dispersion des nanoparticules, nous avons considéré des étoiles $C_{60}(PS_h)_6$ dans le THF_d en présence de longues chaînes de PS_d. La densité de longueur de diffusion du PS_d est effacée par celle du THF_d. L'analyse des fonctions de corrélation, $S(q,C)$, mesurées par SANS à différentes concentrations en étoiles, $C_{60}(PS_h)_6$, dans le régime dilué, permet d'évaluer un second coefficient du viriel. En répétant cette analyse pour les différentes concentrations en longues chaînes de PS_d, nous avons pu établir la variation du second coefficient du viriel des étoiles sur un large domaine de concentrations en longues chaînes de PS_d. Celle-ci n'est en fait effective que lorsque les greffons des nanoparticules sont suffisamment courts, avec un degré de polymérisation moyen de l'ordre de 25. Elle est alors décroissante dans le régime dilué et atteint un minimum au voisinage de la concentration critique de recouvrement des longues chaînes de PS_d. Ce résultat montre que la présence des longues chaînes de PS dans la solution conduit à une interaction entre nanoparticules supplémentaire attractive, correspondant à l'interaction de déplétion. Cette diminution du second coefficient du viriel des nanoparticules ne conduit toutefois à aucune séparation de phases, ou aucun collapse des nanoparticules.

L'intensité diffusée partielle correspondant au terme de corrélation croisée nanoparticules-polymères, $I_{12}(q)$, a par ailleurs été déterminée par SANS en utilisant la

méthode de variation du contraste. Son évolution avec la concentration en nanoparticules est qualitativement en accord avec les prédictions théoriques.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail de thèse, il serait utile de reprendre les expériences réalisées en solution dans un bon solvant du PS, en considérant un solvant pauvre du PS, comme le cyclohexane, au voisinage de la température θ du couple PS-cyclohexane. Les longues chaînes de PS seraient alors gaussiennes avec une densité interne plus grande, ce qui devrait conduire à une interaction de déplétion plus importante, comme le prévoient les calculs de M. Nadérian et M. Fuchs.

Il serait également utile de s'intéresser à un autre système mixte modèle, constitué de nanoparticules de silice (SiO_2) et de longues chaînes d'un polymère hydrosoluble comme le polyacrylamide. Il a en effet l'avantage de considérer des nanoparticules proches de sphères dures. Une comparaison plus complète et précise avec les prédictions théoriques serait alors envisageable.

Finalement, à plus long terme, l'étude de la rhéologie et celle de la structure hors-équilibre (sous cisaillement) de ces systèmes mixtes nous paraissent intéressantes et utiles pour les applications.

Annexes

Annexe I : Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES; SEC en anglais), ou chromatographie par perméation de gel (GPC en anglais), est une technique qui permet de fractionner les macromolécules suivant leur taille. Lorsqu'elle est analytique, cette technique mesure des masses moléculaires moyennes et une distribution pondérale en masse moléculaire. Lorsqu'elle est préparative, elle isole une espèce macromoléculaire donnée ou réduit la polymolécularité. Dans cette annexe, nous décrivons essentiellement la SEC analytique.

1. Principe de la SEC

Comme pour toute chromatographie, le processus élémentaire est un échange (partage) entre une phase mobile et une phase stationnaire, et l'élution peut être considérée comme une succession d'équilibres. La phase mobile est un liquide (dans notre cas, un solvant organique bon solvant du PS) et la phase stationnaire, des grains présentant une structure poreuse. L'échange repose sur le phénomène d'exclusion stérique, c'est-à-dire le rejet d'une molécule par la phase stationnaire à cause de son encombrement géométrique [1-4]. En ayant soin de se placer dans des conditions telles qu'on peut négliger toute autre interaction (adsorption), l'échange n'est contrôlé que par des considérations entropiques. Les constantes d'équilibre (ou coefficient de partage) sont alors indépendantes de la vitesse d'écoulement de la phase mobile (ou du débit). Ainsi le fractionnement se fait suivant l'ordre de grandeur des volumes hydrodynamiques des espèces. Les molécules de trop grande taille ne peuvent pénétrer dans les pores, elles sont entraînées par le solvant et sortent les premières. Leur volume d'élution, soit le volume d'éluant mesuré entre l'injection et le pic de sortie, est égal au volume non poreux ou intergranulaire du gel V_0 . Les molécules de plus petite taille peuvent pénétrer dans les pores et sont donc retardées. Elles sont éluées à un volume supérieur à V_0 . Les molécules de très petites tailles, pour lesquelles la totalité du volume poreux V_p est accessible, sont éluées à un volume égal à $V_0 + V_p$ et sortent en dernier. Si V est le volume d'élution (ou de rétention) d'une molécule, on a donc dans tous les cas:

$$V_0 \leq V \leq V_0 + V_p \quad (1)$$

où V_0 et $V_0 + V_p$ constituent les limites d'exclusion du dispositif expérimental utilisé, qui ne dépendent que du nombre de colonnes disposés en série et de leurs porosités.

En introduisant un coefficient de partage K entre la phase mobile et la phase stationnaire on a :

$$V = V_0 + KV_p \quad (2)$$

et (1) implique:

$$0 \leq K \leq 1 \quad (3)$$

Finalement, en pratique, on mesure le temps d'élution et le volume d'élution correspond à:

$$V = Dt \quad (4)$$

où D est le débit de la phase mobile maintenu constant par une pompe.

2. SEC classique

La chromatographie d'exclusion stérique classique mesure une concentration en fonction d'un volume d'élution et nécessite un étalonnage préalable avec des standards afin de relier le volume d'élution à une masse moléculaire. En général, on utilise un réfractomètre différentiel comme détecteur de concentration. On peut aussi utiliser un spectromètre d'absorption UV-visible. Grâce à ce détecteur, on obtient un chromatogramme $C=f(V)$ (ou $C=f(Dt)$) et connaissant la courbe d'étalonnage $\log M=f(V)$, on détermine la distribution en masse sur une échelle logarithmique $C=f(\log M)$ ainsi que les différentes masses moléculaires moyennes en nombre, M_N ; en masse, M_W ; et l'indice de polymolécularité $I=M_W/M_N$. Pour les macromolécules solubles dans les solvants organiques, l'étalonnage est le plus souvent réalisé avec des macromolécules linéaires quasiment monodisperses de PS ou de PMMA. Les masses obtenues pour les autres polymères sont donc des masses en équivalent PS ou PMMA. Dans le cas où l'on s'intéresse à des macromolécules branchées en forme d'étoile, elles ne sont plus correctes. De façon générale, ce type d'étalonnage ne vaut que pour un couple polymère-solvant donné. Au-delà, il faut utiliser l'étalonnage universel qui repose sur le fait que l'on peut considérer la variation du volume hydrodynamique $[\eta]M$, où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque du polymère, avec le volume d'élution V , qui est indépendante du couple polymère-solvant [5,6]. En pratique, pour utiliser la loi universelle $\log([\eta]M)=f(V)$, il faut: ou bien connaître la loi de Mark-Houwink ($[\eta]=kM^a$) du couple polymère-solvant que l'on étudie (celle du couple standard-solvant étant supposée connue); ou bien utiliser un détecteur viscosimétrique couplé à l'appareillage.

3. SEC multidétection

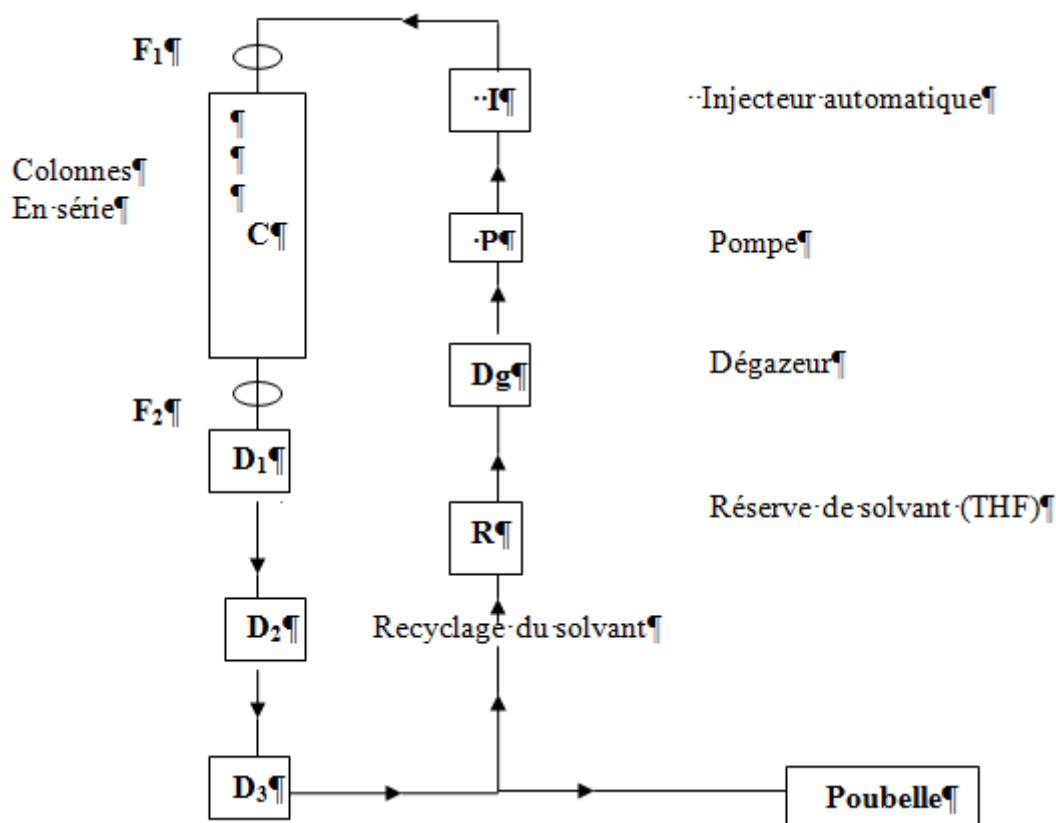
La chromatographie d'exclusion stérique multidétection permet de déterminer des masses moléculaires en fonction du volume d'élution sans aucun étalonnage préalable. Pour cela, on dote le chromatographe classique d'un détecteur de masse moléculaire. Ce détecteur est le plus souvent un appareil de diffusion de lumière monoangle [7-9].

Cela peut aussi être un appareil être un appareil de diffusion de lumière multiangle. Dans le premier cas, on mesure $M_w=f(V)$ ou $M=f(V)$ car chaque fraction peut être considérée comme monodisperse; dans le second, on mesure $M=f(V)$ et $R_G=f(V)$, d'où une information supplémentaire sur la conformation des macromolécules, via la loi $R_G=f(M)$

4. Chaîne de mesure ou dispositif expérimental

On peut schématiser l'appareillage que nous avons utilisé de la façon suivante:

D₁: détecteur de masse DDL monoangle (uniquement pour le produit)



Détecteurs de concentration

D₂: spectromètre UV-visible

D₃: réfractomètre différentiel

Il comprend successivement:

- une réserve de solvant. Le solvant utilisé est du THF distillé sur hydrure de calcium et on fait buller de l'azote pour éviter une oxygénation
- un dégazeur constitué d'une membrane semi-perméable
- une pompe (Shimadzu LC-6A) qui maintient un débit le plus constant possible. En général, on travaille avec un débit d'environ 1ml/minute

- un injecteur automatique (Waters 717+). En général, on injecte 0.1ml de solution de polymère.
- un premier filtre (F₁) qui est un fritté métallique de 0,45µm
- une précolonne de même nature chimique que les colonnes. Son rôle principal est de protéger les autres colonnes.
- une série de 5 colonnes (de type PL gel de chez polymer Laboratories). Les colonnes sont remplies de billes poreuses (sphères de diamètre 10µm) constituées de gel de PS réticulé par du DVB. La première colonne a une porosité de 50nm et des limites d'exclusion qui, pour un PS linéaire, sont: $500 < M < 2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les trois suivantes sont identiques. Ce sont des colonnes dites mixtes B qui correspondent à un mélange de billes de porosités différentes. Les limites d'exclusion sont $500 < M < 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La dernière colonne a une porosité de 105nm et des limites d'exclusion qui, toujours pour un PS linéaire, sont: $4 \cdot 10^5 < M < 4 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces colonnes sont bien adaptées aux polymères de synthèse solubles dans les solvants organiques
- Un second filtre (F₂) qui est un filtre Millipore de 0.45µm, est placé juste avant le détecteur de diffusion de lumière. Il permet d'éliminer les poussières résiduelles pouvant perturber la mesure DDL
- Un détecteur de masse moléculaire qui est un appareil de diffusion de lumière monoangle (chromatix CMX 100). L'angle de diffusion est voisin de 5° et la longueur d'onde utilisée est $\lambda = 632.8 \text{ nm}$
- Un premier détecteur de concentration constitué d'un spectromètre d'absorption UV-visible (Beckmann 167). Pour le PS, on utilise $\lambda = 254 \text{ nm}$.
- Un second détecteur de concentration constitué d'un réfractomètre différentiel (Shimadzu RID-6A), fonctionnant en lumière blanche.

5. Analyse des données dans le cas de la multidétection

Pour un volume d'élution donné $V_i (V_0 \leq V_i \leq V_0 + V_p)$, les réponses des différents détecteurs sont [2,4]:

- Réfractomètre (R),

$$h_i^R = h^R \frac{dn}{dc} C_i \quad (5)$$

- spectromètre d'absorption (S),

$$h_i^S = h^S \varepsilon(\lambda) C_i \quad (6)$$

- diffusion de lumière monoangle (DDL),

$$h_i^{DDL} = h^{DDL} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M_i C_i \quad (7)$$

Dans ces relations, dn/dc ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) représente l'incrément d'indice de réfraction du polymère par rapport à l'éluant. $\varepsilon(\lambda)$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire du polymère à la longueur d'onde considérée. M_i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est la masse moléculaire associée à la fraction i correspondant au volume d'élution V_i (en toute rigueur, il s'agit d'une masse moléculaire moyenne en poids mais la polymolécularité d'une fraction est négligeable); C_i ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, pour R et DDL; $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, pour S), la concentration de cette fraction. h^R , h^S et h^{DDL} sont des constantes d'appareillage que l'on détermine lors d'une calibration de la chaîne de mesure. Il est important de remarquer que le détecteur diffusion de lumière a une réponse proportionnelle au produit $M_i C_i$, différente de celles des détecteurs de concentration. Il en résulte que les pics du chromatogramme DDL ne sont pas forcément situés aux mêmes volumes d'élution que ceux des chromatogrammes R et S. il y a toujours un décalage. Par contre, les chromatogrammes R et S doivent être parfaitement superposables (à une constante de normalisation près) si les approximations faites ci-dessus sont correctes.

En intégrant les différents signaux (5), (6), (7) entre deux volumes d'élution V_1 et V_2 on obtient:

$$Q_R = h^R \left(\frac{dn}{dc} \right) q \quad (8)$$

$$Q_S = h^S \varepsilon(\lambda) q \quad (9)$$

$$Q_{DDL} = h^{DDL} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M_W q \quad (10)$$

où q est la quantité de produit effectivement élué entre les volumes V_1 et V_2 (il s'agit d'une masse, pour R et DDL; d'un nombre de moles pour S); M_W , la masse moléculaire moyenne en poids correspondant à l'espèce moléculaire, ou à l'ensemble des espèces moléculaires, sélectionnée par les bornes d'intégration V_1 et V_2 . Les constantes d'appareillage étant connues, on détermine à partir de (8) et (9): soit q , et donc la fraction (en poids, pour R; en nombre, pour S) d'une espèce moléculaire donnée en rapportant cette quantité à celle correspondant à une intégration sur l'ensemble des populations macromoléculaires effectivement éluées, si l'on dispose de la valeur du dn/dc ou $\varepsilon(\lambda)$; soit dn/dc ou $\varepsilon(\lambda)$, si l'on intègre sur l'ensemble des populations macromoléculaires et que l'on suppose que tout le

produit injecté a été effectivement élué. En combinant (8) et (10), on obtient aussi M_W , si l'on dispose d'une valeur dn/dc .

Pour obtenir la masse moléculaire moyenne en nombre M_N , relative à une espèce donnée ou à l'ensemble des macromolécules effectivement éluées (choix des bornes d'intégration V_1 et V_2), on utilise la définition de M_N :

$$M_N = \sum_i \frac{C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} \quad (11)$$

En prenant par exemple le signal réfractométrique, on a d'après (5):

$$C_i = \frac{1}{h^R \left(\frac{dn}{dc}\right)} h_i^R$$

Et, on combinant (5) et (7):

$$M_i = \frac{h^R}{h^{DDL} \left(\frac{dn}{dc}\right)} \frac{h_i^{DDL}}{h_i^R}$$

En conséquence, on obtient M_N à partir de deux intégrations successives:

$$M_N = \frac{h^R}{h^{DDL} \left(\frac{dn}{dc}\right)} \sum_i \frac{h_i^R}{\sum_i \frac{(h_i^R)^2}{h_i^{DDL}}} \quad (12)$$

Finalement, on peut remarquer que lorsque l'on ne dispose que d'un détecteur de concentration (par exemple, un réfractomètre), les mesures de M_N et M_W découlent directement des définitions de M_N (cf (11)) et de M_W :

$$M_W = \sum_i \frac{C_i M_i}{\sum_i C_i} \quad (13)$$

On a:

$$M_N = \sum_i \frac{h_i^R}{\sum_i \frac{h_i^R}{M_i}} \quad (14)$$

$$M_W = \sum_i \frac{h_i^R M_i}{\sum_i h_i^R} \quad (15)$$

Dans ces expressions, les valeurs de M_i sont obtenues à partir de la courbe d'étalonnage $\log M_i = f(V_i)$, établie avec des standards.

6. Distribution en masse moléculaire

La distribution en masse moléculaire que l'on obtient à partir de la chromatographie d'exclusion stérique est une distribution pondérale qui s'exprime sur une échelle logarithmique [4]. La distribution pondérale, ou distribution en masse, est définie par la relation:

$$W(M_i) = \frac{C_i}{\sum_i C_i} \quad (16)$$

En utilisant le signal réfractométrique, on obtient:

$$W(V_i) = \frac{h_i}{\sum_i h_i} \quad (17)$$

Et on passe facilement à une variable continue, en introduisant l'élément de volume dV correspondant à l'intervalle entre deux acquisitions (l'acquisition est réalisée à intervalles de temps réguliers dt et $dV=D.dt$ d'après (4)):

$$W(V) = \frac{h_i}{\sum_i h_i} \frac{1}{dV} \quad (18)$$

Pour réaliser le changement de variable $V \rightarrow \log M$, on utilise l'égalité des probabilités:

$$W(\log M)d\log M = W(V)dV$$

qui conduit à:

$$W(\log M) = \frac{h_i}{\sum_i h_i} \frac{1}{d\log M} \quad (19)$$

En introduisant $\alpha = \frac{d\log M}{dV}$, soit la pente de la courbe d'étalonnage établie avec des standards, (19) devient

$$W(\log M) = \frac{h_i}{\sum_i h_i} \frac{1}{\alpha dV} \quad (20)$$

7. Calibrations de la chaîne de mesure

Les détecteurs étant en série, il faut avant toute mesure, éliminer les décalages de volume d'élution, appelés volumes morts, entre les différents détecteurs de façon à pouvoir comparer leurs signaux. Pour déterminer les volumes morts, on injecte un produit isomoléculaire et on ajuste les volumes d'élution correspondant aux sommets des différents chromatogrammes [2, 10]. Lorsque les détecteurs ont une réponse similaire (réfractomètre et spectromètre d'absorption UV-visible), les volumes d'élution aux sommets des pics doivent

être identiques lorsque les volumes morts ont été pris en compte. En pratique, on utilise plusieurs solutions de différents standards (PS de différentes masses).

Dans le cas du détecteur de masse (DDL), c'est plus délicat car la réponse est différente et le maximum du chromatogramme DDL n'a aucune raison d'être au même volume d'élution que le maximum du chromatogramme réfractométrique, après correction des volumes morts. Pour résoudre ce problème, il ya différentes méthodes. Celle qui est utilisée au laboratoire consiste à prendre un standard polydisperse dont on connaît l'indice de polymolécularité $I=M_W/M_N$ [10]. Cette valeur dépend de façon sensible du volume mort entre le détecteur de masse et celui de concentration. il est donc possible de contrôler ce volume mort à partir de la mesure M_W/M_N . La courbe d'étalonnage $\log M=f(V)$ est obtenue avec des échantillons standards faiblement polydisperses. Dans notre cas, il s'agissait de PS linéaires de différentes masses. Les constantes d'appareillage k^R , k^S et k^{DDL} sont obtenues à partir de mesures faites sur plusieurs solutions, de concentrations distinctes, d'un même standard. On est dans la situation où l'on connaît les concentrations injectées, où le polymère est élué en totalité, où le dn/dc , $\epsilon(\lambda)$ et les masses M_W et M_N sont connus. Les intégrations des différents signaux sur l'ensemble des volumes d'élution permettent alors de déterminer les différentes constantes k^R , k^S et k^{DDL} (relations (8), (9) et (10)).

8. Précision sur les mesures des masses moléculaires moyennes en nombre et en poids

En chromatographie d'exclusion stérique, il y a différentes sources d'erreur. Les moins importantes sont celles qui correspondent à la courbe d'étalonnage (pour la chromatographie classique) et aux variations du débit. En général, on réalise une régression polynômiale (d'ordre 3) sur la courbe d'étalonnage avec un coefficient de qualité très proche de 1. Par ailleurs, on utilise toujours un étalon de débit (petite molécule) qui permet de corriger, si besoin est, de la variation du débit. Les plus importantes sont celles qui interviennent au niveau de l'analyse des données, à savoir : au niveau du choix de la ligne de base et au niveau du choix des bornes d'intégration. Dans les deux cas, ça joue surtout sur la valeur de M_N . La valeur de M_W est beaucoup moins sensible et la masse au pic est inchangée. De ce point de vue, il est toujours utile, lorsque c'est possible, de contrôler les valeurs de M_N en utilisant une autre technique (osmométrie, tonométrie, analyse fonctionnelle des bouts d'une chaîne). Ce que l'on peut dire, c'est qu'avec une ligne de base correcte et des bornes franches (par exemple sur un standard de 120000g/mol) on peut estimer les erreurs relatives suivantes [10]:

- en réfractométrie (étalonnage) $\frac{\Delta M_W}{M_W} \leq 2\%$ et $\frac{\Delta M_N}{M_N} \geq 2\%$

- en diffusion de lumière (multidétection) $\frac{\Delta M_W}{M_W} \leq 5\%$ et $\frac{\Delta M_N}{M_N} \geq 5\%$

L'erreur relative sur l'indice de polymolécularité est donc relativement importante lorsque les masses moléculaires moyennes sont obtenues à partir de la DDL.

RÉFÉRENCES ANNEXE I

- [1] Heinrich, M., *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg* **1998**
- [2] Yau, W.W.; Kirkland, J.J.; Bly, D.D. "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography (Practice of Permeation Gel Chromatography) *Wiley, New York* **1979**.
- Podzimek S. "Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation" *Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey* **2011**
- [3] Viovy, J.L.; Lescq, J. *Adv. Polym. Sci. vol 114, Springer Verlag, Berlin Heidelberg* **1994**.
- [4] Lescq, J. cours du GFP «Initiation à la chimie et la physico-chimie macromoléculaires» **1996**, vol 10, chapitre 5.
- [5] Benoît, H.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Dekker, D.; Zilliox, J. G. *J. Chim. Phys* **1966**, 63, 1507.
- [6] Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoît, H. *J. Polym. Sci. part B* **1967**, 5, 753.
- [7] Kaye, W.; Havlik, A. J. ; McDaniel, J. B. *Polym. Lett.* **1971**, 9, 695.
- [8] Ouano, A. C. *J. Polym. Sci. AI* **1972**, 10, 2169.
- [9] Ouano, A. C.; Kaye, W. J. *Polym. Sci., Polym. Chem.* **1974**, Ed.12, 1151.
- [10] Rameau, A. *communication privée*.

Annexe II : Diffractomètre de diffusion de neutrons aux petits angles D22 description d'un instrument de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

Les deux principales sources de neutrons sont le réacteur nucléaire en régime permanent et la source de spallation. Dans le premier cas, les neutrons sont continuellement produits par des processus de fission. Dans le second cas, un faisceau de neutrons pulsé (typiquement avec une fréquence de 25 ou 50Hz) est généré par la collision entre protons de haute énergie (>0.5 GeV) et atomes lourds. La méthode de temps de vol est utilisée sur les instruments pour analyser les neutrons arrivant sur le détecteur. Par conséquent, la géométrie et le traitement des expériences SANS dépendent du type de source de neutrons utilisée par le diffractomètre. Le diffractomètre D22 de l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble, France) fonctionne avec des neutrons produits par un réacteur nucléaire à haut flux. C'est un instrument qui fonctionne donc en régime permanent [1]. Ses caractéristiques sont décrites dans cette annexe.

1. Instrument utilisant un faisceau de neutrons non-pulsé: D22

Le diffractomètre D22 de l'ILL, à Grenoble (France) a été opérationnel en 1995 et amélioré avec l'installation d'un nouveau détecteur en 2004. Le schéma de principe de cet instrument est donné sur la figure 1.

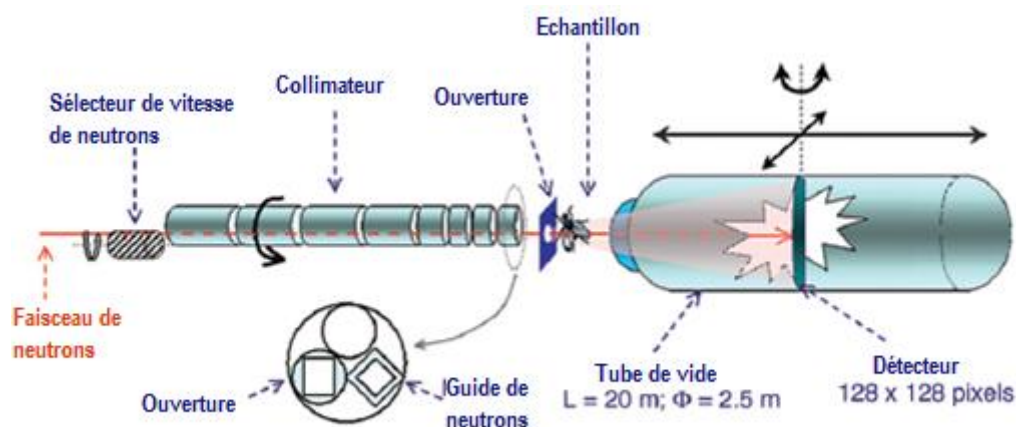


Figure 1 : Schéma de principe du diffractomètre D22 de l'institut Laue Langevin

Un faisceau blanc de neutrons est produit par une source froide qui se trouve dans le modérateur du réacteur. On sélectionne une longueur avec un sélecteur de vitesse mécanique (Dornier), qui se compose d'un tambour rotatif avec des fentes absorbantes de forme hélicoïdale en surface. La longueur d'onde peut varier de 4.5 et 30 Å lorsque la vitesse de rotation du sélecteur mécanique diminue de 28000 à 4000rpm. La résolution, ou largeur de la distribution en longueurs d'onde, $\Delta\lambda/\lambda$ est de l'ordre de 10%. Le sélecteur est monté sur des roulements à billes et des fréquences de rotation sont interdites pour minimiser les vibrations et surtout éviter les résonances. Une poudre de bécéate d'argent donnant des raies de Bragg étroites est utilisée comme standard pour calibrer la longueur d'onde. Plusieurs ordres sont obtenus en quelques minutes, avec un premier ordre à $q_0=0.1763\text{Å}^{-1}$.

La relation empirique entre la longueur d'onde et la vitesse ou le nombre de révolutions par minute (rpm) est:

$$\lambda = \frac{A}{RPM} + B \quad (1)$$

A=121651 Å et B=0.1355 Å sur D22.

Après le sélecteur, il y a une série de fentes horizontales et verticales qui définissent la taille du faisceau. En refermant ces fentes, on réduit la taille du faisceau et améliore la résolution. C'est par exemple ce que l'on souhaite étudier la forme des raies de Bragg. Puis, les neutrons passent à travers un détecteur de faible efficacité, appelé moniteur. Le nombre de coups intégré durant la durée de la mesure est utilisé pour normaliser les données.

La collimation est une série de guides d'ondes nécessaires car, contrairement au rayonnement électromagnétique (RX ou lumière) les neutrons ne peuvent pas être focalisés facilement. La partie collimation sur D22 est composée de huit guides de section 55x40 mm². Leurs longueurs varient comme une série géométrique pour fournir des trajectoires aux neutrons de 1.4-17.6 m et sont calculées de telle façon que lorsqu'on enlève ou ajoute une partie de la collimation, le flux diminue ou augmente par un facteur de 2. Des diaphragmes de propriété sont placés entre deux guides d'ondes. A la fin de la collimation, la taille du faisceau en face de l'échantillon est fixée par un diaphragme fait de B₄C recouvert de Cadmium. Sa forme (ronde, fentes, carré) et ses dimensions, de 1 à 20mm, sont très flexibles et dépendent de la géométrie de l'échantillon. Le détecteur se déplace dans un caisson, ou un tube, de 2 m de diamètre, sous vide (0.2 mbar) et la distance échantillon-détecteur peut ainsi varier de 1.1 à 18 m. Le puits, ou «beam-stop», est une pièce absorbante de B₄C et de cadmium, placé à l'avant du détecteur et qui empêche le faisceau direct d'endommager le détecteur.

La possibilité de déplacer le détecteur latéralement jusqu'à 400 mm dans le caisson sous vide permet de couvrir un domaine de vecteurs de diffusion dynamique (q_{\max}/q_{\min}) de 20 avec seulement une configuration. La rotation du détecteur autour de son axe médian est aussi possible et utile aux plus petites distances échantillon-détecteur ($D < 2$ m) pour corriger des distorsions géométriques. En combinant longueur d'onde des neutrons et distance échantillon-détecteur, le domaine de vecteurs de diffusion total accessible est $8 \cdot 10^{-4} < q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$.

Finalement, D22 est un diffractomètre qui bénéficie d'un haut flux de neutrons (10^8 neutron/s/cm²).

2. *Choix des configurations et mesures systématiques requises*

Avant de commencer une expérience, il est nécessaire de penser au domaine de vecteurs de diffusion q que l'on veut explorer et d'optimiser les configurations dont on a besoin pour cela. Une configuration recouvre la longueur d'onde, la distance échantillon-détecteur, D , la collimation, C , et le décalage du détecteur (si possible sur l'instrument). Dans la plupart des cas, le domaine de vecteurs de diffusion q total offert par l'instrument n'est pas nécessaire, et le temps de faisceau alloué aux utilisateurs est limité et ne leur permet pas d'utiliser toutes les possibilités de l'instrument.

Si la dimension la plus large, L , de diffuseur est approximativement connu, on évalue le q minimum par π/L . Il est recommandé de conserver, si possible, la même longueur d'onde et de varier principalement la distance échantillon-détecteur pour couvrir le domaine de vecteurs de diffusion q qui nous intéresse. Ce choix évite la répétition des mesures de transmission et de calibrations qui dépendent de la longueur d'onde. Il facilite également le traitement des données

3. *Collimation*

Le choix de la distance de collimation est un compromis entre la taille du faisceau direct, donc la résolution, et le flux. Généralement, la distance de collimation correspond à la distance échantillon-détecteur. Cependant, pour un fort diffuseur comme l'eau et/ou une faible distance échantillon-détecteur, des distances de collimation plus grandes peuvent être utilisées pour réduire le flux et éviter la saturation du détecteur et son endommagement.

Fréquemment, un ensemble de deux configurations sur D22 est $\lambda=6\text{\AA}$, $D=17.5$ et 1.4 m avec un décalage du détecteur de 400mm est utilisé et permet de couvrir le large domaine de vecteurs de diffusion $2 \cdot 10^{-3} < q < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$. Pour chaque configuration le début d'une expérience

nécessite : l'alignement du puits, ou « beam-stop », la mesure du centre de faisceau, celle du bruit de fond électronique, la diffusion de la cellule vide et celle d'un standard pour une calibration absolue.

4. Détermination du centre du faisceau

Un atténuateur est placé devant le faisceau direct et le puits, ou « beam-stop », est déplacé. Le faisceau direct atténué est ainsi mesuré en absence de tout échantillon durant plusieurs dizaines de secondes. Le centre de gravité du faisceau est alors calculé avec un programme usuel et sera utilisé plus tard pour le regroupement radial des données des cellules du détecteur. Le nombre intégré de neutrons dans le faisceau direct permet aussi de calculer le flux, si le facteur d'atténuation de l'atténuateur est connu.

5. Alignement du puits, ou « beam-stop »

La position du faisceau direct sur le détecteur varie avec la distance échantillon-détecteur, la collimation et de façon importante avec la longueur d'onde puisque les neutrons tombent sous l'effet de la gravité. Ainsi, la position du puits, ou « beam-stop » varie et l'alignement doit être vérifié pour chaque configuration, en particulier pour les grandes longueurs d'onde et grandes distances échantillon-détecteur. L'utilisation d'une forte diffusion vers l'avant (en utilisant du téflon, ou du graphite, etc) permet de « voir » clairement l'ombre du puits, ou « beam-stop », qui est correctement aligné lorsque le même nombre de neutrons est compté sur ses bords (ou le premier canal significatif).

6. Bruit de fond électronique

Le bruit de fond électronique est mesuré en arrêtant le faisceau incident avec une plaque de B_4C ou de cadmium, qui sont de forts absorbants des neutrons (mais, le Cd crée également des photons γ), au niveau de la position de l'échantillon. Par conséquent, dans ces conditions, ce qui est mesuré sur le détecteur ne provient que du bruit électronique, du rayonnement cosmique et de l'environnement de l'instrument. Ces bruits de fond sont généralement faibles. Leur mesure est réellement importante pour les faibles diffusions, ou l'étude des échantillons qui sont de faibles diffuseurs.

7. Standard de calibration

L'utilisation d'un échantillon standard, tel que l'eau en 1 mm d'épaisseur, a deux fonctions: les corrections d'efficacité des cellules du détecteur et d'angle solide sous-tendu par ces cellules ; la mise à l'échelle absolue des mesures.

La mise à l'échelle absolue des données peut également être réalisée en utilisant des standards de sections efficaces connues [6,7]. Pour la diffusion de neutrons aux petits angles, les échantillons avec une forte diffusion incohérente, tel que l'eau ou le vanadium, sont couramment utilisés. Pour un détecteur idéal, soit de réponse plate, l'eau montre une diffusion aux petits angles plate, indépendante de l'angle de diffusion.

La diffusion de l'eau n'est pas mesurée aux grandes distances échantillon-détecteur et longues collimations, parce que le faible flux exige plusieurs heures d'acquisition pour obtenir un bon rapport signal bruit. La mise à l'échelle absolue ainsi que les corrections d'efficacité des cellules et d'angle solide sont faites avec la diffusion de l'eau mesurée dans une autre configuration utilisant toutefois la même longueur d'onde.

8. Mesures de Transmission

La transmission d'un échantillon est le rapport entre le flux à travers cet échantillon et le flux incident, à angle nul ou $q=0$. Le flux atténué par l'échantillon est mesuré de la même façon et/ou les mêmes conditions que le faisceau direct. Les mesures de transmission dure moins de 5mn.

9. Temps de comptage

Sur D22, un nombre total de coups $N_T=4000000$ fournit une bonne statistique. Les courtes acquisitions de 10s, ou moins, permettent d'estimer le taux de comptage de l'échantillon (en c/s). N_T divisé par ce taux en c/s, évalue le temps d'acquisition. Toutefois, le taux de comptage pertinent est celui donné par la différence entre le taux de comptage de l'échantillon et celui du solvant provenant principalement de la diffusion incohérente. Une mesure trop rapide, en particulier aux plus grandes valeurs de q où la diffusion cohérente diminue, donne de grandes barres d'erreur sur l'intensité diffusée, voire des valeurs négatives après soustraction du bruit de fond et de la diffusion incohérente. Le temps de comptage peut être réduit si une bonne statistique n'est pas réellement nécessaire (par exemple pour la mesure d'une pente), ou au contraire augmenté si une bonne statistique est nécessaire (détermination d'un minimum, forme d'une raie de Bragg, etc)

10. Fichiers de commande

Une fois les précédentes étapes effectuées, les paramètres de configuration et d'acquisition peuvent être programmés dans des fichiers de commande.

11. Détermination du flux incident Φ_0

Le flux incident Φ_0 est le nombre de neutrons par seconde qui arrive sur l'échantillon pour une position et un diaphragme donnés. Le flux peut être mesuré directement avec un moniteur calibré installé à la place de l'échantillon. L'autre possibilité est de mesurer le faisceau direct sur le détecteur en utilisant un atténuateur calibré pour réduire l'intensité du faisceau direct et ne pas endommager le détecteur. Σ_{EB} représente le nombre de neutrons intégrés sur la surface du faisceau direct; t_{EB} , le temps d'acquisition; F, le facteur d'atténuation.

Alors, en prenant en compte le temps mort du détecteur τ , on a :

$$\phi_0(n/s) = \frac{\Sigma_{EB}/t_{EB}}{1 - \tau \Sigma_{EB}/t_{EB}} \quad (2)$$

Avec le développement de nouveaux détecteurs, rapides comme celui de D22 à l'ILL, la correction de temps mort n'est plus vraiment nécessaire dans la plupart des cas. Pour les détecteurs à gaz classique, le temps mort est de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes et correspond à une perte de 10% de neutrons au taux de comptage de 100KHZ.

CONCLUSION ANNEXE II

Le choix des configurations peut être un facteur déterminant pour une analyse ultérieure et des ajustements des données. C'est un compromis entre le flux, la résolution, le temps de faisceau attribué, et le nombre d'échantillons dont on dispose et qu'on souhaite étudier.

RÉFÉRENCES ANNEXE II

- [1] Glinka, C. J.; Barker, J. G.; Hammouda, B.; Krueger, S.; Moyer, J. J. and Orts, W. J. the 30 m small angle neutron scattering experiments at the national institute of standards and technology *J. Appl. Cryst* **1998**, 31, 430-445.
- [2] Knoll, G. F. and Wihley, J. Position sensitive detection of thermal neutrons. In Convert, P. and Forsyth, J. B. (ed.), Radiation Detection and Measurement. *Academic Press, New York* **1989**.
- [3] Knoll, G. F. radiation detection and measurement, chapt.7, 2nd ed. *Wiley New York*; Lindner, P. dead time of the BF₃ detector at D₁₁, *ILL Technical report, ILL1998*, 98/LI, 12 T.
- [4] Van Esc, P.; Gahl, T.; Guérard, B. Design criteria for electronics for resistive charge division in thermal neutron detection. *Nucl. Instr. Meth. Phys., Res.A* **2004**, 526, 493-500.
- [5] Van Esch, P. and Millier, F. optimal lookup table construction with respect to efficiency flatness. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74, 5058-5061.
- [6] Jacrot, B. and Zaccai, G. determination of molecular weight by neutron scattering *Biopolymers*, **1981**, 20, 2413-2426.
- [7] Lindner, P. water calibration at D₁₁ verified with polymer samples *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 807-811.

Annexe III : Détermination de l'indice de réfraction dn/dc

1. Méthode

Ce paramètre représente la variation de l'indice de réfraction de la solution par rapport à celui du solvant en fonction de la concentration. La connaissance de ce paramètre est indispensable en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) d'une part pour le détecteur réfractométrique et surtout pour la diffusion de la lumière DDL. La mesure de l'incrément d'indice de réfraction est effectuée à partir de plusieurs concentrations du même échantillon entre $5 \cdot 10^{-4}$ g/ml et $5 \cdot 10^{-3}$ g/ml avec un réfractomètre différentiel. Connaissant la constante d'appareil, il suffit de tracer la courbe $n_{\text{solution}} - n_{\text{solvant}}$ en fonction de la concentration. On obtient une droite $y = ax$ dont la pente nous donne le dn/dc (ml/g).

2. Appareillage

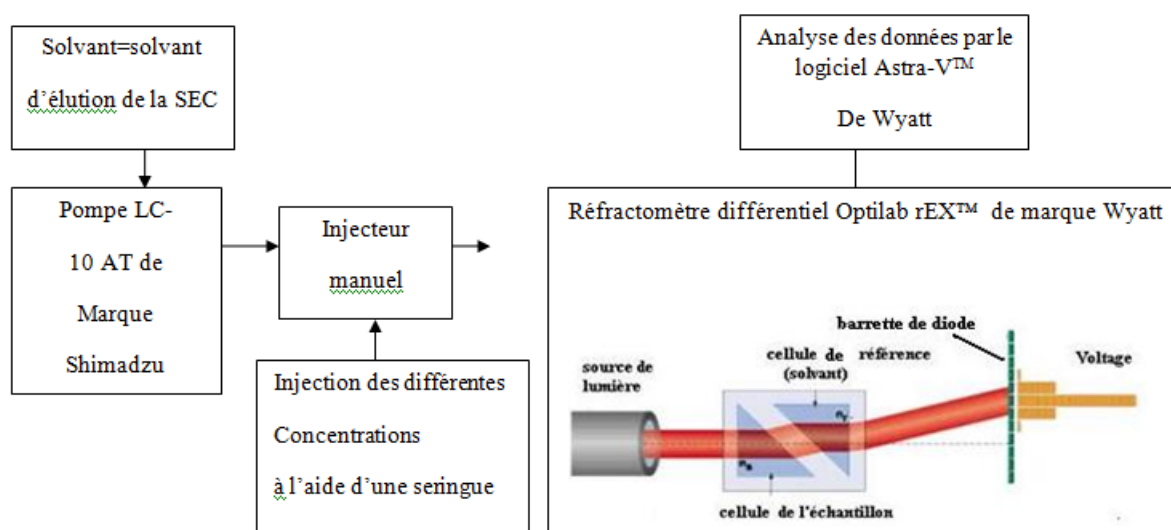


Figure 1 : Réfractomètre différentiel

Contrairement à la chromatographie liquide classique (HPLC), le détecteur le plus communément utilisé est le réfractomètre différentiel qui produit un signal proportionnel à la concentration en polymère. Le détecteur mesure une différence en indice de réfraction entre une cellule étalon qui contient de l'éluant pur et une cellule de détection où s'écoule l'échantillon élué. Ce détecteur n'est pas particulièrement sensible, l'incrément d'indice de réfraction pouvant être très faible pour certains polymères, mais il a l'avantage d'être non spécifique et universel.

3. Description de l'installation

- un flacon de solvant
- une pompe Shimadzu
- un filtre en ligne (0.1 μm)
- un boîtier comprenant la boucle et la vanne d'injection. En fait le boîtier comprend deux vannes d'injection, on n'utilisera que la vanne de gauche)
- le réfractomètre différentiel OPTILAB rEX (WYATT)
- un cahier de vie
- un ordinateur avec son logiciel d'acquisition ASTRA V

4. Précautions préliminaires

- Vérifier la nature du solvant présent dans l'installation et laissé par le dernier utilisateur (voir cahier de vie)
- Il est absolument impératif de filtrer toutes les solutions à l'aide d'un filtre adapté au solvant (aqueux ou organique) utilisé (0.45 μm)
- allumer, si ce n'est déjà le cas, le réfractomètre différentiel

5. Préparation des solutions

- nombre de solutions à préparer: 5 concentrations différentes concentrations : elles dépendent de l'ordre de grandeur du dn/dc. Pour avoir une idée, un calcul approximatif consiste à soustraire l'indice de réfraction du solvant à celui du polymère. La concentration préconisée est de l'ordre de 2 ou 3 10^{-3} g/ml (solution la plus concentrée) pour un dn/dc d'environ 0.15. Evidemment le polymère doit être pur et sec (toute erreur sur la concentration en polymère ayant une conséquence directe sur la valeur de dn/dc mesurée)
- volume de chaque solution : 5 ml minimum afin de rincer la boucle d'injection et de remplir cette boucle de 2 ml
- durée de mise en solution = fonction de la qualité du solvant et de la masse du polymère (de 1 h à 24 h)

6. Procédure à suivre

Préparation

- en cas de changement de solvant penser à la compatibilité avec le solvant précédent (normalement le solvant présent en absence de manip est de l'éthanol absolu). Passer par un tiers solvant si nécessaire
- adapter la membrane du filtre en ligne en fonction du solvant utilisé (filtre pour solvant aqueux ou filtre pour solvant organique). Pour changer le filtre : dévisser pour déconnecter les tubes puis dévisser la partie droite (mâle) du filtre, enlever la bague et le support en inox, changer le filtre, placer la bague puis le support inox (qui doit se positionner dans la bague), revisser la partie mâle, serrer (assez fort) puis reconnecter les tubes
- mettre la crépine dans le nouveau solvant (ou le tiers solvant) en prenant la précaution de passer par un stade intermédiaire pour éviter de polluer le flacon contenant le nouveau solvant. Cette méthode permet d'éviter de sécher la crépine et ainsi que la pompe ne se désamorce
- mettre la pompe sous tension « power ». Pour la mettre en fonctionnement, il faut appuyer sur le bouton « pump » Pour changer le débit : appuyer sur « fonction », le débit clignote taper la vitesse souhaitée puis « enter » (le débit peut varier entre 0.1 et 1ml/mn)
- régler sur un débit faible (0.2 ml/mn), pour éliminer les bulles et rincer le filtre (le débit peut être rapidement augmenté pour gagner du temps, à condition de surveiller la pression sur la pompe)
- bien rincer toute l'installation en mettant le tuyau de sortie dans une « poubelle » (penser à mettre la vanne d'injection sur « inject »). Procéder en deux temps : réfractomètre déconnecté pour bien rincer la partie amont puis en le connectant. Le réfractomètre est cher et fragile et doit être protégé de toute pollution et risque de surpression
- penser à changer le solvant de la cellule de référence. A cette fin, amener le curseur « encadrement noir » sur la case « purge » à l'aide de la touche « TAB » puis appuyer sur « enter ». La case passe du vert au jaune. Attendre que la ligne de base se stabilise (environ 10 mn) puis appuyer sur « enter » qui quitter le mode purge. Toujours à l'aide de la touche « TAB » aller sur la case « zero » puis appuyer sur « enter ».
- afficher le débit d'analyse (0.3 ou 0.4 ml/mn) attendre d'avoir une ligne de base réfractométrique stable (penser à recycler pour économiser le solvant), ceci peut prendre un peu de temps. La dérive de ligne de base devrait être inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ environ sur une période de 10 mn (l'affichage, sur l'Optilab, peut être changé en amenant le rectangle pointillé sur « main » avec les flèches du curseur puis sur la durée en mn avec la touche TAB.

Enfin appuyer une des touches blanches du curseur pour changer la durée. Tout ceci peut prendre du temps car il est impératif d'attendre que la ligne de base du réfractomètre soit bien horizontale avant de commencer la mesure proprement dite. L'installation est maintenant prête pour les mesures.

Logiciel ASTRA

- ouvrir le logiciel ASTRA
- ouvrir « new → experiment from Default » dans l'onglet « file »
- cliquer sur « configuration » (« + »)
- double clic sur « configuration » pour changer, si vous le souhaitez, le nom de l'opérateur (ICS par défaut)
- cliquer sur « optilab rEX » (« + »)
- cliquer sur « solvant » puis soit choisir un solvant dans la liste (bouton « ... » à droite) si le vôtre figure dans la liste, soit taper le nom que vous voulez. Dans ce dernier cas, pour que le bon indice de réfraction figure sur la feuille de résultat, il faut le mesurer directement avec l'Optilab. Sur l'écran de ce dernier déplacer le rectangle en pointillé jusqu'à « aRI » à l'aide des flèches. Une fois l'onglet « aRI » affiché, appuyer sur « TAB » jusqu'à atteindre le rectangle éclairé « purge », appuyer sur « ENTER ». La valeur de l'indice de réfraction s'affiche, après stabilisation la relever. Penser à refaire « ENTER » pour revenir en mode normal (affichage « purge »). La valeur de l'indice de réfraction est à entrer dans la ligne « Reference refractive index » accessible en cliquant sur « + » situé devant « Refractive Index Model ». Cette valeur est utile car elle figurera sur la feuille de résultat mais n'intervient pas dans le calcul du dn/dc. Cliquer OK.
- cliquer sur « sample », sur la première ligne, taper la référence de votre échantillon. Sur la deuxième ligne taper ce que vous voulez pour identifier votre échantillon. Cliquer OK.
- cliquer sur « basic collection » dans « Procedure ». Dans cet onglet vous pouvez sélectionner le temps d'acquisition (donc la durée de votre mesure) qui est, par défaut, de 60 mn. De toutes façons vous pourrez soit allonger ce temps soit stopper l'acquisition en cours de manip. Cliquer OK.
- sélectionner « run » dans l'onglet « experiment »
- quand vous êtes prêt taper « OK » (l'acquisition, donc le chronomètre, démarre)

Mesure

- placer le tube téflon (sortie du RD) dans un flacon poubelle
- placer la vanne d'injection sur la position « load »
- remplir la boucle d'injection avec le solvant ayant servi à préparer les solutions. A cette fin, utiliser la seringue et son aiguille prévues pour cette opération ; prendre la précaution de ne pas vider complètement la seringue pour éviter d'introduire de l'air dans la boucle
- placer rapidement la vanne d'injection sur la position « Inject »
- observer sur l'écran du réfractomètre différentiel, la réponse augmente, passe par un maximum (plateau) et redescend.
- sans qu'il soit nécessaire d'attendre le retour complet à la ligne de base, la vanne peut être repositionnée sur la position « Load »
- procéder de même pour les différentes concentrations (en allant de la moins concentrée à la plus concentrée)
- après la solution la plus concentrée, il est nécessaire de procéder à une nouvelle mesure du solvant comme au début
- on peut stopper l'acquisition (« stop » dans « experiment »). A l'inverse on peut allonger le temps d'acquisition (fixé, par défaut, à 60 mn) en changeant la durée « duration » (sélection puis nouvelle valeur)
- vous pouvez, bien sûr, changer le nom de l'opérateur « ICS par défaut »

La mesure est terminée. Bien rincer le circuit sans oublier la boucle d'injection, puis recycler le solvant. Pour une période assez longue de non-utilisation, mettre l'ensemble du circuit (surtout le réfractomètre) sous éthanol absolu filtré. Arrêter la pompe et le réfractomètre différentiel.

Détermination du dn/dc

- ouvrir le fichier (« experiment »)
- cliquer sur « run » dans « experiment »
- tracer la ligne de base entre le plateau de la première injection de solvant et celui de la deuxième injection de solvant (après les différentes concentrations). Pour ceci utiliser le bouton gauche de la souris pour déplacer les curseurs gauche et droit du trait gras. Taper OK
- ouvrir l'onglet « peak » et choisir les bornes des pics (clic gauche de la souris) pour les faire correspondre à la partie horizontale des plateaux pour chaque concentration

- entrer pour chaque pic la concentration des solutions en g/mL dans l'onglet « Refractive Index ». Penser à prendre le pic 1 correspondant au solvant (concentration $C = 0$)
- on peut ajouter des pics ou en supprimer en sélectionnant un pic et en appuyant sur « delete ». Taper OK.
- ouvrir « dn/dc from RI ». Visualiser l'alignement des points, aller impérativement dans « enabled peaks » (« + ») pour vérifier les pics pris en compte, en ajouter ou en retirer. Cliquer sur « apply ». Imprimer la courbe en modifiant la disposition de la feuille dans « print » (mode paysage)
- ouvrir « result ». Imprimer la feuille de résultat.
- enregistrer (sélectionner « experiment » puis « save as » avec le bouton droit de la souris ... « nom de fichier ») dans le répertoire de votre choix. Puis fermer « experiment ».
- fermer le programme et arrêter l'ordinateur

RÉFÉRENCES ANNEXE III

[1] Protocole établi à l'institut Charles Sadron Strasbourg par Alain Rameau et Joseph Selb

Annexe IV : Approximation de la phase aléatoire RPA

La RPA ou l'approximation de la phase aléatoire est basée sur la théorie de champ moyen. Cette approche est largement utilisée pour étudier les propriétés statiques et dynamiques des polymères. Elle est principalement valable en régime semi-dilué ($C > C^*$) et concentré où les fluctuations peuvent être négligées. Cependant, elle reste heuristique en régime dilué permettant ainsi des ajustements raisonnables des mesures expérimentales déterminées en diffusion. Sa généralisation à un nombre arbitraire de constituants peut être implémentée en utilisant une formulation matricielle [1-6].

1. RPA appliquée aux fonctions de diffusion statiques

Dans cette approximation, la matrice de structure statique $S(q)$ est exprimée en fonction de celles de corrélation intramoléculaire $S^0(q)$ et de volume exclu V ; le premier terme décrit les propriétés structurales effectives des chaînes isolées tandis que le second reflète les interactions apparentes de volume exclu entre les monomères dans le mélange. La relation générale pour un mélange arbitraire est donnée sous sa forme matricielle par l'équation classique de Zimm [2]:

$$S^{-1}(q) = S^{0-1}(q) + V \quad 1$$

La dépendance avec la concentration est implicite ($C = \sum_i C_i$; C_i représente la concentration du composant i). Pour les homopolymères, la matrice $S^0(q)$ est diagonale et ses éléments (cm^{-3}) sont les fonctions de diffusion intramoléculaire ou les facteurs de forme.

$$S_{ii}^0(q) = \frac{C_i N_A M_i}{m_i^2} P_i(q) \quad 2$$

où C_i ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), M_i (g/mol) et $P_i(q)$ ($P_i(0)=1$) représentent respectivement la concentration, le degré de polymérisation et le facteur de forme du polymère i ; m_i (g/mol) est la masse molaire de l'unité monomère et N_A (mol^{-1}), le nombre d'Avogadro. Le facteur de forme correspond au polymère idéal. Pour une chaîne linéaire, $P_i(q)$ est donné par conséquent par la fonction de Debye [7]:

$$P_i(q) = \frac{2}{(q^2 R_{Gi}^2)^2} \left[(q^2 R_{Gi}^2) - 1 + \exp^{- (q^2 R_{Gi}^2)} \right] \quad 3$$

R_G est le rayon de giration de la chaîne i . Les éléments de la matrice de volume exclu, V sont les paramètres de volume exclu usuels V_{ij} (cm^3).

Pour une solution binaire polymère/solvant, la fonction de diffusion $S_{11}(q)$ obtenue à partir de l'équation 1 s'écrit:

$$S_{11}(q) = \frac{1}{\frac{1}{S_{11}^0(q)} + V_{11}} \quad 4$$

Dans le cas d'un mélange ternaire (polymère 1/polymère 2/solvant), les facteurs de structure partiels S_{ij} sont obtenus par résolution matricielle de l'équation 1 comme suit:

$$S_{11}(q, C) = S_{11}^0(q, C_1)[1 + V_{22}S_{22}^0(q, C_2)]/A(q, C) \quad 5a$$

$$S_{22}(q, C) = S_{22}^0(q, C_2)[1 + V_{11}S_{11}^0(q, C_1)]/A(q, C) \quad 5b$$

$$S_{12}(q, C) = S_{21}(q, C) = -V_{12}S_{11}^0(q, C_1)S_{22}^0(q, C_2)/A(q, C) \quad 5c$$

Avec

$$\begin{aligned} A(q, C) &= [1 + V_{11}S_{11}^0(q, C_1)][1 + V_{22}S_{22}^0(q, C_2)] \\ &\quad - V_{12}^2S_{11}^0(q, C_1)S_{22}^0(q, C_2) \end{aligned} \quad 5d$$

Les fonctions $S_{11}^0(q, C_1)$ et $S_{22}^0(q, C_2)$ sont données par les équations respectives 2 et 3. Pour une solution ternaire, pour laquelle par exemple, le solvant est isoréfractif pour le polymère 2 ($(dn/dc)_2=0$), on obtient:

$$S_{11}(q) = \frac{1}{\frac{1}{S_{11}^0(q)} + V_{eff}} \quad 6a$$

Avec

$$V_{eff} = V_{11} - V_{12}^2 \frac{S_{22}^0(q)}{[1 + V_{22}S_{22}^0(q)]} \quad 6b$$

Il ya lieu de noter que $S_{12}(q)=0$ si et seulement si $V_{12} = 0$ (équation (5c)). Dans ce cas, nous avons $V_{eff} = V_{11}$ (équation (6b)). Cependant, pour les autres cas (V_{12} même faible il est non-nul) la présence du second polymère influe sur le paramètre de volume exclu effectif, V_{eff} , ou sur le second coefficient du viriel effectif ($V=2A_2$). Plus précisément, cela peut conduire à une certaine dépendance du second coefficient du viriel effectif avec la

concentration. De même, lorsque la concentration augmente, la fonction de corrélation du terme croisé S_{12} est non négligeable.

2. RPA appliquée aux fonctions de diffusion intermédiaires

L'approximation de la phase aléatoire (RPA) a été étendue aux propriétés dynamiques [1,2]. La matrice des fonctions de diffusion intermédiaires, $S(q,t)$ évolue dans le temps selon une fonction exponentielle simple:

$$S(q,t) = e^{-\Omega(q)t}S(q) \quad 7$$

Où $\Omega(q)$ représente la matrice premier cumulant. La résolution de l'équation 7, pour une solution ternaire polymère1/polymère2/solvant, conduit aux fonctions de diffusion intermédiaires qui sont les sommes de deux fonctions exponentielles correspondant à deux modes de relaxation, associées aux fréquences Γ_I et Γ_C qui sont respectivement le mode lent interdiffusif et le mode rapide coopératif.

$$S_{11}(q,t) = a_I e^{-\Gamma_I t} + a_C e^{-\Gamma_C t} \quad 8a$$

$$S_{21}(q,t) = b_I e^{-\Gamma_I t} + b_C e^{-\Gamma_C t} \quad 8b$$

$$S_{12}(q,t) = c_I e^{-\Gamma_I t} + c_C e^{-\Gamma_C t} \quad 8c$$

$$S_{22}(q,t) = d_I e^{-\Gamma_I t} + d_C e^{-\Gamma_C t} \quad 8d$$

Où les amplitudes a, b, c et d s'expriment comme suit:

$$a_I = \frac{(\Gamma_I - \Omega_{22})S_{11}(q) + \Omega_{12}S_{21}(q)}{(\Gamma_I - \Gamma_C)} \quad a_C = \frac{(\Gamma_C - \Omega_{22})S_{11}(q) + \Omega_{12}S_{21}(q)}{(\Gamma_C - \Gamma_I)} \quad 9a$$

$$b_I = \frac{(\Gamma_I - \Omega_{11})S_{21}(q) + \Omega_{21}S_{11}(q)}{(\Gamma_I - \Gamma_C)} \quad b_C = \frac{(\Gamma_C - \Omega_{11})S_{21}(q) + \Omega_{21}S_{11}(q)}{(\Gamma_C - \Gamma_I)} \quad 9b$$

$$c_I = \frac{(\Gamma_I - \Omega_{22})S_{12}(q) + \Omega_{12}S_{22}(q)}{(\Gamma_I - \Gamma_C)} \quad c_C = \frac{(\Gamma_C - \Omega_{22})S_{12}(q) + \Omega_{12}S_{22}(q)}{(\Gamma_C - \Gamma_I)} \quad 9c$$

$$d_I = \frac{(\Gamma_I - \Omega_{11})S_{22}(q) + \Omega_{21}S_{12}(q)}{(\Gamma_I - \Gamma_C)} \quad d_C = \frac{(\Gamma_C - \Omega_{11})S_{22}(q) + \Omega_{21}S_{12}(q)}{(\Gamma_C - \Gamma_I)} \quad 9d$$

Γ_I et Γ_C , respectives valeurs propres de Ω , sont donnés par les équations:

$$\Gamma_I = \Omega_{av} - (\Omega_{av}^2 - \Delta(\Omega))^{1/2} \quad 10a$$

$$\Gamma_C = \Omega_{av} + (\Omega_{av}^2 - \Delta(\Omega))^{1/2} \quad 10b$$

Où $\Omega_{av}=(\Omega_{11}+\Omega_{22})/2$ et $\Delta\Omega=\Omega_{11}\Omega_{22}-\Omega_{12}\Omega_{21}$; Ω_{ij} étant les éléments de la matrice Ω . Les fonctions de diffusion intermédiaires $S_{ij}(q,t)$ dépendent implicitement de la concentration à travers les amplitudes, ceci résultant de leurs dépendances avec les fonctions de diffusion statiques (équation 2). Les éléments de la matrice premier cumulant Ω_{ij} dépendent aussi implicitement du vecteur de diffusion q . Les équations 9 conduisent aux relations:

$$a_I + a_C = S_{11}(q) \quad 11a$$

$$b_I + b_C = S_{21}(q) = c_I + c_C = S_{12}(q) \quad 11b$$

$$d_I + d_C = S_{22}(q) \quad 11c$$

Néanmoins, $S_{12}(q, t)$ et $S_{21}(q, t)$ sont distincts, même dans le modèle de Rouse (absence d'interactions hydrodynamiques), sauf si $b_I = c_I$ ou $b_C = c_C$.

Du fait que les fonctions de diffusion partielles intermédiaires $S_{ij}(q,t)$, sont des combinaisons linéaires de deux exponentielles caractérisées par les taux de fréquence Γ_I et Γ_C , tous les résultats expérimentaux dépendront donc de ces deux modes. Les différents facteurs de contraste n'en modifient que les amplitudes relatives. L'intensité diffusée, pour un mélange ternaire de deux polymères ayant des incréments d'indice de réfraction ou des longueurs de contraste différents ($K_1 \neq K_2$), est exprimée par:

$$\begin{aligned} I(q, t) &= K_1^2 S_{11}(q, t) + K_2^2 S_{22}(q, t) + K_1 K_2 [S_{12}(q, t) + S_{21}(q, t)] \\ &= A_I e^{-\Gamma_I t} + A_C e^{-\Gamma_C t} \end{aligned} \quad 12$$

Où en vertu des équations 8 les amplitudes A_I et A_C sont exprimées comme suit:

$$A_I = K_1^2 a_I + K_2^2 d_I + K_1 K_2 (b_I + c_I) \quad 13a$$

$$A_C = K_1^2 a_C + K_2^2 d_C + K_1 K_2 (b_C + c_C) \quad 13b$$

En reportant l'équation 9 dans l'équation 13a nous obtenons:

$$A_I = \left\{ \begin{aligned} &\Gamma_I [K_1^2 S_{11}(q) + K_2^2 S_{22}(q) + 2K_1 K_2 S_{12}(q)] + \\ &[K_2 \Omega_{21} - K_1 \Omega_{22}] [K_1 S_{11}(q) + K_2 S_{12}(q)] + \\ &[K_1 \Omega_{12} - K_2 \Omega_{11}] [K_1 S_{21}(q) + K_2 S_{22}(q)] \end{aligned} \right\} / (\Gamma_I - \Gamma_C) \quad 14$$

La combinaison des équations 11 et 13 conduit à:

$$A_I + A_C = K_1^2 S_{11}(q) + K_2^2 S_{22}(q) + 2K_1 K_2 S_{12}(q) = I(q, t = 0) \quad 15$$

A ce stade, si nous attribuons chacun des deux modes à l'intensité diffusée de chaque composant, à savoir $A_I = K_2^2 S_{22}(q)$ et $A_C = K_1^2 S_{11}(q)$, l'équation (15) implique que le terme

de corrélation croisé statique est nul, soit $S_{12}(q) = 0$. Inversement, si le terme de corrélation croisé statique est nul, c'est-à-dire $S_{12}(q) = 0$, l'équation (15) conduit à:

$$A_I + A_C = K_1^2 S_{11}(q) + K_2^2 S_{22}(q) \quad 16$$

D'autre part, dans le cadre du modèle de Rouse, les éléments diagonaux de la matrice de mobilité ($M_{12}=M_{21}=0$) sont nuls puisque les interactions hydrodynamiques sont négligeables. La matrice premier cumulant Ω devient alors:[2]

$$\Omega = q^2 \frac{k_B T}{[S_{11}(q)S_{22}(q) - S_{12}(q)S_{21}(q)]} \begin{bmatrix} M_{11}S_{22}(q) & -M_{11}S_{12}(q) \\ -M_{22}S_{21}(q) & M_{22}S_{11}(q) \end{bmatrix} \quad 17$$

Ainsi, comme $S_{12}(q)=S_{21}(q)=0$, la matrice premier cumulant est aussi diagonale, soit $\Omega_{12}=\Omega_{21}=0$; de ce fait, les équations (10a et 10b) se réduisent à:

$$\Gamma_I = \Omega_{22} \quad 18a$$

$$\Gamma_C = \Omega_{11} \quad 18b$$

En combinant les équations 14, 15 et 18, nous obtenons $A_I = K_2^2 S_{22}(q)$ et $A_C = K_1^2 S_{11}(q)$, ce qui montre que chaque mode peut être attribué à chaque polymère. Ainsi, la combinaison SLS-DLS est justifiée si et seulement si le terme croisé $S_{12}(q)$ est nul. Ceci a été aussi confirmé par l'utilisation du modèle de Rouse appliqué à l'étude de la dynamique des polymères. Nous tenons à souligner que, même si V_{12} est faible, $S_{12}(q)$ n'est pas nécessairement négligeable. En effet, les concentrations des polymères et les longueurs de contraste influent aussi comme la montre la RPA statique. Une autre façon de vérifier la validité de la combinaison SLS-DLS consiste à utiliser la RPA dynamique (les équations 10); pour ce faire nous nous sommes intéressés à la déviation des deux phénomènes de diffusion par rapport aux deux constituants pris individuellement (solution binaire). En présence du terme croisé, $S_{12}(q) \neq 0$, le processus interdiffusif doit être présent [8].

Les équations 10 peuvent être réécrites sous la forme:

$$\Gamma_I = \frac{(\Omega_{11} + \Omega_{22})}{2} - \left[\frac{(\Omega_{11} - \Omega_{22})^2}{4} + \Omega_{12}\Omega_{21} \right]^{1/2} \quad 19a$$

$$\Gamma_C = \frac{(\Omega_{11} + \Omega_{22})}{2} + \left[\frac{(\Omega_{11} - \Omega_{22})^2}{4} + \Omega_{12}\Omega_{21} \right]^{1/2} \quad 19b$$

En supposant des valeurs faibles pour Ω_{12} et Ω_{21} , c'est-à-dire en présence d'interactions hydrodynamiques faibles, le développement de Taylor de la seconde partie de ces fonctions donne:

$$\Gamma_I = \Omega_{22} - \frac{\Omega_{12}\Omega_{21}}{(\Omega_{11} - \Omega_{22})} + \dots \quad 20a$$

$$\Gamma_C = \Omega_{11} + \frac{\Omega_{12}\Omega_{21}}{(\Omega_{11} - \Omega_{22})} + \dots \quad 20b$$

À partir de l'équation 17, si $S_{12}(q)=S_{21}(q)=0$, la matrice premier cumulant est diagonale; $\Omega_{12}=\Omega_{21}=0$, les équations (20-a et b) se réduisent alors aux relations (18-a et b). Dans d'autres cas, la déviation dépendra de Ω_{12} et Ω_{21} , et par suite de $S_{12}(q)$ et $S_{21}(q)$, c'est-à-dire du paramètre de volume exclu V_{12} ainsi que des concentrations, des degrés de polymérisation et des rayons de giration des deux polymères.

RÉFÉRENCES ANNEXE IV

- [1] Akcasu, A. Z.; Hammouda, B.; Lodge, T. P.; Han, C. C. *Macromolecules* **1984**, 17, 759
- [2] Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, Z. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107
- [3] Akcasu, A. Z.; Tombakoglu, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 607
- [4] Akcasu, A. Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408)
- [5] Benoît, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535
- [6] Benoît, H.; Benmouna, M.; Wu W.-L. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511
- [7] Debye, P. *J. Phys. Colloid Chem* **1946**, 14, 636.
- [8] Murschall, U.; Fischer, E. W.; Herkt-Maetzky, Ch.; Fytas, G.. *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Letters* **1986**, 24, 191

Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit constitue une contribution à un programme de recherche financé par l'ANR, en France et d'une formation à distance de l'Algérie. Notre premier objectif était d'étudier les propriétés structurales d'un système mixte original, constitué de nanoparticules de fullerène (C_{60}), sur lesquelles sont greffées 6 courtes chaînes de polystyrène (PS), et de longues chaînes de PS, pour étudier l'interaction de déplétion dans la limite des protéines. Celle-ci n'avait fait l'objet que de rares études expérimentales en l'absence de tout phénomène d'adsorption importun. Notre étude a été réalisée en utilisant les techniques de diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles. L'incohérence des résultats obtenus par diffusion de lumière sur le système PS/ C_{60} (PS)₆/THF nous a conduit à vérifier expérimentalement la validité de la combinaison des diffusions statique et dynamique de la lumière pour séparer les fonctions de structure partielles statiques de deux constituants. Pour cela, nous avons considéré des mélanges de deux polymères linéaires de masses molaires moyennes franchement distinctes en solution d'un bon solvant. Les résultats expérimentaux ont alors été analysés en se basant sur l'approximation de la phase aléatoire (RPA).

Mots Clefs : nanoparticules, protéine limite, déplétion, diffusion aux petits angles

Abstract

The work presented in this manuscript is a contribution to a research program financed by the ANR, in France and from a distance education training of Algeria. Our first objective was to study the structural properties of an original mixed system consisting of nanoparticles of fullerene (C_{60}), on which 6 short polystyrene (PS) chains are grafted and long PS chains, for studying the depletion interaction in the "protein limit". Indeed, such an issue was only addressed through rare experimental approaches in the absence of any unwelcome adsorption phenomenon. Our study was carried out using the small angle light and neutron scattering techniques. The inconsistency of the light scattering results obtained from the PS/ C_{60} (PS)₆/THF system led us to experimentally check the validity of the combination of static and dynamic light scattering experiments for separating out the static partial scattering functions of two components. For this, we chose mixtures of two linear polymers of frankly distinct average molar masses, in solution of a good solvent. The analysis of the experimental results was then based on the random phase approximation (RPA).

Key Words: nanoparticles, protein limit, depletion, small angle scattering

ملخص

يمثل العمل المقدم في هذه المخطوطة مساهمة في برنامج بحثي تموله ANR في فرنسا والتدريب عن بعد من الجزائر. كان هدفنا الأول هو دراسة الخصائص الهيكلية لنظام مختلط أصلي، يتكون من جزيئات الفوليرين النانوية (C_{60})، والتي زرنا فيها تمت تطعيم 6 سلاسل من البوليبستيرين القصير ((PS) بها، وسلاسل طويلة من PS. لدراسة تفاعل نضوب في حدود الحد من البروتينات. كان هذا فقط موضوع دراسات تجريبية نادرة في غياب أي ظاهرة امتصاص امتزاز غير مرحب بها. وقد أجريت دراستنا باستخدام تقنيات إنتشار نثر الضوء والنيوترونات في زوايا زاوية صغيرة. أدى عدم تناسق النتائج التي تم الحصول عليها من خلال إنتشار تشتت الضوء على نظام PS / THF / C_{60} (PS)₆ إلى التحقق تجريبياً من صلاحية الجمع بين الانتشار التشتت الثابت والديناميكي للضوء لفصل وظائف البنية الجزيئية الثابتة في اثنين من المكونات. لهذا الغرض، اعتبرنا أخذنا في الاعتبار خلطات لبوليمرين خطيين متوسطا الكتلة الجزيئية المتميزة في محلول مذيب جيد. ثم تم تحليل النتائج التجريبية على أساس تقريب المرحلة العشوائية (RPA).
الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية، الحد من البروتين، النضوب، تشتت الزاوية الصغيرة