

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES POLYMERES

PAR

M^{me} ZELLOUF Née AMROUNI Nawal

THEME

**Propriétés Thermodynamiques et Structurales
des Copolymères Diblocs de Type Chargés / Neutres**

Soutenu le 12 avril 2012 devant le jury composé de :

M^r Benosman Abdelhakim
M^{lle} Négadi Amina
M^r Benmouna Mustapha
M^{me} Benmouna Farida
M^{me} Kazi-Aoual Yamina

MCA
Professeur
Professeur
Professeur
MCB

Président
Examineur
Examineur
Encadreur
Invitée

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES.....	4

CHAPITRE 1

GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COPOLYMERES EN DIBLOCS

1. 1. COPOLYMERES A BLOCS EN MASSE.....	5
1. 2. COPOLYMERES A BLOCS EN SOLUTION.....	14
1. 2. 1. Copolymères amphiphiles... ..	14
1. 2. 1. 1. Molécules amphiphiles et processus d'agrégation	14
1. 2. 1. 2. Quelques considérations théoriques.....	19
1. 2. 1. 3. Quelques considérations expérimentales.....	20
1. 2. 2. Copolymères amphiphiles ayant un bloc chargé.....	22
REFERENCES.....	25

CHAPITRE 2

MODELISATION DES PROPRIETES STRUCTURALES DE DIBLOCS CHARGE / NEUTRE SELON L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE (RPA)

2. 1. INTRODUCTION.....	28
2. 2. FORMALISME GENERAL DE L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE OU RPA APPLIQUE AUX COPOLYMERES DIBLOCS NEUTRES.....	28
2. 3. CAS DES DIBLOCS CHARGES /NEUTRES.....	31
2. 4. APPLICATIONS.....	33
2. 4. 1. Cas d'un dibloc neutre.....	33
2. 4. 1. 1. Dibloc symétrique.....	33
2. 4. 1. 2. Dibloc non symétrique.....	35
2. 4. 2. Cas d'un dibloc chargé.....	37
2. 4. 2. 1. Dibloc symétrique.....	37
2. 4. 2. 2. Dibloc non symétrique.....	42

2. 5. CONCLUSION.....	44
REFERENCES.....	46

CHAPITRE 3

APPLICATION DU FORMALISME THEORIQUE

3. 1. CAS D'UNE SOLUTION DE DIBLOCS NEUTRES.....	48
3. 1. 1. Dibloc symétrique.....	48
3. 1. 1. 1. Effet de la qualité du solvant et du paramètre χ_{PS}	50
3. 1. 1. 2. Effet de l'interaction entre les blocs χ	53
3. 1. 2. Dibloc non symétrique : effet de la composition	56
3. 2. COPOLYMERE EN MASSE.....	59
3. 3. CAS D'UN DIBLOC CHARGE / NEUTRE.....	63
3. 3. 1. Dibloc symétrique chargé /neutre.....	63
3. 3. 1. 1. Effet du degré d'ionisation f	64
3. 3. 1. 2. Effet de la force ionique κ_s	69
3. 3. 2. Dibloc chargé non symétrique : effet de la composition x	70
3. 4. CONCLUSION.....	73

CHAPITRE 4

CONFRONTATION DES PREDICTIONS THEORIQUES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4. 1. INTRODUCTION.....	75
4. 2. DIBLOC POLY(ACRYLATE DE BUTYLE) (PBA) / POLY(ACIDE ACRYLIQUE) (PAA).....	76
4. 1. 1. Influence du sel ajouté.....	77
4. 1. 2. Influence du taux de charge f	82
4. 3. DIBLOC POLYSTYRENE(PS) / POLY(ACIDE ACRYLIQUE) (PAA).....	86
4. 4. CONCLUSION.....	88
REFERENCES.....	89
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	90

INTRODUCTION GENERALE

Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs blocs incompatibles, liés entre eux par des liaisons covalentes. Depuis une trentaine d'années l'imagination et les progrès des méthodes de synthèse ont permis de synthétiser une grande variété de copolymères à blocs. Les copolymères diblocs constitués de deux blocs incompatibles sont les plus connus et sans doute les plus étudiés. La présence de deux blocs permet de combiner leurs propriétés souvent différentes (hydrophile / hydrophobes, chargé / neutre, rigide / flexible, amorphe / cristallin). En raison de l'incompatibilité thermodynamique des blocs entre eux, ces systèmes sont capables de s'auto-assembler en une grande variété de structures nanométriques périodiques en masse ou en solution¹. Cette propriété d'auto-assemblage qui donne lieu à une large gamme de morphologies ordonnées à l'échelle nanométrique leur confère une importance particulière dans les domaines de la recherche scientifique et des applications industrielles modernes^{2,3,4}.

Ainsi, outre les questions fondamentales soulevées par l'obtention d'architectures nanométriques complexes, leurs spécificités leur ont ouvert les voies à de nombreuses applications industrielles dans des domaines très variés comme les peintures, l'encapsulation, et la vectorisation de médicaments ou encore les nano-réacteurs. Si le copolymère est de type donneur/accepteur d'électrons, les propriétés d'auto-assemblage sont également utilisées pour contrôler la morphologie des couches actives des dispositifs photovoltaïques^{5,6}. Ces copolymères peuvent être utilisés soit comme additif, soit comme élément constitutif principal du matériau.

Les méthodes de synthèse de ces matériaux se développent de plus en plus en introduisant des étapes plus ou moins sophistiquées et des procédés plus ou moins complexes pour adapter les propriétés aux applications visées^{7,8,9}. Ainsi, les techniques de polymérisation vivante et contrôlée permettent d'obtenir des copolymères à blocs ayant des propriétés moléculaires (masse, nombre de monomères, composition, architecture) contrôlées avec des assemblages de morphologies et de tailles souhaitées¹⁰.

L'élaboration des structures auto-assemblées est faite en général d'abord en solubilisant les copolymères dans un solvant approprié selon la nature des blocs et la morphologie voulue¹¹. Dans le cas d'un solvant sélectif, les structures ordonnées sont accessibles directement en faisant évaporer le solvant. En principe, il est possible d'obtenir les morphologies comme les sphères, les cylindres ou les lamelles en jouant sur la composition du copolymère et le taux de solvatation des blocs^{12,13}.

Ce phénomène de micro séparation de phase est bien modélisé dans la littérature¹⁴ et les prédictions théoriques sont validées par les mesures de diffusion de radiations aux petits angles (rayons X et neutrons).

L'élément de base dans la plupart des applications comprend le bon contrôle de la morphologie et des dimensions des auto-assemblages au niveau moléculaire et des propriétés en solution. Ces propriétés comprennent notamment la nature du motif répétitif, la taille relative du bloc, la masse moléculaire ainsi que les paramètres éventuels de la solution initiale. Parmi de tels paramètres, on peut citer à titre d'exemple la composition du solvant, la concentration de polymère, le pH, la température et la présence d'additifs tel un surfactant, un autre polymère ou un sel.

Dans ce travail nous portons une attention particulière au cas des copolymères dont l'un des blocs est chargé. Dans ce cas l'effet des interactions électrostatiques de longues portées donne un caractère polyélectrolyte au système. En milieu aqueux ou dans un solvant polaire, ces polyélectrolyte peuvent s'ioniser en libérant des petits ions appelés contre-ions. Les contre-ions peuvent être de deux types: ceux libérés par les poly-ions en s'ionisant et ceux provenant du sel ajouté.

Les polyélectrolytes amphiphiles sous forme de copolymères en diblocs chargés / neutres montrent des comportements associatifs permettant la fabrication de matériaux ayant des architectures complexes et contrôlées ouvrant le champ à de nouvelles applications particulièrement en nanotechnologie. La présence, dans ce type de copolymère, d'un bloc hydrophile chargé et d'un autre hydrophobe neutre permet d'obtenir des micelles dans un solvant polaire comme l'eau. La formation de ces agrégats micellaires dans l'eau donne la possibilité à de nombreuses applications comme l'encapsulation, la vectorisation et le largage ciblé de principes actifs. La taille des objets obtenus (<100 nm) peut être contrôlée par divers paramètres moléculaires comme la masse molaire ou la composition du copolymère.

L'un des objectifs de ce mémoire sera de faire une revue bibliographique non exhaustive des travaux effectués sur les systèmes à base de copolymères diblocs. Ce sujet a retenu l'attention d'un très grand nombre de chercheurs à travers le monde montrant son importance qui a un caractère à la fois fondamental et appliqué. Il est pratiquement impossible de réaliser une synthèse bibliographique complète et nous nous sommes donc limités à une sélection qui à notre avis représente les travaux qui ont permis des avancées dans la compréhension du sujet. Nous nous sommes essentiellement intéressés aux copolymères diblocs amphiphiles.

Un autre objectif de ce mémoire est de présenter le modèle de RPA (Random Phase Approximation) à la fois dans ses concepts physiques de base et ses applications numériques au cas des copolymères diblocs en masse et en solution.

Ce mémoire comporte en plus de cette introduction générale, quatre chapitres.

Le premier chapitre présentera une revue bibliographique donnant l'historique des travaux sur les copolymères en général et les molécules amphiphiles notamment les diblocs chargés / neutres. Ce chapitre montre l'état de l'art du sujet traité dans ce mémoire et une illustration claire de son importance.

Le deuxième chapitre portera sur le formalisme théorique permettant d'analyser les propriétés structurales des solutions de polymères en diblocs. On considèrera d'abord les copolymères neutres puis chargés. Ce formalisme est basé sur l'approximation dite de la phase aléatoire introduite pour la première fois par de Gennes dans la théorie des polymères.

Le troisième chapitre présentera des exemples d'application du modèle théorique en mettant l'accent sur les effets des différents paramètres qui interviennent dans ce modèle. Ce chapitre illustre bien la richesse du problème à travers le grand nombre de paramètres mis en jeu.

Le quatrième chapitre donnera quelques applications expérimentales récentes faisant intervenir des techniques performantes d'analyses structurales des copolymères en diblocs chargés / neutres. Les résultats de certains travaux de la littérature sont analysés qualitativement à la lumière des modèles théoriques proposés aux chapitres 2 et 3.

Ce mémoire est clôturé par une conclusion générale résumant les principales observations de ce travail et les perspectives de sa poursuite.

REFERENCES

- [1] T. P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 265, **2003**.
- [2]. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Micelles of Block and Graft Copolymers in Solution*. In: E. Matijevic Editor, *Surface and Colloid Science*, vol. 15. New York: Plenum Press, 1; **1993**.
- [3] G. Riess, Ph. Dumas, G. Hurtrez, *Block Copolymers Micelles and Assemblies*, MML series 5, London, Citus Book, 69, **2002**.
- [4] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1107, **2003**.
- [5] J. A. Gratt, R. E. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3362, **2004**.
- [6] F. Richard, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1, (France), **2008**.
- [7] M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience: New York, **1968**.
- [8] K. Matyjaszewski, *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [9] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [10] G. Laruelle, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (France), **2007**.
- [11] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [12] C. Allen, D. Maysinger, A. Eisenberg, *Colloids Surf. B*, 16, 3, **1999**.
- [13] S. E. Burke, H. Shen, A. Eisenberg, *Macromol. Symp.*, 17 5, 273, **2001**.
- [14] A. F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J.-F Joanny, H. Löwen, *Adv. Polym. Sci.*, 166, 113, **2004**.

CHAPITRE 1

GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
DES COPOLYMERES EN DIBLOCS

1. 1. COPOLYMERES A BLOCS EN MASSE

Un copolymère à blocs est une macromolécule constituée de séquences de polymères de nature chimique différente reliés entre eux par une liaison covalente pour former une seule macromolécule. L'architecture peut être contrôlée par un choix judicieux de la méthode de synthèse et on peut ainsi obtenir des copolymères en dibloc, tribloc ou multibloc ayant une structure linéaire, en étoile ou de type greffé. Si la chaîne est constituée de deux blocs de nature chimique différente A et B, on obtient un copolymère dibloc AB.

D'autres structures plus complexes sont possibles comme les étoiles "multi arms" à plusieurs branches^{1,2} (Figure 1. 1).

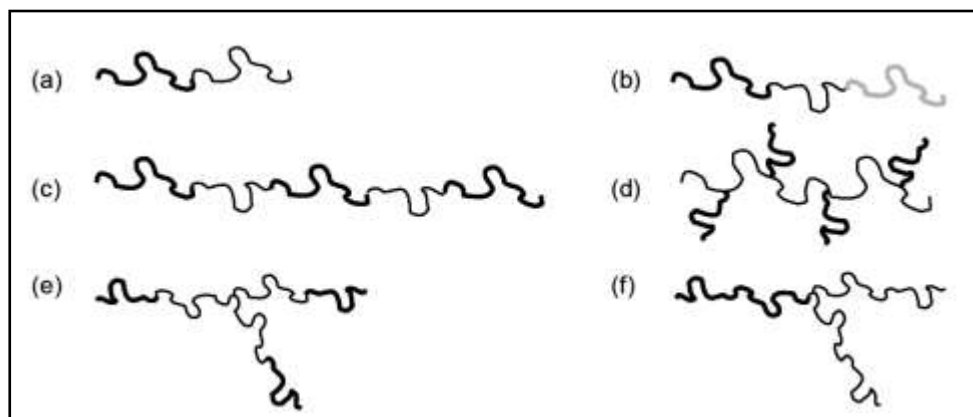


Figure 1. 1 : Quelques architectures de copolymères à blocs: dibloc AB (a) ; tribloc ABC (b); multibloc $A_n B_m$ alterné (c); greffé (d); en étoile $(AB)_n$ (e) ou $A_n B_m$ (f)^{1,2}.

Les fondus de copolymères à blocs peuvent subir une séparation de phase due à l'incompatibilité entre les deux blocs. La liaison covalente entre les deux blocs donne un caractère particulier à la séparation de phase qui se fait sur une échelle nanoscopique, d'où le nom de séparation microphase ou transition ordre désordre.

Un copolymère où les deux blocs sont flexibles peut donner lieu à une multitude de morphologies par transition microphase et auto-assemblage.

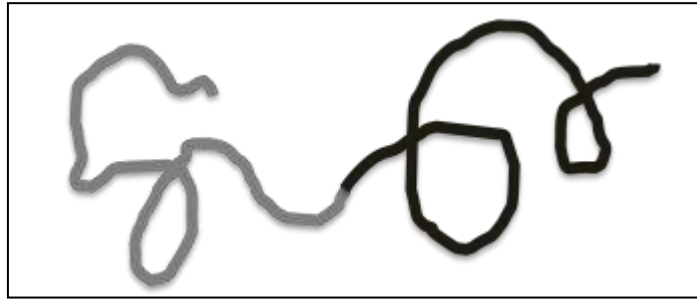


Figure 1. 2 : Schéma d'un dibloc flexible.

Le type de morphologie est déterminé par des paramètres comme la composition, donnée par exemple par la fraction volumique ϕ_A du bloc A, le paramètre d'interaction entre les deux blocs A et B, χ_{AB} (inversement proportionnel à la température T), et le nombre de monomères N . Le produit $\chi_{AB}N$ détermine le pouvoir de séparation du système, il permet de distinguer trois régimes : (i) le domaine de faible ségrégation (très proche de la transition ordre-désordre: $N\chi_{AB} \leq 10$), (ii) le domaine de forte ségrégation pour $N\chi_{AB} > 100$, (iii) ainsi qu'un domaine intermédiaire pour $10 < N\chi_{AB} < 100$. Différents modèles ont été développés pour caractériser chaque type de morphologie selon la valeur des paramètres du copolymère.

Sur le plan théorique, Meier³, et al. ont généralisé les travaux de Leary et Williams^{4,5} et ceux de Krigbaum⁶ qui ont considéré le cas de copolymères triblocs ABA, en déterminant les dimensions des microdomaines pour une structure lamellaire. Helfand et Wasserman⁷ ont appliqué la théorie générale de champs moyen ou "self-consistent field theory" (SCFT) ou encore "mean field theory" en utilisant l'hypothèse d'une interface de taille négligeable entre les microdomaines ce qui limite la validité de cette théorie au régime de forte ségrégation où $\chi_{AB}N \gg 10,5$. En particulier, cette approche ne peut pas être utilisée pour décrire la transition ordre-désordre induite par la température. D'un autre côté, la théorie de Leibler⁸ de type RPA

s'applique plutôt au régime de faible ségrégation pour de faibles χN mais proche de la transition ordre-désordre. Toujours en utilisant la théorie de champ moyen, Benoit et al.⁹ ont développé le modèle RPA (Random Phase Approximation), proposé par de Gennes¹⁰, pour déterminer le point critique de séparation microphase près de la transition ordre-désordre, en utilisant les paramètres du copolymère considéré. Matsen et al.¹¹ ont examiné l'agencement de différents copolymères en masse et sous forme de films minces permettant d'unifier les régimes de fortes et de faibles ségrégation^{12,13}.

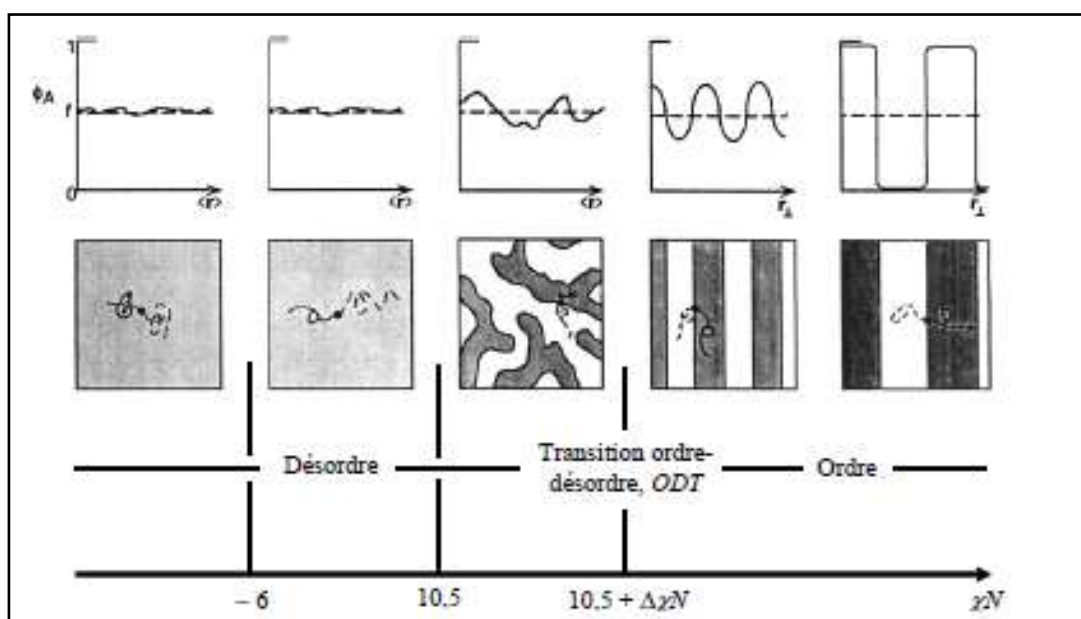


Figure 1. 3 : Représentation schématique des différents régimes décrivant l'organisation des blocs en fonction du pouvoir de ségrégation pour un copolymère dibloc symétrique. f représente l'amplitude des fluctuations locales de composition¹⁴ (A ne pas confondre avec le taux d'ionisation pour lequel on a utilisé la même lettre aux chapitres suivants).

Plusieurs modèles ont été développés pour l'étude de l'auto-assemblage de copolymères comme par exemple les travaux de Binder utilisant les méthodes de dynamique moléculaire et de Monte Carlo^{15,16} donnant des résultats cohérents avec ceux des théories de champ moyen

ou SCFT. Ces résultats ont permis de mettre au point le diagramme de phase porté sur la Figure 1. 4 pour un dibloc symétrique. Ce diagramme montre la variation de χN en fonction de la composition du copolymère notée f . Nous attirons l'attention du lecteur que dans les chapitres suivants de ce mémoire, la composition sera notée x et f représentera la fraction de charge du monomère.

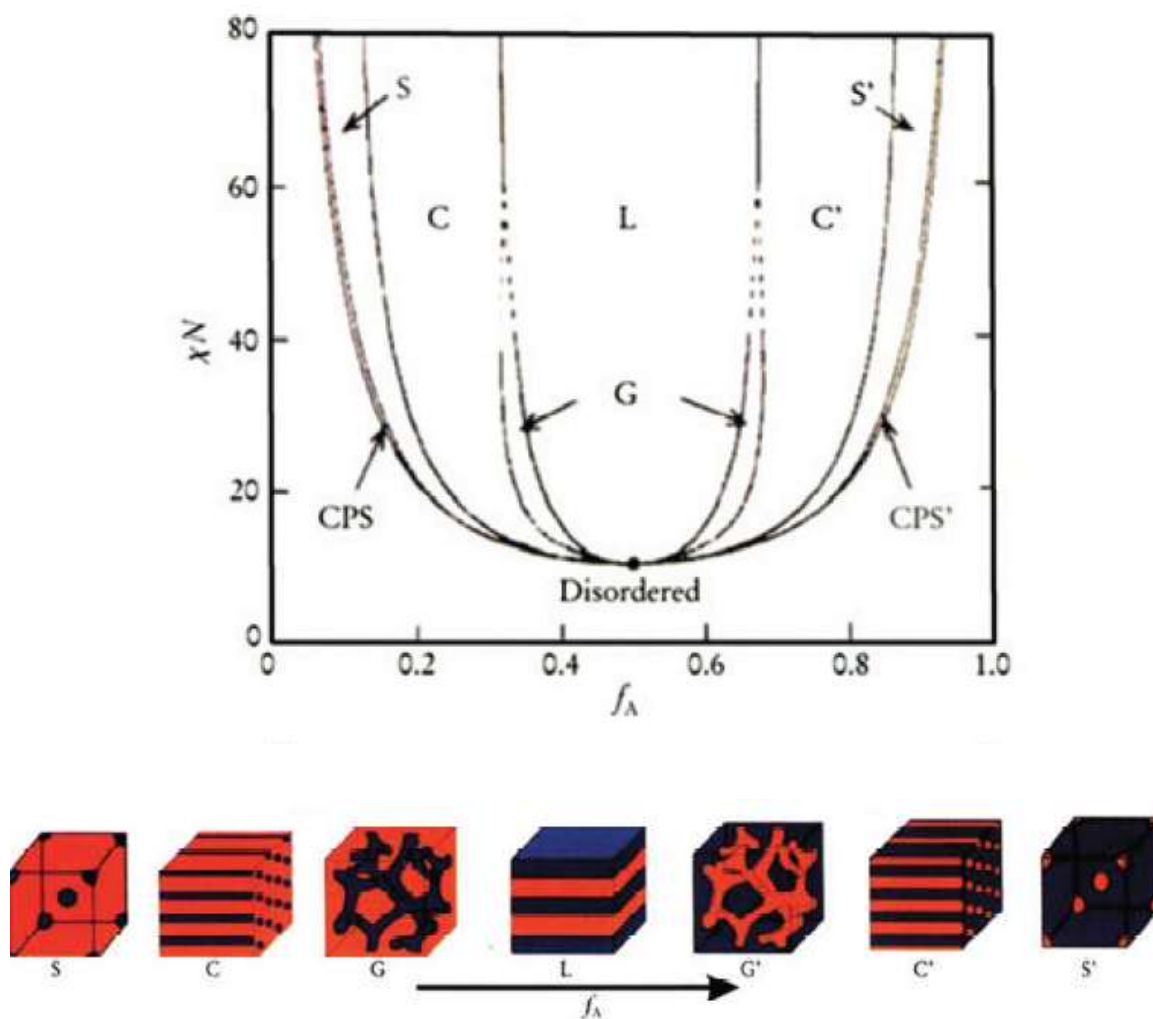


Figure 1. 4 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc linéaire A-b-B avec des longueurs de Kuhn égales en fonction de la fraction volumique du bloc A. Quatre morphologies sont obtenues à l'équilibre : S (sphérique cubique centré), G (gyroïde), L (lamellaire) C, (cylindrique hexagonale)¹⁷.

On observe sur le diagramme de la Figure 1. 4 deux domaines séparés par la ligne de transition ordre-désordre. Le domaine désordonné est caractérisé par un système homogène alors que le domaine ordonné montre une structure présentant une ou plusieurs dimensions caractéristiques correspondant à des morphologies à base de sphères, de cylindres ou de lamelles et d'autres plus complexes comme la phase cubique bicontinue appelée phase gyroïde.

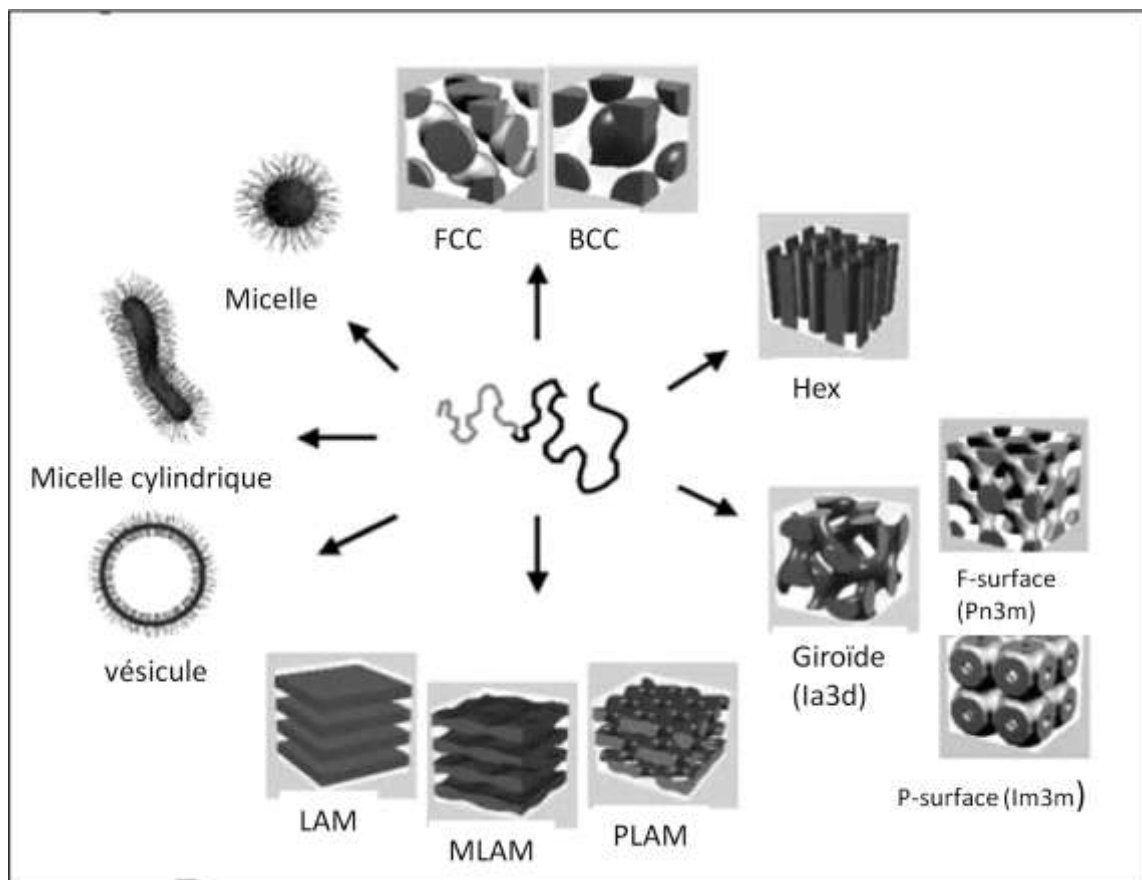


Figure 1. 5 : Différentes morphologies obtenues pour un dibloc flexible de type AB¹⁸.

Les mesures expérimentales sur les copolymères flexibles ont surtout été réalisées dans les conditions de forte ségrégation où les lignes de séparation des différentes phases sont verticales et les différentes morphologies provenant de la microséparation de phases, peuvent changer d'une structure sphérique à cylindrique ou lamellaire en faisant varier la composition du copolymère (Figure 1. 4). Proche de la transition ordre-désordre dans les conditions de faible ségrégation, les lignes entre les phases ne sont pas et présentent une courbure de plus en plus forte au voisinage de la transition. Notons que la Figure 1. 5 montre en plus des structures représentées sur le diagramme de phase précédent d'autres structures qui peuvent apparaître en présence de solvant comme celles des micelles, micelles cylindriques ou vésicules.

Il est intéressant de noter qu'il a été possible de vérifier expérimentalement l'existence des différents domaines suggérés par la théorie. Bates et al.¹⁹ ont étudié expérimentalement le comportement près de la transition ordre-désordre, de dix copolymères diblocs poly(styrène)-poly(isoprène) PS-PI avec des fractions volumiques en poly(isoprène) PI allant de 0,24 à 0,82. Les températures de transition de phase ont été obtenues par rhéologie alors que les morphologies ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (TEM) et diffusion des RX aux petits angles (SAXS). Sur le diagramme de phase obtenu (Figure 1. 6), les points expérimentaux représentent une transition ordre-désordre (cercles pleins) ou une transition ordre-ordre (cercles vides). La ligne la plus basse représente la courbe théorique de la transition ordre-désordre. Cinq microstructures distinctes telles que des phases sphériques (Im3m), cylindriques hexagonales (HEX), lamellaires (LAM), lamellaires trouées hexagonales (HPL) ou « Hexagonal Perforated Lamellar » et cubiques bicontinues (Ia3d) ont été observées. De plus le diagramme expérimental n'est pas symétrique contrairement au diagramme théorique correspondant, ce qui est probablement dû à l'asymétrie des deux blocs polystyrène/polyisoprène. Des diagrammes de phase similaires ont été observés pour les systèmes PEP-PEE (PEP = poly(éthylènepropylène), (PEE = poly(éthyléthylène))²⁰, PE-PEE (PE = polyéthylène)²¹, PS-P2VP (PS = polystyrène, P2VP = poly(vinylpyridine))²².

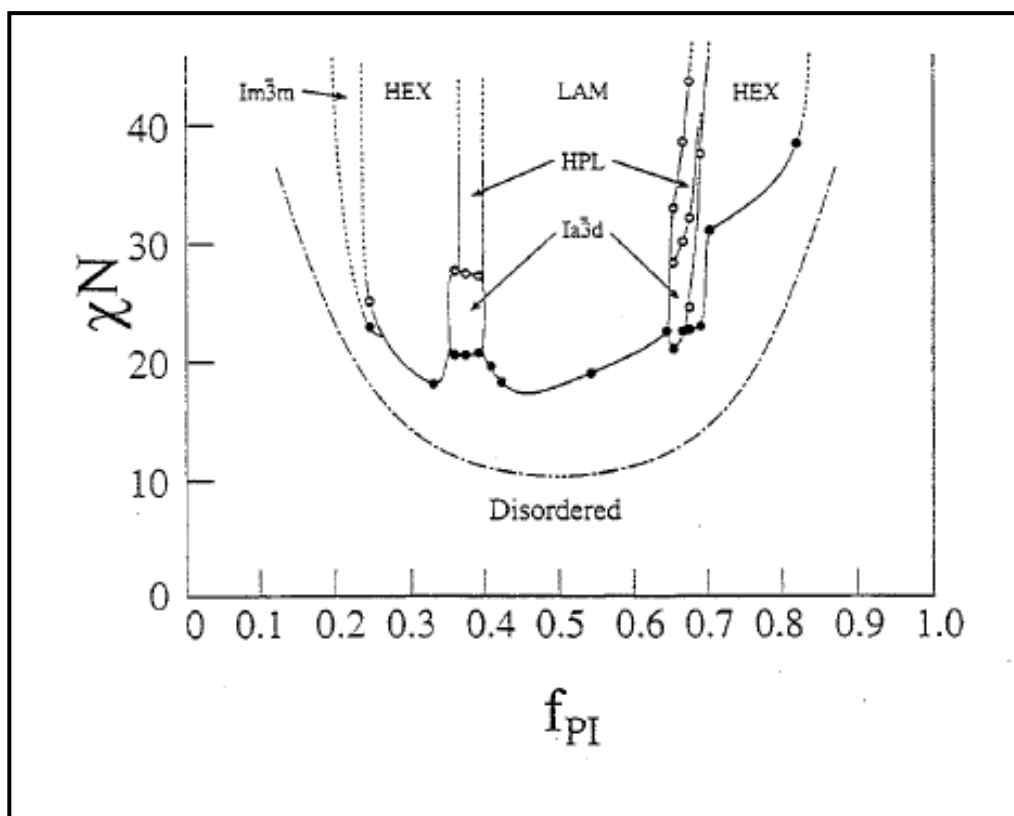


Figure 1. 6: Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc poly(isoprène)-poly(styrène). Cinq phases ont été déterminés : sphériques ($Im\bar{3}m$), cylindriques hexagonales (HEX), lamellaires trouées hexagonales (HPL), lamellaires (LAM), et cubiques bicontinues ($Ia\bar{3}d$). Ce diagramme est repris de la référence 23.

Un autre exemple expérimental est donné par le système polystyrène-b-poly(acide acrylique) (PS-b-PAA) considéré par Bendejacq et al.²⁴. Les copolymères considérés dans ce travail ont été synthétisés à l'aide d'une polymérisation radicalaire contrôlée suivant un procédé développé par Rhodia (MADIX) et sont caractérisés par des indices de polydispersité élevés compris entre 2.1 et 2.6. Cependant, les films obtenus par évaporation dans le THF ont permis de mettre en évidence des structures ordonnées contrairement à ce que l'on pouvait attendre des effets de polydispersité susceptibles de distordre les phases ordonnées. Le diagramme de phase expérimental obtenu par Bendejacq est montré sur la Figure 1. 7. Bien que présentant une asymétrie importante, on peut noter que ce diagramme de phase est en bon accord, en ce qui concerne les phases et leur position, avec les résultats théoriques et expérimentaux connus. L'auteur suppose que la disparition de certaines phases (phase giroïde ou phase cubique I) ainsi que la coexistence des phases C (ou cylindrique hexagonal) et L (pour lamellaire) pourraient être attribuables à la nature polydisperse de ce système. En supposant

les transitions ordre-désordre comme descriptibles par l'approche SCFT, il a également été estimé que le paramètre de Flory-Huggins entre le styrène et l'acide acrylique possédait une valeur de 0,40 indiquant que la force de ségrégation est forte pour ce copolymère.

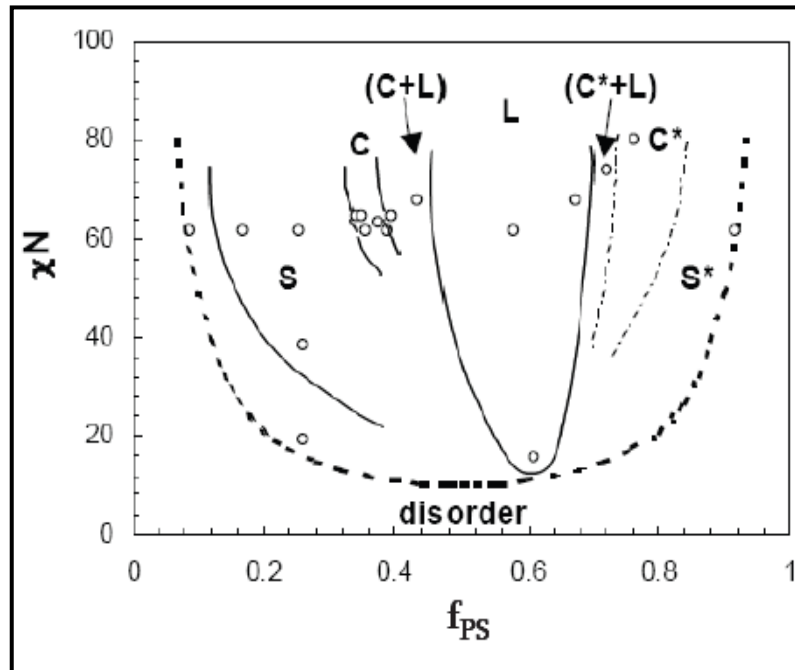


Figure 1. 7 : Diagramme de phases des copolymères diblocs PS-b-PAA à l'état fondu²⁴. Les traits pleins et en pointillés sont des frontières servant de guides pour les yeux. La courbe en trait pointillé est la frontière de transition ordre-désordre prédite par l'approche de champ moyen.

Si l'un des blocs est rigide, nous avons plutôt une architecture du copolymère un peu différente comme le montre la Figure 1. 8.

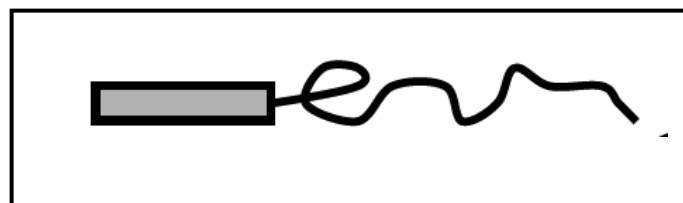


Figure 1. 8 : Schéma d'un copolymère rigide-flexible

Dans ce cas, les arrangements moléculaires montrent des structures nouvelles de type cristallin provenant d'une combinaison d'effets enthalpiques et entropiques.

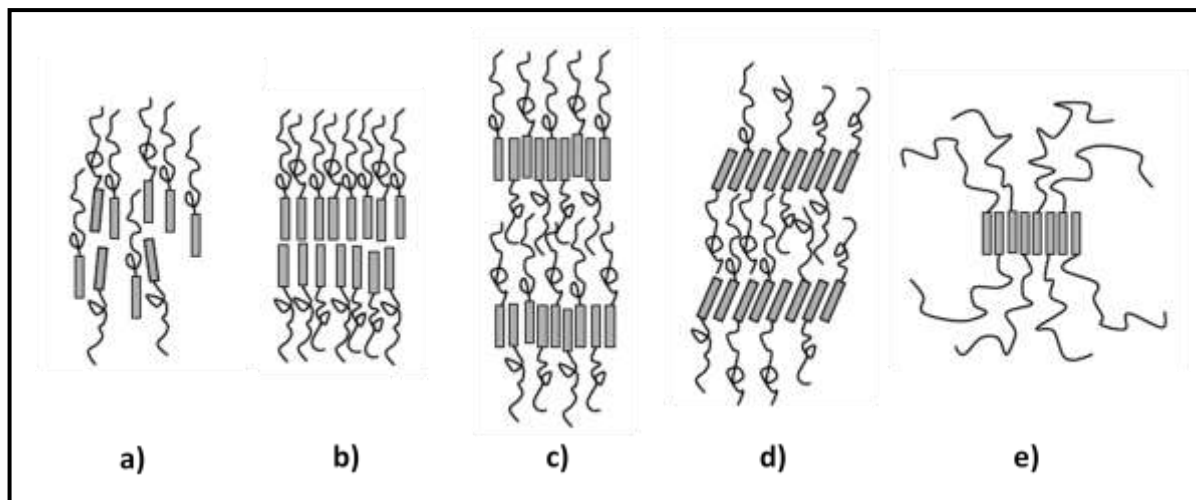


Figure 1. 9 : Auto-assemblage de copolymères rigide-flexible: a) nématique, b) smectique-A bicouche, c) smectique-A monocouche, d) smectique-C monocouche, e) "palet de hockey"²⁵.

Semenov et Valencino²⁶ sont à l'origine des études théoriques sur le comportement en masse des copolymères à blocs rigide-flexible, ils ont considéré plusieurs paramètres tels que les interactions stériques entre blocs rigides, l'étirement des parties flexibles et les interactions non favorables entre les parties flexibles. Ils ont proposé ainsi deux phases, une phase nématique et une phase smectique-A où les parties rigides s'orientent de façon perpendiculaire à un assemblage lamellaire qui peut être soit de type monocouche ou bicouche. Un peu plus tard, ces mêmes auteurs^{27,28} ont introduit la phase smectique-C dans laquelle les blocs rigides ont la particularité de s'incliner par rapport à la normale. Enfin, ils ont établi un diagramme de phase théorique, en décrivant des transitions du second ordre entre la phase nématique et la phase smectique-A et entre la phase smectique-A et la phase smectique-C. Suite à ces études, Williams et Fredrickson²⁹ ont observé des structures non lamellaires, dans lesquelles les segments rigides s'organisent en disques cylindriques semblable à des "palets de hockey". Cette structure a été obtenue pour des copolymères "rigide-flexible" avec des fractions volumiques en bloc "flexible" importantes ($f > 0,9$).

La présence d'un bloc rigide entraîne une dissymétrie supplémentaire de conformation qui se manifeste par une interaction entre les blocs plus accentuée que dans les cas où ils sont tous

les deux flexibles. Ainsi, le paramètre de micro-séparation ($\chi_{AB}N$) est plus faible dans le cas où l'un des blocs est rigide.

Ce système a un intérêt particulier dans de nombreuses applications, mais il ne constitue pas une partie essentielle de ce mémoire. Pour cela, nous avons choisi de ne pas détailler plus cet aspect ici.

1. 2. COPOLYMERES A BLOCS EN SOLUTION

L'importance des copolymères diblocs amphiphiles montrant un phénomène d'agrégation en solution due à l'incompatibilité des deux blocs^{30,31,32} provient du grand nombre d'applications dans des domaines comme le relargage ou le transport de médicaments. Les agrégats peuvent être sphériques ou de type micelles dans l'eau et dans les solvants organiques.

1. 2. 1. Copolymères amphiphiles

1. 2. 1. 1. Molécules amphiphiles et processus d'agrégation

Le mot amphiphile vient du Grec où 'amphi' veut dire 'les deux' et philie pour 'qui aime'. De telles molécules sont constituées de deux espèces interagissant différemment avec le solvant qui est souvent l'eau d'où la nomenclature fréquente de segments hydrophile (soluble dans l'eau) et hydrophobe (non soluble). Plus généralement pour un solvant organique, on parle de segment solvophile et solvophobe. Dans un solvant sélectif les molécules amphiphiles forment des auto-assemblages ou agrégats micellaires qui peuvent varier d'une sphère, sphère creuse (couronne), cylindre ou autres structures plus complexes. Le plus souvent, les segments solvophobes se rassemblent dans le cœur de la micelle et les segments solvophiles beignent dans le solvant. La micellisation a lieu lorsque la concentration atteint la concentration micellaire critique dite c.m.c. A la concentration critique de gélification dite c.g.c. les micelles s'organisent en réseaux. Ces notions sont généralisées au cas des copolymères diblocs qui peuvent servir de matériaux de substitution aux tensioactifs classiques. C'est pour cette raison que les problèmes de synthèse, de caractérisation et d'étude des copolymères à blocs amphiphiles ont connu un intérêt particulier ces dernières années.

Dans le cas d'un dibloc dans un solvant sélectif (bon pour un bloc et mauvais pour l'autre) les agrégats dépendent de nombreux paramètres comme la concentration, la température, la composition et la longueur des blocs, l'architecture du copolymère, la nature du solvant. Il y a un équilibre entre les trois contributions suivantes : celle des blocs ayant une

conformation compacte formant le cœur de la micelle, l'interaction entre les chaînes de la couronne et l'énergie interfaciale solvant / cœur de la micelle. La compréhension de la relation entre cet équilibre et les structures qui en résultent nécessite la prise en compte des paramètres d'auto-assemblage et des interactions mises en jeu.

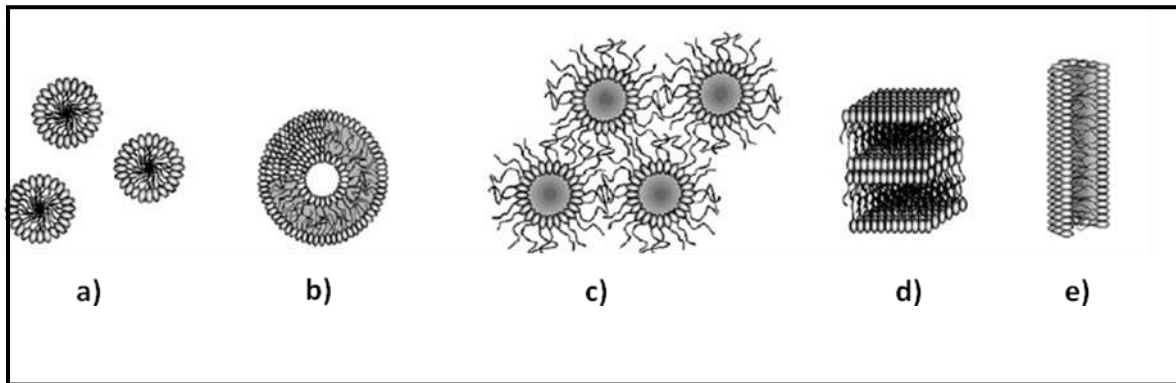


Figure 1. 10 : Exemples de morphologies obtenues en solution à partir de copolymères à blocs : a) micelles sphériques, b) vésicules, c) agrégats de micelles d) structures lamellaires, e) micelles tubulaires ou cylindriques. Figure adaptée de la référence 33.

Dans une solution eau/huile en présence de molécules amphiphile, il y a séparation entre une phase riche en eau et une autre riche en huile par suite d'attraction des parties hydrophobes et leur rejet de l'eau. Les parties amphiphiles se mettent à l'interface hydrophile-hydrophobe et ainsi les molécules forment des agrégats colloïdaux ou micelles (Figure 1. 11). Une micelle est directe si la partie hydrophobe est dirigée vers l'intérieur et la partie hydrophile dans la phase aqueuse et vice versa pour une micelle inverse.

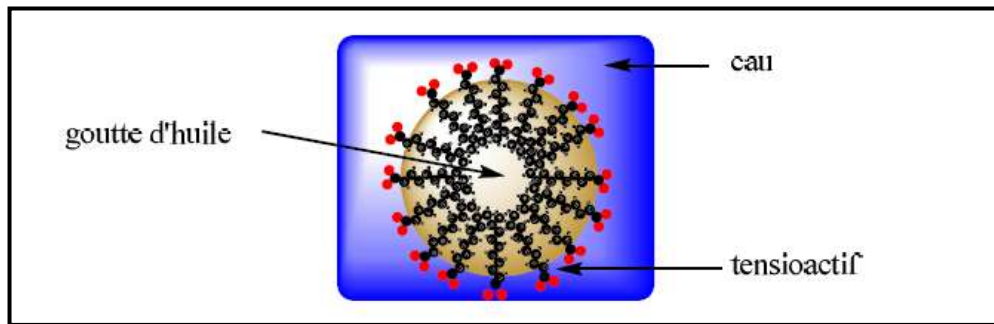


Figure 1. 11 : Représentation d'une micelle de tensioactif classique dans une solution eau / huile. Cette figure a été reprise de la référence 34.

Il en est de même pour un dibloc amphiphile dans un solvant sélectif pour lequel les blocs insolubles s'associent en formant des nano-structures pour minimiser la surface de contact avec le solvant (Figure 1. 12).

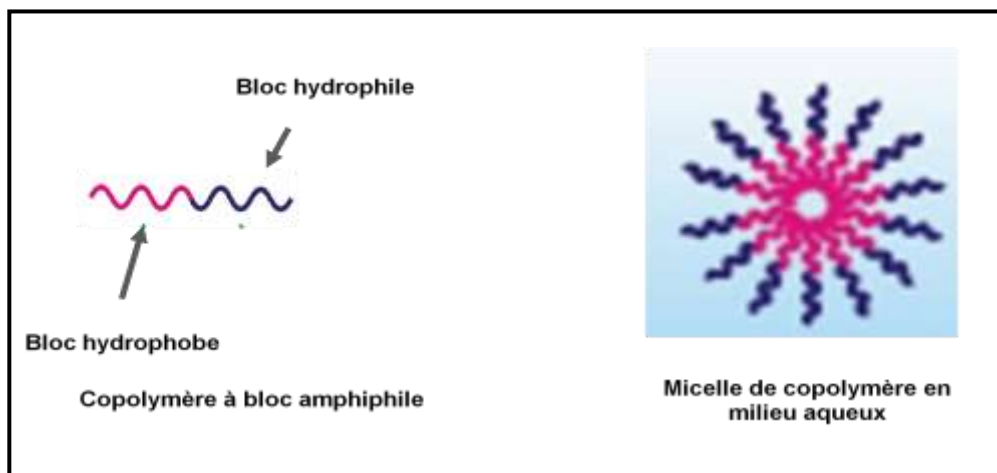


Figure 1. 12 : Schéma d'une micelle d'un dibloc amphiphile.

A une température donnée, l'équilibre micellaire intervient à la concentration micellaire critique (cmc) dite aussi concentration d'agrégation critique (cac). Pour un copolymère de grande masse, cette concentration est inférieure à celle des tensioactifs ordinaires ($8,10^{-3}$

mol.L⁻¹ à 25°C pour le SDS) et est de l'ordre de 10⁻⁵ à 10⁻⁸ mol.L⁻¹. Pour une concentration inférieure à la cmc, le copolymère est dissout dans la solution. A la concentration critique de gélification (cgc), les micelles s'ordonnent en réseau.

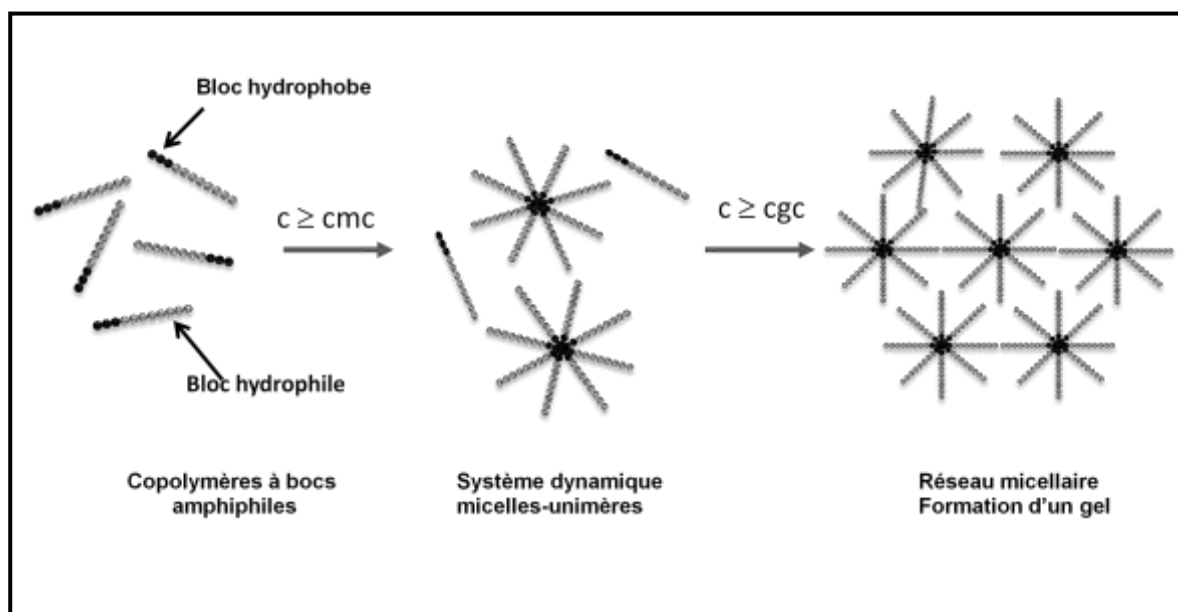


Figure 1. 13 : Processus de formation de micelles et de gélification. Figure adaptée de la référence 34.

Les micelles de copolymères à blocs peuvent être divisées en deux catégories : des micelles directes ou des micelles inverses. Dans un solvant polaire tel que l'eau, des micelles sont directes ayant un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile sont formées. Au contraire, les dans des solvants non polaires, la localisation des blocs est inversée, les blocs hydrophobes constituent la couronne et les blocs hydrophiles forment le cœur micellaire (Figure 1. 14).

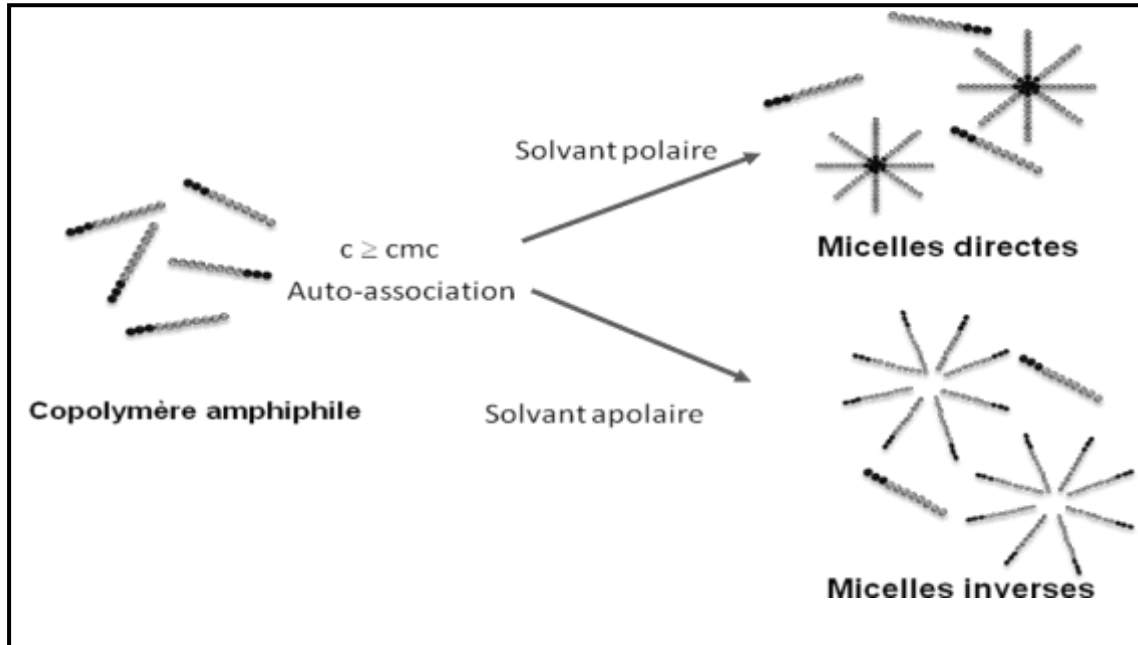


Figure 1. 14 : Micelles inverses et directes. Figure adaptée de la référence 34.

Chacune des deux catégories de micelles précédentes peut être subdivisée en deux sous catégories en fonction de la composition des blocs (la fraction volumique respective de chaque bloc): les micelles dites "star" ou "crew-cut" composées de copolymères à blocs au sein desquels les segments formant la couronne sont plus longs que ceux formant le cœur, et les micelles de type "crew-cut" caractérisées par un cœur de taille importante et une couronne relativement fine.

Parmi les exemples expérimentaux, on peut citer le copolymère amphiphile PS-PAA où le bloc PAA est soluble dans l'eau et le bloc PS est hydrophobe. En solution aqueuse, ce copolymère forme des agrégats où le cœur est constitué de PS et la couronne de PAA. Si la

longueur du bloc PS est comparable ou inférieure à celle du PAA, la micelle est sphérique en étoile constituée d'un cœur hydrophobe et une couronne de type polyélectrolyte. Eisenberg et al. ont étudié ce genre de copolymère avec un bloc PS plus long que celui du PAA. Ils ont obtenu³⁵ des structures de type cylindre hexagonal (wormlike), lamellaire et des vésicules^{36,37,38}. Les diblocs asymétriques de PS-PAA forment des micelles sphériques gelées sans présence de solvant dans le cœur dès que le degré de polymérisation du PS dépasse 10.

1. 2. 1. 2. Quelques considérations théoriques

Plusieurs modèles théoriques permettant de rendre compte du comportement des copolymères en solution ont été proposés. La théorie basée sur les lois d'échelle a été initiée par de Gennes et résumée dans son livre¹⁰. D'autre part, Alexander-de Gennes³⁹ ont proposé un modèle décrivant la formation, la taille et le nombre d'agrégation des micelles de copolymères à l'aide de la longueur des blocs constitutifs et de l'interaction^{40,41,42}. Daoud et Cotton ont considéré par une approche basée sur la notion de blob et des lois d'échelle le cas de copolymères en bon solvant⁴³. Zhulina et Birshtein ont examiné de près les copolymères diblocs dans un solvant sélectif⁴⁴ et l'intérêt porté à ce sujet continue de susciter des travaux jusqu'à nos jours en introduisant des concepts nouveaux sur les nanostructures cœur-couronne⁴⁵ et sur les copolymères portant un bloc chargé de type polyélectrolyte^{46,47}.

L'application des théories de champ moyen aux copolymères a aussi connu des développements significatifs⁴⁸. Noolandi et Hong ont étudié la formation de micelles de copolymère diblocs en solvant sélectif et déterminé leur taille et leur nombre d'agrégation en fonction du degré de polymérisation. Les résultats théoriques dans la plupart des cas étudiés ont montré un bon accord avec les mesures expérimentales par diffusion de rayons X et de neutrons. La concentration critique micellaire, la formation de bicouches lamellaires⁴⁹, l'effet de la température sur le rayon hydrodynamique et sur le nombre d'agrégation⁵⁰, la transition de micelle sphérique à micelle cylindrique, l'influence de la polydispersité ont fait l'objet de nombreuses investigations. Les modèles de RPA (Approximation de la Phase Aléatoire) développés par d'autres chercheurs^{51,52,9} avaient aussi pour objectif la compréhension du phénomène d'auto-assemblage des copolymères en solution. Il est possible également de transposer les considérations géométriques simples développées pour les systèmes amphiphiles de type tensioactifs ou lipides⁵³ à l'étude des morphologies d'auto-assemblage des copolymères. L'importance des considérations géométriques et macromoléculaires est

ainsi mise en évidence dans l'analyse des superstructures et des propriétés physico-chimiques sans le recours à une connaissance détaillée des interactions entre les micelles.

1. 2. 1. 3. Quelques considérations expérimentales

Parmi les propriétés qui caractérisent les structures micellaires nous pouvons citer :

- ✓ la masse totale de la micelle M_m ,
- ✓ le nombre d'agrégation ou nombre de diblocs par micelle qui est équivalent au nombre de blocs hydrophobes dans le cœur micellaire,
- ✓ le rayon de giration de la micelle ou encore moyenne quadratique des distances des chaînes au centre de gravité de la micelle R_g ,
- ✓ le rayon hydrodynamique ou taille effective de la micelle obtenue à partir de sa dynamique R_H ,
- ✓ le rayon du cœur de la micelle constitué par les blocs hydrophobes et éventuellement des molécules de solvant R_c ,
- ✓ l'épaisseur de la couronne faite de chaînes hydrophiles baignant dans le solvant, L ,
- ✓ le second coefficient du viriel qui décrit la qualité du solvant A_2 .

Pour obtenir ces propriétés plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées comme l'indique le Tableau 1. 1.

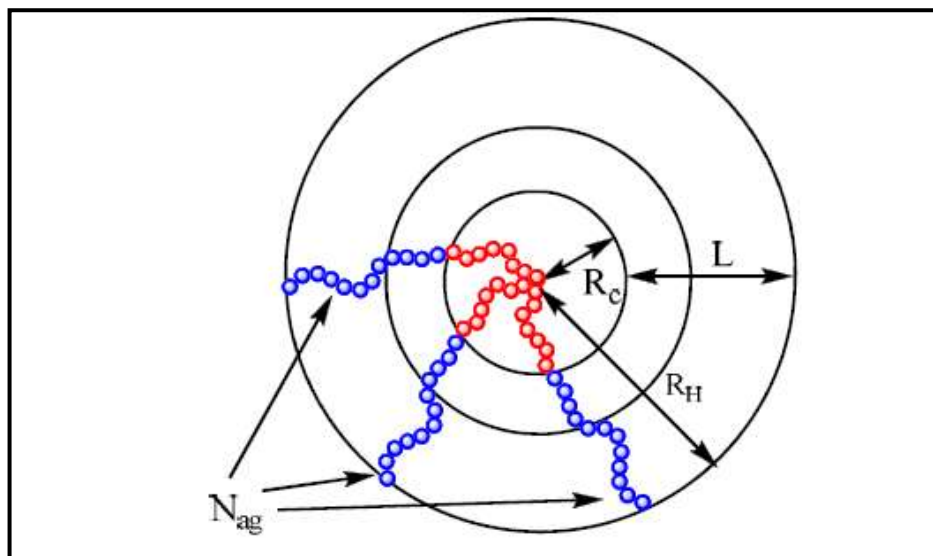


Figure 1. 15 : Représentation d'une micelle en solution et de quelques paramètres micellaires³⁴.

Techniques expérimentales	Caractéristiques des systèmes micellaires
Microscopie électronique en transmission (MET)	Morphologie, taille
Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS)	R_g, R_C, L, M_m
Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	
Diffusion statique de la lumière (SLS)	R_g, A_2, M_m, cmc
Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	R_H
Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	R_H , dynamique de l'équilibre micellaire
Ultracentrifugation	Densité des micelles, M_m , ration entre micelles et unimères
Spectroscopie de fluorescence	cmc, cmt , dynamique des chaînes
Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	Dynamiques des chaînes
Techniques viscosimétriques	R_H , viscosité intrinsèque

Tableau 1. 1: Techniques expérimentales pour la caractérisation de solutions micellaires.

1. 2. 2. Copolymères amphiphiles ayant un bloc chargé

Ce type de copolymère amphiphile où le bloc hydrophile est chargé (polycation ou polyanion) présente des propriétés particulières qui leur confèrent de nombreuses applications allant de la stabilisation colloïdale à l'encapsulation et le largage de molécules bioactives ou encore le contrôle de la gélification, la lubrification et les écoulements des fluides⁵⁴. L'une des différences majeures avec les diblocs amphiphiles neutres réside dans la présence des interactions électrostatiques de longues portées dues aux charges existant dans le bloc hydrophile et les petits ions dispersés dans la solution. Il y a donc deux paramètres supplémentaires qui sont le degré d'ionisation et la force ionique de la solution.

La solubilité du copolymère dépend de la longueur respective des deux blocs et du degré d'ionisation du bloc chargé. Un copolymère symétrique sera peu soluble alors qu'un copolymère dissymétrique où la partie chargée est longue sera très hydrosoluble. Ces copolymères peuvent former en solution aqueuse de nombreuses structures par auto-association des parties neutres qui se trouvent en mauvais solvant. Parmi les facteurs qui contrôlent cette auto-association on peut citer la composition du solvant, la nature chimique des deux blocs, leurs longueurs respectives et la quantité de sel ajouté. Par exemple, pour les diblocs ioniques de poly(styrène-*b*-acrylate) (PS-*b*-PA) ayant la longueur du bloc polyélectrolyte PA plus petite que celle du bloc hydrophobe PS, Eisenberg et al.^{55,56,57} ont observé expérimentalement une multitude de structure différentes incluant des structures lamellaires, hexagonales cylindriques, la formation de vésicules ou des micelles sphériques ayant un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile.

Netz⁵⁸ a établi un diagramme de phase en fonction de la longueur des deux blocs. Forster et al.⁵⁹ ont validé ce type de diagramme à l'aide de la diffusion de neutrons aux petits angles. Zhulina et Borisov⁶⁰ ont proposé un modèle basé sur une théorie de champ moyen ou SCFT appliqué aux micelles dynamiques (en équilibre). Dans ces modèles théoriques, l'énergie libre de la couronne est dominée par les effets de répulsions électrostatiques entre les monomères chargés et par la diminution de l'entropie de translation due à la condensation des contre ions.

Pour une micelle ayant un nombre d'agrégation élevé, la plupart des contre ions se trouvent à l'intérieur de la couronne à cause de l'attraction électrostatique du bloc chargé. Par conséquent, si la force ionique est faible le nombre d'agrégation diminue si la longueur du bloc chargé dans la couronne augmente. La théorie du blob a permis d'obtenir les lois

d'échelle suivantes pour le nombre d'agrégation en fonction du degré d'ionisation f du bloc chargé 1 et paramètres de volume exclu v , les indices 1 et 2 réfèrent aux blocs chargé et neutre respectivement :

$$N_{\text{agg}} \sim (fN_1)^{-3} (fN_2v_2^2)^2 \quad (1.1)$$

avec f le degré d'ionisation du bloc polyelectrolyte 1, 2 le bloc insoluble, N_1 et N_2 les degrés de polymérisation des blocs 1 et 2 et v_1 et v_2 les seconds coefficients du viriel de 1 et 2.

Si on augmente la force ionique en augmentant la concentration de sel ajouté, les interactions électrostatiques sont écrantées réduisant les répulsions entre les blocs chargés dans la couronne. Ainsi, la théorie du blob prédit que le nombre d'agrégation croît avec la concentration en sel ϕ_s selon la loi d'échelle suivante :

$$N_{\text{agg}} \sim (fN_1)^{-3/11} (N_2v_2^2)^{10/11} \phi_s^{6/11} \quad (1.2)$$

La concentration micellaire critique diminue avec la force ionique et la structure des agrégats peut être modulée en modifiant le pH et la force ionique due au couplage entre l'agrégation et l'ionisation du bloc chargé en notant que le pH à l'intérieur de la couronne est inférieur au pH de la solution. Une augmentation du pH de la solution entraîne une ionisation plus élevée du bloc chargé et une augmentation des interactions électrostatiques dans la couronne et le nombre d'agrégation diminue parfois de façon discontinue. Il peut en résulter un équilibre entre de grandes micelles ayant une couronne faiblement ionisée et de petites micelles ayant une couronne fortement ionisée.

Finalement, il est intéressant de noter que de nombreux auteurs^{61,62,63,64} ont œuvré sur les possibilités de modifier d'une certaine manière la structure chimique du copolymère pour contrôler la dynamique d'association des agrégats. Cette méthode consiste à inclure des unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe pour réduire la nature l'hydrophobe du bloc insoluble et ainsi susciter l'échange de chaînes copolymères entre les agrégats et diminuer la tension

superficielle cœur / solvant. A titre d'exemple, nous citerons le cas du copolymère Poly butyl acrylate – Poly acrylic acid (PBA – PAA) qui a été utilisé en mettant une fraction variable d'unité acide acrylique dans le bloc hydrophobe⁶⁵. Les unités d'AA sont sensibles au pH. L'impact de sollicitations extérieures comme une variation de pH ou de température a été analysé par différentes techniques. Nous reviendrons sur ces résultats au quatrième chapitre pour plus de détails.

REFERENCES

-
- [1] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, Y. Tselikas, V. Efstradiadis, *Chimika Chronika*, **24**, 189, **1996**.
- [2] N. Hadjichristidis, Y. Tselikas, H. Iatrou, V. Efstradiadis, A. Avgeropoulos, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **33**, 1447, **1996**.
- [3] D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **26**, p. 81-98, 1969.
- [4] D. Leary, M. Williams, *J. Polym. Sci. B*, **8**, 335, **1970**.
- [5] D. Leary, M. Williams, *J. Polym. Sci. B*, **11**, 345, **1973**.
- [6] W. Krigbaum, S. Yazgan, W. Tolbert, *J. Polym. Sci. B*, **11**, 551, **1973**.
- [7] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **9**, 879, **1976**.
- [8] L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602, **1980**.
- [9] M. Benmouna, H. Benoit, M. Duval, A. Z. Akcasu, *Macromolecules*, **20**, 1107, **1987**.
- [10] P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1979**.
- [11] K. O. Rasmussen, G. Kalosakas, *J. Polym. Sci. B*, **40**, 1777, **2002**.
- [12] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 7641, **1996**.
- [13] M. W. Matsen, *J. Phys. : Condens. Matter*, **14**, R21, **2002**.
- [14] J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, G.D. Wignall, *Macromolecules*, **28**, 1429, **1995**.
- [15] K. Binder, M. Muller, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **5**, 315, **2000**.
- [16] K. Binder, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [17] M. W. Matsen, F.S. Bates, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 945, **1997**.
- [18] S. Forster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 688, **2002**.

-
- [19] F. S Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today*, 52, 32, **1999**.
- [20] F. S. Bates, M. F. Schulz, A. K. Khandpur, S. Förster, J. H. Rosedale, K. Almdal, K. Mortensen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 98, 7, **1994**.
- [21] J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules*, 29, 1204, **1996**.
- [22] M. F. Schulz, A. K. Khandpur, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduc, S. M. Gruner, *Macromolecules*, 29, 2857, **1996**.
- [23] A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, 28, 8796, **1995**.
- [24] D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, Y.-L. Loo, R. A. Register, *Macromolecules*, 35, 6645, **2002**.
- [25] A. de Cuendias, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux-1, (France), **2007**.
- [26] A. N. Semenov, S. V. Vasilenko, *Sov. Phys. JETP A. V.*, 63, 70, **1986**.
- [27] A. N. Semenov, *Cryst. Liq. Cryst*, 209, 191. **1991**.
- [28] A. N. Semenov, A. V. Subbotin, *Sov. Phys. JETP A. V.*, 74, 690, **1992**.
- [29] D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, 25, 3561, **1992**.
- [30] Z. Turaz, P. Kratochvil, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 6, 201, **1976**.
- [31] G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^{ème} Edition, Wiley: New York, vol 2, p 324, **1985**.
- [32] Z. Turaz, P. Kratochvil, Editeur: E. Matijevic, *Surface and Colloid Science*, vol. 15. New York Plenum Press, p 1, Chapitre 1, **1993**.
- [33] W. Agut, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (France), **2008**.
- [34] S. Pioge, Thèse de Doctorat, Université du Maine (France), **2009**.
- [35] K. Yu, L. Zhang, A. Einsenber, *Langmuir*, 12, 5980, **1996**.
- [36] L. Chen, H. Shen, A. Eisenberg, *J. Phys. Chem.*, 103, 9488, **1999**.
- [37] A. Choucair, C. Lavigreur, A. Eisenberg, *Langmuir*, 20, 3894, **2004**.
- [38] O. Terreau, L. Luo, A. Eisenberg, *Langmuir*, 19, 5601, **2003**.
- [39] P. G. de Gennes, in *Solid State Physics*, Academic, New York, **1978**.
- [40] P. G. de Gennes, *Journal de Physique*, 37, 1443, **1976**.
- [41] P. G. de Gennes, *Macromolecules*, 13, 1069, **1980**.
- [42] S. Alexander, *Journal de Physique*, 38, 977, **1977**.

-
- [43] M. Daoud, J. P. Cotton, *Journal de Physique*, 43, 531, **1982**.
- [44] E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, *Polymer Science*, 27, 570, **1986**.
- [45] C. Wu, J. Gao, *Macromolecules*, 33, 645, **2000**.
- [46] N. P. Shusharina, I. A. Nyrkova, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, 29, 3167, **1996**.
- [47] N. P. Shusharina, P. Alexandridis, P. Linse, S. Balijepalli, H.J.M. Gruenbauer, *Eur. Phys. J. E*, 10, 45, **2003**.
- [48] J. Noolandi, K.M. Hong, *Macromolecules*, 16, 1443, **1983**.
- [49] B. van Lent, J. H. M. Scheutjens, *Macromolecules*, 22, 1931, **1989**.
- [50] P. Linse, M. Malmsten, *Macromolecules*, 25, 5434, **1992**.
- [51] L. Leibler, H. Orland, J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, 79, 3550, **1983**.
- [52] R. Nagarajan, K. Ganesh, *J. Chem. Phys.*, 90, 5843, **1989**.
- [53] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Harcourt Brace & Company, London, **1992**.
- [54] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1107, **2003**.
- [55] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science*, 268, 1728, **1995**.
- [56] M. Moffitt, K. Khougaz, and A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* 29, 95, **1996**.
- [57] N. S. Cameron, M. K. Corbierre, A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* 77, 1311, **1999**.
- [58] R. R. Netz, *Europhys. Lett.* 47, 391, **1999**.
- [59] S. Förster, N. Hermdorf, W. Leube, H. Schnablegger, M. Regenbrecht, S. Akari, P. Lindner, C. Böttcher, *Phys. Chem.*, 103, 6657, **1999**.
- [60] O. V. Borisov, E. B. Zhulina, F. A. M. Leermakers, A. H. E. Müller, *Adv. Polym. Sci.*, 241, 129, **2011**.
- [61] D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, A. Vacher, M. Airiau, *Macromolecules*, 36, 7289, **2003**.
- [62] D. Bendejacq, V. Ponsinet, *J. Phys. Chem. B*, 112, 7996, **2008**.
- [63] G. Laruelle, J. François, L. Billon, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1839, **2004**.
- [64] G. Laruelle, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, **2007**.
- [65] E. Lejeune, Thèse de Doctorat, Université du Maine, (France), **2010**.

CHAPITRE 2

MODELISATION DES PROPRIETES STRUCTURALES DE DIBLOCS CHARGES / NEUTRES SELON L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE (RPA)

2. 1. INTRODUCTION

La modélisation des propriétés structurales des copolymères diblocs à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature^{1,2,3,4,5,6}. Par contre en présence d'un solvant de faible masse, les travaux sont plus rares à cause de difficultés supplémentaires. Peu de cas ont été considérés quant à leurs comportements en régime désordonné^{7,8,9}. Certains auteurs ont mis l'accent sur les effets de solvation préférentielle d'un bloc conduisant à la formation de micelles^{10,11,12}. A titre d'exemple, Rabin et Marko^{13,14} ont examiné le cas d'un dibloc neutre et faiblement chargé en masse (absence de solvant) en proposant de généraliser le modèle du réseau de Flory-Huggins¹⁵. Ce dernier avait été appliqué par d'autres auteurs^{16,17,18,19} dans le cas des mélanges d'homopolymères faiblement chargés.

2. 2. FORMALISME GENERAL DE L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE OU RPA APPLIQUE AUX COPOLYMERES DIBLOCS NEUTRES

Les propriétés structurales considérées dans ce chapitre peuvent être examinées selon le formalisme matriciel utilisant la RPA. Selon ce modèle, l'inverse de la matrice de structure en présence d'interactions $\mathbf{S}^{-1}(q)$ est donné par la somme de l'inverse de la matrice de structure

sans interactions, $\mathbf{S}_0^{-1}(q)$ et des interactions. Pour les polymères neutres, les interactions se réduisent au volume exclu v . L'approximation de la phase aléatoire s'écrit simplement²⁰ :

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \mathbf{S}_0^{-1}(q) + v \quad (2.1)$$

Pour un copolymère dibloc représenté sur la Figure 2. 1, on a :

$$\mathbf{S}_0(q) = \phi N \begin{bmatrix} x^2 P_1(q) & x(1-x) P_{12}(q) \\ x(1-x) P_{12}(q) & (1-x)^2 P_2(q) \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

où q est l'amplitude du vecteur de diffusion, $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, (λ est la longueur d'onde de la radiation incidente et θ est l'angle de diffusion). Dans l'expression (2. 2), ϕ représente la fraction volumique en polymère, N est le degré de polymérisation, x est la composition du copolymère (fraction de monomères de type 1 par chaîne), $P_1(q)$ et $P_2(q)$ représentent les facteurs de forme des blocs 1 et 2 alors que $P_{12}(q)$ est le terme d'interférence intramoléculaire.

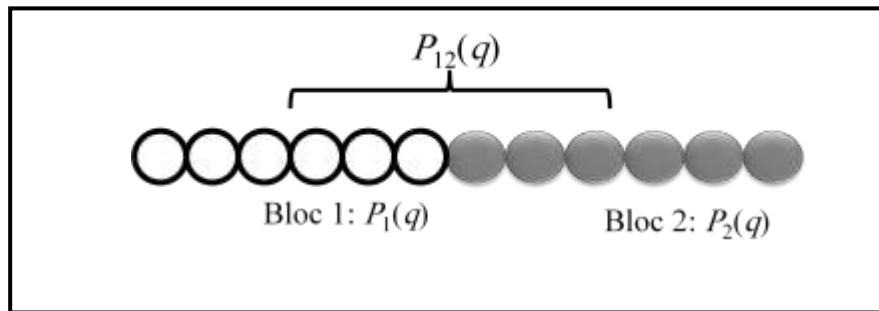


Figure 2. 1 : Dibloc copolymère neutre.

Les expressions générales des facteurs de structure partiels sont obtenues en résolvant les Equations (2. 1) et (2. 2). Les facteurs de structures $S_{ij}(q)$ sont accessibles expérimentalement en faisant un choix judicieux des incréments d'indice de réfraction dn/dc dans le cas de la lumière ou des facteurs de contraste dans le cas des neutrons. Le facteur de structure total $S_T(q)$ est défini comme suit :

$$S_T(q) = (a_1 - a_s)^2 S_{11}(q) + (a_2 - a_s)^2 S_{22}(q) + 2(a_1 - a_s)(a_2 - a_s) S_{12}(q) \quad (2.3)$$

a_1 , a_2 et a_s représentent les longueurs de diffusion du monomère 1, monomère 2 et solvant respectivement. La quantité $a_i - a_s$ ($i = 1, 2$) représente le contraste dans le cas des neutrons, qui doit être remplacé par l'incrément d'indice de réfraction $(dn/dc)_i$ dans le cas de la diffusion de lumière.

Le facteur de forme total du copolymère $P_T(q)$ qui est exprimé en fonction de $P_1(q)$, $P_2(q)$ et $P_{12}(q)$ est :

$$P_T(q) = x^2 P_1(q) + (1-x)^2 P_2(q) + 2x(1-x) P_{12}(q) \quad (2.4)$$

Le choix du solvant est fait en tenant compte des propriétés thermodynamiques et en particulier des paramètres de volume exclu v_{ij} . Ceux-ci peuvent s'exprimer en fonction de la fraction de solvant ϕ_s et des paramètres d'interaction de Flory-Huggins χ_{ij} :

$$\begin{aligned} v_{11} &= v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{1s} \right) \\ v_{22} &= v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{2s} \right) \\ v_{12} = v_{21} &= v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - \chi_{1s} - \chi_{2s} + \chi_{12} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Nous pouvons supposer que les volumes molaires des monomères et du solvant sont égaux; une approximation similaire est habituellement utilisée dans le modèle de réseau de Flory-Huggins en supposant que ces volumes molaires sont équivalents au volume v_0 d'un site du réseau.

2. 3. CAS DES DIBLOCS CHARGES /NEUTRES

Dans le cas d'un dibloc chargé / neutre (Figure 2. 2), on peut appliquer le même formalisme en introduisant en plus du volume exclu v (interaction de courte portée), l'interaction électrostatique de longue portée donnée par la quantité $\alpha(q)\mathbf{F}$, l'équation (2. 1) devient :

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \mathbf{S}_0^{-1}(q) + v + \alpha(q)\mathbf{F} \quad (2. 6)$$

Les interactions électrostatiques qui dépendent de q sont exprimées dans l'approximation de Debye-Hückel comme suit :

$$\alpha(q) = \frac{4\pi l_B}{q^2 + \kappa^2} \quad (2. 7)$$

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left\{ [x f_1 + (1-x) f_2] \phi + \phi_{\text{sel}} \right\} \quad (2. 8)$$

l_B représente la longueur de Bjerrum avec $l_B = \frac{e^2}{\epsilon k T}$ e est la charge de l'électron, ϵ est la constante diélectrique, k la constante de Boltzmann et T la température absolue (l_B est égale à environ 7\AA pour l'eau à 25°C), ϕ_{sel} est la fraction volumique de sel ajouté et κ^{-1} est la longueur de Debye-Hückel. Le premier terme de l'équation (2. 8) représente la fraction volumique des contre-ions. La longueur d'écran tient compte de la condition d'électroneutralité sachant que $f_1 e$ et $f_2 e$ représentent les charges portées par les monomères 1 et 2 respectivement.

Il est à noter que les concentrations en général sont représentées par la lettre ϕ sans tenir compte des unités (g/cm^3 , nombre de particules/ cm^3 ou fraction volumique). Les degrés d'ionisation des blocs 1 et 2 sont indiqués par les éléments de la matrice \mathbf{F} et sont définis par :

$$F_{ii} = f_i^2 \quad (i = 1, 2) \quad (2.9)$$

$$F_{12} = \varepsilon f_1 f_2 \quad (2.10)$$

avec $\varepsilon = +1$ si les charges sur les monomères 1 et 2 sont de même signe et -1 dans le cas contraire. Comme, dans ce mémoire, nous nous intéressons uniquement au cas du dibloc chargé / neutre, ces expressions se simplifient. En supposant que chaque monomère de type 1 a une fraction de charge f , alors que les monomères de type 2 sont neutres, on peut écrire que $f_1 = f, f_2 = 0$ et l'équation (2. 6) devient :

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \mathbf{S}_0^{-1}(q) + \begin{bmatrix} v_{11} + \alpha(q)f^2 & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

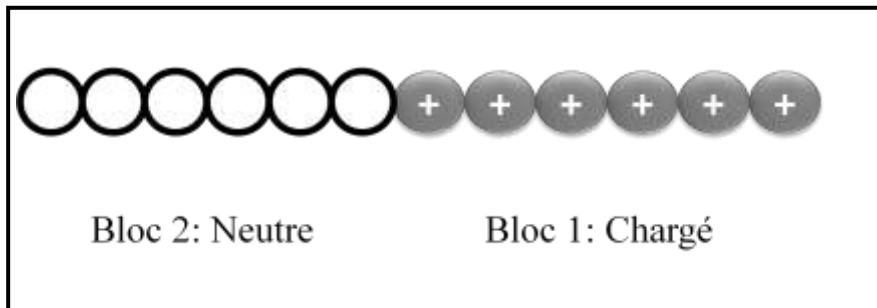


Figure 2. 2 : Copolymère dibloc chargé/ neutre.

Ce modèle est utilisé pour l'étude des propriétés structurales des copolymères diblocs en solution en fonction du vecteur d'onde q , de la concentration de polymère ϕ , et du sel ajouté ϕ_{sel} .

Les propriétés du système proche de la transition microphase sont déterminées par le paramètre critique χ_m qui marque la divergence de l'intensité diffusée au vecteur d'onde q_m .

Il y a deux différences majeures entre les copolymères et les mélanges d'homopolymères chargés. La première différence est l'absence de la transition de phase à $q = 0$ pour les copolymères puisque les deux blocs sont chimiquement liés, et dans une telle limite ($q = 0$), la nature de la chaîne du copolymère devient sans effet.

La seconde différence est que la transition microphase peut aussi avoir lieu dans le système de copolymère neutre. Dans le cas d'homopolymères, la présence d'un pic et la possibilité d'une transition microphase sont conditionnées par la présence d'interactions électrostatiques. La présence de ces différences rend utile de commencer par une discussion brève du copolymère dibloc neutre.

La transition micro-phase dans le cas d'un dibloc partiellement chargé a été considérée par Rabin et Marko¹³ en l'absence de solvant. La présence de solvant introduit d'autres propriétés qui n'apparaissent pas à l'état de fondu et qui sont soit de nature thermodynamique, tel que le paramètre du volume exclu et le paramètre d'interaction apparent réduit ($\chi\phi$), soit de nature structurale étant donnée la présence de plusieurs facteurs de structure comme $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$ et $S_T(q)$. Ces facteurs de structure sont accessibles par les techniques de diffusion moyennant un choix judicieux du solvant, essentiellement le contraste du signal donnée par la technique adoptée.

2. 4. APPLICATIONS

2. 4. 1. Cas d'un dibloc neutre

2. 4. 1. 1. Dibloc symétrique

Considérons d'abord le cas d'un dibloc symétrique correspondant à $x = 1/2$. Dans ce cas, deux facteurs de structure suffisent à caractériser les propriétés structurales du système étant donné que $P_1(q) = P_2(q) = P_{1/2}(q)$. En rassemblant les équations (2. 1) à (2. 5) on obtient:

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + v \phi N P_T(q) (P_{1/2}(q) - P_T(q))}{[1 + (v + \chi/2) \phi N P_T(q)] (1 - (\chi/2) \phi N (P_{1/2}(q) - P_T(q)))} \quad (2. 12)$$

Pour simplifier ce résultat, on suppose que les paramètres d'interaction monomère - solvant χ_{1S} et χ_{2S} sont égaux à χ_{PS} et que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est noté par χ :

$$\begin{aligned}
v_{11} = v_{22} = v = v_0 \left(\frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} \right) \\
v_{12} = v + v_0\chi = v_0 \left(\frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} + \chi \right)
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Il est intéressant de noter que $S_T(q)$ serait le facteur de structure qu'on obtiendrait, si les indices de réfraction (ou les longueurs de diffusion) des deux blocs étaient égaux :

$$S_T(q) = \frac{\phi NP_T(q)}{1 + (v + (\chi/2))\phi NP_T(q)} \tag{2.14}$$

Ce facteur de structure représente les corrélations spatiales des fluctuations totales de concentrations, $S_T(q) = \langle \phi_T(q)\phi_T(-q) \rangle$, $\phi_T(q)$ étant la fraction volumique totale de monomère, $\phi_T(q) = \phi_1(q) + \phi_2(q)$ et le symbole $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne à l'équilibre thermique. Le facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ admet un maximum au à q_m et ce pic diverge lorsque le paramètre d'interaction atteint la valeur limite χ_m :

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N [P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \tag{2.15}$$

Le produit $N\chi_m$ est égal à 10 à la limite du fondu de polymère ($\phi = 1$) et $\frac{10}{\phi}$ dans le cas d'une solution à la fraction volumique ϕ . Si les deux blocs ont les mêmes indices de réfraction, l'expérience de diffusion donne accès à $S_T(q)$ qui reflète le comportement d'un homopolymère neutre. Si l'indice de réfraction du solvant est intermédiaire entre ceux des deux monomères de telle sorte que les incréments d'indice de réfraction soient égaux et de signes opposés, alors on peut avoir un maximum à toute concentration y compris le domaine diluée (chaîne isolée). Le paramètre d'interaction admet une valeur limite χ_m au delà de laquelle le facteur de structure devient négatif et le système est caractérisé par une transition de phase. Le début de cette transition a lieu à une valeur χ_m inversement proportionnelle à ϕ . Pour une solution infiniment diluée, cette valeur tend vers l'infinie mais $S_{11}(q)$ présente quand même un pic dont l'amplitude reste finie. A mesure que la concentration augmente, χ_m

diminue et tend vers sa plus faible valeur dans le fondu, c'est à dire $\chi_m = 2/N (P_{1/2} - P_T)_m \approx 10/N$. A cette limite une légère incompatibilité entre les deux blocs peut s'avérer suffisante pour induire une transition micro-phase. Si l'un des blocs (par exemple le bloc 2) a le même indice de réfraction que le solvant, la radiation donne accès au signal $S_{11}(q)$ qui admet un pic moins prononcé à cause des interférences venant des fluctuations de la concentration totale de polymère. La variation de $S_{11}(q)$ en fonction de q montre que le pic devient plus prononcé et sa position q_m augmente avec la concentration. La contribution de $S_T(q)$ est prédominante dans le comportement de $S_{11}(q)$ en fonction de q .

2. 4. 1. 2. Dibloc non symétrique

Dans ce cas, le deuxième bloc a une fraction de monomères différente de 1/2. On a ainsi trois facteurs de forme $P_1(q)$, $P_2(q)$, et $P_T(q)$ pour décrire les propriétés structurales du système.

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2 \phi N} = \frac{P_1(q) + \nu (1-x)^2 \phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (2. 16)$$

où le dénominateur $D(q)$ est :

$$D(q) = 1 + \nu \phi N P_T(q) + 2\chi x (1-x) \phi N P_{12}(q) - \chi(\chi + 2\nu) x^2 (1-x)^2 \phi^2 N^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (2. 17)$$

La condition de stabilité exige que le dénominateur $D(q)$ reste positif. Le paramètre critique de transition micro-phase est obtenu par la spinodale généralisée à $q = q_m$:

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1m}}{\phi N (1-x)^2 \Delta P_m} + \nu \right]^{1/2} \times \left(\frac{P_{2m}}{\phi N x^2 \Delta P_m} + \nu \right)^{1/2} + \frac{P_{12m}}{\phi N x (1-x) \Delta P_m} - \nu \quad (2. 18)$$

où la quantité $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2$ est introduite. La limite à forte concentration donne le résultat approché :

$$\chi_m \approx \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2 \phi N (P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} \quad (2.19)$$

Dans le cas symétrique $x = 1/2$, $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2 = 4P_{Tm}(P_{1/2m} - P_{Tm})$ et on retrouve les résultats précédents.

A la limite d'un fondu de polymère on a :

$$S_{11}(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (2.20)$$

Le paramètre critique de transition microphase dans le copolymère pur a la même forme que l'équation (2.19) mais ϕ devra être remplacée par 1 à cause de l'hypothèse d'incompressibilité. Le facteur de structure total est obtenu comme suit :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{\left\{ P_T(q) - 2\chi x^2(1-x)^2 \phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \right\}}{D(q)} \quad (2.21)$$

où $D(q)$ est donné par l'équation (2.17).

$S_T(q)$ reflète les propriétés de la chaîne entière bien que le dibloc soit fortement asymétrique. La variation qualitative de $S_T(q)$ en fonction de q est similaire au cas du fondu d'homopolymère. Cependant, il est évident que quand $x \rightarrow 0$, la position du maximum q_m se déplace rapidement vers zéro.

A la limite du fondu en supposant que $\phi_s \rightarrow 0$ ou $\nu \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$, on obtient $S_{11}(q) = S(q)$ et $S_T(q) = 0$:

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi N x^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (2.22)$$

Le paramètre critique est déduit de cette expression comme :

$$\chi_m = \frac{P_T(q_m)}{2N x^2(1-x)^2 [P_1(q_m)P_2(q_m) - P_{12}^2(q_m)]} \quad (2.23)$$

La position du maximum q_m peut être obtenue en annulant la dérivée par rapport à q . On peut aussi lire le maximum et sa position q_m à partir des tracés de $S(q)$.

2. 4. 2. Cas d'un dibloc chargé

2. 4. 2. 1. Dibloc symétrique

Pour un dibloc symétrique où le bloc 1 est chargé et 2 est neutre, le facteur de structure correspondant au bloc chargé $S_{11}(q)$ est donné par :

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + \nu \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{D(q)} \quad (2.24)$$

Le dénominateur $D(q)$ peut être exprimé comme suit :

$$D(q) = D_{\text{neutre}}(q) + \alpha(q) f_1^2 \frac{\phi N}{4} \{P_{1/2}(q) + \nu \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\} \quad (2.25)$$

$$D_{\text{neutre}}(q) = \left[1 + \left(\nu + \frac{\chi}{2} \right) \phi N P_T(q) \right] \times \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \quad (2.26)$$

La longueur de Debye-Hückel est définie par :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left(\frac{1}{2} \phi f_1 + \phi_{\text{sel}} \right) \quad (2. 27)$$

Les fluctuations de concentration et de composition sont couplées contrairement au cas du copolymère neutre puisqu'il y a une rupture de symétrie par l'introduction des charges sur un bloc. Il est plus commode d'écrire l'équation (2. 24) sous la forme réciproque:

$$\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} = \left[\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} \right]_{\text{neutre}} + \frac{1}{4} \alpha(q) f_1^2 \phi N \quad (2. 28)$$

La première contribution est définie par (2. 12). La dépendance de $S_{11}(q)$ en fonction de q montre une tendance similaire à celle des solutions de polyélectrolytes ordinaires. La position du pic q_m augmente avec la concentration mais diminue avec la force ionique (quand la concentration en sel ajouté augmente). Ce comportement est cohérent avec les résultats théoriques^{21,22,23} et expérimentaux^{24,25,26} des polyions simples. La distribution de charge le long de la chaîne ne semble pas jouer un rôle déterminant tant que ces charges sont de même signe et que la condition de polyélectrolyte faiblement chargé exprimée par $f_1 \ll 1$ est respectée. A la limite de $q = 0$, on obtient :

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = D^{-1}(q = 0) \quad (2. 29)$$

avec

$$D(q = 0) = 1 + \left[v + \frac{\chi}{2} + \frac{f_1^2}{2(f_1 \phi + 2\phi_{\text{sel}})} \right] \phi N \quad (2. 30)$$

Dans les conditions de bon solvant, la diffusion à angle nul est faible et ne peut diverger, excluant la possibilité d'une transition de phase. Une conclusion similaire est obtenue dans la limite neutre et montre clairement une différence importante avec les mélanges d'homopolymères. Les variations de q_m avec ϕ_s et f_1 sont cohérentes avec les résultats de Rabin et Marko¹³ mais avec des taux de variation plus lents pour des solutions de faible concentration en polymère. La présence de solvant réduit la perte d'entropie des contre-ions qui est la source majeure de la transition micro-phase comme l'ont expliqué Rabin et Marko pour les copolymères¹³, Khokhlov et Nyrkova pour les homopolymères¹⁶. Le solvant fournit un milieu large où les contre-ions peuvent se libérer, produisant un excès d'entropie qui n'existe pas à l'état fondu. La limite de l'état fondu est obtenue en posant $\nu \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$:

$$\frac{4S_{11}(q)}{N} = \frac{P_{1/2} - P_T}{1 - (1/2) \left[\chi - (\alpha(q)/2) f_1^2 \right] N (P_{1/2} - P_T)} \quad (2.31a)$$

Il est souvent plus commode d'écrire les équations sous la forme réciproque:

$$\frac{1}{4S_{11}(q)} = \frac{1}{N (P_{1/2} - P_T)} - \frac{\chi}{2} + \frac{1}{4} \alpha(q) f_1^2 \quad (2.31b)$$

Ce résultat est identique à celui reporté par Rabin et Marko¹³. Le paramètre critique de transition micro-phase peut être obtenu à travers l'équation spinodale généralisée :

$$D(q = q_m) = 0 \quad (2.32)$$

à l'interface entre la zone d'instabilité $D(q = q_m) < 0$ et la zone de stabilité $D(q = q_m) > 0$. La diffusion à q_m est maximale puisque les fluctuations sont à leur maximum. Cette situation définit une transition des conditions stables vers des conditions instables. Les modes de fluctuations à un vecteur d'onde différent de q_m sont stables et décroissent rapidement. A la limite d'un fondu de polymère, on obtient :

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutre}) + \frac{1}{2} \alpha(q_m) f_1^2 \quad (2.33a)$$

avec

$$\chi_m(\text{neutre}) = \frac{2}{N [P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \quad (2.33b)$$

$$\alpha(q_m) = \frac{4\pi l_B}{q_m^2 + \kappa^2} \quad (2.33c)$$

Ce résultat montre une augmentation importante du paramètre critique de transition micro-phase et représente donc une amélioration substantielle de la compatibilité entre les deux espèces¹⁶. Le paramètre critique de transition micro-phase χ_m peut être déduit de la condition de stabilité à $q = q_m$:

$$D(q = q_m) = \left[1 - \frac{\chi_m}{2} \phi N (P_{1/2m} - P_{Tm}) \right] \times \left[1 + \left(\nu + \frac{\chi_m}{2} \right) \phi N P_{Tm} \right] + \alpha_m f_1^2 \frac{\phi N}{4} [P_{1/2m} + \nu \phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})] = 0 \quad (2.34)$$

où l'indice m indique que la quantité est évaluée à $q = q_m$. On en déduit:

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1/2m}}{\phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})} + \nu + \alpha_m f_1^2 \right]^{1/2} \times \left[\frac{P_{1/2m}}{\phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})} + \nu \right]^{1/2} + \frac{2P_{Tm} - P_{1/2m}}{\phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})} - \nu \quad (2.35)$$

Au régime de forte concentration où $\nu \phi N P_{Tm}$ est supérieur à 1, on peut obtenir une forme approximative relativement simple du paramètre χ_m :

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N (P_{1/2m} - P_{Tm})} + \frac{\alpha_m f_1^2}{2} \quad (2.36)$$

Ce résultat reproduit la limite du fondu de polymère imposant simplement $\phi = 1$.

Une différence majeure avec les mélanges d'homopolymères chargés et neutres vient de l'écrantage fort des interactions électrostatiques par les homopolymères neutres. Une petite quantité de polymère neutre est suffisante pour masquer presque la totalité des forces électrostatiques et supprimer le pic de $S_T(q)$. Dans le cas d'un copolymère le pic de $S_T(q)$ apparaît même pour les petites valeurs de f_1 . $S_T(q)$ peut être mesuré directement en partant d'un homopolymère (ex polystyrène) et en supposant que seule la moitié de la chaîne est sulfonée (ex NaPSS-PSS) en supposant que l'introduction des charges (sulfonation) ne change pas les propriétés de diffusion (longueur de diffusion ou indice de réfraction). L'expression de $S_T(q)$, incluant une interaction neutre pour le cas d'un copolymère fait de deux monomères différents s'écrit :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q) \left\{ 1 - (1/2) \left[\chi - (\alpha(q)/2) f_1^2 \right] \phi N \left[P_{1/2}(q) - P_T(q) \right] \right\}}{D(q)} \quad (2.37)$$

où $D(q)$ a été défini précédemment. En premier, on note que $S_T(q=0) = 4S_{11}(q=0)$:

$$4S_{11}(q=0) = S_T(q=0) = \frac{\phi N}{1 + \left(v + (\chi/2) + f_1^2 / 2 (\phi f_1 + 2\phi_{sel}) \right) \phi N} \quad (2.38)$$

Le comportement de $S_{11}(q)$ et $S_T(q)$ avec les paramètres f_1 , ϕ et ϕ_{sel} est qualitativement similaire. On peut vérifier que la position du maximum q_m augmente d'abord avec f_1 et prend ensuite rapidement une valeur constante. Le paramètre critique pour la transition micro-phase a la même expression que celle donnée précédemment.

Par contre, la valeur de q_m dépend du facteur de structure considéré ce qui signifie que la transition micro-phase peut être observée dans un cas et pas dans d'autres¹⁹.

2. 4. 2. 2. Dibloc non symétrique

Dans ce cas, le bloc chargé a une fraction de monomères qui n'est pas nécessairement égale à 1/2. On a ainsi trois facteurs de forme $P_1(q)$, $P_2(q)$, et $P_T(q)$ pour décrire les propriétés structurales du système :

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2 \phi N} = \frac{P_1(q) + \nu (1-x)^2 \phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (2. 39a)$$

où le dénominateur $D(q)$ est :

$$D(q) = D(q)_{\text{neutre}} + \alpha(q) f_1^2 x^2 \phi N \left\{ P_1(q) + \nu \phi N (1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \right\} \quad (2. 39b)$$

$D(q)_{\text{neutre}}$ est donné par :

$$D(q)_{\text{neutre}} = 1 + \nu \phi N P_T(q) + 2\chi x (1-x) \phi N P_{12}(q) - \chi(\chi + 2\nu) x^2 (1-x)^2 \phi^2 N^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (2. 39c)$$

Dans ce cas la longueur d'écran κ^{-1} est donnée par :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B (x f_1 \phi + \phi_{\text{sel}}) \quad (2. 39d)$$

La variation de $S_{11}(q)$ avec le vecteur d'onde q et la composition x montre que le pic est décalé vers les valeurs élevées quand x augmente de 0.1 à 0.9. Quand $x \rightarrow 1$ il faut retrouver la limite du polyion seul pour lequel q_m^{-1} serait très petit comme dans le cas de polyélectrolytes partiellement chargés. La condition de stabilité exige que le dénominateur $D(q)$ reste positif. Le paramètre critique de transition micro-phase est obtenu par la spinodale généralisée à $q = q_m$:

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1m}}{\phi N (1-x)^2 \Delta P_m} + \nu \right]^{1/2} \times \left(\frac{P_{2m}}{\phi N x^2 \Delta P_m} + \nu + \alpha_m f_1^2 \right)^{1/2} + \frac{P_{12m}}{\phi N x (1-x) \Delta P_m} - \nu \quad (2.40)$$

où nous avons introduit la quantité $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2$ par commodité. La limite à forte concentration donne le résultat approché :

$$\chi_m \approx \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2 \phi N (P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} + \frac{\alpha_m f_1^2}{2} \quad (2.41)$$

Dans le cas symétrique $x = 1/2$, $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2 = 4P_{Tm}(P_{1/2m} - P_{Tm})$ et on retrouve les résultats précédents. La limite du fondu de polymère est

$$S_{11}(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2[\chi - (1/2)\alpha(q)f_1^2]x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (2.42)$$

Le paramètre critique de transition micro-phase dans le copolymère pur où un bloc est chargé a la même forme que l'équation (2.32) mais ϕ devra être remplacée par 1 à cause de l'hypothèse d'incompressibilité. Le terme électrostatique décrit l'amélioration de la compatibilité due aux interactions de charge. Il représente une contribution significative qui stabilisera le système de la formation de complexes micellaires. Le facteur de structure total est obtenu comme suit :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{\{P_T(q) - 2[\chi - (\alpha(q)/2)f_1^2]x^2(1-x)^2 \phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]\}}{D(q)} \quad (2.43)$$

où $D(q)$ est donné par l'équation (2.39b).

$S_T(q)$ reflète les propriétés de la chaîne entière bien que le dibloc soit fortement asymétrique. La variation qualitative de $S_T(q)$ en fonction de q est similaire au cas du système de polyion seul. Cependant, il est évident que quand $x \rightarrow 0$, la position du maximum q_m se déplace rapidement vers zéro.

2. 5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons discuté le modèle de base destiné à l'étude des propriétés structurales des copolymères. Nous avons appliqué ce modèle de RPA à l'étude de la transition micro-phase et des conditions de stabilité des copolymères faiblement chargés en solution et à l'état fondu. Cette discussion examine les effets de distribution de charges, force ionique, concentration et composition du polymère. Il faut souligner l'importance des conditions de contraste qui déterminent le signal diffusé et la fonction de diffusion accessible par la technique choisie.

Pour les diblocs symétriques, des expressions se simplifient et la symétrie est conservée, un découplage total entre les fluctuations de composition et concentration est obtenu. Ceci est le cas d'un dibloc neutre ou portant des charges de signes opposés (même si ce cas n'a pas été considéré dans ce chapitre).

Si la symétrie est brisée ($x \neq 1/2$), un couplage fort entre les fluctuations de composition et de concentration peut avoir lieu et les expressions théoriques deviennent un peu plus compliquées. En particulier, on ne peut pas écrire la fonction de diffusion $S_{11}(q)$ comme une somme des contributions des facteurs de structure de concentration et de composition. Cependant, dans le régime de forte concentration, il a été possible d'obtenir des expressions simples pour le paramètre critique χ_m au delà duquel une transition micro-phase peut se produire. Ces résultats montrent une augmentation substantielle de χ_m à cause des interactions électrostatiques, et donc la transition micro-phase sera retardée à cause d'une augmentation de compatibilité entre les deux espèces.

A la limite thermodynamique $q = 0$, les chaînes se comportent comme des points diffusants et perdent leur caractère spécifique de copolymère. Dans cette limite, le système est essentiellement sensible à la qualité du solvant et la concentration en plus de la masse totale

du polymère. Dans ce cas, la seule séparation de phase accessible est la séparation macro phase triviale polymère-solvant qui n'est pas l'objet de ce mémoire.

La validité de ces résultats dépend de deux approximations :

- ✓ L'approximation du champ moyen, ou l'approximation de la phase aléatoire (ou RPA).
- ✓ L'approximation de Debye-Huckel pour les interactions électrostatiques entre monomères chargés est valable si les fluctuations dues à ces interactions sont négligeables et si un phénomène d'écrantage substantiel a lieu.

REFERENCES

-
- [1] L. Leibler, *Macromolecules*, *13*, 1602, **1980**.
- [2] F. S. Bates, G. Fredrickson, *Ann. Rev. Chem.*, *41*, 525, **1990**.
- [3] H. Fried, K. Binder, *J. Chem. Phys.*, *94*, 8349, **1991**.
- [4] (a) E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, *9*, 879, **1976**.
(b) G. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, *87*, 697, **1987**.
- [5] (a) A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP*, *61*, 733, **1985**.
- [6] (a) T. Hashimoto, in *Current Topics in Polymer Science*, R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, S. Inoue, Eds., Hanser: Munich, Vol.II, p199, **1987**.
(b) R. A. Brown, A. J. Masters, C. Price, X. F. Yuan, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, J. C. Berington, Eds., Pergamon Press: U. K. Oxford, Vol II, **1989**.
- [7] H. Benoit, M. Benmouna, W. Wu, *Macromolecules*, *23*, 1511, **1990**.
- [8] M. Duval, C. Picot, M. Benmouna, H. Benoit, *J. Phys.*, *49*, 1963, **1988**.
- [9] M. L. Ionescu, C. Picot, M. Duval, R. Duplessix, C. Picot, J. P. Cotton, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* *19*, 1019, **1981**.
- [10] B. Minchau, B. Düweg, K. Binder, *Polymer. Commun.*, *31*, 348, **1990**.
- [11] L. M. Wheeler, T. P. Lodge, *Macromolecules*, *22*, 3399, **1989**.
- [12] A. Johner, J. F. Joanny, *Macromolecules*, *23*, 5299, **1990**.
- [13] I. Rabin, J. F. Marko, *Macromolecules*, *24*, 2134, **1991**.
- [14] J. F. Marko, I. Rabin, *Macromolecules*, *25*, 1503, **1992**.
- [15] P. Flory, *Introduction to Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY, **1956**.
- [16] A. R. Khokhlov, I. A. Nyrkova, *Macromolecules*, *25*, 1493, **1992**.
- [17] I. A. Nyrkova, A. R. Khokhlov, Ye Yu Kramarenko, *Polym. Sci. USSR*, *32*, 852, **1990**.
- [18] V. Borue, I. Erukhimovich, *Macromolecules*, *21*, 3240, **1988**.
- [19] M. Benmouna, T. A. Vilgis, J. François, *Die Makromol Chem., Theor. Simulat.*, *1*, 3, **1991**.
- [20] M. Benmouna, Y. Bouayed, *Macromolecules*, *25*, 5318, **1992**.

- [21] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press: Ithaca, NY, **1979**.
- [22] M. Benmouna, T. A. Vilgis, F. Hakem, A. Negadi, *Macromolecules*, *24*, 6418, **1991**.
- [23] U. Genz, M. Benmouna, R. Klein, *Macromolecules*. *24*, 6413, **1991**.
- [24] F. Nallet, G. Jannick, J. B. Hayter, R. Oberthür, C. J. Picot, *Phys., Colloq.* *44*, 87, **1983**.
- [25] M. Nierlich, C. F. Williams, F. Boué, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Fernoux, G. Jannick, C. Picot, M. Moan C. Wolff, M. Rinaudo, P. G. de Gennes, *J. Phys.*, *40*, 701, **1979**.
- [26] M. Drifford, J. P. Dalbierz, *J. Phys.Chem.*, *88*, 5368, **1984**.

CHAPITRE 3

APPLICATION DU FORMALISME THEORIQUE

Dans ce chapitre, nous appliquons le formalisme théorique précédent à des cas particuliers en montrant les effets des différents paramètres qui caractérisent les solutions de copolymères en diblocs chargés / neutres. Comme le nombre de paramètres est important, nous considérons d'abord les solutions de copolymères neutres pour étudier les effets des paramètres qui apparaissent dans le formalisme en absence de charges.

Il faut remarquer que, comme ce chapitre représente des applications du formalisme théorique décrit précédemment, nous avons estimé qu'il n'était pas nécessaire de reproduire la même liste de références ici. Ce chapitre ne possède donc pas de liste de référence.

3. 1. CAS D'UNE SOLUTION DE DIBLOCS NEUTRES

3. 1. 1. Dibloc symétrique

Nous avons montré que le facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ pour un dibloc symétrique dépend de deux facteurs de forme $P_{1/2}(q)$, $P_T(q)$, de la fraction volumique du copolymère ϕ , le volume exclu v et de l'interaction entre les deux blocs χ . Le résultat est donné par l'équation (2. 12) du chapitre précédent, que nous reprenons ici pour des raisons de clarté.

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + v \phi N P_T(q) (P_{1/2}(q) - P_T(q))}{[1 + (v + \chi/2) \phi N P_T(q)] (1 - (\chi/2) \phi N (P_{1/2}(q) - P_T(q)))} \quad (3. 1)$$

Les facteurs de forme qui apparaissent dans cette expression sont modélisés à l'aide de la fonction de Debye :

$$P_{1/2}(q) = \frac{2}{u_{1/2}^2} (e^{-u_{1/2}} + u_{1/2} - 1) \quad u_{1/2} = \frac{u}{2}$$

et

$$P_T(q) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} + u - 1) \quad (3.2)$$

Selon l'équation (2.13), nous avons défini le paramètre de volume exclu en fonction de ϕ_s et χ_{PS} de la façon suivante :

$$v = v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{PS} \right) \quad (3.3)$$

χ_{PS} décrit la qualité du solvant dont nous allons étudier l'effet en détail, v_0 est un volume élémentaire qui peut être identifié au volume d'une case dans la théorie de réseau de Flory Huggins. La condition d'incompressibilité de la solution permet d'identifier la fraction volume du solvant ϕ_s à $1 - \phi$. En remplaçant cette expression du volume exclu dans l'équation (2.5), on obtient :

$$S_{11}(q) = \frac{\phi N (P_{1/2}(q) + v_0 (1/\phi_s - 2\chi_{PS})) \phi N (P_{1/2}(q) - P_T(q))}{4 [1 + v_0 (1/\phi_s - 2\chi_{PS} + \chi/2) \phi N P_T(q)] (1 - (\chi/2) \phi N (P_{1/2}(q) - P_T(q)))} \quad (3.4)$$

Cette équation va servir de base pour les effets de la qualité de solvant déterminée par le paramètre d'interaction χ_{PS} , du paramètre d'interaction entre les deux blocs χ , et de la fraction

volumique de monomère ϕ . Nous allons maintenant regarder de plus près les effets de chacun de ces paramètres sur les propriétés structurales des solutions de copolymères en diblocs.

3. 1. 1. 1. Effet de la qualité du solvant et du paramètre χ_{PS}

La Figure 3. 1. montre les variations de $S_{11}(q)$ en fonction de u pour une sélection de valeurs de χ_{PS} autour de $1/2$. Nous rappelons que $\chi_{PS} = 1/2$ correspond au solvant thêta, si $\chi_{PS} < 1/2$, il s'agit d'un bon solvant alors pour $\chi_{PS} > 1/2$, on est dans les conditions de mauvais solvant. Dans cette représentation, l'effet de la qualité du solvant pas très apparent, le facteur de structure partiel montre un maximum pour toutes les valeurs de χ_{PS} considérées dans tout le domaine de concentration. Dans tous les cas, le pic devient plus étroit et son amplitude augmente avec la concentration.

Pour analyser de plus près ces résultats, nous avons choisi d'examiner la variation de la position du maximum (u_{\max}) de son amplitude $S_{11}(u_{\max})$ ainsi que la valeur de $S_{11}(q = 0)$ en fonction de ϕ pour les différentes valeurs de χ_{PS} .

On remarque que la position du maximum augmente rapidement avec la concentration ϕ avant de se stabiliser à une valeur constante. Aux plus faibles valeurs de χ_{PS} , la courbe de $S_{11}(q)$ montre un maximum, et sa position donnée par u_{\max} augmente à partir d'une faible valeur de ϕ . A mesure que χ_{PS} augmente, u_{\max} apparaît à des concentrations plus élevées, ce qui veut dire que la courbe de $S_{11}(q)$ ne montre un maximum qu'à une valeur de concentration de plus en plus élevée. Ce phénomène est dû à une remontée à l'origine au voisinage de $u = 0$ qui provient d'une tendance vers une transition de séparation macrophase polymère / solvant. Ce phénomène est plus clair à travers les variations de $S_{11}(q_{\max})$ et $S_{11}(q = 0)$ incluses dans cette figure. Les variations de ces quantités en fonction de ϕ sont claires et ne présentent aucune confusion possible. Nous ne nous attardons pas beaucoup sur les lois d'échelle possibles de q_{\max} en fonction de ϕ . Ces lois d'échelle font l'objet de discussions controversées dans la littérature.

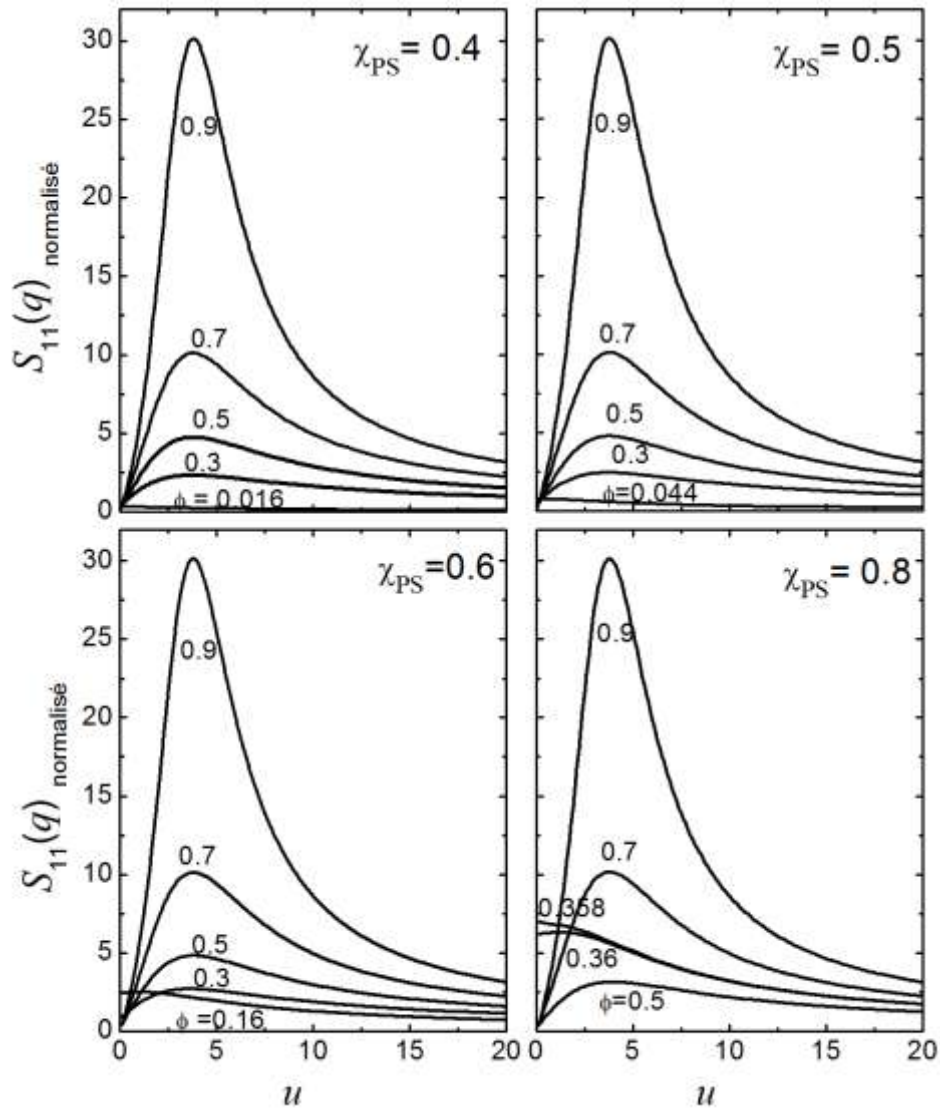


Figure 3. 1 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de χ_{PS} et de ϕ comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ est fixé à 0,1. Dans toutes les applications numériques nous avons supposé $v_0 = 1$ et $N = 100$.

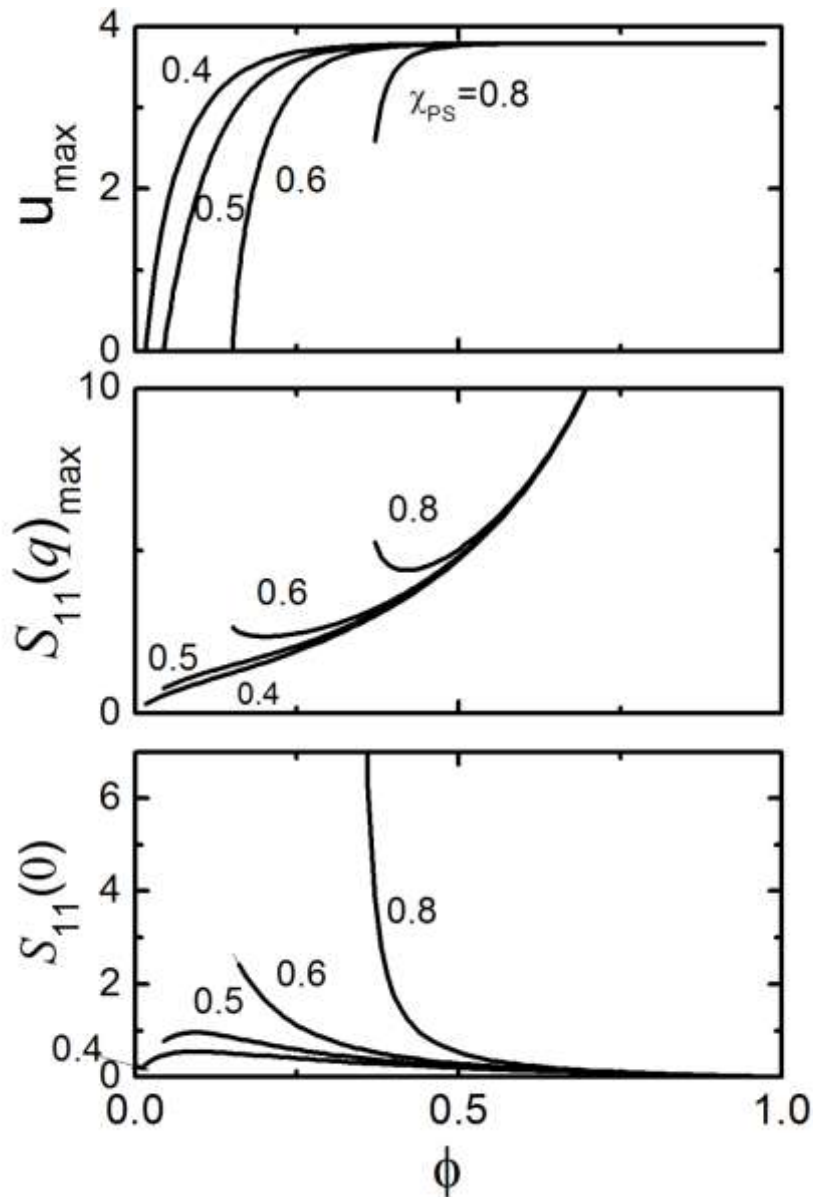


Figure 3. 2 : Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), de son amplitude $S_{11}(q_{\max})$ et du facteur de structure angle nul $S_{11}(q = 0)$ en fonction de la fraction volumique de copolymère ϕ . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de χ_{PS} comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ est fixé à 0,1.

3. 1. 1. 2. Effet de l'interaction entre les blocs χ

La Figure 3. 3 montre les variations de $S_{11}(q)$ en fonction de u pour une sélection de valeurs de χ . Ces courbes ont été tracées avec $\chi_{PS} = 0.4$ et différentes valeurs de ϕ . On voit que, pour une valeur de χ donnée, lorsque la concentration en polymère ϕ augmente, le pic devient plus intense et plus étroit. Cette observation a été faite dans la section précédente. Nous remarquons qualitativement les mêmes tendances lorsque l'interaction entre les deux blocs augmente.

Une analyse plus fine peut être faite à partir de la représentation de la figure 3. 4 où comme dans le cas précédent, nous nous intéressons à la position du pic, à son intensité ainsi qu'à la diffusion à angle nul donnée par la quantité $S_{11}(q = 0)$. La position du pic définie par u_{\max} augmente rapidement avec la concentration avant de se stabiliser. Cette augmentation est relativement peu sensible au paramètre d'interaction χ .

L'intensité du pic suit un comportement similaire à celui du paragraphe précédent où on regardait l'effet de χ_{PS} . Par contre l'intensité à angle nul montre elle-même un pic en fonction de la concentration ϕ . Cela veut dire que cette intensité augmente avec la concentration de polymère puis diminue à partir d'une certaine valeur. Le maximum est d'autant plus élevé que le paramètre χ est plus faible. La tendance vers une séparation microphase est renforcée avec l'augmentation de l'incompatibilité des deux blocs est ce renforcement est accompagné d'une diminution de $S_{11}(q = 0)$.

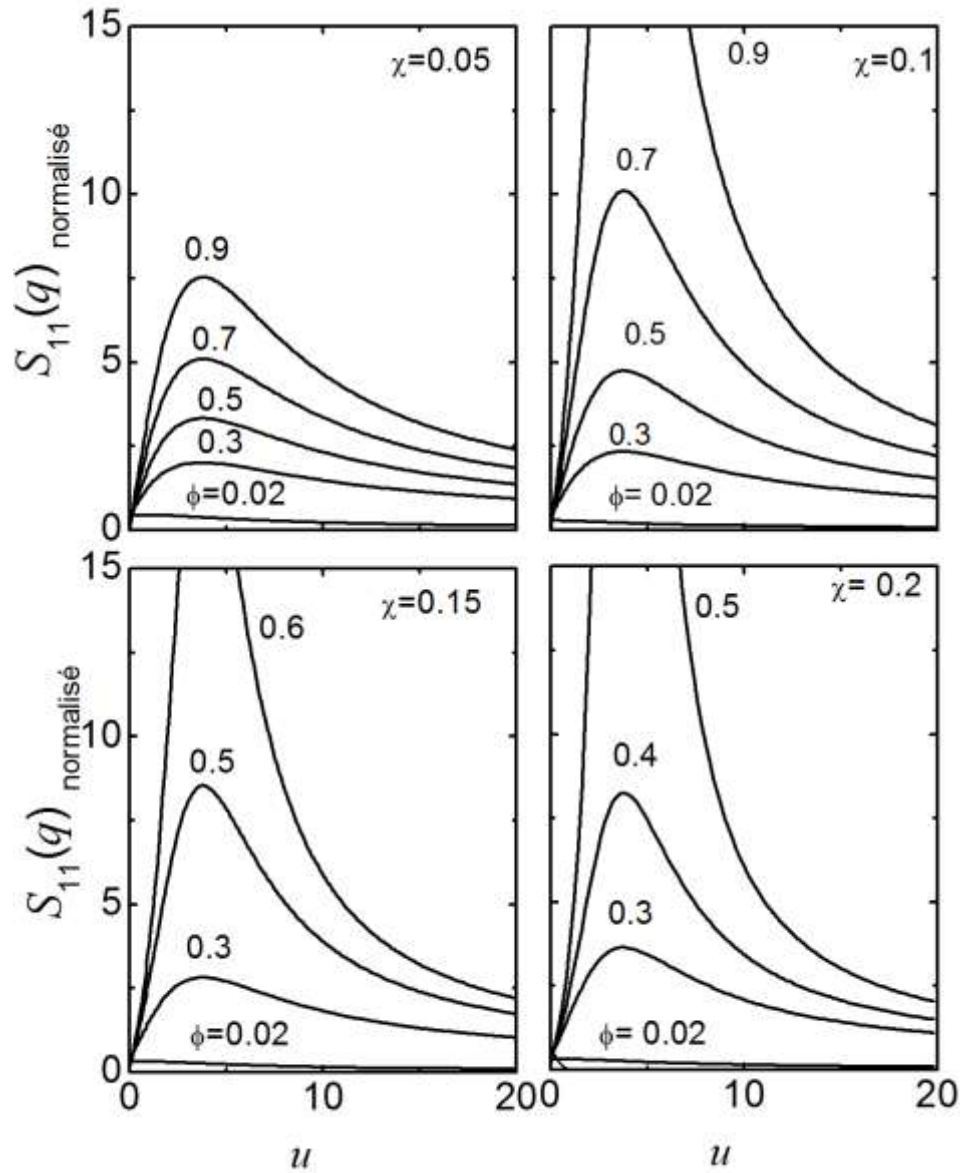


Figure 3. 3 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de χ et de ϕ comme indiqué sur la figure. Le paramètre d'interaction polymère solvant χ_{PS} est fixé à 0.4.

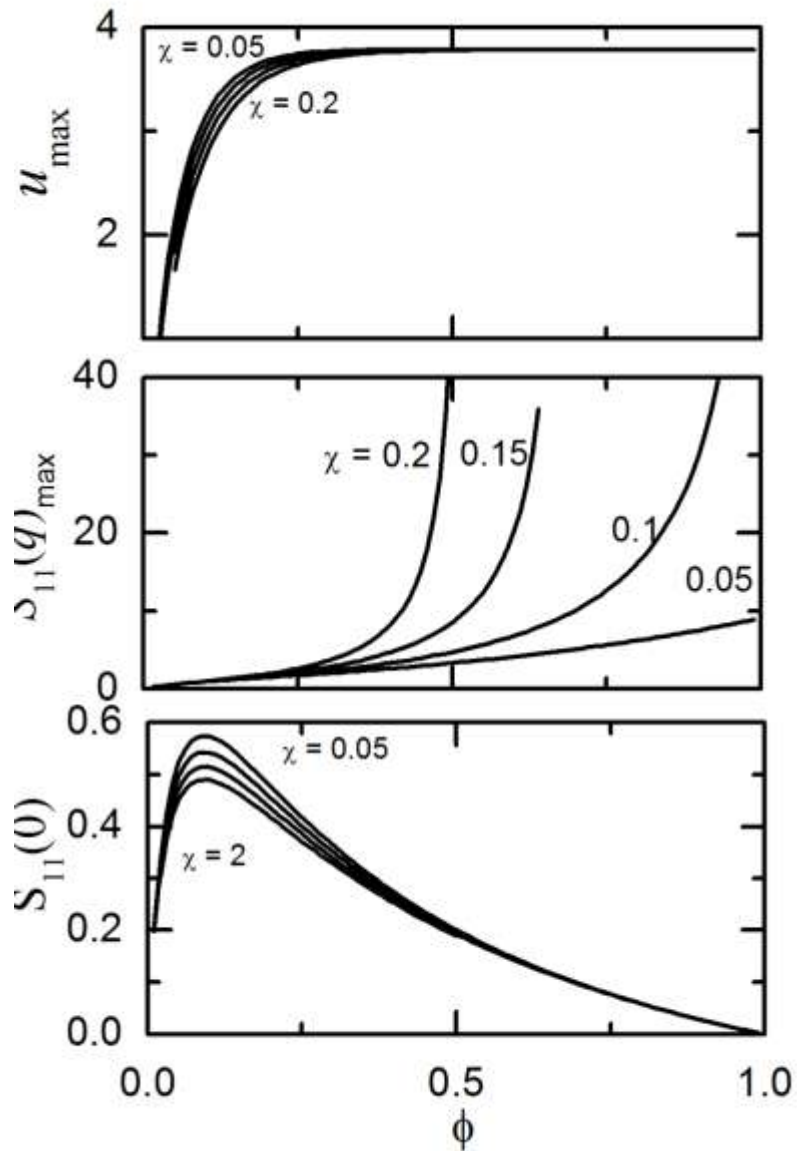


Figure 3. 4 : Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), de son amplitude $S_{11}(q_{\max})$ et du facteur de structure angle nul $S_{11}(q = 0)$ en fonction de la fraction volumique de copolymère ϕ . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de χ comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ_{PS} est fixé à 0,4.

3. 1. 2. Dibloc non symétrique : effet de la composition x

Jusqu'à présent nous avons considéré le cas d'un dibloc symétrique pour lequel $x = 1/2$. Ce qui veut dire que les deux blocs ont la même taille ($N_1 = N_2 = N/2$) et la même dimension ($R_{g1} = R_{g2} = R_{g1/2}$). Nous allons généraliser dans ce paragraphe la discussion au cas d'un dibloc non symétrique où x est différent de $1/2$, mais nous supposons que les dimensions totales du copolymère restent inchangées. Par conséquent nous fixons les paramètres d'interaction χ et χ_{PS} , et nous changeons x dans différents régimes de concentration de polymère. L'équation (2. 7) doit être modifiée comme suit pour faire apparaître x explicitement.

$$S_{11}(q) = \frac{x^2 \phi N (P_1(q) + \nu (1-x)^2 \phi N \Delta(q))}{1 + \nu \phi N P_T(q) + 2\chi x (1-x) \phi N P_{12}(q) - \chi(\chi + 2\nu) x^2 (1-x)^2 \phi^2 N^2 \Delta(q)} \quad (3. 5)$$

où on a introduit le discriminant des facteurs de forme noté $\Delta(q)$ pour simplifier l'équation

$$\Delta(q) = [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2] \quad (3. 6)$$

Pour illustrer ces résultats nous montrons sur la figure suivante les variations de $S_{11}(q)$ pour plusieurs compositions et dans différents régimes de concentration. Ces figures montrent que $S_{11}(q)$ change d'une façon significative avec la composition quand le copolymère n'est pas symétrique. Quand la valeur de x augmente de 0,25 à 0,5, l'effet copolymère est renforcé à travers l'augmentation de l'amplitude du pic et la diminution de sa largeur. Comme le facteur de forme reflète le signal du bloc 1, à mesure que x augmente de 0,5 à 0,75, le bloc 1 devient minoritaire et on tend vers un comportement proche de l'homopolymère, ce qui veut dire que l'aspect copolymère est réduit. On le voit à travers la diminution du maximum et son élargissement quand x augmente. L'augmentation avec la concentration ϕ est un

comportement attendu et général puisque le signal est proportionnel à ϕ conformément aux équations utilisées.

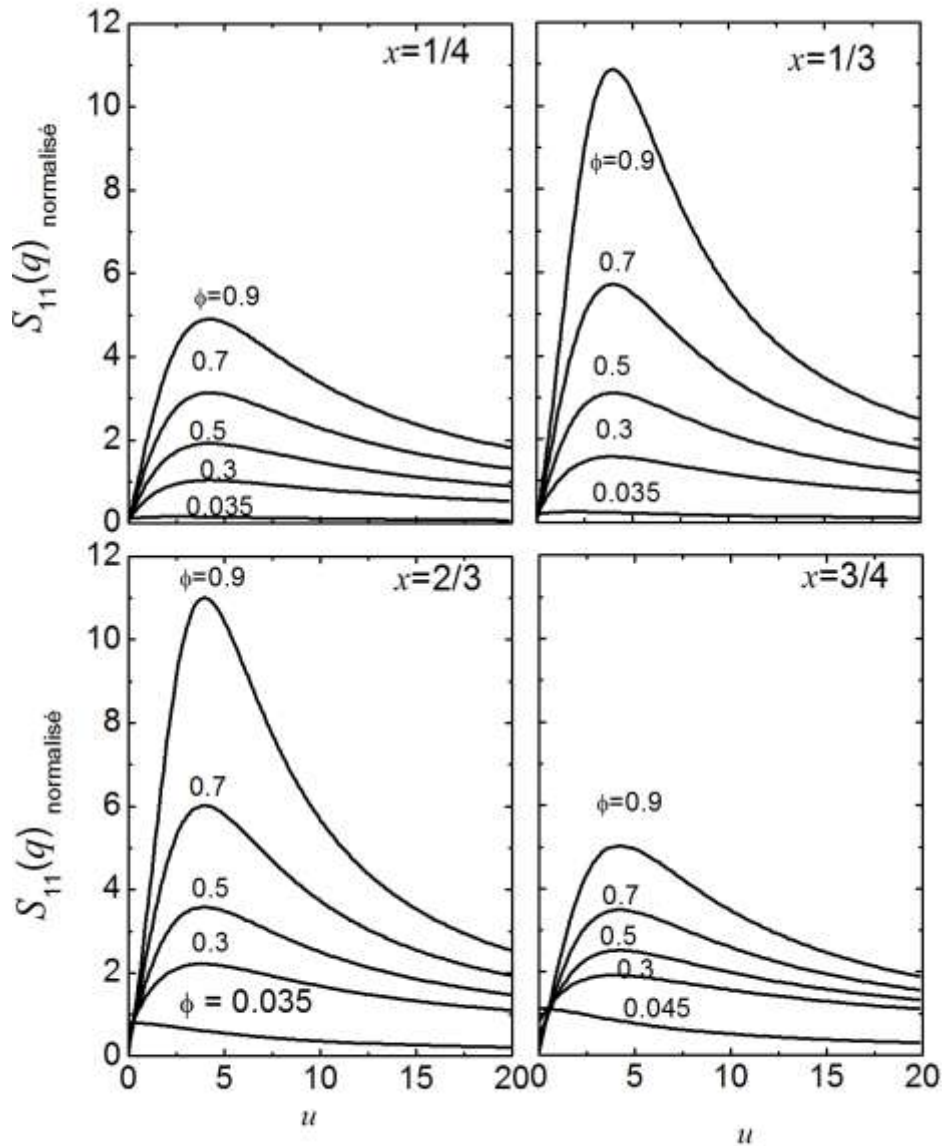


Figure 3. 5 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de x et de ϕ comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ est fixé à 0,1 et le paramètre $\chi_{PS} = 0,4$.

La Figure 3. 6 illustre directement l'effet de la composition x sur les trois propriétés caractéristiques du facteur de structure S_{11} . La position du maximum u_{\max} augmente en fonction de ϕ de la même façon pour toutes les valeurs de x et devient constante à une certaine concentration qui dépend légèrement de x . Par contre les autres quantités $S_{11}(q)_{\max}$ et $S_{11}(q=0)$ montre une dépendance beaucoup plus forte de la composition. Les courbes correspondant à $x = 1/2$ se démarquent assez bien des autres, ce qui justifie l'attention particulière accordée à ce cas dans les chapitres 3 et 4 de ce mémoire.

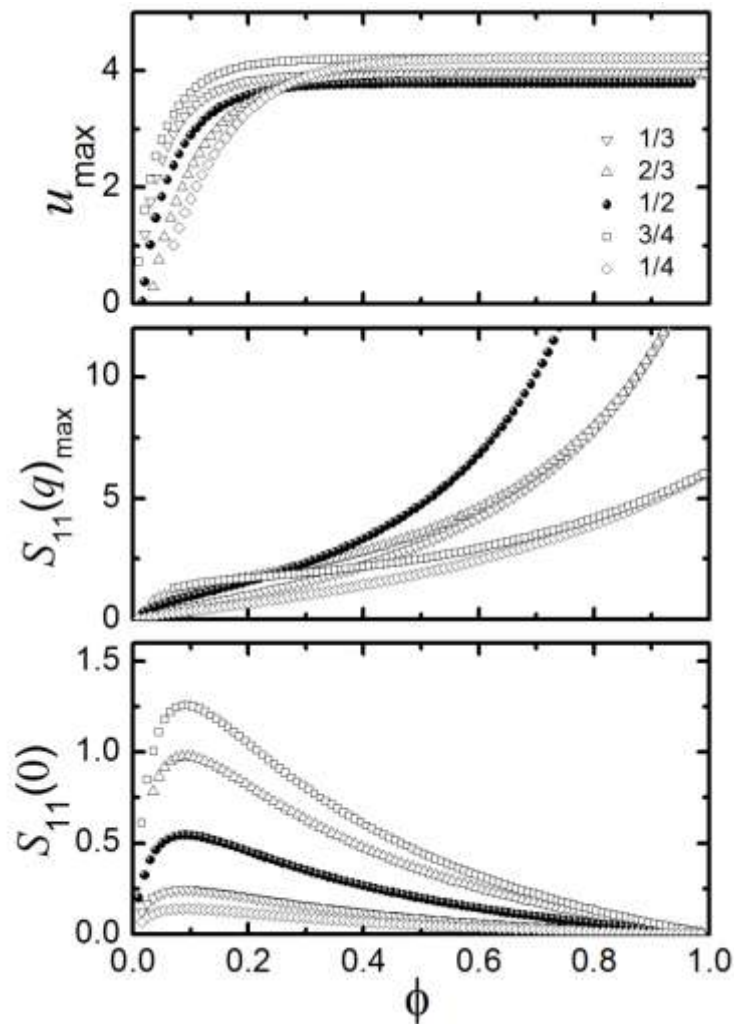


Figure 3. 6 : Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), de son amplitude $S_{11}(q_{\max})$ et du facteur de structure angle nul $S_{11}(q=0)$ en fonction de la fraction volumique de copolymère ϕ . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de x comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ est fixé à 0,1 et le paramètre $\chi_{PS} = 0,4$.

Nous remarquons que les résultats correspondant aux couples (1/3, 2/3) et (1/4, 3/4) sans être identiques, sont proches pour des raisons évidentes de symétrie. L'écart par rapport à la symétrie complète est dû au fait que nous considérons les propriétés structurales contenues dans $S_{11}(q)$. La symétrie s'exprime de la façon suivante : $S_{11}(q, x = 1/3) = S_{22}(q, x = 2/3)$ ainsi que $S_{11}(q, x = 1/4) = S_{22}(q, x = 3/4)$ et vice versa.

En examinant de plus près les variations propres de $S_{11}(q)_{\max}$ et $S_{11}(0)$, nous constatons que le premier augmente d'abord légèrement et ensuite rapidement en fonction de ϕ , tandis que le second montre un pic pratiquement à la même concentration pour toutes les valeurs de x .

3. 2. COPOLYMER EN MASSE

La limite d'un fondu peut être intéressante dans le cas d'un dibloc neutre et il est utile de voir ce que deviennent ces résultats si le solvant est éliminé (par évaporation par exemple dans un cas pratique). Par conséquent en supposant que $\phi_s \rightarrow 0$ ou $v \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$, on obtient un seul facteur de structure et il est facile de vérifier que $S_{11}(q) = S_{22}(q) = S_{12}(q) = S(q)$ qui est donné par l'équation suivante :

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi N x^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (3. 7)$$

La forme réciproque est plus significative et s'écrit sous la forme simple suivante :

$$S^{-1}(q) = \frac{P_T(q)}{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} - 2\chi$$

avec

$$P_T(q) = x^2 P_1(q) + (1-x)^2 P_2(q) + 2x(1-x) P_{12}(q) \quad (3. 8)$$

La position du maximum q_m peut être obtenue en annulant la dérivée par rapport à q . On peut aussi lire le maximum et sa position q_m à partir des tracés de $S(q)$.

La Figure 3. 7 montre les variations du facteur de structure dans le fondu de copolymère à des compositions différentes. Nous n'avons retenu que les compositions $x = 1/2$, $x = 1/3$ et $x = 1/4$, sachant que $x = 2/3$ et $3/4$ donnent les mêmes résultats pour des raisons évidentes de symétrie. L'équation (3. 8) montre effectivement que lorsque x est remplacé par $(1 - x)$ le résultat reste le même. Ces courbes permettent de voir que lorsque le paramètre d'interaction normalisé augmente, le pic devient plus étroit et son amplitude augmente, il diverge à une certaine valeur de χN qui change avec la composition. La position du maximum u_{\max} ne dépend pas de l'interaction mais change avec x .

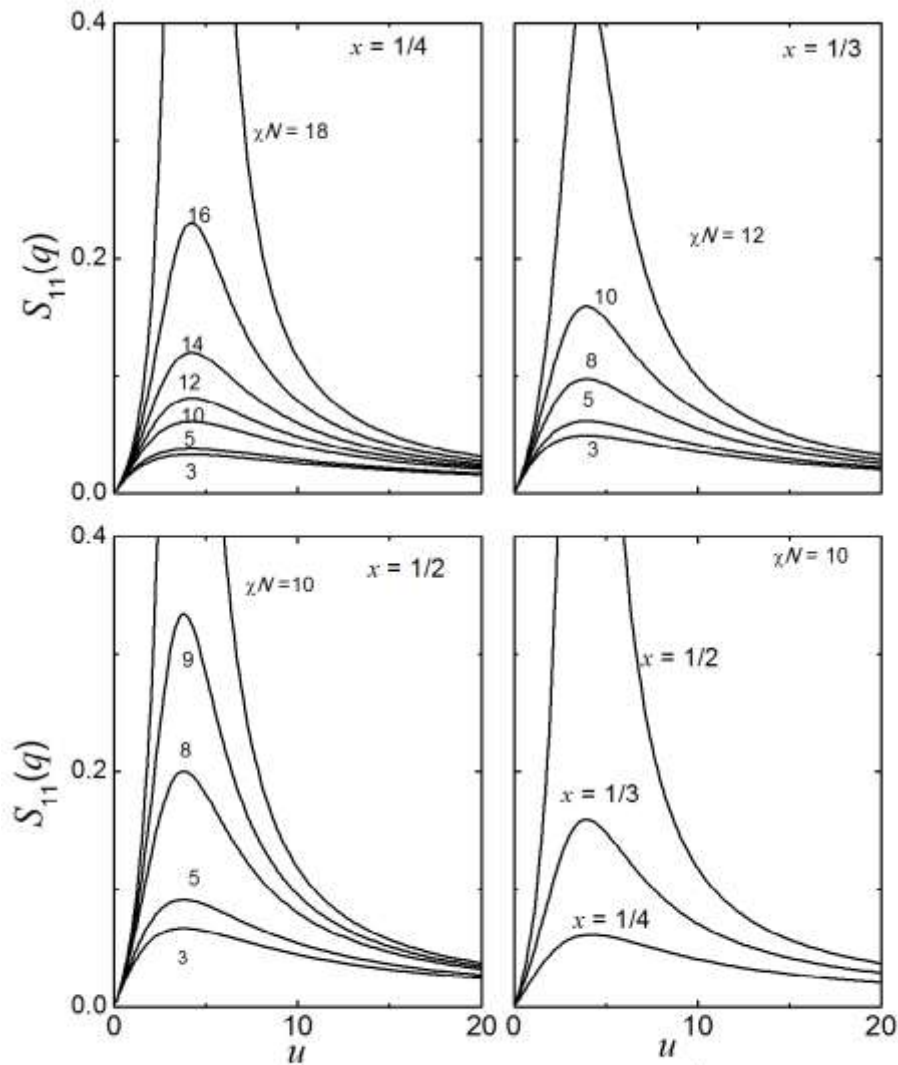


Figure 3. 7 : Variations du facteur de structure partiel $S(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de χN et de x comme indiqué sur la figure.

Pour être plus précis, la variation de u_{\max} avec la composition est représentée sur la Figure 3. 8a qui montre une décroissance rapide jusqu'à environ $x = 0,2$, ensuite u_{\max} varie très peu jusqu'à $x = 1/2$. Il est évident que l'extension de la courbe au domaine de x compris entre 0,5 et 1 est symétrique.

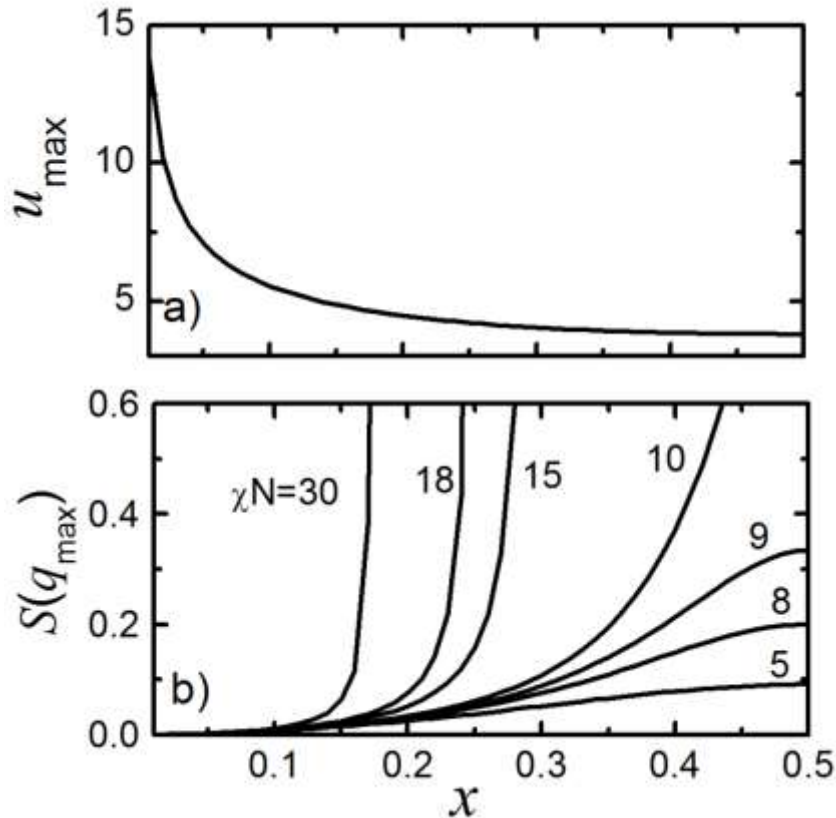


Figure 3. 8 : Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), et de son amplitude en fonction de x . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de χN comme indiqué sur la figure.

La partie b de cette figure montre que l'amplitude du pic augmente avec x . Cette représentation est limitée à $x = 1/2$ par raison de symétrie. Le pic diverge à une valeur de x d'autant plus faible que l'interaction entre les deux blocs définie par le paramètre χN est plus grande. Cependant si cette interaction est plus faible que la valeur critique, il n'y a pas de divergence, ce qui signifie que le système ne montre pas de transition microphase.

La Figure 3. 9 illustre les mêmes résultats sous une représentation différentes dans laquelle χN est une variable et x un paramètre. La valeur de u_{\max} est clairement indépendante de χN mais sa dépendance de x se reflète dans le fait que la courbe est interrompue à une valeur de χN (paramètre critique de transition microphase pour lequel $S(q_m)$ tend vers l'infini) qui est la plus faible pour $x = 1/2$ et augmente à mesure que x varie de $1/2$ à 0 . Pour ce qui est de l'amplitude du pic, on voit que pour une même valeur de x , $S(q_{\max})$ augmente d'abord lentement puis rapidement avec χN , et diverge à la valeur critique de χN conformément à la figure précédente.

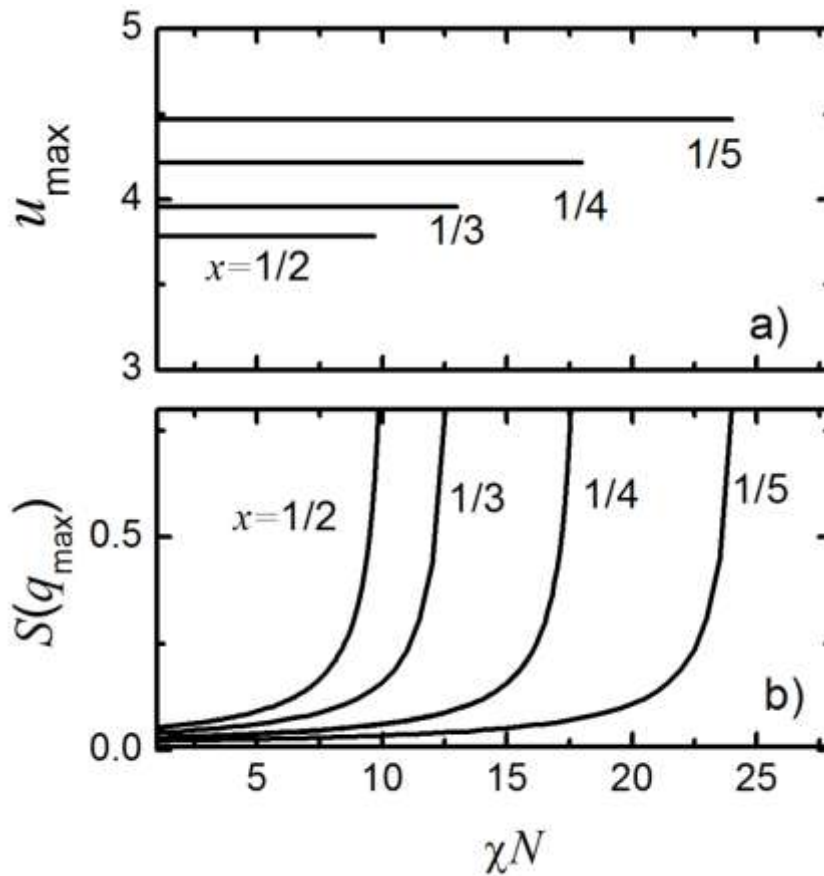


Figure 3. 9 : Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), et de son amplitude en fonction de χN . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de x comme indiqué sur la figure.

3. 3. CAS D'UN DIBLOC CHARGE / NEUTRE

3. 3. 1. Dibloc symétrique chargé / neutre

Pour un dibloc symétrique où le bloc 1 est chargé et 2 est neutre, le facteur de structure correspondant au bloc chargé $S_{11}(q)$ est donné par :

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + \nu \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{D(q)} \quad (3. 9)$$

Cette équation a la même forme que dans le cas précédent d'un copolymère neutre mais le dénominateur est différent puisqu'il contient un terme qui dépend de la charge électrostatique et donc de l'interaction Coulombienne de longue portée. Le dénominateur $D(q)$ peut être exprimé comme suit :

$$D(q) = D_{\text{neutre}}(q) + \alpha(q) f_1^2 \frac{\phi N}{4} \{P_{1/2}(q) + \nu \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\}$$

et

$$D_{\text{neutre}}(q) = \left[1 + \left(\nu + \frac{\chi}{2} \right) \phi N P_T(q) \right] \times \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \quad (3. 10)$$

Dans le cas présent d'un dibloc symétrique où $x = 1/2$ et seul le bloc 1 est chargé, la longueur de Debye-Hückel s'écrit :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left(\frac{f_1 \phi}{2} + \phi_{\text{sel}} \right) = \kappa_0^2 + \kappa_s^2$$

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left(\frac{1}{2} \phi f_1 + \phi_{\text{sel}} \right) \quad (3. 11)$$

Il s'avère plus commode d'écrire l'équation (3. 9) sous la forme réciproque:

$$\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} = \left[\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} \right]_{\text{neutre}} + \frac{1}{4} \alpha(q) f_1^2 \phi N \quad (3. 12)$$

3. 3. 1. 1. Effet du degré d'ionisation f

Pour illustrer l'effet du degré d'ionisation représenté par le paramètre f nous avons tracé sur la Figure 3. 10 les variations du facteur de structure $S_{11}(q)$ pour différentes valeurs de f en fixant les autres paramètres comme indiqué sur la figure. Cette figure montre qu'à mesure que f augmente, le pic devient plus large et son amplitude diminue. Cet effet est observé systématiquement pour toutes les valeurs de la fraction volumique ϕ considérées dans cette représentation ($\phi = 0,35 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6$). La tendance vers une transition microphase caractéristique d'une solution de copolymère qui est renforcée à mesure que χ augmente (voir les cas neutres discutés dans le paragraphe précédent) est ralentie en introduisant l'effet des charges électrostatiques. Ceci veut dire que si on se place dans les conditions de séparation microphase d'un dibloc neutre, le système est éloigné de cette transition et devient compatible dès que les charges sont introduites même avec un faible degré d'ionisation correspondant à $f = 0,1$. Cette tendance vers une comptabilisation plus grande est observée lorsque f augmente comme le montre les quatre parties de cette figure.

Ces observations sont confortées en regardant de plus près les propriétés caractéristiques comme la position et l'amplitude du pic ainsi que la valeur du facteur de structure à angle nul représentées sur la Figure 3. 11. La position du maximum (u_{\max}) augmente pour les faibles valeurs de f puis diminue lorsque f s'approche de 1. Cette tendance est retrouvée quelque soit la valeur de ϕ dans le domaine considéré. En ce qui concerne l'amplitude du maximum, conformément aux remarques faites sur la figure précédente, elle diminue lorsque f augmente et atteint rapidement une valeur constante. Un comportement similaire existe à $q = 0$ en notant bien que l'effet de ϕ n'est pas le même comme nous l'avons discuté précédemment.

Nous avons repris le même exemple d'application sur la Figure 3. 12 en changeant simplement les paramètres χ_{PS} et χ . Le même comportement qualitatif est retrouvé avec de légères modifications numériques.

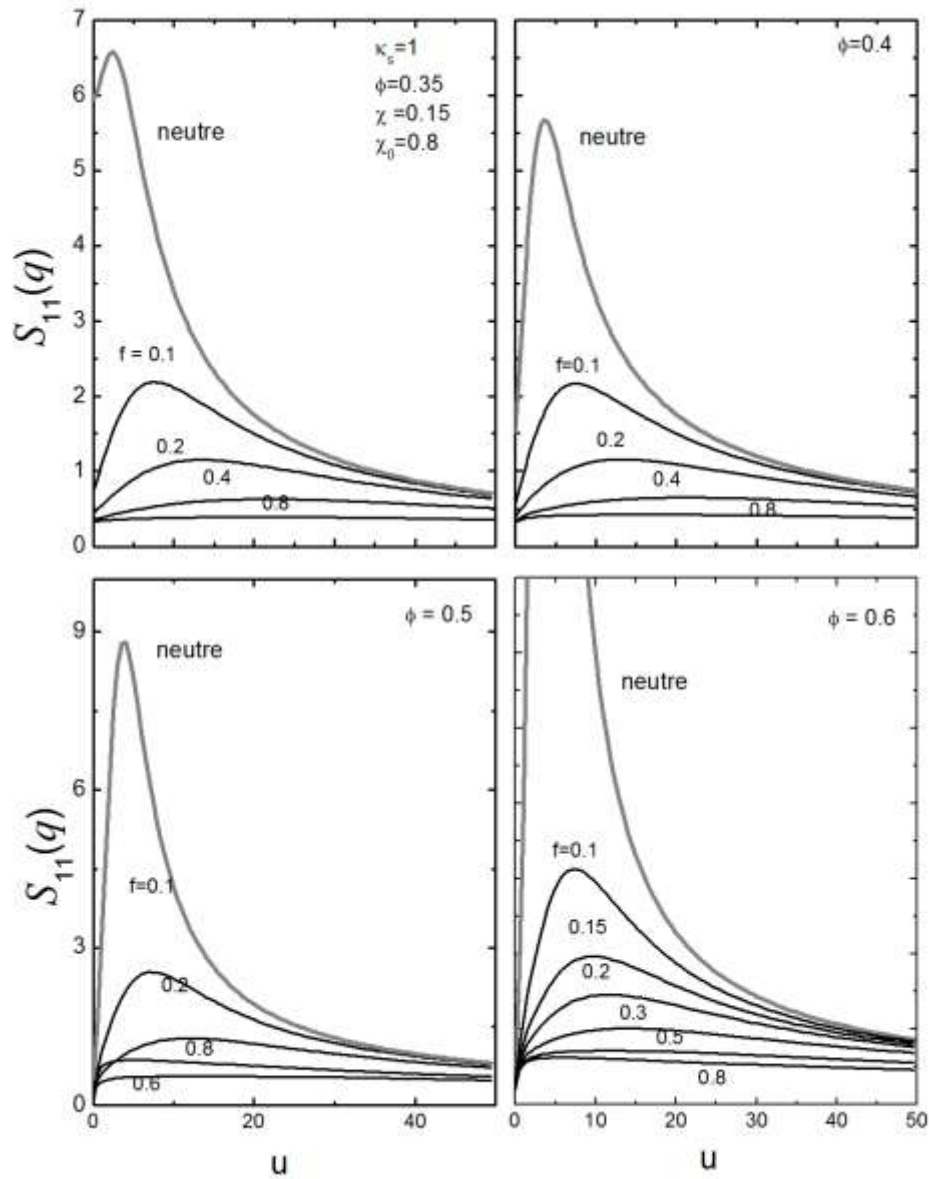


Figure 3. 10 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour quatre valeurs de ϕ et différentes valeurs de f comme indiqué sur la figure. Pour tracer ces courbes nous avons pris $\chi_{PS} = 0,8$; $\chi = 0,15$; $\kappa_s = 1$. Les facteurs de structure partiels du copolymère neutres correspondent à $f = 0$.

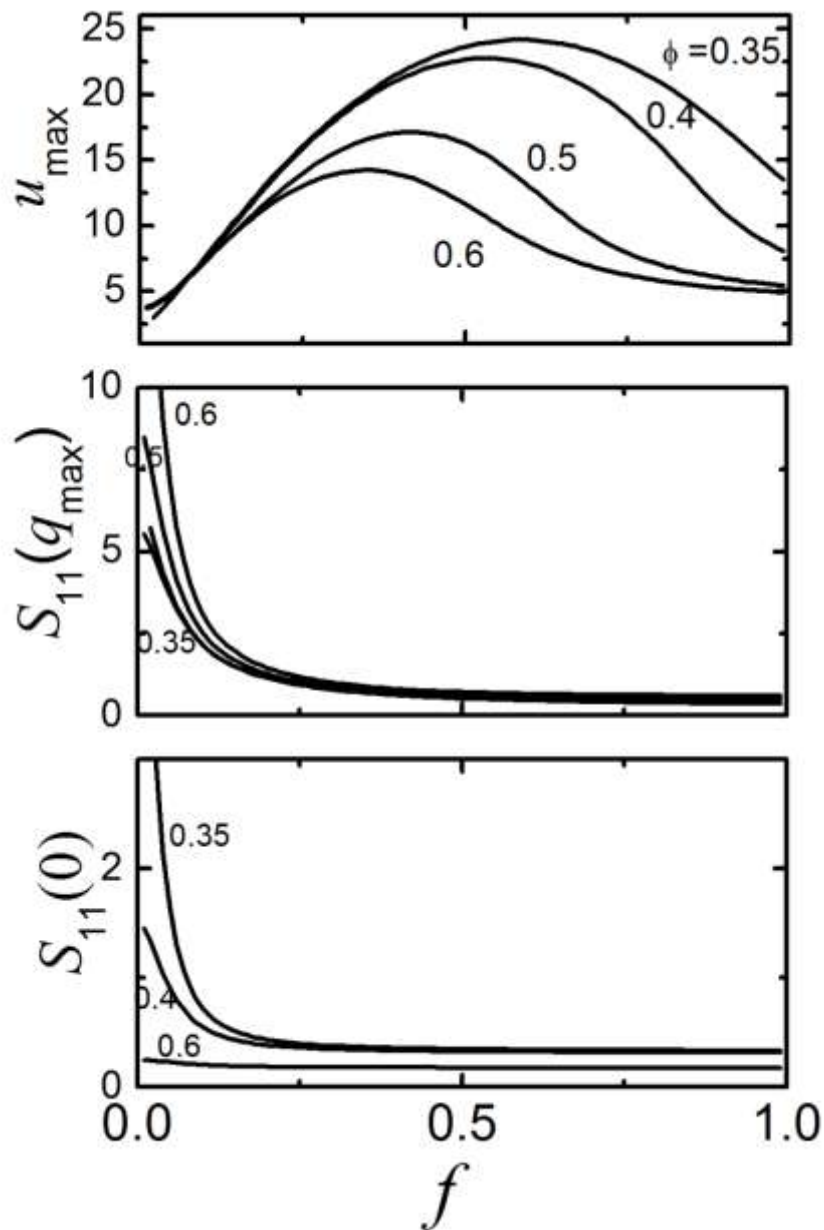


Figure 3. 11: Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), de son amplitude $S_{11}(q_{\max})$ et du facteur de structure angle nul $S_{11}(q = 0)$ en fonction du taux de charge f . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de ϕ comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ est fixé à 0,15 et le paramètre $\chi_{PS} = 0,8$.

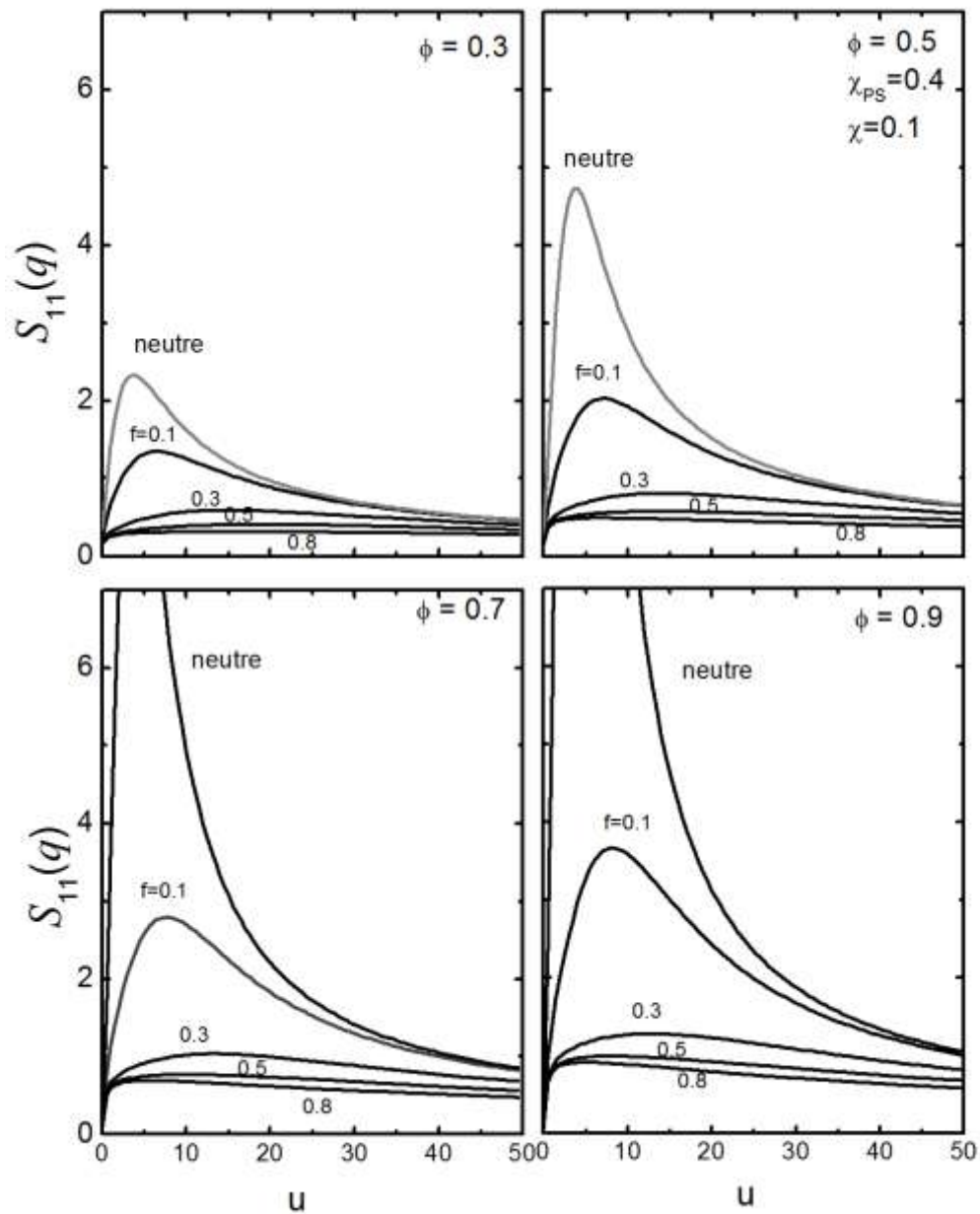


Figure 3. 12 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour quatre valeurs de ϕ et différentes valeurs de f comme indiqué sur la figure. Pour tracer ces courbes nous avons pris $\chi_{PS} = 0.4$, $\chi = 0,1$ et $\kappa_s = 1$. Les facteurs de structure partiels du copolymère neutres ont été également tracés.

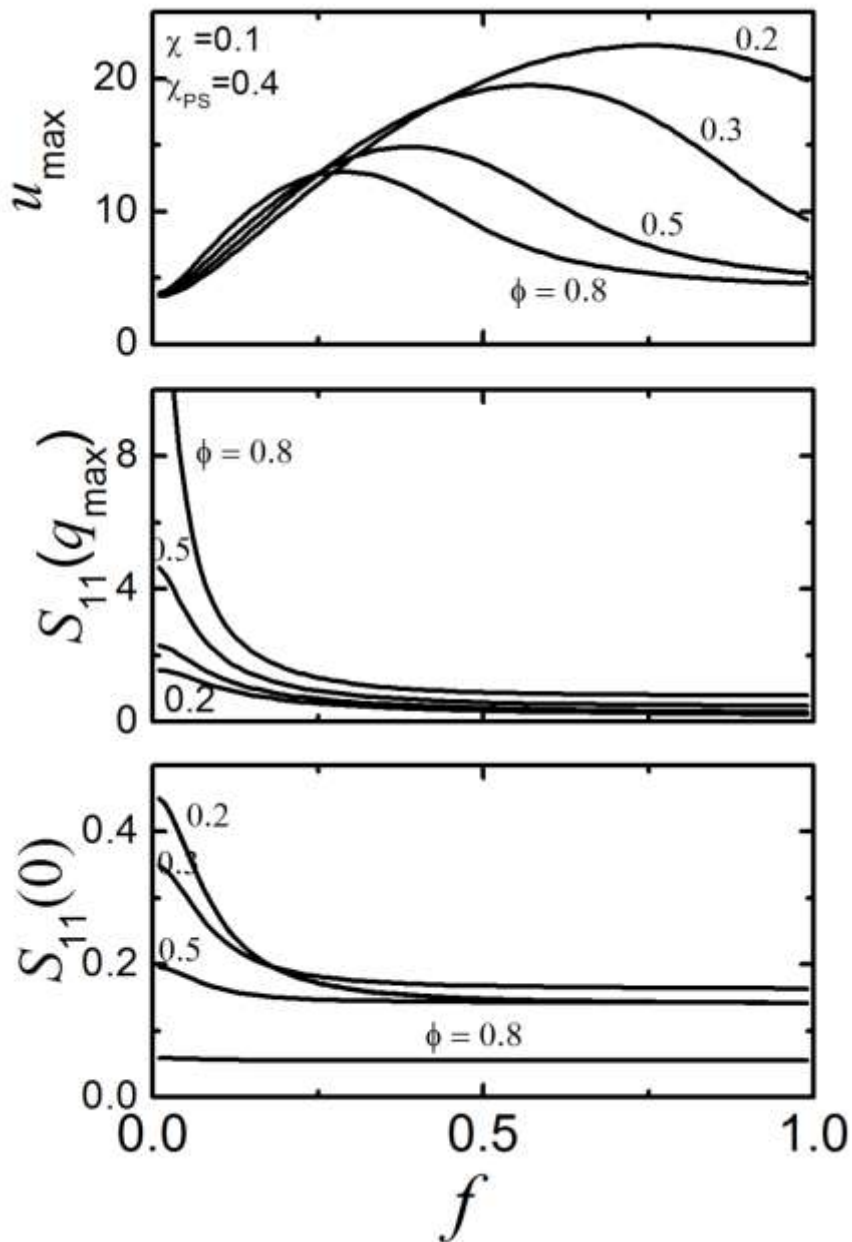


Figure 3. 13: Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), de son amplitude $S_{11}(q_{\max})$ et du facteur de structure à angle nul $S_{11}(q = 0)$ en fonction du taux de charge f . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de ϕ comme indiqué sur la figure. Le paramètre χ est fixé à 0.1 et le paramètre $\chi_{\text{PS}} = 0,4$.

3. 3. 1. 2. Effet de la force ionique à travers κ_s

La force ionique augmente avec la concentration de sel ajoutée et son effet est de réduire les interactions électrostatiques. Ceci est démontré sur la Figure 3. 14 où on a représenté $S_{11}(q)$ pour un jeu de paramètre donné et en faisant varier la concentration de sel ajoutée à travers le paramètre κ_s . On voit qu'à mesure que κ_s augmente, la courbe s'approche du cas du dibloc neutre, en effet dès que κ_s atteint la valeur 10, on obtient la limite du neutre, ce qui signifie qu'il y a un écrantage total des interactions électrostatique et le système se comporte comme un dibloc neutre. Pour voir l'effet du degré d'ionisation et donc du paramètre f sur ce comportement, nous avons repris les mêmes calculs pour $f = 0,1$ et $f = 0,8$; mais nous ne montrons que sur la position du maximum u_{\max} dans la partie insérée de la figure. On constate que la position du maximum diminue avec la concentration en sel.

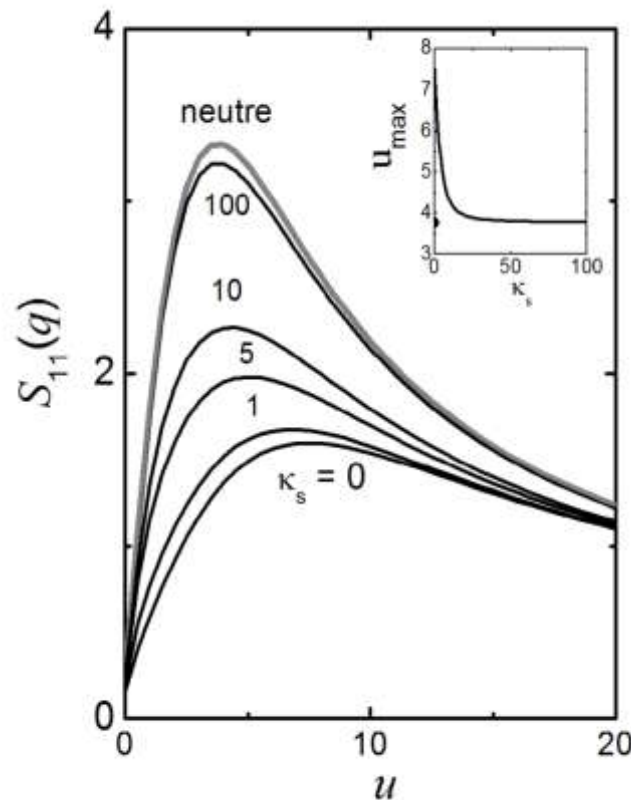


Figure 3. 14 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de κ_s comme indiqué sur la figure avec $f = 0,1$; $\chi_{PS} = 0,4$ et $\chi = 0,1$. La figure insérée montre la variation de u_{\max} avec κ_s tracée pour les mêmes paramètres.

3. 3. 2. Dibloc chargé / neutre non symétrique : effet de la composition x

Dans le cas d'un dibloc chargé non symétrique où x est différent de 1/2, l'expression de $S_{11}(q)$ est modifiée de la façon suivante :

$$S_{11}(q) = \frac{x^2 \phi N \left(P_1(q) + \nu (1-x)^2 \phi N \Delta P \right)}{D(q)}$$

$$D(q) = D(q)_{\text{neutre}} + \alpha(q) f_1^2 x^2 \phi N \left(P_1(q) + \nu \phi N (1-x)^2 \Delta P \right) \quad (3. 13)$$

Où la partie neutre du dénominateur $D(q)_{\text{neutre}}$ s'écrit :

$$D(q)_{\text{neutre}} = 1 + \nu \phi N P_T(q) + 2\chi x (1-x) \phi N P_{12}(q) - \chi(\chi + 2\nu) x^2 (1-x)^2 \phi^2 N^2 \Delta P \quad (3. 14)$$

et la longueur d'écran peut être calculée à partir de :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B (x f_1 \phi + \phi_{\text{sel}}) = \kappa_0^2 + \kappa_s^2 \quad (3. 15)$$

La 1^{ère} contribution κ_0^2 provient de l'ionisation du bloc chargé, et la deuxième est une mesure de la force ionique due au sel ajouté.

Ces expressions sont utilisées pour tracer les variations de $S_{11}(q)$ en fonction de u en choisissant comme paramètre la composition x à qui on donne plusieurs valeurs différentes de 1/2, les autres paramètres ont été fixés comme indiqué sur la Figure 3. 15. Dans chaque cas nous avons inclus la limite du neutre pour bien mettre en évidence les effets des interactions électrostatiques. On voit immédiatement que le cas neutre est beaucoup plus sensible à la composition que le copolymère chargé. De plus, à mesure que le taux de charge f augmente, la différence entre les courbes est réduite. Ces aspects sont plus visibles dans l'autre représentation qui concerne la position et l'amplitude du pic ainsi que la diffusion à angle nul. En effet, la Figure 3. 16 que la position du pic n'est sensible à la composition que dans un

domaine de f compris approximativement entre 0,2 et 0,6. L'amplitude du maximum montre une variation avec la composition dans un domaine de f inférieur à 0,2. Par contre, le facteur de structure à angle nul montre une dépendance de x beaucoup plus marquée.

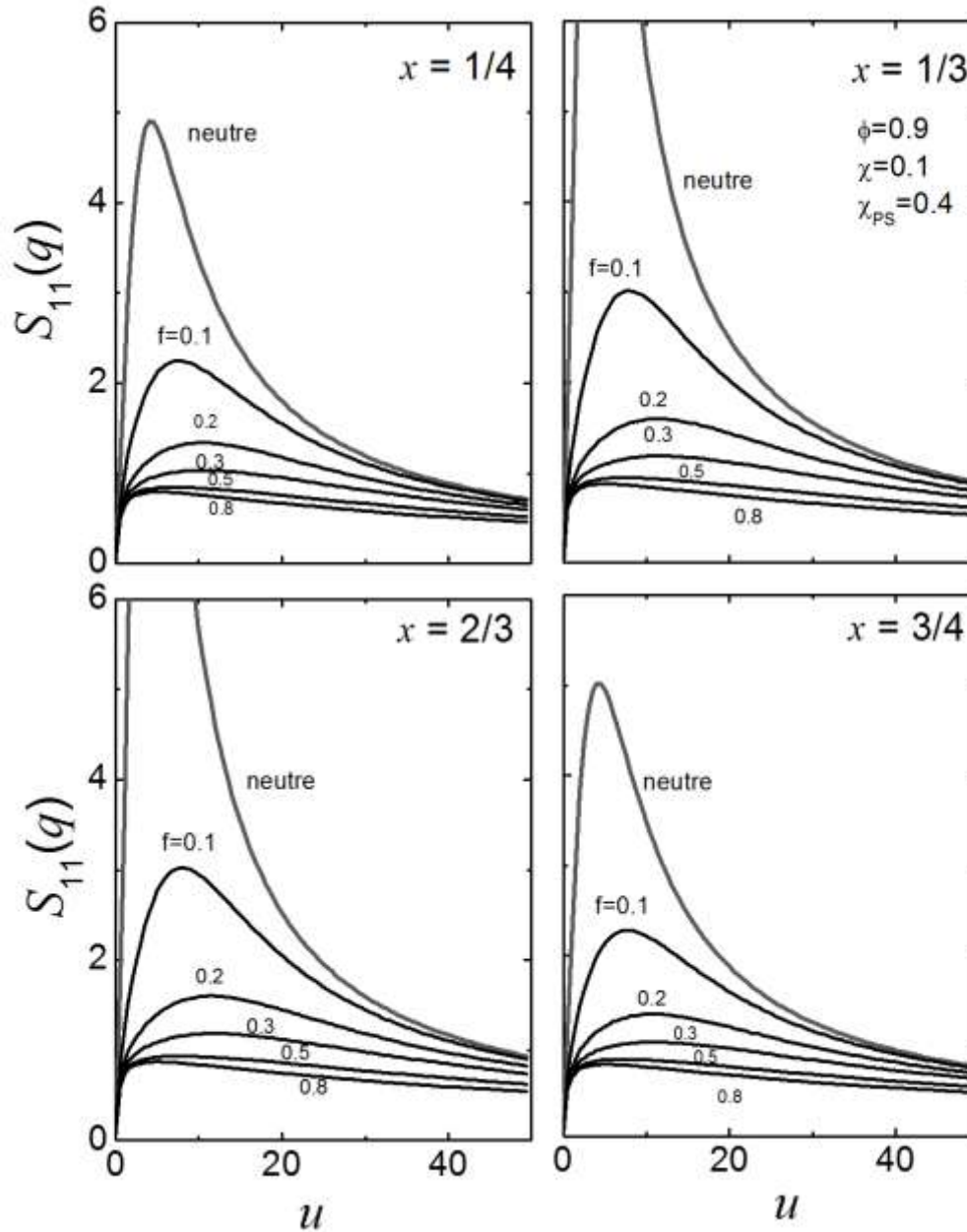


Figure 3. 15 : Variations du facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ en fonction de $u = q^2 R_g^2$. Les courbes sont tracées pour quatre valeurs de x et différentes valeurs de f comme indiqué sur la figure. Pour tracer ces courbes nous avons pris $\chi_{PS} = 0,4$; $\chi = 0,1$; $\kappa_s = 1$ et $\phi = 0,9$. Les facteurs de structure partiels du copolymère neutres ont été également tracés.

D'une façon générale, nous pouvons observer que les courbes correspondant aux paires $(1/4, 3/4)$, $(1/3, 2/3)$ présentent une certaine symétrie bien que dans les expressions utilisées cette symétrie n'existe pas. Cette symétrie dans les deux premières figures par un rapprochement des courbes correspondant de valeur de x indiquées. Dans la variation de $S_{11}(q=0)$ cette symétrie existe par rapport au cas symétrique correspondant à $x = 1/2$. Il serait intéressant de vérifier si ces tendances peuvent être mises en évidence expérimentalement.

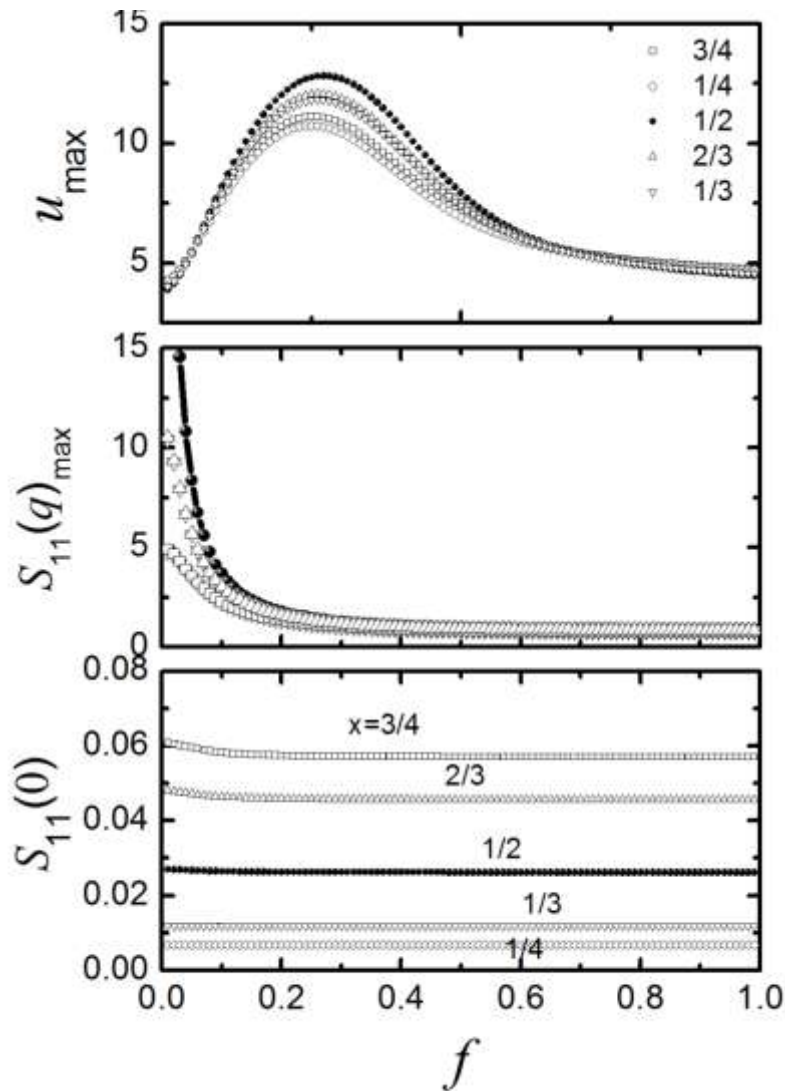


Figure 3. 16: Variations de la position du pic u_{\max} ($u_{\max} = q_{\max}^2 R_g^2$), de son amplitude $S_{11}(q_{\max})$ et du facteur de structure à angle nul $S_{11}(q=0)$ en fonction du taux de charge f . Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de x comme indiqué sur la figure. Pour tracer ces courbes nous avons pris $\chi_{PS} = 0,4$; $\chi = 0,1$; $\kappa_s = 1$ et $\phi = 0,9$.

3. 4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons considéré quelques exemples d'applications du formalisme théorique développé au chapitre précédent. Ces exemples sont basés sur l'étude de la variation du facteur de structure $S_{11}(q)$ en fonction du vecteur d'onde pour une solution de copolymère en dibloc. Etant donné la richesse du problème et le nombre important de paramètres qui interviennent dans la description du système, nous avons d'abord considéré le cas neutre ensuite celui des chaînes de type amphiphile où le bloc 1 est chargé donc hydrophile et le bloc 2 neutre généralement hydrophobe.

Le cas neutre nous a permis de mettre en évidence les effets de la qualité du solvant à travers le paramètre d'interaction polymère / solvant (χ_{PS}), les effets de l'interaction entre les deux blocs donc de leur degré d'incompatibilité et la capacité du système à former des agrégats micellaires, les effets de la concentration de polymère à travers la fraction volumique f et enfin de la composition x du copolymère lié à sa symétrie architecturale ou dissymétrie.

Nous avons brièvement discuté le cas d'un fondu de polymère lorsque le solvant est évaporé. Nous avons illustré tous ces effets sur les courbes montrant la variation du facteur de structure $S_{11}(q)$ et sur certaines propriétés caractéristiques de ces courbes. En particulier, nous avons accordé une importance plus grande à la position du pic de diffusion q_{\max} , à l'amplitude du pic $S_{11}(q_{\max})$ et au signal à angle nul $S_{11}(q = 0)$.

Toutes ces propriétés ont été analysées minutieusement en fonction des différents paramètres du système cités précédemment. Comme la discussion est assez développée dans le texte, nous avons choisi délibérément de ne pas la reproduire même sous forme résumée dans cette conclusion d'autant plus que notre objectif essentiel est d'étudier les effets d'interaction électrostatique dans le cas d'un dibloc chargé / neutre.

Les effets électrostatiques mettent en jeu deux paramètres additionnels par rapport au cas neutres qui reflètent l'influence du degré d'ionisation f et de la force ionique décrite par le paramètre κ_S ou d'une façon équivalente la fraction volumique du sel ajouté ϕ_S . En résumé, à mesure que le degré d'ionisation augmente les effets compatibilisants de la charge électrostatique augmente et permettent de stabiliser un système qui a tendance à montrer une transition de phase micro ou macroscopique. Ces résultats se manifestent clairement à travers toutes les courbes tracées et les propriétés structurales considérées.

Quand la force ionique est augmentée à travers une concentration plus élevée de sel ajouté, il y a écrantage des effets électrostatiques et le système tend vers un comportement proche de celui sans charge donc neutre du point de vue électrostatique. Ce comportement est aussi mis en évidence d'une façon cohérente en considérant toutes les propriétés qui ont fait l'objet d'une analyse dans ce travail et ce chapitre en particulier.

CHAPITRE 4

CONFRONTATION DES PREDICTIONS THEORIQUES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous essayons de montrer comment le modèle théorique développé dans le deuxième chapitre peut être exploité pour analyser des résultats concrets obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles. Ce chapitre fait suite au troisième chapitre où nous avons illustré le formalisme théorique en mettant l'accent sur les effets des différents paramètres du système. Dans le présent chapitre nous faisons une tentative de confrontation directe entre les prédictions théoriques et les données expérimentales. Naturellement, nous nous contenterons d'une confrontation qualitative en analysant plutôt les tendances au lieu de comparer les aspects quantitatifs qui nécessitent des données expérimentales qui ne sont pas disponibles d'une façon claire dans les références utilisées. Néanmoins, les tendances qualitatives sont d'une grande importance pour valider les approximations utilisées. De plus, elles représentent la première étape vers une analyse quantitative plus complète.

La sélection d'exemples expérimentaux est tout à fait arbitraire et nous sommes persuadés qu'il existe dans la littérature d'autres exemples probablement plus pertinents à notre étude. C'est juste un premier essai qui permettra de baliser la voie à une étude plus développée dans le futur sous forme d'une revue ou d'une confrontation détaillée avec la théorie dans les cas où une telle confrontation n'a pas été encore réalisée.

4. 2. DIBLOC POLY(ACRYLATE DE BUTYLE) (PBA) / POLY(ACIDE ACRYLIQUE) (PAA)

Les systèmes PBA-*b*-PAA en solution aqueuse ont été étudiés par différentes équipes dont celle de Colombani et al.¹ et celle de Jacquin et al.^{2,3} et plus récemment par Lejeune et al.⁴ dans son travail de thèse.

Dans cette section nous reprenons les résultats obtenus par Lejeune et al. par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sur le copolymère à blocs amphiphiles à base de poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA) pour la partie hydrophobe et de poly(acide acrylique) (PAA) pour la partie hydrophile. La structure chimique de ce copolymère est montrée sur la Figure 4. 1⁴.

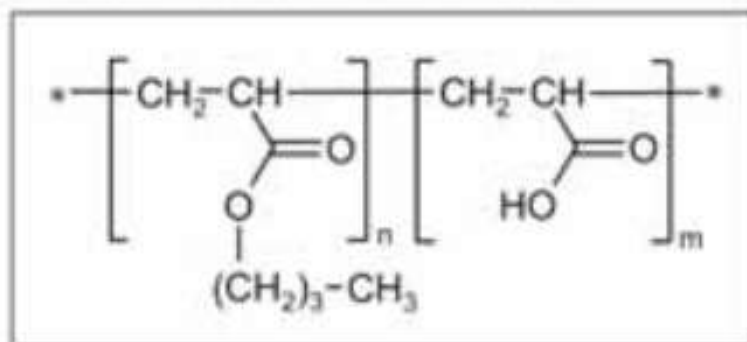


Figure 4. 1 : Structure chimique du copolymère dibloc amphiphile PBA / PAA⁵.

Dans ce travail, deux systèmes ont été étudiés en détail. D'abord le dibloc PBA (hydrophobe) / PAA (hydrophile) ensuite le dibloc hybride PBA-PAA (statistique et moins hydrophobe que le précédent) / PAA. Le but des auteurs de ce travail était d'abord de tester une méthode de synthèse chimique originale de copolymères possédant un bloc hybride. Cette méthode consiste à introduire des unités AA dans le bloc hydrophobe pour modifier la dynamique d'association de ces copolymères en milieu aqueux. Le polymère synthétisé possède un nombre total de monomères fixé à 100 mais avec un bloc hydrophobe contenant un nombre variable d'unités hydrophiles (AA). Nous allons dans le prochain paragraphe analyser les résultats de DNPA obtenus par ces auteurs sur ce système en passant en revue les effets de différents paramètres. Nous soulignons une fois de plus que la confrontation avec les prédictions théoriques du modèle présenté aux chapitres 2 et 3 n'est que qualitative mais néanmoins très significative de la validité des approximations mises en jeu.

4. 1. 1. Influence du sel ajouté

Le PAA est un polymère chargé et les interactions électrostatiques qu'il génère sont fortement influencées par la concentration en sel ajouté qui est dans ce cas le NaCl. Les effets se manifestent à la fois sur la structure locale à travers une rigidité contrôlée et sur l'organisation des chaînes à longue portée. La Figure 4. 2 montre les résultats expérimentaux en fonction de la concentration en sel ajouté sur le système étudié.

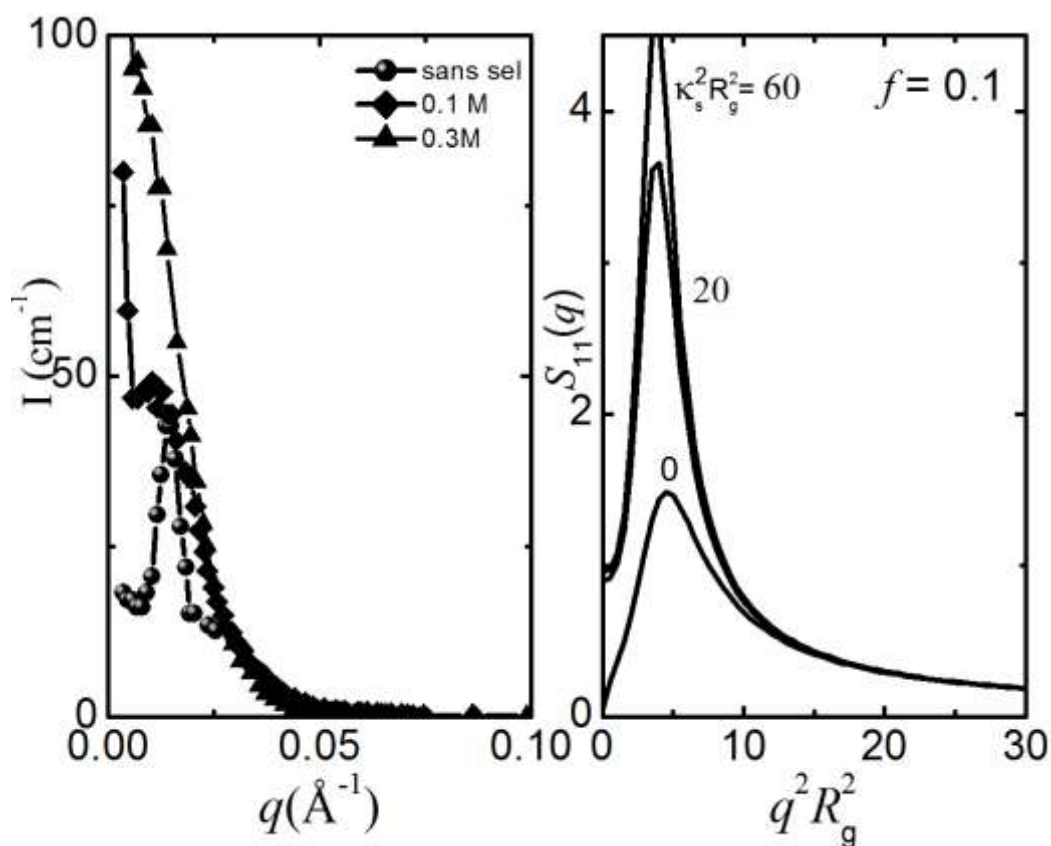


Figure 4. 2 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L en présence de NaCl et pour un degré d'ionisation $f = 0,1$. Les différentes courbes correspondent aux concentrations en sel ajouté indiquées sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4. b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les paramètres suivants : $f = 0,1$; $\phi = 0,05$; $N = 100$, $\chi = 2$, $\chi_{PS} = 1$ et $x = 1/2$. Les valeurs de $\kappa_s^2 R_g^2$ sont indiquées sur la figure. Les deux figures sont mises ensemble pour une comparaison qualitative.

Cet exemple correspond à un degré d'ionisation relativement faible. D'après les auteurs, ce système forme de grosses micelles sphériques peu chargées. L'expérience donne un pic pour l'intensité diffusée à $q_m = 0,014 \text{ \AA}^{-1}$ pour un degré d'ionisation de 10% (i.e., $f = 0,1$) sans sel. Ce résultat montre qu'en l'absence de sel les micelles peuvent s'organiser à longue distance. L'observation des auteurs est que la présence de sel ajouté ne change pas le facteur de forme des micelles puisque l'intensité diffusée ne varie pas beaucoup à grandes valeurs du vecteur d'onde q pour toutes les concentrations de sel ajouté. Cependant, le pic de l'intensité tend à disparaître en augmentant la concentration de sel par écrantage des interactions électrostatiques. Les micelles sont peu chargées.

Dans le calcul théorique, nous avons considéré le cas d'un dibloc symétrique où le premier bloc est chargé alors que le second est neutre. Nous avons utilisé pour le calcul théorique de $S_{11}(q)$ l'équation (3. 9) du troisième chapitre que nous reprenons ici pour des raisons de clarté:

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + v \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{D(q)} \quad (4. 1)$$

où $D(q)$ est donné par :

$$D(q) = D_{\text{neutre}}(q) + \alpha(q) f_1^2 \frac{\phi N}{4} \{P_{1/2}(q) + v \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\}$$

et

$$D_{\text{neutre}}(q) = \left[1 + \left(v + \frac{\chi}{2} \right) \phi N P_T(q) \right] \times \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \quad (4. 2)$$

L'inverse de la longueur de Debye-Hückel κ qui apparaît dans l'expression de $\alpha(q)$ s'écrit :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left(\frac{f_1 \phi}{2} + \phi_{\text{sel}} \right) = \kappa_0^2 + \kappa_s^2 \quad (4. 3)$$

On rappelle que le paramètre de volume exclu v est lié à ϕ et χ_{PS} par l'équation (3. 3) du chapitre précédent et $\alpha(q)$ est donnée par l'équation (2. 7) du deuxième chapitre.

La figure théorique a) représente l'équation (4. 1) dans les conditions indiquées sur la figure. Nous avons essayé de respecter les conditions expérimentales sans être très précis pour des raisons expliquées précédemment et sur lesquelles nous reviendrons dans la conclusion de ce chapitre. Quand la concentration de sel ajouté augmente en gardant les autres paramètres constants, le paramètre κ_s augmente et le pic du facteur de structure augmente d'intensité et se déplace vers les petites valeurs de q . On voit clairement que les tendances qualitatives sont les mêmes que celles observées expérimentalement. La même étude expérimentale a été répétée pour des degrés d'ionisation plus élevés. Par exemple en considérant un taux d'ionisation de 30% ($f = 0,3$), les auteurs ont estimé que les micelles deviennent plus petites mais de charge plus forte (Figure 4. 3).

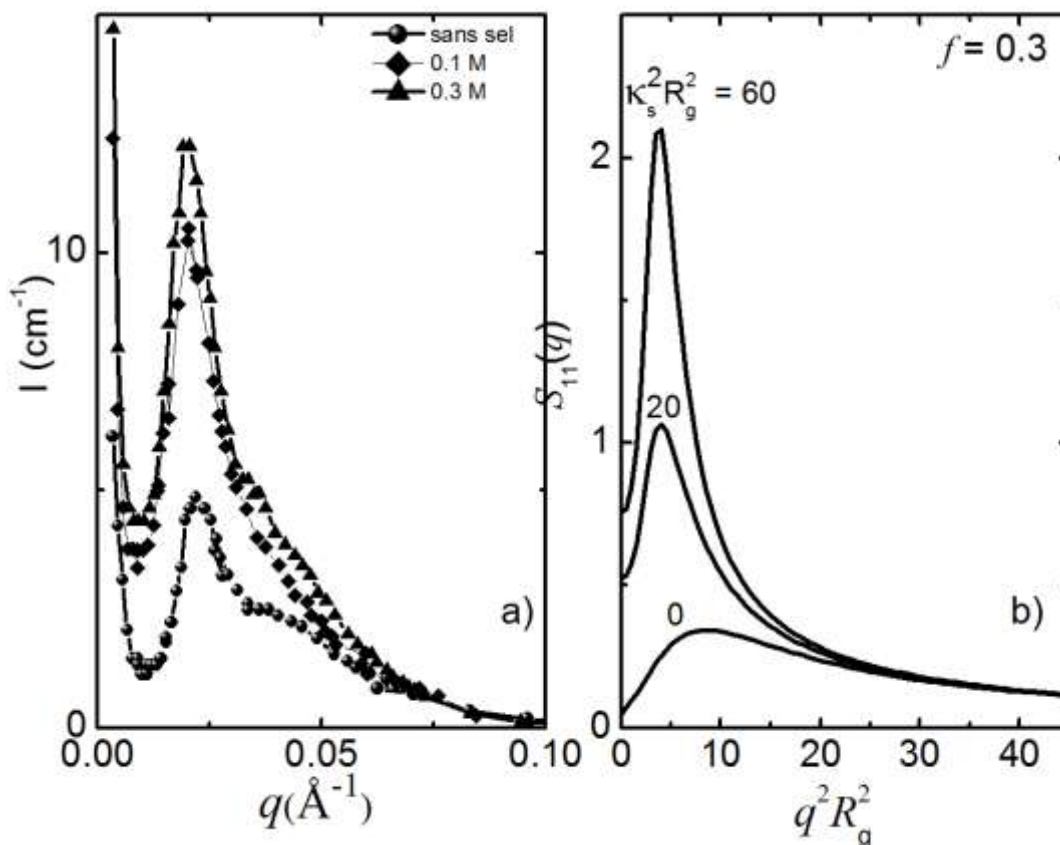


Figure 4. 3 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L en présence de NaCl et pour un degré d'ionisation $f = 0,3$. Les différentes courbes correspondent aux concentrations en sel ajoutée indiquées sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4. b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4. 2b avec $f = 0,3$.

On peut voir sur la Figure 4. 3 qu'un comportement semblable à celui décrit précédemment est retrouvé en l'absence de sel.

Le pic de l'intensité diffusée attribué à une organisation de micelles est toujours observé. Sa position définie par q_m se déplace vers des plus grandes valeurs ($q_m = 0,014\text{\AA}^{-1}$ pour $f = 0,1$ et $q_m = 0,022\text{\AA}^{-1}$ pour $f = 0,3$) indiquant que les micelles se rapprochent. Les courbes expérimentales montrent que lorsque la concentration de sel ajoutée augmente, l'intensité du pic diminue mais sa position ne change pas contrairement au cas précédent.

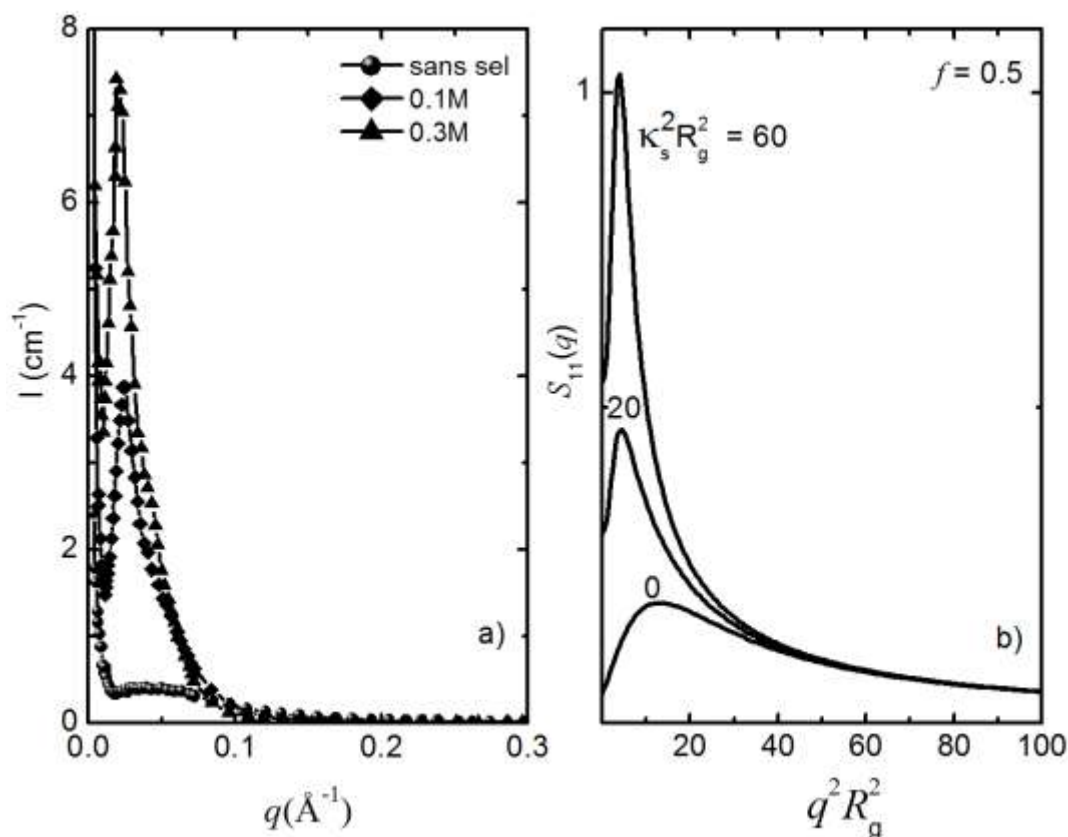


Figure 4. 4 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L en présence de NaCl et pour un degré d'ionisation $f = 0,5$. Les différentes courbes correspondent aux concentrations en sel ajoutée indiquées sur la Figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4.

b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4. 2b avec $f = 0,5$.

En augmentant encore plus le degré d'ionisation ($f = 0,5$), les auteurs ont observé que la taille des micelles diminue, et leur charge électrostatique augmente (Figure 4. 4). En l'absence de sel l'intensité diffusée montre un pic large, mais en augmentant la concentration en NaCl, le pic devient plus intense, et plus étroit et sa position q_m diminue légèrement et une tendance marquée vers une distribution plus monodisperse de la taille des micelles. Cette différence par rapport aux deux cas précédents ($f = 0,1$ et $f = 0,3$) que l'effet de sel ajouté est plus prononcé lorsque le copolymère présente un caractère polyélectrolyte plus marqué, cette observation est tout à fait attendue. Les courbes théoriques correspondant à ces cas vont dans le même sens montrant un accord qualitatif intéressant avec les mesures expérimentales.

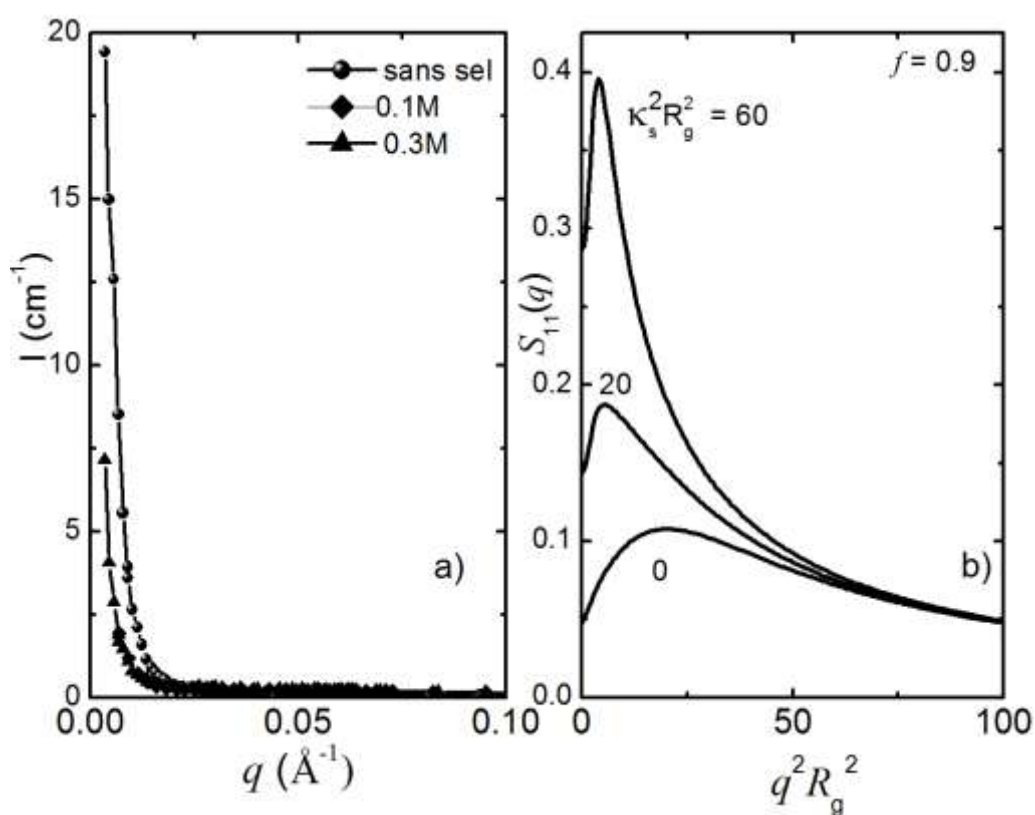


Figure 4. 5 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L en présence de NaCl et pour un degré d'ionisation $f = 0,9$. Les différentes courbes correspondent aux concentrations en sel ajoutées indiquées sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4. b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4. 2b avec $f = 0,9$.

A la limite d'un taux de charge élevé ($f = 0,9$), les expériences de diffusion de neutrons révèlent que le pic de l'intensité disparaît complètement indépendamment de la concentration en sel ajouté (Figure 4. 5).

Les auteurs estiment que ce résultat est attendu puisqu'à un tel taux de charge, les micelles sont beaucoup plus petites et éventuellement réduites à des copolymères libres en solution. Ces chaînes n'interagissent pas aussi fortement à longue distance même à concentration élevée avec une très légère influence du sel ajouté.

On peut conclure de ces observations que le sel a pour effet principal d'écranter les interactions de longue portée entre micelles.

Sur le plan théorique, nous observons certaines différences avec ces résultats puisque le facteur de structure montre dans tous les cas un maximum qui se décale d'une façon nette avec le degré d'ionisation. De telles différences sont attendues pour diverses raisons. Théoriquement, on ne semble pas être exactement dans les conditions expérimentales puisqu'à aucun moment on n'inclue la présence explicite des micelles ou d'autres agrégats dans la modélisation. De plus, les expériences de diffusion de neutrons montrent presque systématiquement une remontée caractéristique à l'origine que les auteurs semblent ignorer dans leur analyse. Or ces objets qui sont relativement gros diffusent fortement aux petits angles à la limite du domaine d'observation des neutrons même aux petits angles. Il faudra probablement avoir recours à la diffusion de lumière dans ce domaine pour compléter le signal. Il est clair que cette remontée à l'origine écrase d'une certaine manière le pic et peut même le masquer totalement. Ces difficultés ne sont pas développées dans la théorie mais peuvent être prises en compte dans une étude plus approfondie.

4. 1. 2. Influence du taux de charge f

Bien que l'effet du sel ait été discuté pour différents taux de charges, donc introduisant indirectement l'effet de f , nous revenons dans cette section sur une discussion plus détaillée de l'effet du degré d'ionisation du dibloc étant donné son importance dans ce mémoire.

La Figure 4. 6 montre la variation de l'intensité diffusée par le copolymère hybride en fonction du vecteur d'onde q pour différentes valeurs de f . Dans ce cas la solution ne contient pas de sel NaCl.

La figure expérimentale et la figure théorique montrent les mêmes tendances qualitatives. Pour être plus précis, lorsque le degré d'ionisation augmente, l'intensité du pic diminue et sa largeur augmente, ce comportement peut être justifié en invoquant une compétition entre les interactions électrostatiques et thermodynamiques de type hydrophobe/hydrophile. Les auteurs de la référence 4 ont justifié ce résultat par le fait que la taille des micelles diminue et leur nombre augmente avec le taux de charge.

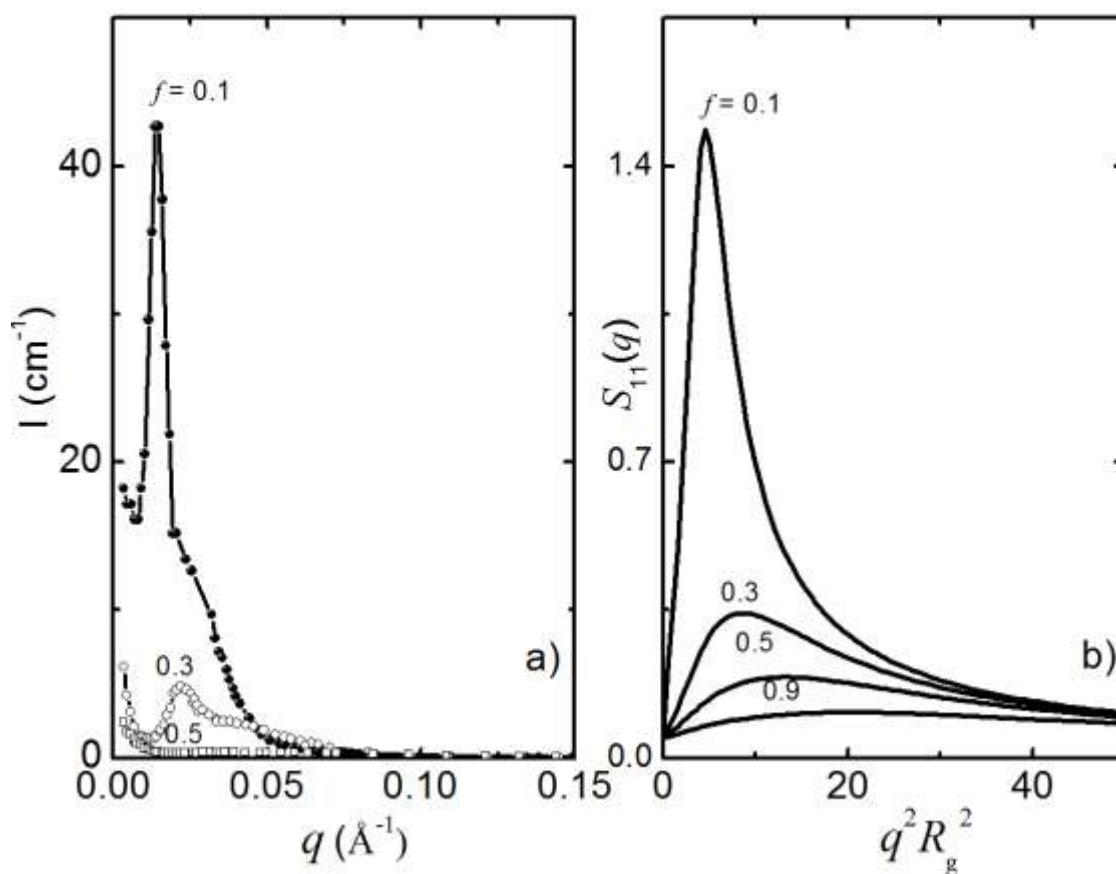


Figure 4. 6 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L sans sel. Les trois courbes correspondent à des degrés d'ionisations différents comme indiqués sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4.

b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4. 2b avec $\kappa_s^2 R_g^2 = 0$.

La Figure 4. 7 montre la variation de l'intensité diffusée par le copolymère hybride en fonction du vecteur d'onde q pour différentes valeurs de f en présence de NaCl à 0,1M.

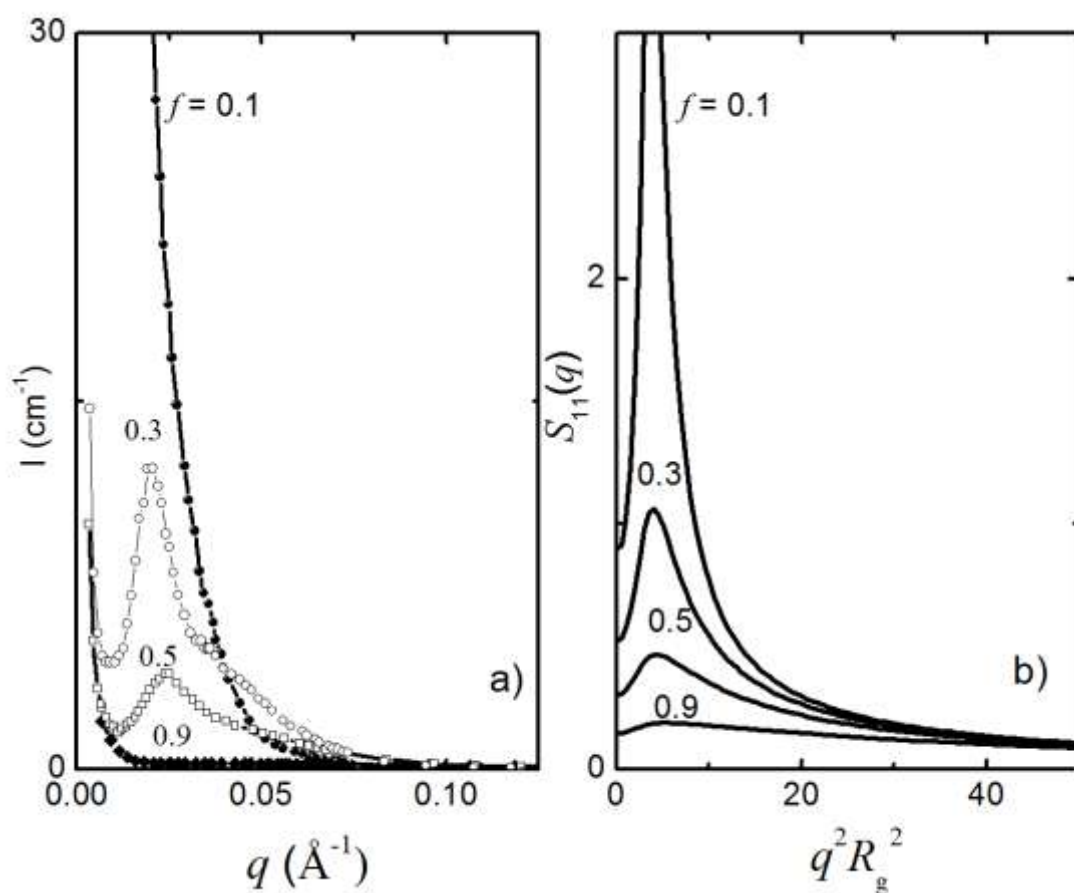


Figure 4. 7 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L avec une concentration de sel ajouté de 0.1M. Les 3 courbes correspondent à des degrés d'ionisations différents comme indiqués sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4.

b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4. 2b avec $\kappa_s^2 R_g^2 = 20$.

Cette figure confirme que lorsque f augmente, l'intensité du pic diminue et sa position se déplace vers les plus grandes valeurs. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la figure précédente qui montre également un accord qualitatif entre la théorie et l'expérience. La remontée à l'origine observée expérimentalement peut être attribuée à la présence d'agrégats de grosses tailles.

La Figure 4. 8 montre la variation de l'intensité diffusée par le copolymère hybride en fonction du vecteur d'onde q pour différentes valeurs de f en présence de NaCl à 0,3M.

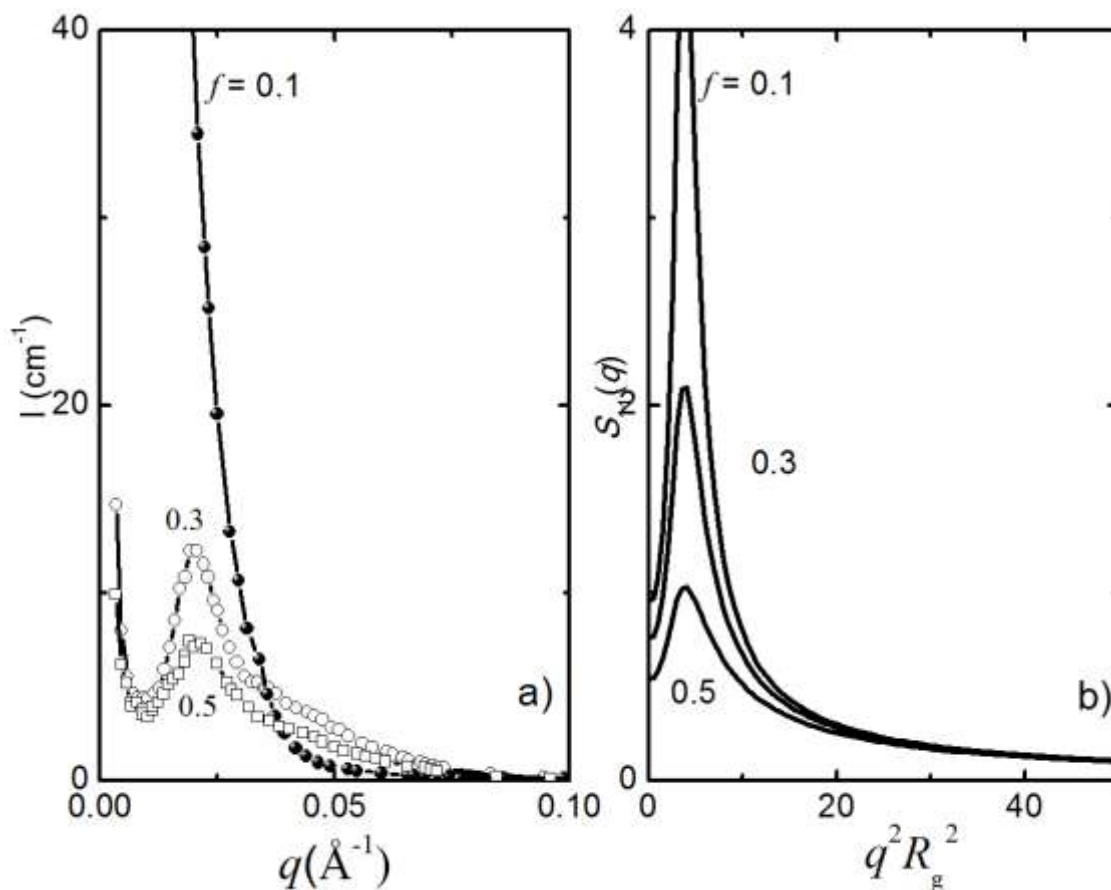


Figure 4. 8. : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc hybride dans une solution aqueuse de D_2O à une concentration de 20g/L avec une concentration de sel ajouté de 0,1M. Les trois courbes correspondent à des degrés d'ionisations différents comme indiqués sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4.

b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4. 2b avec $\kappa_s^2 R_g^2 = 20$.

4. 3. DIBLOC POLYSTYRENE(PS) / POLY(ACIDE ACRYLIQUE) (PAA).

Dans cette section nous reprenons quelques résultats expérimentaux obtenus par Laruelle et al.⁶ par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sur le copolymère à blocs amphiphiles à base de polystyrène pour la partie hydrophobe et de poly(acide acrylique) (PAA) pour la partie hydrophile. La structure chimique de ce copolymère est montrée sur la Figure 4. 9.

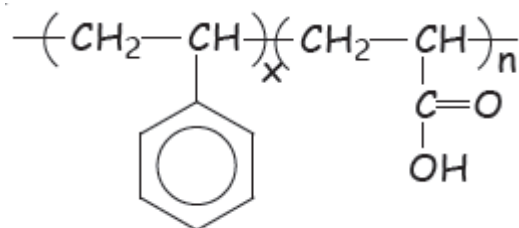


Figure 4. 9 : Structure chimique du copolymère polystyrène (PS) / poly(acide acrylique) (PAA)⁶.

Les auteurs de la référence 6 ont étudié les propriétés structurales du copolymère PAA/PS en solution aqueuse par la diffusion de neutrons aux petits angles.

La Figure 4. 10 montre les variations du signal diffusé (Figure 4. 10a) en fonction de q pour plusieurs valeurs de la concentration en polymère. Comme on pouvait s'y attendre, le signal augmente à mesure que la concentration augmente. Ce comportement est confirmé par le modèle théorique puisque le facteur de structure représenté dans la partie b de cette figure montre les mêmes tendances qualitatives. Aux petits angles ($q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$), l'intensité diffusée est due aux interactions entre les micelles et dépend de la concentration. Les interactions entre les micelles se renforcent à mesure que la concentration augmente.

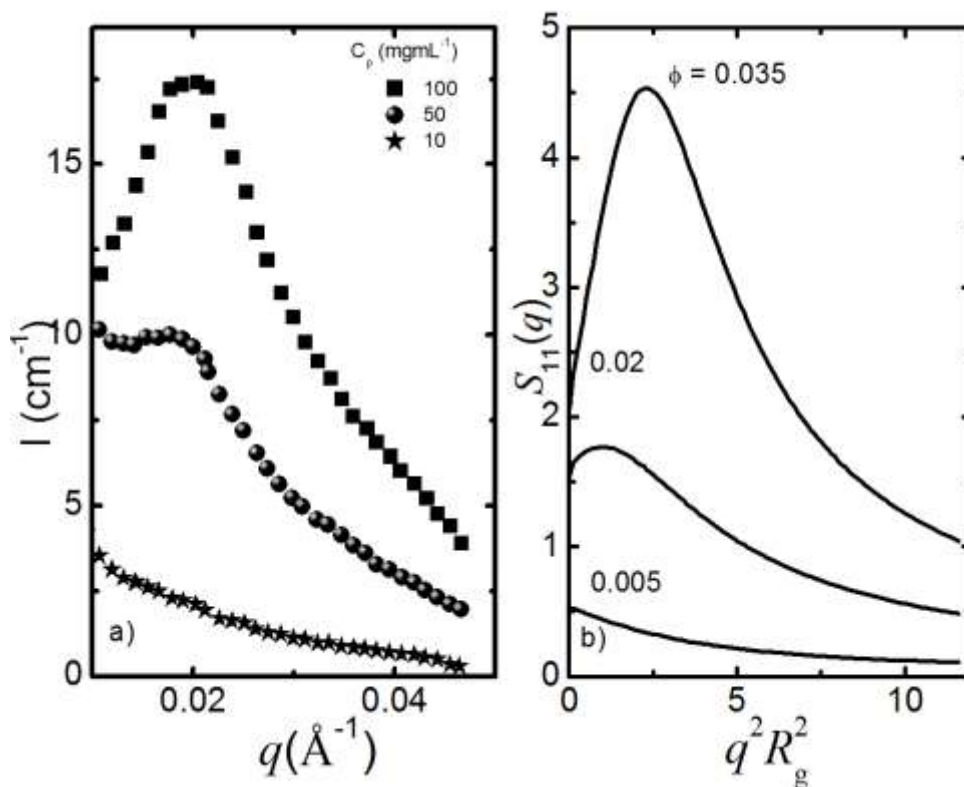


Figure 4. 10 : a) Intensité diffusée par la technique de DNPA du dibloc copolymère PAA₁₃₅-b-PS₁₇ une solution aqueuse à pH 9 sans sel. Les différentes courbes correspondent à des concentrations de copolymère différentes comme indiquées sur la figure. Ces résultats expérimentaux ont été adaptés de la référence 4. b) Courbes théoriques calculées en utilisant l'équation (4. 1) et les paramètres suivants : $f = 10^{-3}$; $N = 152$; $\chi = 2,5$; $\chi_{\text{PS}} = 0,7$ et, $x = 0,88$. Les deux figures sont mises ensemble pour une comparaison qualitative.

4. 4. CONCLUSION

Ce chapitre était destiné à montrer des exemples expérimentaux sélectionnés de façon arbitraire dans la littérature pour illustrer d'une façon concrète le modèle théorique développé dans ce mémoire et basé sur l'approximation de la phase aléatoire. D'une manière générale, nous pouvons conclure que les tendances observées expérimentalement par la technique de diffusion aux petits angles sont reproduites par le modèle théorique. Cette observation a été faite en analysant les effets des paramètres d'interactions électrostatiques les plus importants comme le degré d'ionisation et la concentration en sel ajouté. Une confrontation plus détaillée entre les résultats expérimentaux et le formalisme théorique nécessite un examen approfondi des valeurs numériques pour atteindre une comparaison plus cohérente. Il faudrait également considérer d'autres résultats pour confirmer la concordance des tendances qualitatives et quantitatives observées expérimentalement et calculées par le modèle théorique.

REFERENCES

-
- [1] O. Colombani, M. Ruppel, M. Burkhardt, M. Dreschler, M. Schumacher, M. Gradzielski, R. Schweins, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **40**, 4351, **2007**.
- [2] M. Jacquin, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6* (France), **2006**.
- [3] M. Jacquin, P. Muller, R. Talingting-Pabalan, H. Cottet, J. F. Berret, T. Futterer, O. Theodoly, *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 897, **2007**.
- [4] E. Lejeune, *Thèse de Doctorat, Université du Maine*, (France), **2010**.
- [5] G. Cristobal, J.-F. Berret, C. Chevallier, R. Talingting-Pabalan, M. Joanicot, I. Grillo, *Macromolecules*, **2008**.
- [6] G. Laruelle *Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour*, (France), **2009**.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce mémoire, nous avons discuté les modèles de base destinés à l'étude des propriétés structurales des copolymères diblocs. Nous avons en particulier introduit le modèle dit de RPA et illustré son application à l'étude de la transition micro-phase et des conditions de stabilité des copolymères faiblement chargés en solution et à l'état fondu. Dans cette discussion, nous avons examiné les effets de la distribution de charges, de la force ionique, de la concentration de polymère et de la composition du dibloc. Nous avons également souligné l'importance des conditions de contraste qui déterminent le signal diffusé et la fonction de diffusion accessible par la technique expérimentale choisie. Nous avons présenté ces applications de deux manières différentes.

D'abord, nous avons illustré le formalisme théorique à travers des tracés de courbes montrant la variation du facteur de structure qui est proportionnel à l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde dans de nombreux cas. Ces cas sont présentés à travers des sélections de paramètres mettant en évidence les effets spécifiques au système et problème abordés. Ensuite nous avons procédé à une confrontation des prédictions du modèle avec les données expérimentales.

Pour un dibloc symétrique, les expressions théoriques se simplifient et la symétrie permet d'obtenir un découplage entre les fluctuations de composition et de concentration et d'envisager la limite du fondu d'une façon claire et simple. Si la symétrie est brisée ($x \neq 1/2$), un couplage fort entre les fluctuations de composition et de concentration peut avoir lieu et les expressions théoriques deviennent un peu plus compliquées. Les résultats montrent que le paramètre critique de transition micro-phase augmente par suite d'une compatibilité accrue due aux interactions électrostatiques. A la limite thermodynamique ($q = 0$), les chaînes se comportent comme des points diffusants et perdent leur caractère spécifique de copolymère. Dans ce cas, le système est essentiellement sensible à la qualité du solvant et la concentration

en plus de la masse totale du polymère et la seule séparation de phase accessible implique le polymère d'un côté et le solvant de l'autre. Il s'agit donc d'une séparation de type macro phase triviale ne faisant pas l'objet d'intérêt dans ce mémoire.

La validité des résultats précédents dépend de deux approximations :

✓ L'approximation du champ moyen, ou l'approximation de la phase aléatoire (RPA) qui en principe ne peut s'appliquer si le système subit de fortes fluctuations. Il est intéressant de noter que pour un mélange à plusieurs constituants homopolymères en solution, on retrouve à la limite $q = 0$ le résultat classique de Stockmayer¹ obtenu par une approche de mécanique statistique totalement différente de celle présentée dans ce mémoire. Cette approche a longtemps été utilisée pour décrire le comportement en phase des mélanges de polymères obtenu par différentes techniques et en particulier, par la méthode de diffusion de lumière. La généralisation à une valeur finie de q a été faite pour la première fois dans la référence 2. Il est vrai que l'addition de solvant de faible masse moléculaire augmente les effets de fluctuations locales de concentration et la question concernant la validité de ce modèle peut être soulevée. Des données importantes pour plusieurs mélanges ternaires obtenus par diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles ont montré que ce modèle reste valable dans un large intervalle de concentration, à l'exception du voisinage immédiat du point critique où des déviations ont été relevées.

Le modèle de la RPA prédit que les effets des interactions sont fortement réduits en présence de solvant, suite à une augmentation substantielle d'entropie dans le mélange. Ce modèle montre qu'en régime concentré le paramètre critique de séparation micro-phase est inversement proportionnel à la concentration de polymère.

✓ L'approximation de Debye-Huckel pour les interactions électrostatiques entre monomères chargés est valable si les fluctuations dues à ces interactions sont négligeables en présence d'écrantage. Cela signifie que le nombre de charges à l'intérieur du volume d'écrantage κ^{-3} est supérieur à 1 même en l'absence de sel. Une telle condition est valable en régime semi dilué et concentré où les contre ions dus à l'ionisation du polymère existent en grand nombre à cause de la condition d'électro-neutralité.

Les conditions de validité de l'approximation du champ moyen et de l'approximation de Debye-Hückel pour les solutions de polyélectrolytes faiblement chargés sont discutées en détail dans la littérature. Pour ce qui nous concerne, on peut dire que la quantité κ^2 dans la

définition de $\alpha(q)$ qui décrit l'effet d'écrantage électrostatique provient directement de l'entropie des petits ions libres (polyélectrolyte et sel ajouté).

Pour appliquer les résultats du modèle présenté dans ce mémoire, il faudrait sélectionner des copolymères appropriés en présence d'un solvant organique ayant une constante diélectrique suffisamment forte (e.g., THF, DMSO) pour dissoudre les espèces chargées et neutres. Le cas des solutions aqueuses est aussi envisageable mais comme la partie hydrophobe aura tendance à former des micelles, on devrait généraliser le modèle pour inclure de tels phénomènes dans le formalisme. Cette généralisation est l'objet d'une réflexion dans le cadre des perspectives futures de ce travail.

D'autres perspectives existent et sont nombreuses. Premièrement, il serait utile de procéder à une confrontation plus détaillée entre les prédictions théoriques et les données expérimentales. De nombreuses données existent dans la littérature et par conséquent pour compléter une telle confrontation et valider les observations faites, il serait très souhaitable de considérer le plus grand nombre de résultats expérimentaux et détecter les grandes tendances des phénomènes physiques caractéristiques.

Une analyse par la méthode des lois d'échelle est souvent faite dans la littérature et il serait utile de comparer ses prédictions avec celles de la RPA. De nombreuses simulations sur ordinateurs ont été publiées à la fois sur les copolymères et les polyélectrolytes et comme ces simulations sont une étape intermédiaire entre la théorie et l'expérience, il est important de passer en revue les principaux résultats qu'elles fournissent pour tester la validité de la RPA et ses conditions d'applicabilité. Toutes ces perspectives sont inscrites comme plan de travail pour la continuation de ce mémoire.

[1] W.H. Stockmayer, *J. Phys. Chem.*, 18, 58, **1950**.

[2] L. Leibler, H. Benoit, *Polymer*, 22, 195, **1981**.

Résumé : Ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des solutions à base de copolymères diblocs chargés / neutres. Une telle étude est intéressante du point de vue fondamental pour la compréhension de certains phénomènes physico-chimiques des molécules amphiphiles montrant des interactions à la fois de type hydrophobe et hydrophile. En particulier, les propriétés thermodynamiques provenant d'une compétition entre de telles interactions sont riches et variées. Il en est de même pour les propriétés structurales et des auto-assemblages complexes qui proviennent d'un jeu d'association subtile de ces molécules. Toutes ces propriétés donnent lieu à des systèmes supramoléculaires et des matériaux nanostructures ouvrant la voie à de nombreuses applications dans des domaines industriels, en biologie et en médecine. Ce mémoire considère ces aspects dans le cadre d'un modèle théorique basé sur l'approximation de la phase aléatoire introduite par de Gennes dans la physique des polymères. Un certain intérêt est accordé à la confrontation des prédictions théoriques obtenues par ce modèle et quelques données expérimentales tirées de la littérature. Cette comparaison qualitative permet de conclure qu'il y a un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle théorique considéré. Pour valider cet accord, une étude qualitative plus minutieuse est proposée en perspective du travail présenté dans ce mémoire.

Mots clés : Copolymère diblocs, RPA, amphiphile, facteur de structure, diagramme de phase, DNPA.

Abstract : This research deals with the study of structural and thermodynamic properties of diblock copolymer solution. Such a study is interesting from the fundamental point of view because it helps understanding the physico-chemical properties of amphiphilic molecules showing both hydrophilic and hydrophobic interactions. In particular, thermodynamic properties stemming from the competition of such interactions are rich and diverse. Similar remarks hold for the structural properties and self-assemblies coming from a subtle combination and association of those amphiphilic molecules. Those properties yield supramolecular systems and nanostructures materials that open up new and numerous applications in industrial domains, in biology and medicine. This report considers those aspects in the framework of a theoretical model based on the random phase approximation (RPA) introduced by de Gennes in the physics of polymer. A certain interest is given to the comparison between theoretical predictions and some experimental data taken from the literature. A qualitative comparison is made considering a few examples enabling us to conclude that a reasonably good agreement between theory and experiment. To validate the theory, further studies considering a more quantitative analysis of the results are necessary and useful in the near future.

Keywords: Diblock copolymers, RPA, amphiphilic, structure factor, phase diagram, SANS

المخلص : هذه الرسالة تتعلق بدراسة الخصائص الهيكلية والديناميكية الحرارية لمحاليل تحتوي على مبلمرات ذات جزئين مشحونة / معتدلة (صافية). هاته الدراسة من وجهة نظر أساسية و مثيرة للاهتمام لفهم بعض الظواهر الفيزيائية والكيميائية للجزيئات مزدوجة التصرف مع الماء مبنية على التفاعلات على حد سواء نوع محب للماء و كاره للماء. على وجه الخصوص، الخصائص الحرارية بين هذه الناتجة عن اتحاد التفاعلات هي غنية ومتنوعة. وهو الشيء نفسه بالنسبة للخصائص الهيكلية والمجمعة المعقدة الناتجة من تجميع خفي لهاته الجزيئات. كل هذه الخصائص تثير نظم فوق الجزيئية والمواد ذات البنية النانومترية مما يمهّد الطريق أمام العديد من التطبيقات في مجالات صناعية، في مجال البيولوجيا والطب. هاته الأطروحة تعتبر هذه المفاهيم في إطار نموذج نظري يرتكز أساساً على تقريب المرحلة العشوائية المقدمة من طرف دي جان في الفيزياء المبلمرات. وتعطي بعض الاهتمام إلى المقارنة بين التوقعات النظرية التي حصل عليها هذا النموذج، وبعض البيانات التجريبية المعطاة. يمكن استنتاج هذه المقارنة النوعية أن هناك اتفاق مرض بين النتائج التجريبية وتلك التي تنبأ بها النموذج النظري. للتحقق من صحة هذا الاتفاق، واقتراح إجراء دراسة أكثر تفصيلاً النوعية في ضوء الأعمال التي عرضت في هذه الرسالة

الكلمات المفتاحية: كوبوليمار، ذو جزئين، مقارنة للحالة العشوائية، مزدوجة التصرف مع الماء، العامل الشكلي، رسم

تخطيطي للحالة، الأشعة السينية.