

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée pour Obtenir le Diplôme de

DOCTORAT EN PHYSIQUE

OPTION: PHYSIQUE DES POLYMÈRES

Par

MADAME DJAADI NÉE BENAHMED HAYAT

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES ET DYNAMIQUES DES POLYMÈRES
CYCLIQUES EN SOLUTION: CAS DES POLYMÈRES NEUTRES
ET FAIBLEMENT CHARGÉS**

Soutenue en Février 2012 Devant le Jury Composé de:

Mme. Benmouna Farida, Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mr. Benhamou Mabrouk, Professeur à l'Université de Casablanca	Examineur
Mr. Benachour Djafer, Professeur à l'Université de Sétif	Examineur
Mr. Boussaid Abdelhak, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen	Examineur

Directeur de Thèse

Mr. Bensafi Abd-El-Hamid, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

**Au Nom de Dieu Le Clément et Le Miséricordieux
Louange à ALLAH Le Tout-Puissant**

**A Mes Chers Parents pour leur
Soutien Constant et leurs Encouragements**

A Mon Mari et Mes Enfants

A Mes Frères et Sœurs

A Tous Ceux qui me Sont Chers

TABLE DES MATIÈRES

Page

Avant-Propos

Table des Symboles et Abréviations

Introduction Générale.....1

Références.....5

CHAPITRE 1. Revue Bibliographique.....7

1.1. Introduction.....7

1.2. Définition et Classification des Polyélectrolytes.....7

1.3. Quelques Concepts Théoriques Généraux sur les Polyélectrolytes.....12

1.3.1. Taux de Charge.....12

1.3.2. Longueur de Bjerrum.....12

1.3.3. Force Ionique.....12

1.3.4. Longueur d'Écran.....13

1.3.5. Paramètre de Charge.....13

1.3.6. Condensation des Contreions.....14

1.3.7. Longueur de Persistance.....16

1.3.8. Rayon de Giration.....19

1.3.9. Facteur de Forme.....21

1.4. Etude des Polyélectrolytes Linéaires et Cycliques.....23

1.4.1. Techniques de Diffusion.....24

1.4.1.1. Diffusion Statique (ou Diffusion Élastique).....25

1.4.1.1.1. Pic de Diffusion.....25

a) Effet de la Concentration en Polyélectrolyte C_p26

b) Effet de l'Ajout d'un Simple Electrolyte.....28

c) Effet du Taux de Charge.....29

1.4.1.1.2. Conformation des Chaînes.....30

1.4.1.2. Diffusion Dynamique (ou Diffusion Quasi-Élastique).....31

1.4.1.2.1. Mode Rapide dit "Fast Mode".....33

1.4.1.2.2. Mode Lent dit "Slow Mode".....36

1.4.2. Etude des Polyélectrolytes Cycliques.....39

Références.....	42
-----------------	----

CHAPITRE 2. Propriétés de Diffusion Statique des Mélanges d'Homopolymères

Faiblement Chargés en Solution.....	47
2.1. Introduction.....	47
2.2. Formalisme Théorique.....	48
2.3. Intensité Diffusée.....	52
2.4. Mélange d'Homopolymères Chargé et Neutre en Solution.....	52
2.5. Mélange de Deux Homopolymères Chargés en Solution.....	55
2.5.1. Homopolymères de Charges Similaires ($\mu_{ab} = +1$).....	55
2.5.2. Homopolymères de Charges Opposées ($\mu_{ab} = -1$).....	58
2.6. Conclusions.....	60

Références.....	63
-----------------	----

CHAPITRE 3. Diffusion Dynamique par des Mélanges d'Homopolymères

Faiblement Chargés en Solution.....	65
3.1. Introduction.....	65
3.2. Formalisme Théorique.....	66
3.3. Applications.....	69
3.3.1. Cas d'un Polyion Isolé en Solution.....	69
3.3.2. Cas d'un Mélange Ternaire de Deux Polymères en Solution.....	72
3.3.2.1. <i>Fréquences des Modes Propres Γ et Γ'</i>	72
3.3.2.2. <i>Pente Initiale de $S_T(Q,t)$</i>	73
3.3.2.3. <i>Pente Initiale de $S_I(Q,t)$</i>	77
3.4. Conclusion.....	81

Références.....	84
-----------------	----

CHAPITRE 4. Propriétés de Diffusion Dynamique des Homopolymères et des

Copolymères Biséquencés cycliques en Bon Solvant: Effets de Volume Exclu.....	86
4.1. Introduction.....	86
4.2. Formalisme Général.....	87
4.3. Effets de Concentration sur la Dynamique des Polymères Cycliques en Solution.....	100
4.4. Application au Cas d'un Copolymère Biséquencé Cyclique en Bon Solvant.....	102

4.5. Conclusions.....	111
Références.....	113
CHAPITRE 5. Confrontation des Résultats Théoriques aux Données Expérimentales.....	115
5.1. Introduction.....	115
5.2. Etude des Propriétés Structurales d'un Copolymère Biséquencé non Symétrique en Solution.....	116
5.3. Pic de Diffusion.....	119
5.3.1. Influence de la Concentration.....	119
5.3.2. Influence du Taux de Charge.....	121
5.3.3. Influence du Sel Ajouté.....	123
5.4. Coefficient de Diffusion d'un Copolymère Biséquencé non Symétrique en Solution.....	124
Références.....	127
CHAPITRE 6. Discussion des Résultats, Conclusions et Perspectives.....	128
Références.....	132

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été réalisée, au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, sous la direction de Monsieur Bensafi Abd-El-Hamid, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Qu'il puisse trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude pour les conseils pertinents qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ces années de travail. Qu'il me soit également permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour avoir bénéficié de ses compétences scientifiques et de son aide précieuse, qu'il m'a apportée sans relâche, sans laquelle ce travail n'aurait pas été mené à terme.

Je suis très honoré de compter Madame Benmouna Farida, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'elle reçoive également le témoignage de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'examiner le présent travail et de présider le jury de cette thèse.

Monsieur Benhamou Mabrouk, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sick de l'Université Hassan II, Casablanca (Maroc), me fait l'honneur d'examiner cette thèse et en acceptant de porter un regard critique sur le présent travail. A cet égard, je l'en remercie vivement et l'assure de mon profond respect.

Ma respectueuse reconnaissance va également à Monsieur Benachour Djafer Professeur à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université Farhat Abbas de Sétif, qui a eu l'obligeance de juger la présente thèse et d'accepter de siéger en qualité d'examineur dans ce jury.

Je suis également honorée de compter Monsieur Boussaïd Abdelhak, Maître de conférences au sein de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, parmi les membres de ce jury. Je tiens également à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la genèse de ce travail, soient vivement remerciées.

TABLE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

INDICES INFÉRIEURS

0:	Chaîne Idéale.
a:	Polyion A.
b:	Polyion B.
c:	Chargé.
C:	Casassa.
D:	Debye.
f:	Fast (Rapide).
l:	Chaîne Linéaire.
max:	Maximum.
n:	Neutre.
P:	Polymère.
P, e:	Persistance Electrostatique.
P, i:	Persistance Intrinsèque.
r:	Chaîne Cyclique.
s:	Slow (Lent).
sel:	Sel.

INDICES SUPÉRIEURS

-1:	Inverse.
*:	Recouvrement, Critique (ou de Condensation).

LETTRES LATINES MINUSCULES

a_i:	Longueur de Diffusion d'un Monomère d'espèce i.
a_i, a_i':	Amplitudes de la Fonction de Diffusion Intermédiaire $S_i(Q,t)$.
a_T, a_T':	Amplitudes de la Fonction de Diffusion Totale $S_T(Q,t)$.
b:	Distance Curviligne entre deux Charges Consécutives.
e:	Amplitude de la Charge de l'Electron.
f_i:	Valence apparente d'un monomère d'espèce i ou sa fraction de charge.
i:	Espèce Monomérique d'un Constituant i Donné.
j:	Espèce Monomérique d'un Constituant j Donné.
k_B:	Constante de Boltzmann.
l_B:	Longueur de Bjerrum.
m:	Nombre d'Espèces Ioniques Présentes dans la Solution.
m₀:	Masse Molaire d'une Unité Monomérique.

n:	Indice de Réfraction du Milieu.
$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{c}}$:	Incrément d'Indice de Réfraction.
r_{ij}:	Distance Séparant les Espèces Monomériques i et j.
s:	Longueur de Diffusion du Solvant.
t:	Temps.
v:	Paramètre de Volume Exclu.
v_s:	Volume d'une Molécule de Solvant.
x:	Composition du Mélange polymérique en Monomères d'Espèce i.
z:	Nombre de Monomères Séparant deux Points i et j le Long d'une Chaîne Macromoléculaire Donnée.

LETTRES LATINES MAJUSCULES

A:	Distance Moyenne entre Charges Consécutives le Long du Polyion.
C et C_p:	Concentrations en Polymère Exprimées Respectivement en g et en Nombre de Monomères par Unité de Volume.
D(Q):	Dénominateur Résultant de la Somme de D _n et D _c .
D₀:	Coefficient de Diffusion d'une Chaîne Isolée.
D_c:	Dénominateur Exprimant la Part de Contribution Electrostatique.
D_n:	Dénominateur dans la Limite Neutre.
F :	Matrice d'Interaction Electrostatique (de Longue Portée).
I:	Force Ionique.
I(Q):	Intensité Diffusée.
L_p:	Longueur de Persistance Totale.
L_{p, e}:	Longueur de Persistance Electrostatique.
L_{p, i}:	Longueur de Persistance Intrinsèque.
\overline{M}_w :	Masse Moléculaire Moyenne en Poids d'un Polymère.
M:	Masse Molaire.
M(Q):	Matrice Mobilité Généralisée.
M_i (Q):	Eléments de la Matrice Mobilité Généralisée M(Q).
N:	Nombre de Macromolécules.
N_A:	Nombre ou Constante d'Avogadro.
P_i(Q):	Facteur de Forme d'un Polymère i Donnée.
Q:	Amplitude du Vecteur d'Onde de Diffusion.
R_{gi}:	Rayon de Giration d'un Polymère d'Espèce i.
R_{hi}:	Rayon Hydrodynamique d'un Polymère d'Espèce i.

- S(Q,t):** Matrice de Diffusion Dynamique.
- S⁻¹(Q):** Inverse de la Matrice de Structure Statique d'un Système Réel en Interaction.
- S₀⁻¹(Q):** Inverse de la Matrice de Structure Statique d'un Système Idéal Sans Interaction.
- S_{ij}(Q):** Facteur de Structure Partiel entre Espèces Monomériques i et j.
- S_I(Q,t):** Fonction de Corrélation Dynamique Intermédiaire.
- S_T(Q,t):** Fonction de Corrélation Dynamique Totale.
- T:** Température Absolue.
- T(R):** Tenseur d'Oseen.
- U(Q):** Matrice d'Interaction Totale.
- V(Q):** Matrice d'Interaction Thermodynamique (ou de Volume Exclu).
- Z:** Degré de Polymérisation.
- Z_j:** Charge de la j^{ieme} Espèce Ionique.

LETTRES GRECQUES MINUSCULES

- α:** Degré d'Ionisation.
- α':** Degré de Neutralisation.
- α(q):** Grandeur Décivant l'Interaction Coulombienne.
- χ_{ij}:** Paramètre d'Interaction de Flory-Huggins entre Espèces Monomériques i et j.
- χ_{is}:** Paramètre d'Interaction de Flory-Huggins entre Monomères d'Espèce i et Molécules de Solvant s.
- ε₀:** Permittivité Diélectrique du Milieu.
- ε:** Incrément de l'Exposant Effectif ou Paramètre de Gonflement d'une Portion de Chaîne Polymérique en Présence de Volume Exclu.
- κ⁻¹:** Longueur d'Ecran de Debye-Hückel.
- η_s:** Viscosité du Solvant.
- λ:** Longueur d'Onde du Faisceau Incident.
- σ:** Longueur d'un Maillon Statistique.
- ν:** Exposant de Volume Exclu.
- θ:** Angle d'Observation (ou de Diffusion).
- ξ_h:** Longueur d'Ecrantage Hydrodynamique.
- ζ:** Coefficient de Frottement par Monomère.
- ξ:** Paramètre de Charge.
- ξ*:** Paramètre de Charge Critique (ou de Condensation).

LETTRES GRECQUES MAJUSCULES

- Φ : Fraction volumique totale.
- Φ_i : Fraction volumique du polymère i .
- Φ_{sel} : Fraction volumique du sel.
- Φ_s : Fraction volumique du solvant.
- $\Gamma(\delta)$: Fonction Gamma.
- Γ, Γ' : Fréquences de Relaxation de la Fonction de Diffusion Intermédiaire.
- Γ_I : Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion Dynamique Intermédiaire $S_I(Q,t)$.
- Γ_T : Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion Dynamique Totale $S_T(Q,t)$.
- Ω : Matrice du Premier Cumulant.
- $\Omega_i(Q)$: Premier Cumulant ou Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion $S_i(Q,t)$.

SYMBOLES

- \oplus : Produit Tensoriel.
- $\langle \dots \rangle$: Indique la Moyenne Thermique d'une Grandeur Donnée.

ABRÉVIATIONS

- ADN**: Acide Désoxyribonucléique.
- CAMAA**: Copolymères d'Acrylamide et d'Acide Acrylique
- DDL**: Diffusion de la Lumière.
- Fig.**: Figure.
- MFT**: Mean Field Theory (Théorie de Champ Moyen).
- PAA**: Acide Polyacrylique.
- PANa**: Polyacrylate de Sodium.
- PLL**: Poly-L-lysine.
- PMA**: Acide Polyméthacrylique.
- PSSNa**: Polystyrène Sulfoné de Sodium.
- PVPQ**: Poly (2-vinylpyridine) Quaternisé
- NSE**: Neutron Spin Echo.
- QEELS**: Diffusion Quasi-élastique de Lumière.
- RPA**: Random Phase Approximation (Approximation de la phase aléatoire).
- SANS**: Small Angle Neutron Scattering (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles).
- SG**: Succinoglucane.
- TMV**: Tabac Mosaic Virus (Virus de la Mosaïque du Tabac)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Développer de nouveaux systèmes est l'un des objectifs majeurs dans l'étude de structures macromoléculaires afin de mettre en évidence et d'exploiter de nouvelles propriétés. En effet, les composés macromoléculaires sont omni-présents dans tous les secteurs de l'activité économique, essentiellement sous forme de matériaux de structure, mais aussi dans les domaines du génie biomédical, de l'opto-électronique, du traitement des eaux résiduaires. Ces macromolécules peuvent se différencier non seulement par leur nature, leur encombrement, la présence ou non de charges électriques mais aussi par leurs propriétés topologiques, leur longueur, leur rigidité et les interactions intramoléculaires. Cette complexité donne un caractère particulier à leur étude.⁴ La présence de charges le long de chaînes polymériques, initialement neutres, modifie substantiellement leurs propriétés.

De nombreux chercheurs se sont alors intéressés à des polymères présentant des caractéristiques originales comme notamment les polyélectrolytes, terme défini par Ray Fuoss il y a plus de cinquante ans¹ pour "des substances de hautes masses moléculaires qui sont aussi des électrolytes". Dès 1929, Hermann Staudinger, pionnier en sciences des polymères, synthétisa l'un des premiers systèmes polyélectrolytes: l'acide polyacrylique, noté PAA.² Depuis, les travaux concernant les polymères chargés naturels (comme les protéines ou l'ADN) et synthétiques (comme le poly(styrène sulfonate) de sodium PSSNa) se multiplient.

Ces structures macromoléculaires possèdent des groupements électriquement chargés, à l'origine d'interactions inter- et intramoléculaires complexes. Les répulsions électrostatiques qui en résultent, confèrent au matériau des propriétés souvent décrites dans la littérature comme "anormales, particulières, extraordinaires" pour indiquer des différences notables de comportement vis-à-vis des polymères neutres. Les interactions électrostatiques de longue portée, dues à la présence de charges électriques sur la chaîne, confèrent aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques tout-à-fait particulières, telles leur solubilité dans l'eau et les fortes interactions de leurs groupes ionisés avec les ions et les agrégats colloïdaux de charges opposées, qui sont à l'origine d'une large gamme d'applications dans de nombreux secteurs.

(i) Les polysaccharides d'acides naturels sont utilisés comme agents épaississants dans les produits alimentaires, les médicaments et les cosmétiques. La carboxyméthylcellulose, présentant une variété d'applications, est utilisée en particulier à la fois comme épaississant et agent gélifiant des produits alimentaires.⁶

(ii) On rencontre d'autres applications des polyélectrolytes dans les savons, les détergents, les lotions de cheveux, les cosmétiques,⁷ etc. Les savons et les détergents contiennent généralement l'acide polyacrylique de sodium et ses copolymères.

(iii) Certains polyélectrolytes de synthèse sont ajoutés aux peintures pour accroître leur qualité et leur étalement. Largement employés dans les industries du papier et du textile, ils améliorent la teinture, la résistance des fibres et augmentent leur force de tension.⁸

(iv) Les polyélectrolytes réticulés donnent lieu à une variété d'applications; en effet, ils sont utilisés comme résines échangeuses d'ions et membranes sélectivement perméables et électrochimiquement actives. Ces dernières sont aussi fabriquées à partir de complexes de polyélectrolytes.⁹ A titre indicatif, elles sont préparées à partir d'une combinaison de polyélectrolytes anionique et cationique, tels les mélanges d'acide polyméthacrylique ou de polystyrène sulfoné et de polychlorure de benzyle et de triméthylammonium.

(v) L'addition d'une faible quantité de polyélectrolyte anionique à un terrain argileux basique a pour effet de réduire substantiellement la porosité de ce dernier et de le rendre compact et très peu perméable à l'eau. Dans cette opération, les macroions stabilisent les agrégats d'argiles, de taille moyenne, où les particules de dimensions colloïdales se lient entre elles.^{10, 11}

Cependant, la compréhension de ces systèmes complexes reste limitée notamment sur le plan fondamental et certaines controverses demeurent.³ Cette situation peut s'expliquer par le fait que la plupart des travaux, effectués à ce jour, ne concernent que les polyélectrolytes présentant une architecture linéaire. En effet, si de nombreuses études expérimentales ont été réalisées sur des systèmes linéaires, les recherches concernant des systèmes avec une architecture plus complexe, comme les polymères cycliques par exemple, demeurent très rares d'un point de vue pratique.

Compte tenu de l'objectif que nous nous sommes assignés, il convient de préciser que les polymères cycliques se distinguent sensiblement de leurs homologues linéaires; ces différences sont d'autant plus importantes que les chaînes sont plus courtes.^{5, 12-20} Depuis la moitié des années 1980, les polymères cycliques suscitent un regain d'intérêt tant pour des raisons de recherche fondamentale que pour celles d'ordre appliqué. Comparée à celle des mélanges de chaînes linéaires, la compatibilité accrue des mélanges d'homopolymères cycliques les rend plus intéressants dans bon nombre d'applications. D'un point de vue théorique, les macromolécules cycliques constituent des polymères modèles où les effets de bouts de chaîne sont nuls. En effet, des études fondamentales de propriétés physiques des polymères, en l'absence de bouts de chaîne, peuvent être mises à profit pour cerner davantage le comportement de ceux linéaires.

Il est intéressant de rappeler que, parmi les grandeurs, susceptibles de permettre la compréhension du comportement dynamique et accessibles via les techniques de diffusion quasi-élastique, le premier cumulant $\Omega(Q)$ de la fonction de diffusion intermédiaire $S(Q, t)$ est incontestablement celui qui joue un

rôle important. Le point digne d'intérêt réside essentiellement dans le fait que, pour recueillir des informations utiles sur la dynamique de ces systèmes, il n'est pas nécessaire de connaître la forme entière de la dernière fonction, du fait que le taux de relaxation initial, $\Omega^{-1}(Q)$, soit largement suffisant.

Il y a lieu de préciser, par ailleurs, que la plupart des expressions analytiques, déduites du calcul des propriétés dynamiques des chaînes cycliques flexibles, sont basées sur le modèle de Zimm-Rouse, selon lequel une chaîne est assimilée à une suite de perles liées entre elles à l'image d'un ressort qui inclut un équilibre pré-moyenné des interactions hydrodynamiques. Aussi, même les derniers développements, ayant trait aux modèles généraux, et les améliorations apportées au modèle de chaîne Gaussienne reposent sur cette dernière approximation.²¹

Les simulations, utilisant des modèles polymériques simplifiés, ont montré clairement la validité du modèle de Rouse pour des chaînes flexibles courtes à l'état fondu et de celui de Zimm pour des chaînes neutres en solution diluée. En d'autres termes, l'effet des chaînes environnantes peut être remplacé par un réseau visqueux,²² tandis que celui de solvant est reflété par un réseau en présence de corrélations hydrodynamiques. Pour des chaînes longues en phase fondue,²³ l'effet de contraintes topologiques est raisonnablement bien décrit en termes du modèle de reptation (qui, cependant, reste controversé) alors que celui de tube est convenablement confirmé pour les réseaux polymériques. D'autres phénomènes sont, cependant, moins compris.

A la différence des polymères linéaires faiblement chargés qui ont fait l'objet d'études relativement actives, à notre connaissance, seul un nombre relativement restreint de travaux a été dévolu aux propriétés statiques et dynamiques des systèmes polymériques non linéaires, tels les polymères cycliques faiblement chargés. Aussi, avons-nous destiné le deuxième et le troisième volet de notre travail à l'étude comparative des propriétés de diffusion statique et dynamique de systèmes ternaires d'homopolymères linéaires faiblement chargés et de celles de leurs homologues cycliques en faisant usage de deux hypothèses selon lesquelles les facteurs de forme des chaînes linéaires et cycliques sont décrits par les fonctions respectives de Debye et de Casassa, tandis que les rayons de giration sont gouvernés par les interactions de volume exclu.

Contrairement aux homopolymères, dont les chaînes sont constituées de monomères d'une seule espèce, les copolymères sont des molécules composées de deux ou plusieurs espèces monomériques de natures chimiques différentes. L'architecture la plus simple résulte de la réunion de la deuxième extrémité de la séquence A à la première de la séquence B; une telle configuration définit un copolymère biséquenté linéaire A-B. La structure chimique particulière d'un copolymère est reflétée fondamentalement par les

effets d'incompatibilité qui lui confèrent de nouvelles morphologies, des propriétés physiques et mécaniques singulières donnant lieu à des applications technologiques variées. La jonction chimique des séquences empêche la séparation de phases macroscopique, observée habituellement dans les mélanges d'homopolymères.

Par ailleurs, à la différence de Benmouna et al.²⁴ qui ont examiné la dynamique des polymères cycliques en bon solvant en recourant au modèle de Yu-Fujita, nous avons tenté d'élargir une telle étude au cas de systèmes polymériques similaires placés dans les mêmes conditions de solvant en mettant un accent particulier sur les effets de volume exclu sur les propriétés de relaxation dynamique mais en faisant usage du modèle de Bensafi-Benmouna,^{14, 25} qui s'accorde relativement bien aussi bien avec les données théoriques et de simulations qu'avec les mesures de diffusion de lumière et de neutrons disponibles dans la littérature consultée.¹⁴ Aussi avons-nous consacré le troisième volet de notre travail à une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés dynamiques d'homopolymères et de copolymères neutres linéaires et cycliques en bon solvant.

Pour combler les lacunes évoquées plus haut, cette thèse, structurée en six chapitres, constitue une contribution à l'étude comparative des propriétés statiques et dynamiques de diffusion des systèmes polymériques linéaires et cycliques placés dans différentes conditions de distributions de charge et de solvant.

Précédé d'une introduction générale destinée à passer en revue l'intérêt d'étudier les polymères cycliques et quelques applications parmi celles qui suscitent le plus d'engouement parmi les chercheurs ainsi que les motivations ayant présidé au choix de ce sujet, *la partie bibliographique* dresse le bilan des travaux effectués à ce jour sur les polyélectrolytes, d'un point de vue théorique et expérimental et décrit les concepts fondamentaux essentiels à la compréhension des propriétés structurales de polymères neutres et de polyélectrolytes en solution.

Quand au second chapitre, il traite de la statique de mélanges ternaires d'homopolymères linéaires et cycliques faiblement chargés en solution placés dans différentes conditions de distributions de charge.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dynamique des mêmes systèmes polymériques.

Le quatrième chapitre consiste en une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés de diffusion dynamique des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques en bon solvant.

Le cinquième chapitre présente une confrontation des résultats théoriques aux mesures de diffusions statique et dynamique réalisées sur des copolymères biséquencés non symétriques faiblement chargés en solution.

Le dernier chapitre est dévolu à la discussion des résultats, aux conclusions y afférentes et aux perspectives.

Références

1. Fuoss, R. M. *Science* **1948**, *108*, 545.
2. Staudinger, H. and Urech, E. *Helv. Chim. Acta* **1929**, *12*, 1107.
3. Matsuoka, H. and Ise, N. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, *114*, 187.
4. (a) Hakem, I. F. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1991; (b) Hakem, I. F. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1997.
5. Khaldi, S. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1997.
6. Kirk, R. E. and Othmer, D. F. Eds., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1, 243; *ibid* 9, 903, 1979.
7. Kinney, P. W. U. S Patent **1955**, 2 702, 277.
8. Kühn, J. M. et al. U. S. Pat. **1957**, 2 790, 734.
9. Michaels, A. S.; Meir, L. and Schneider, N. S. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1765.
10. (a) Négadi, A. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1992; (b) Négadi, A. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2000.
11. Hammouda, B. *Advances in Polymer Science* **1993**, *106*, 89.
12. Burchard, W. *Theory of Cyclic Macromolecules in Cyclic Polymers*, edited by J. A. Semlyen, Elsevier, London, 1986.
13. Benmouna, M.; Fischer, E. W.; Bensafi, A. and Khaldi, S. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1629.
14. Bensafi, A. Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 175-183.
15. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4346-4351.
16. Bui, V. T.; Hamdouni, A; Léonard, J. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, *70*, 153.
17. Léonard, J. *J. Polym. Sci: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1495.
18. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2797.
19. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 681.
20. Léonard et al., *J. J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 443-455.
21. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
22. Ediger, M. D.; Adolf, D. B. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, *116*, 73.
23. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4408. (b) Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
24. Benmouna, M.; Borsali, R.; Rinaudo, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1994**, Part B, *32*, 985.
25. Bensafi, A. PhD Thesis, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.

CHAPITRE 1

Revue Bibliographique

1.1. Introduction

Hermann Staudinger fut l'un des pionniers dans le domaine des polymères et des polyélectrolytes puisque dès 1929, il synthétisa le polyacide acrylique (PAA).¹ Une dizaine d'années plus tard, un de ses collaborateurs Werner Kern publiait une série d'articles traitant des changements de comportement du PAA lors de sa neutralisation.^{5, 6} Les articles de Kern furent les premiers à décrire quelques caractéristiques essentielles des macromolécules chargées comme notamment une augmentation importante de la viscosité au cours de la neutralisation du PAA.

Après la seconde guerre mondiale, Kuhn et ses collaborateurs⁷ ont tenté de déterminer les concepts théoriques pouvant expliquer le comportement de ce type de macromolécules. En 1952, la première revue portant sur la thématique des polyélectrolytes apparaît dans '*Annual Review of Physical Chemistry*'. Depuis, les polyélectrolytes font l'objet d'un grand nombre de travaux. Différents aspects ont été traités d'un point de vue théorique et certaines notions spécifiques ont été introduites comme notamment le concept de condensation des contreions (appelée condensation de Manning). Simultanément, le développement et la mise en place de techniques expérimentales, comme par exemple la diffusion de lumière, de neutrons et de rayons X aux petits angles ou encore les mesures de viscosité, ont permis d'étudier ces systèmes qui possèdent, du fait des charges présentes sur les chaînes de polymères, des propriétés intéressantes, différentes de celles des polymères neutres. Avant de détailler quelques concepts généraux et de citer les travaux réalisés jusqu'à ce jour, aussi bien sur les systèmes linéaires que sur les systèmes présentant des architectures plus complexes, comme par exemple les polymères cycliques, il est important de définir dans un premier temps ce qu'est un polyélectrolyte.

1.2. Définition et Classification des Polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des macromolécules qui peuvent être ionisées dans des solvants polaires tels que l'eau.⁷³⁻⁸⁰ En solution aqueuse, ils se dissocient en macroions (ou polyions) de grande taille autour desquels sont localisés des contreions de petite taille dont la présence est indispensable pour assurer la neutralité électrique globale de la solution. Les groupements chargés, portés par les macroions, sont reliés par des liaisons chimiques, tandis que les petits ions, libres de diffuser dans la solution, peuvent être caractérisés par une grande mobilité. Il convient de souligner que l'ajout de sel à la solution a pour effet d'accroître la force ionique et de diminuer, par suite, l'effet des interactions électrostatiques par écrantage des charges. En solution, le sel ajouté se dissocie également pour donner lieu à des petits ions ayant des charges de signes opposés. Parmi ces derniers, ceux, qui portent des charges de même signe que les macroions, sont appelés coions; en revanche, ceux chargés différemment, sont dénommés contreions (voir figure (1.1)).

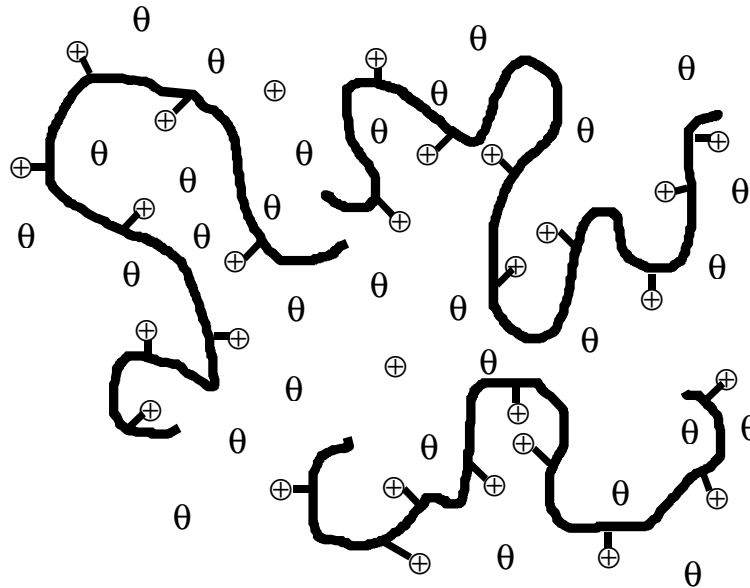


Fig.1.1. Représentation schématique d'un polyelectrolyte (cationique) en solution.

Les propriétés fondamentales des polyelectrolytes en solution sont fortement affectées par la nature et la concentration du sel ajouté. Dans la réalité, les contreions ont tendance à s'accumuler dans le voisinage immédiat du polyion alors que les coions, qui sont les ions de même charge que celle portée par le polyion, y sont globalement exclus.

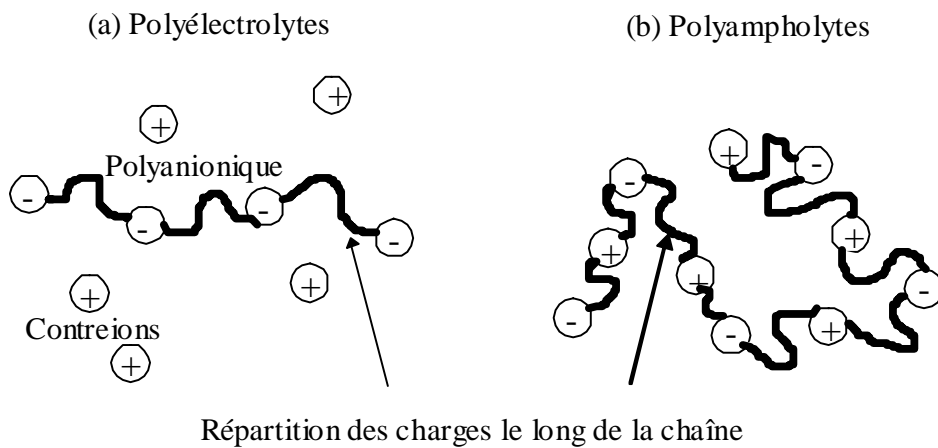


Fig.1.2. Représentation schématique de deux types de polyelectrolyte: (a) Polyanion et (b) Polyampholyte.

Les solutions de polyélectrolytes se comportent différemment des solutions de polymères non chargés ou d'électrolytes de faible masse molaire. L'origine de ces particularités résulte de la combinaison des propriétés dues aux chaînes de polymère proprement dites et de celles dues aux interactions entre charges. Ainsi, les polyélectrolytes présentent des propriétés spécifiques, dues essentiellement aux interactions électrostatiques présentes dans le milieu, provenant des charges portées par le polyion, que nous détaillerons ultérieurement. Nous pouvons alors distinguer des interactions intramoléculaires, c'est-à-dire des interactions à l'intérieur d'une même molécule (conformation de la chaîne, condensation des contreions) mais aussi des interactions intermoléculaires qui sont des interactions coulombiennes entre polyions.

Les polyélectrolytes peuvent être qualifiés de forts ou de faibles. Un polyélectrolyte fortement chargé voit tous ses groupes ionisables se dissocier lors de sa solubilisation dans un solvant alors que ceux d'un polyélectrolyte faiblement chargé ne se dissocient que lors d'une neutralisation (lors d'un changement de pH notamment). Typiquement, le polystyrène sulfoné de sodium, noté PSSNa, ainsi que le polyacide méthacrylique (PMA) peuvent être pris respectivement comme exemple de polyélectrolytes fort et faible. Selon leur origine, deux types de polyélectrolytes sont généralement distingués: les polyélectrolytes naturels tels que les polysaccharides, l'ADN... et les polyélectrolytes synthétiques comme le PSSNa, le polyacide acrylique (PAA)... La plupart des macromolécules biologiques, telles que les protéines, les polysaccharides, les acides nucléiques, l'ADN, sont en effet des polyélectrolytes puisque, de par leurs fonctions biologiques, elles interagissent continuellement entre elles et avec d'autres ions présents dans tous les corps vivants. L'ADN est notamment l'un des polymères les plus fortement chargés présentant une charge négative tous les 3 Å environ. L'acide nucléique, formé par une double hélice, présent dans le noyau de la cellule (ADN) a été peut être le plus étudié à cause de sa présence dans les chromosomes et du fait qu'il soit porteur de gènes. Chaque hélice est formée par un grand nombre de nucléotides (sucre + base + groupement orthophosphorique). Une distance de 3.4 Å sépare deux groupes nucléotides. La longueur totale d'ADN du génome humain est de 1,8 m. Il y a deux groupements phosphate par paire de base soit 2 charges pour 0.34 nm de tour d'hélice²⁻⁴ (voir figure (1.3)). La compréhension des phénomènes, touchant à ces polyélectrolytes biologiques, est devenue un enjeu important dans le domaine scientifique, pouvant entraîner à long terme des répercussions au niveau de la recherche médicale. C'est pourquoi, les études menées sur les polyélectrolytes en solution aqueuse occupent une place prédominante puisqu'ils présentent des conditions proches de celles rencontrées dans les corps vivants. De ce fait, les travaux réalisés en milieu organique sont plus rares. Cette situation peut aussi s'expliquer par le fait que les polyélectrolytes, avec une densité de charge importante, sont difficilement solubles dans les solvants organiques. Pourtant, les études sur les polyélectrolytes en milieu non aqueux permettent d'aider à comprendre de façon plus générale le comportement de ces macromolécules chargées. En effet, les

solvants organiques présentent des constantes diélectriques différentes de celle de l'eau, ce qui entraîne des modifications au niveau des interactions électrostatiques. De plus, malgré le fait que l'eau soit très accessible, elle reste un solvant assez complexe qui se dissocie en ions (H^+ et OH^-) pouvant affecter le comportement en solution des polyélectrolytes. De notre côté, nous avons choisi d'étudier les polyélectrolytes en milieu aqueux afin notamment de pouvoir plus facilement les comparer à des travaux préalablement réalisés. Nous allons donc, dans cette thèse, nous focaliser sur les travaux réalisés en solution aqueuse.

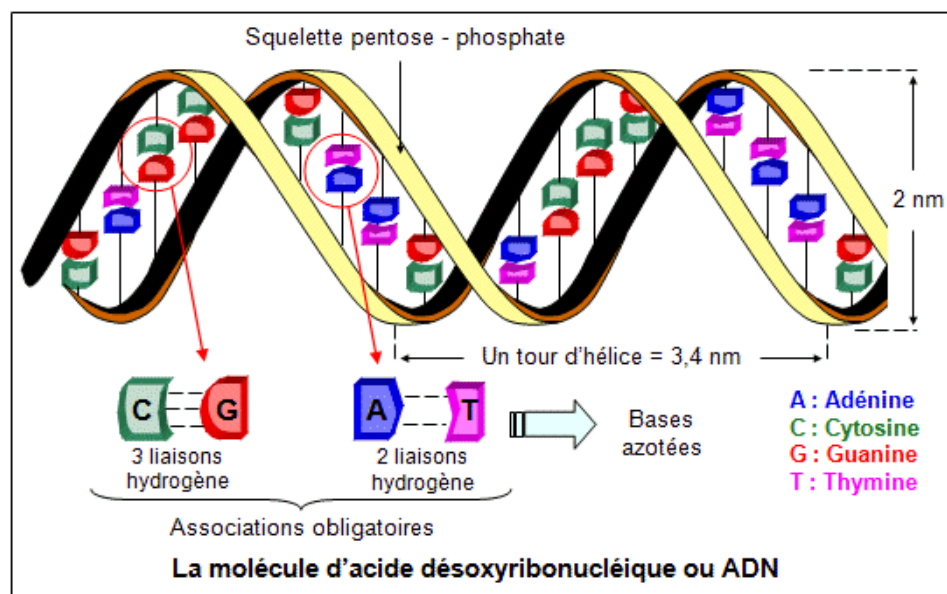


Fig.1.3. Schéma représentatif de la double hélice d'ADN

Les polyélectrolytes sont d'origines à la fois biologique et artificielle. Suivant l'architecture du polyion, ils peuvent être classés comme suit:

- les polyélectrolytes flexibles où les chaînes de polymères peuvent se replier facilement, tels que le polystyrène sulfoné de sodium (PSSNa), les polyacides, tels les acides polyméthacrylique (PMA) (voir figure (1.4)), le poly(acide acrylique) (PAA), les polybases, telles que la poly(vinyl-2 pyridine) et la poly(vinyl-4 pyridine), et les polypeptides, comme la poly (L-lysine) et l'acide poly (L-aspartique), etc.
- les polyélectrolytes semi-rigides dits de type "worm like" où les chaînes présentent une certaine rigidité comme certains polysaccharides naturels: xanthane, succyloglucane...

- les polyélectrolytes rigides dits de type "rod like" pouvant être représentés schématiquement sous forme de cylindre, les fragments d'ADN avec une longueur inférieure à 50nm (puisque au dessus de celle-ci, l'ADN est de type semi-rigide) constituent le système polyélectrolyte le plus représentatif de cette catégorie mais nous pouvons aussi citer les whiskers: microcristaux de cellulose.
- les polyélectrolytes globulaires dont la forme et la conformation sont peu sensibles au milieu environnant comme par exemple les particules de latex, les colloïdes minéraux ou encore certaines protéines compactes telles que l'héparine.

Depuis plus de 50 ans, les propriétés de ces différents types de polyélectrolytes en solution sont étudiées. Pourtant, l'origine de ces dernières soulève toujours un grand nombre de questions. Avec l'avènement de nouvelles techniques expérimentales pouvant être appliquées à l'étude de ce type de système ainsi qu'avec le développement de nouveaux concepts théoriques, les travaux sur les polyélectrolytes ont de nouveau suscité l'engouement des scientifiques. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons présenter quelques concepts théoriques généraux avant de passer en revue les travaux menés à ce jour sur les polyélectrolytes en milieu aqueux. Une partie importante sera consacrée aux études sur les polyélectrolytes linéaires qui représentent quasiment la totalité des travaux effectués puis nous nous attarderons sur les travaux portant sur les polyélectrolytes présentant une architecture plus complexe comme les polyélectrolytes cycliques qui constituent l'objet de ce travail.

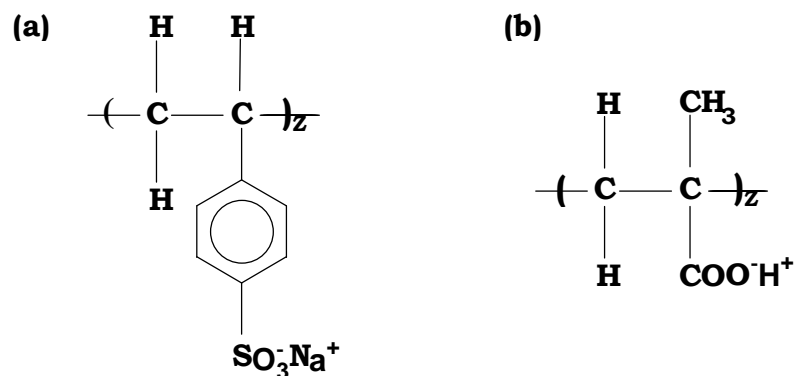


Fig.1.4. Structure chimique d'exemples typiques de polyélectrolyte linéaire flexible: (a) le polystyrène sulfoné de sodium (PSSNa); (b) l'acide polyméthacrylique (PMA).

1.3. Quelques Concepts Théoriques Généraux sur les Polyélectrolytes

Grâce aux charges réparties le long de la chaîne, les polyélectrolytes font intervenir de nouveaux paramètres électrostatiques. A cet effet, considérons une chaîne macromoléculaire constituée de Z unités monomères, librement jointes, ayant chacune une longueur a et une masse m_0 .

1.3.1. Taux de Charge

Il représente le rapport entre la taille d'un monomère, σ , et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne, b :

$$f = \frac{\sigma}{b} \quad (1.1)$$

1.3.2. Longueur de Bjerrum

Si on considère deux charges élémentaires e distinctes, la distance d'équilibre, fixée par la compensation entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique $k_B T$, est appelée longueur de Bjerrum et est définie comme suit:

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon_0 k_B T} \quad (1.2)$$

dans laquelle les quantités e , k_B et T représentent respectivement l'amplitude de la charge de l'électron, la constante de Boltzmann et la température absolue. A titre indicatif, la longueur de Bjerrum, dans le cas de l'eau à température ambiante, vaut approximativement 7\AA .

1.3.3. Force Ionique

La force ionique I , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et effectivement de la concentration en contreions dissociés et en sel ajouté, est donnée par la relation suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m C_j Z_j^2 \quad (1.3)$$

où les quantités m , C_j et Z_j désignent respectivement le nombre des différentes espèces ioniques présentes dans la solution, la molarité de cette dernière et la charge de la $j^{\text{ième}}$ espèce ionique. La totalité de ces espèces ioniques est prise en compte, à l'exception d'un seul ion jouant le rôle d'ion test.⁴¹

1.3.4. Longueur d'Écran

Comme il a été déjà souligné, les interactions électrostatiques entre particules chargées sont écrantées du fait de la présence d'autres espèces chargées en solution. Le potentiel d'interaction écranté peut être exprimé, en général, suivant la relation $v(r) = \left(\frac{A}{r}\right) \exp(-\kappa r)$, où κ désigne l'inverse de la longueur d'écran.

Dans le cas d'électrolytes simples, la théorie de Debye-Hückel conduit à la relation, bien connue, exprimant la longueur d'écran (appelée également longueur d'écran de Debye-Hückel, κ_{DH}^{-1}).

$$\kappa_{DH}^2 = 8\pi l_B I \quad (1.4)$$

1.3.5. Paramètre de Charge

Manning⁴⁴ définit le paramètre de charge ξ par le rapport:

$$\xi = \frac{l_B}{b} \quad (1.5)$$

Pour une chaîne portant Z monomères ionisables, dont une fraction α (degré d'ionisation) est ionisée, on peut écrire:

$$b = \frac{\sigma}{\alpha} \quad (1.6)$$

soit:

$$\xi = \frac{l_B \alpha}{\sigma} \quad (1.7)$$

1.3.6. Condensation des Contreions

De par leur structure chimique, les polyélectrolytes devraient présenter un certain nombre de charges provenant de la dissociation du contreion et du polyion (appelé aussi macroion) lors de la solubilisation du système. Pourtant, dans la plupart des cas, cette configuration ne peut être obtenue. Si la densité de charge dépasse un certain seuil, les contreions se condensent sur la surface du polyion et réduisent alors la charge totale de celui-ci. Pour caractériser la charge du polyion, la notion de degré de neutralisation (ou taux de charge) a été introduite. Cette grandeur, notée α , se définit comme le rapport du nombre de groupes réellement ionisés (en tenant compte du phénomène de condensation que nous allons décrire) sur le nombre total de groupes ionisables.

Le concept de condensation des contreions, introduit au Japon par Imai et Onishi,⁸ puis décrit par Oosawa,⁹ fut ensuite longuement discuté par Manning.^{10, 11} Le nom de ce dernier est d'ailleurs souvent associé à ce phénomène puisque la condensation des contreions est régulièrement mentionnée sous le terme "condensation de Manning".

Le modèle, développé par Manning dans le cas de polymères chargés, de type "*worm like*" infiniment long, tente de comprendre et de quantifier ce phénomène de condensation. Il permet aussi de calculer théoriquement la charge réelle du polyion, appelée aussi charge réduite (ou charge effective), en tenant compte de ce phénomène. Suivant ce modèle, les contreions se condensent lorsque la distance entre les charges portées par le polyion atteint une certaine limite déterminée par la constante diélectrique du solvant.

Ainsi, la théorie de Manning, dite aussi de Oosawa-Manning, montre l'existence d'un seuil de condensation ξ^* au-delà duquel les contreions se condensent sur le polyion, de manière à ce que le paramètre de charge ξ demeure égal au paramètre critique correspondant ξ^* . Ce seuil dépend de la charge du contreion; en effet:

$$\xi^* = 1 \text{ pour des contreions monovalents.}$$

$$\xi^* = 1/2 \text{ pour des contreions divalents.}$$

$$\xi^* = 1/3 \text{ pour des contreions trivalents.}$$

Pour des polyélectrolytes fortement chargés, à la condensation, la distance entre charges ou groupes ionisables est inférieure ou égale à la longueur de Bjerrum.

La théorie de Manning doit être employée avec précaution lorsqu'elle est appliquée à des polyélectrolytes linéaires réels et à ceux présentant une structure plus complexe. Pour des systèmes polyélectrolytes réels, où l'hypothèse d'une conformation cylindrique ne correspond pas tout-à-fait à la réalité (même si les répulsions électrostatiques tendent à étirer les chaînes), l'utilisation quantitative de la théorie de condensation peut être remise en question. En effet, pour déterminer la longueur de Bjerrum, il est nécessaire de connaître la constante diélectrique du milieu ϵ_0 . Or, si l'on considère un polyélectrolyte relativement flexible, les forces coulombiennes agissent dans des régions où l'on devrait prendre en compte l'influence des segments de polymère pour déterminer la constante diélectrique exacte du milieu et ne pas considérer celle du solvant pur.

Différentes équipes de chercheurs ont tenté d'améliorer cette théorie¹²⁻¹⁴ en étudiant l'influence de la force ionique ou les affinités chimiques spécifiques entre le contreion et le polyion. Notons cependant que la théorie de Manning ainsi que celles qui en dérivent, ne décrivent pas de manière rigoureuse l'état des contreions condensés. La présence de liaisons entre le contreion condensé et le polyion, ainsi que la présence de contreions regroupés en un nuage ionique dans le voisinage très proche de la chaîne de polyion, sont les hypothèses les plus probables concernant le lien entre les polyions et les contreions condensés.

Des simulations ainsi que des travaux expérimentaux ont permis de tester la théorie de Manning. Remarquons que la condensation des contreions est un phénomène indirectement mis en évidence de manière expérimentale par la diminution de la charge effective du polyion. Zimm et Le Bret¹⁴ ont ainsi testé ce modèle par des simulations de type Monte Carlo. Ils ont montré qu'un polyélectrolyte avec une géométrie sphérique présente un phénomène de condensation des contreions moins important qu'un polyélectrolyte linéaire. En outre, leurs travaux ont permis de conclure que le phénomène de condensation dépend de la concentration en polymère C_p , et qu'il est d'autant plus important lorsqu'on s'approche de la concentration de recouvrement des chaînes C_p^* . Parallèlement à ces simulations, des études expérimentales¹⁵ montrent une diminution réelle de la charge effective des polyélectrolytes étudiés. Elles vérifient ainsi l'existence du phénomène de condensation puisque la réduction de la mobilité des contreions, déterminée par des mesures électrophorétiques, a été observée à $\xi=1$.¹⁶

La condensation des contreions est un phénomène important qui joue un rôle non négligeable et influe sur le comportement des chaînes de polyélectrolytes en solution. En effet, d'après la définition du paramètre ξ (lié à la température puisque l_B est proportionnelle à T^{-1}), le phénomène de condensation est

de plus en plus prononcé lorsque la température diminue. Cette condensation peut engendrer l'effondrement des chaînes sur elles-mêmes ("*collapse*").¹⁷ La condensation des contreions dépend aussi fortement du solvant puisque le paramètre ξ est relié à la constante diélectrique du milieu. En tenant compte de ces dépendances, Schiessel et Pincus¹⁸ ont construit des diagrammes d'état de polyélectrolyte en solution en fonction de la qualité du solvant et même en fonction de la température. Ils ont aussi étudié l'influence de la force ionique et de la concentration des chaînes afin d'établir les lois d'échelle permettant de relier la longueur totale d'un polyélectrolyte à des paramètres tels que le degré de polymérisation Z et la longueur de Bjerrum l_B .¹⁹

Rappelons enfin qu'il est difficile d'imaginer le comportement exact des contreions condensés puisque le statut de ces derniers n'est pas réellement connu.

1.3.7. Longueur de Persistance

Connaître la conformation des chaînes dans le cas des polymères linéaires chargés se révèle d'être un problème plus complexe que pour leurs homologues neutres puisque les interactions électrostatiques présentes dans les systèmes polyélectrolytes ont une grande influence. Un des paramètres, permettant de déterminer la conformation d'une chaîne de polymère, est la longueur de persistance L_p . Cette longueur mesure la distance sur laquelle une chaîne de polymère suit la même direction: elle reflète donc la rigidité de la chaîne. Dans le cas particulier des polyélectrolytes, cette longueur de persistance ne peut être déterminée comme pour les polymères neutres du fait des charges présentes qui tendent à étirer les chaînes. Ainsi, pour caractériser la conformation d'un polyélectrolyte linéaire, la notion de longueur de persistance électrostatique a été introduite dès 1977. Indépendamment, Odijk²⁰ ainsi que Skolnick et Fixman²¹ ont présenté des théories très similaires pour prendre en considération la contribution des interactions électrostatiques sur la rigidité de la chaîne. Dans leurs modèles respectifs, communément appelé le modèle (OSF), la longueur de persistance dite électrostatique, qui tient compte de l'étirement des chaînes dû aux interactions électrostatiques, contribue à la longueur de persistance totale. Cette dernière est alors définie comme la somme de deux termes. L'un est relatif à la rigidité propre de la chaîne sans tenir compte des charges: la longueur de persistance intrinsèque du polymère $L_{p,i}$; l'autre prend en considération la rigidité de la chaîne due aux interactions électrostatiques: la longueur de persistance électrostatique $L_{p,e}$ donnée par la relation:

$$L_{p,e} = \frac{l_B}{4b^2\kappa^2} \quad (1.8)$$

L'expression de $L_{p,e}$ a été définie sans prendre en considération le phénomène de condensation des contreions (qui a pour conséquence de réduire la densité de charge du polymère considéré). Pour tenir

compte de ce phénomène, Odijk et Houwaart²² modifièrent l'expression de la longueur de persistance électrostatique en combinant les équations (1.5) et (1.8), comme suit:

$$L_{p,e} = \frac{\xi^*2}{4l_B\kappa^2} \quad (1.9)$$

Lorsque la densité de charge atteint sa limite, c'est-à-dire lorsque $\xi \geq 1$, Odijk²³ a montré que la longueur de persistance pouvait s'écrire plus simplement sous la forme:

$$L_{p,e} = \frac{1}{4l_B\kappa^2} \quad (1.10)$$

Les relations données ci-dessus ont été validées lorsque la longueur $L_{p,i}$ est plus grande que celle de Bjerrum (ce qui est vrai pour la plupart des chaînes de polyélectrolytes). Odijk,²⁰ qui suggéra dans un premier temps la condition $L_{p,e} < L_{p,i}$, se ravisa deux ans plus tard dans un papier théorique²⁴ où il explique que les relations sont valables pour $L_{p,e} > L_{p,i}$ et pour une longueur de persistance totale supérieure à la longueur de Debye-Hückel, condition définie sous le terme "*local stiffness approximation*" par Skolnick et Fixman.²¹ Concernant la variation de cette longueur de persistance électrostatique en fonction de la force ionique I , la théorie OSF prédit, pour des solutions de force ionique importante, une variation en I^{-1} alors que la plupart des résultats expérimentaux ne confirment pas cette relation et montrent plutôt une relation en $I^{-1/2}$.²⁴ S'appuyant sur la théorie OSF, Fixman²⁵ et Le Bret²⁶ développèrent indépendamment un modèle plus sophistiqué. Ces deux modèles similaires ne peuvent être présentés sous forme d'expressions analytiques et donnent une longueur de persistance électrostatique en fonction notamment du rayon ionique, de la densité de charge linéaire et du paramètre de Debye-Hückel. Ces modèles présentent quelques variations vis-à-vis des résultats prévus par la théorie OSF. En effet, si les longueurs de persistance électrostatique prévues sont quasiment identiques à faible force ionique, quelle que soit la théorie considérée, les points de vue divergent à une force ionique plus importante. Dans ce domaine, la dépendance de $L_{p,e}$ en fonction de la force ionique I est différente de celle prédite par la théorie OSF puisque cette fois, la théorie avance une variation en $I^{-1/4}$ pour des concentrations en sel de l'ordre 1M. Dans le cas particulier de l'ADN, les valeurs calculées de $L_{p,e}$ par le modèle de Bret sont proches de celles expérimentales déterminées par Borovoch et ses collaborateurs²⁷ dans un milieu à forte force ionique et par Hagerman²⁸ dans un domaine de faible force ionique. De même, Tricot²⁴ montra une meilleure concordance des résultats expérimentaux et théoriques avec le modèle de Bret et Fixman qu'avec celui OSF en ce qui concerne des polyélectrolytes flexibles, tels que le polystyrène sulfoné de sodium (PSSNa) et le polyacrylate de sodium (PANa).

Concernant la variation de la longueur de persistance en fonction du degré d'ionisation (ou taux de charge), des controverses demeurent. Muroga et al.²⁹ affirment, à travers des travaux réalisés sur le polyacide acrylique (PAA) et le polyacide méthacrylique (PMA), que la longueur de persistance est quasiment indépendante du degré d'ionisation. Ils trouvent seulement une légère dépendance de l'étirement de la chaîne pour des forces ioniques comprises entre 0,01 et 0,1 M. De leur côté, Plestil et ses collaborateurs^{30, 31} ont observé une augmentation de la longueur de persistance pour un taux de charge, α , supérieur à 0,2. En utilisant des mesures de diffusion de neutrons et de rayons X, ils observent que la longueur de persistance d'une chaîne de polyacide méthacrylique passe de 0,8 nm pour un degré d'ionisation faible ($\alpha < 0,2$) à 1,2 nm pour des degrés d'ionisation plus importants ($0,2 \leq \alpha \leq 0,5$).

Barrat et Joanny^{32, 51, 52} ont aussi discuté la théorie OSF. Leurs travaux prennent en compte l'effet de fluctuation de la configuration de la chaîne polymérique chargée sur le calcul de la composante électrostatique de la longueur de persistance. Ces fluctuations doivent, en effet, jouer un rôle non négligeable en ce qui concerne la rigidité du système. Ils ont ainsi montré que les équations de la théorie OSF sont correctes et applicables dans le cas des polyélectrolytes dont les chaînes sont rigides et ne conviennent pas à ceux flexibles (c'est-à-dire, lorsque la longueur de persistance est très inférieure à la longueur totale de la chaîne). Leurs résultats indiquent, pour les polymères chargés flexibles, que la longueur L_p est proportionnelle à κ^{-1} , c'est-à-dire à $\Gamma^{1/2}$, résultat observé pour différents systèmes polyélectrolytes.²⁴ D'autre part, Ha et al.³³ sont parvenus aux mêmes conclusions à travers leurs travaux.

Plus récemment,³⁴ le concept de longueur de persistance a été repris et une nouvelle terminologie a été introduite pour illustrer les différentes longueurs de persistance que l'on peut séparer selon la manière dont elles sont exprimées théoriquement. Les auteurs de ce travail ont ainsi pu distinguer quatre types de longueurs. Les trois premières sont basées sur la notion d'orientation. La longueur de persistance représente la distance entre laquelle deux monomères non consécutifs (se trouvant à l'extrémité du tronçon de chaîne observé) présentent une orientation totalement indépendante (non corrélée). La dernière définition se base, quant à elle, sur la notion de distance. La longueur de persistance représente alors la distance à partir de laquelle il n'est plus possible de calculer la distance entre deux monomères non consécutifs simplement à partir des données relatives propres à ce monomère (c'est-à-dire sa longueur et l'angle formé entre 2 monomères).

Pour conclure, notons que les différentes méthodes permettent la détermination expérimentale de la longueur de persistance. Comme nous le verrons un peu plus loin dans ce chapitre, des mesures de diffusion de lumière,^{35, 36} de neutrons^{37, 38} et de rayons X²⁹ ont été principalement utilisées pour extraire la longueur de persistance des systèmes polyélectrolytes même si certaines simulations³⁹ ou mesures de biréfringence⁴⁰ ont aussi été mises à profit.

1.3.8. Rayon de Giration

D'une façon générale, le rayon de giration d'une chaîne de polymère est défini par la relation:

$$Rg^2 = \frac{1}{2Z^2} \sum_{ij} \langle r_z^2 \rangle \quad (1.11)$$

dans laquelle la distance quadratique moyenne $\langle z_z^2 \rangle$, entre deux points i et j séparés par z monomères le long d'une chaîne linéaire Gaussienne, s'exprime suivant l'équation:

$$\langle r_z^2 \rangle_1 = z \sigma^2 \quad (1.12a)$$

tandis que, pour son homologue cyclique, elle s'écrit comme suit:

$$\langle r_z^2 \rangle_r = z \left[1 - \frac{z}{Z} \right] \sigma^2 \quad (1.12b)$$

Dans les conditions de bon solvant, le calcul du rayon de giration d'une chaîne linéaire s'appuie sur l'expression suivante:

$$\langle r_z^2 \rangle_1 = z^{1+\varepsilon} \sigma^2 \quad (1.13a)$$

avec $1+\varepsilon=2\nu$, où ν représente l'exposant de volume exclu, tandis que celui de son homologue cyclique, placée dans des conditions similaires de solvant, est basé sur le modèle de Bensafi-Benmouna,^{83, 84, 116} selon lequel la distance quadratique moyenne $\langle r_z^2 \rangle$ pour une portion de chaîne cyclique gonflée, s'exprime suivant la relation:

$$\langle r_z^2 \rangle_r = z^{1+\varepsilon} \left[1 - \frac{z}{Z} \right]^{1+\varepsilon} \sigma^2 \quad (1.13b)$$

En combinant cette relation et la définition générale du rayon de giration d'un polymère donné, on obtient:

$$Rg_r^2 = Z^{1+\varepsilon} \sigma^2 \int_0^1 dt (1-t)^{2+\varepsilon} t^{1+\varepsilon} \quad (1.14a)$$

Explicitement, cette expression devient:

$$Rg_r^2 = Z^{1+\varepsilon} \sigma^2 \beta(2+\varepsilon, 3+\varepsilon) \quad (1.14b)$$

où $\beta(x, y) = \Gamma(x) \Gamma(y) / \Gamma(x+y)$ représente la fonction d'Euler standard Bêta,¹⁰⁴ tandis que, dans le cas de son homologue linéaire, on obtient:¹⁰⁵

$$Rg_l^2 = \frac{Z^{1+\varepsilon} \sigma^2}{(2+\varepsilon)(1+\varepsilon)} \quad (1.14c)$$

avec $\varepsilon = 2\nu - 1$, où $\nu \approx 0.6$ représente l'exposant de volume exclu. Cette supposition, qui est valable seulement dans le cas des polymères faiblement chargés, signifie que les propriétés conformationnelles des chaînes sont dominées par les interactions de volume exclu, et que la rigidité locale, due au potentiel électrostatique, peut être négligée. Effectivement, les systèmes polymériques sont fortement chargés, les chaînes deviennent plus étendues, et prennent des configurations similaires à celles des bâtonnets. En plus de la rigidité locale, il est intéressant de rappeler l'existence de celle totale due aux répulsions électrostatiques.

- $\varepsilon < 0$

Le polymère est en mauvais solvant: les chaînes se contractent et le polymère adopte alors une structure globulaire pour une température inférieure à une certaine température critique dite θ , à laquelle attractions et répulsions se compensent. Dans ces conditions, il vient:

$$R_{g1} \propto \overline{M}_w^{1/3} \quad (1.15a)$$

où $\overline{M}_w = m_0 Z$ est la masse moléculaire moyenne en poids d'un polymère donné.

- $\varepsilon = 0$

Les interactions de longue portée sont nulles et la chaîne obéit à une statistique Gaussienne; dans ces conditions, l'expression du rayon de giration d'une chaîne linéaire devient alors:

$$R_{g1,0} = \left(\frac{Z \sigma^2}{6} \right)^{1/2} \quad (1.15b)$$

- $0 < \varepsilon < 0.2$

Dans ce cas, le polymère est en bon solvant: les interactions effectives entre monomères sont répulsives et la chaîne est expansée. Dans ces conditions, la loi d'échelle du rayon de giration, en fonction du degré de polymérisation, peut s'écrire sous la forme suivante:⁸⁵

$$R_{g1} \propto Z^{0.6} \quad (1.15c)$$

1.3.9. Facteur de Forme

Si on considère une particule isolée, isotrope, contenant Z diffuseurs élémentaires, dont la distance moyenne est non négligeable devant λ (λ étant la longueur d'onde du faisceau incident), les rayonnements diffusés par chacun d'eux ne sont pas en phase. Les interférences résultantes diminuent d'autant plus l'intensité diffusée que l'angle d'observation θ est plus grand. Le facteur de forme $P(Q)$, égal à l'unité quand $Q=0$, traduit les effets de taille et de conformation des particules et est défini par la relation:

$$P(Q) = \frac{1}{Z^2} \left\langle \sum_i^Z \sum_j^Z \exp(-iQz_{ij}) \right\rangle \quad (1.16)$$

dans laquelle le symbole $\langle \dots \rangle$ signifie que la valeur moyenne est prise sur toutes les orientations et conformations, et Q représente le vecteur d'onde de diffusion défini par la relation suivante:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.17)$$

dans laquelle λ , n et θ désignent respectivement la longueur d'onde du faisceau incident, l'indice de réfraction du milieu et l'angle de diffusion. Il convient de distinguer deux cas:

i) Pour des valeurs de $QRg < 1$ (domaine de Guinier), le développement limité de la fonction $P(Q)$ s'écrit sous la forme:

$$P(Q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z 1 - \frac{Q^2 z_{ij}^2}{3!} + \dots = 1 - \frac{Q^2}{3} \left[\frac{1}{2Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z z_{ij}^2 \right] \quad (1.18)$$

Pour caractériser la dimension moyenne d'un polymère en solution, on a souvent recours au rayon de giration dont l'expression de son carré moyen est représentée par le terme entre crochets; la relation (1.17) devient alors:

$$P(Q) = 1 - \frac{Q^2}{3} Rg^2 + \dots \quad (1.19)$$

Cette équation montre que, dans le domaine de Guinier, le facteur de forme $P(Q)$ décroît linéairement avec le carré de l'amplitude du vecteur d'onde Q ; d'autre part, la pente de la droite correspondante permet d'accéder à la quantité Rg^2 mais ne fournit aucune information liée à la forme de la particule et aux corrélations des centres diffusant à l'intérieur de la particule.

ii) Pour des valeurs de $QRg > 1$, le développement limité de $P(Q)$ n'est pas suffisant; en effet, il s'avère impératif de faire usage de l'expression complète de $P(Q)$. A titre d'exemples, les fonctions $P(Q)$, calculées par Debye et Casassa, pour des chaînes linéaires Gaussiennes non perturbées et de leurs correspondantes cycliques, s'expriment respectivement suivant les relations:

$$P_D(u) = \frac{2}{u^2} \left[e^{-u} + u - 1 \right] \quad (1.20a)$$

et

$$P_T(u) = \frac{2}{\sqrt{u}} e^{-u/4} \int_0^{\sqrt{u}/2} dt e^{t^2} \quad (1.20b)$$

dans lesquelles, la quantité u s'exprime comme suit:

$$u = Q^2 R_g^2 = Q^2 \frac{Z \sigma^2}{6} \quad (1.20c)$$

où σ et R_g représentent respectivement la longueur d'un maillon statistique et le rayon de giration d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée par les interactions de volume exclu. L'effet de rigidité devrait être introduit dans ces facteurs de forme; à cet effet, il est possible de recourir à des modèles plus adéquats qui sont bien répandus dans la littérature, tel celui de la chaîne aléatoire, etc.

1.4. Etude des Polyélectrolytes Linéaires

Après avoir traité quelques concepts théoriques, dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats d'études expérimentales, menées sur les polyélectrolytes linéaires, qui représentent la quasi-totalité des travaux effectués dans ce domaine. Les travaux que nous allons exposer, ne constituent pas une liste exhaustive mais donnent néanmoins une vue générale des avancées dans le domaine des polyélectrolytes. La plupart des résultats proviennent essentiellement d'expériences de diffusion de rayonnement (lumière, neutrons, rayons X) ainsi que de mesures de viscosité et ont pour principal objectif une meilleure compréhension du comportement de ces systèmes chargés complexes du fait des nombreuses espèces présentes simultanément (polyions, contreions et coions).

1.4.1. Techniques de Diffusion

Depuis une trentaine d'années, les techniques de diffusion ont largement contribué à l'étude des polyélectrolytes en solution. D'une manière générale, l'intensité diffusée $I(Q)$, qui reflète les interactions intramoléculaires et intermoléculaires, s'exprime selon la relation:

$$I(Q) \approx P(Q)S(Q) \quad (1.21)$$

où le facteur de forme $P(Q)$ traduit les effets de taille et de conformation des particules alors que $S(Q)$, représentant le facteur de structure, est relié aux interactions intermoléculaires et dépend notamment de la concentration en polymère et de la force ionique. Les techniques de diffusion permettent alors de comprendre le comportement de polymères (chargés ou neutres) en solution et de déterminer leurs structures. Ainsi, de nombreuses expériences de diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons aux petits angles ont été réalisées.

Deux types de diffusion peuvent être distingués: la diffusion statique et la diffusion dynamique. La diffusion statique est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée par les objets en solution alors que la diffusion dynamique traite de l'évolution de l'intensité diffusée dans le temps et prend donc en considération les fluctuations temporelles dues aux mouvements de ces objets. La diffusion statique (qualifiée aussi de diffusion élastique) est utilisée pour calculer des paramètres tels que la masse molaire, le second coefficient du viriel ou encore le rayon de giration ainsi que pour déterminer la structure, la conformation des systèmes. La diffusion dynamique (dite aussi diffusion quasi-élastique) permet, comme son nom l'indique, d'étudier la dynamique des systèmes en mesurant les temps de relaxation des objets présents, permettant de remonter aux coefficients de diffusion et aux rayons hydrodynamiques (correspondant au volume total déplacé lors du mouvement des objets). La combinaison des deux techniques permet alors d'avoir une vue générale de l'état du système et constitue donc une voie incontournable dans l'étude fondamentale des macromolécules et à fortiori des macromolécules chargées. Nous allons dans ce qui suit présenter des résultats de diffusion statique, aussi bien de diffusion de lumière que de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles, puis nous nous pencherons sur les expériences de diffusion dynamique réalisées pour ces systèmes chargés par diffusion de lumière.

1.4.1.1. Diffusion Statique (ou Diffusion Élastique)

La diffusion statique permet d'obtenir des informations sur la structure des polyélectrolytes en solution mais aussi sur la conformation des systèmes étudiés. Cette technique a permis de mettre en évidence, pour des solutions de polyélectrolytes sans sel ajouté, l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée, $I(Q)$, en fonction de l'angle de diffusion θ , c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde Q . Ce

maximum, apparaissant à une certaine valeur du vecteur d'onde noté Q_{\max} , est typique pour les solutions de polymères chargés puisque, pour un polymère neutre, l'intensité diffusée est une courbe monotone décroissante en fonction de Q .

La diffusion statique permet aussi d'obtenir des informations sur la conformation des chaînes. Cependant, nous pouvons remarquer dès à présent qu'il y a peu d'études réalisées sur la conformation des chaînes, aussi bien par diffusion statique que dynamique, vis-à-vis des investigations menées pour étudier plus particulièrement la structure et l'arrangement des chaînes polyélectrolytes en solution.

Dressons à présent un bilan des travaux effectués sur les polyélectrolytes linéaires par diffusion statique en détaillant successivement les études menées sur le pic de diffusion et sur la conformation des chaînes polymériques chargées par diffusion de lumière, de neutrons et de rayons X aux petits angles.

1.4.1.1.1. Pic de Diffusion

Les expériences de diffusion statique réalisées sur les solutions de polyélectrolytes à très faible force ionique montrent l'existence d'un pic important, appelé pic de Coulomb. De nombreuses études se sont intéressées à la variation de ce pic en fonction de la concentration en polyélectrolyte C_p . Deux interprétations concernant ce maximum peuvent être distinguées. L'une est basée sur le modèle isotropique de de Gennes⁴² et explique l'existence du pic comme la conséquence d'un volume exclu électrostatique (appelé aussi trou de corrélation électrostatique), c'est-à-dire une région de l'espace autour de laquelle une chaîne de polymère chargé ne peut être en présence d'une autre chaîne. La seconde interprétation repose sur l'idée d'un ordre tridimensionnel des chaînes de polyélectrolytes dans la solution. Les interactions électrostatiques imposent une distance préférentielle entre les chaînes de polymères chargés et mènent à une "pseudo-organisation" caractérisée par un arrangement cubique des chaînes en régime dilué et à un arrangement cylindrique ou hexagonal dans le domaine semi-dilué.

Le maximum de l'intensité diffusée a été largement étudié. L'influence de nombreux paramètres intrinsèques au système (tels que la concentration en polyélectrolyte, la concentration en sel ajouté, le taux de charge) a été mise en évidence ainsi que celle des paramètres externes comme la température ou la mise sous cisaillement du système.

a) Effet de la Concentration en Polyélectrolyte C_p

Des expériences réalisées en utilisant la diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons ont mis en évidence un pic apparaissant à un vecteur d'onde Q_{\max} pour des solutions de polyélectrolytes en l'absence de sel comme le montre la figure (1.5) représentant les variations de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde.

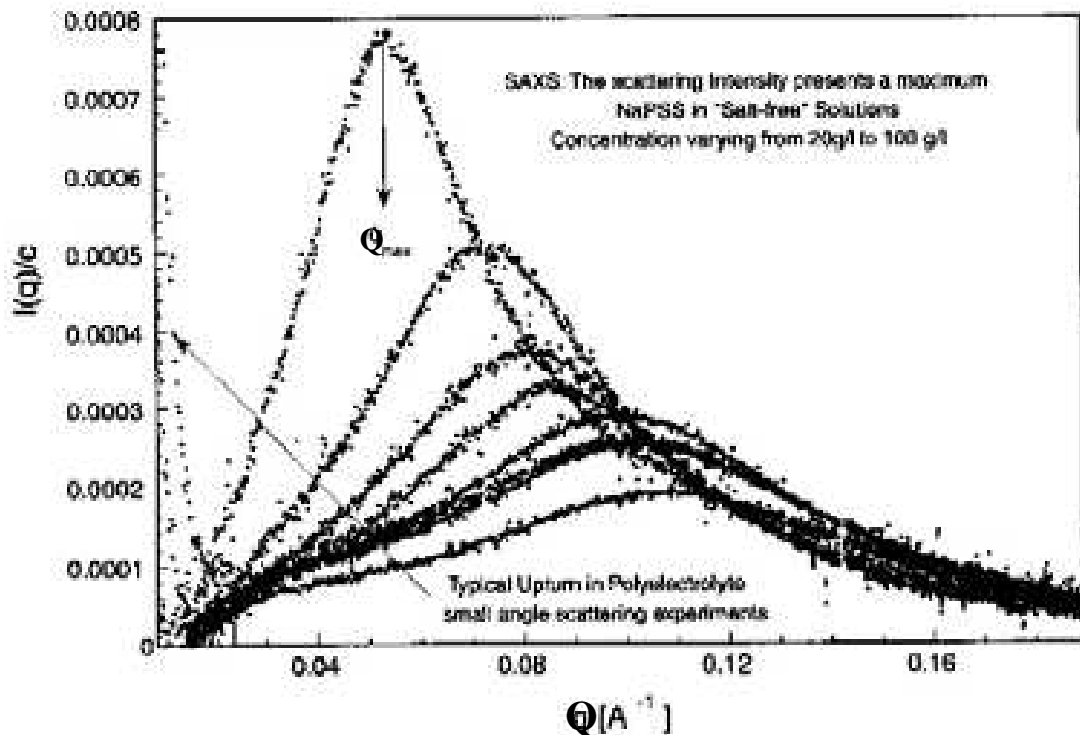


Fig.1.5. Courbes de l'intensité diffusée (normalisée par la concentration en polyélectrolyte) en fonction de Q pour des solutions de PSSNa sans sel ajouté à différentes concentrations. (le pic se déplace vers les grandes valeurs de Q lorsque la concentration augmente).⁵⁸

En 1976,⁵³ des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles, effectuées sur des échantillons de polyacide méthacrylique (PMA) ($M = 13\,000$ g/mol), montrent l'existence d'un maximum de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde, phénomène déjà observé dans les années 50 sur des polyélectrolytes naturels (comme l'ADN par exemple).⁵⁴

En 1979, des études, effectuées sur le polystyrène sulfoné de sodium (PSSNa) par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles,⁵⁵ ont aussi montré la présence d'un pic important. Il apparaît alors que la position de ce maximum se déplace vers les grandes valeurs de Q lorsque la concentration en polyélectrolyte augmente. Dans le domaine de concentration étudié, la position du maximum Q_{\max} varie avec la concentration en polyélectrolyte C_p selon la loi d'échelle $C_p^{1/2}$. Afin de retrouver ce pic en diffusion de lumière, Drifford et Dalbiez⁵⁶ ont étudié ce polyélectrolyte à squelette flexible avec une masse molaire importante (de l'ordre de $800\,000$ g/mol) et pour des concentrations se situant approximativement à la transition des régimes dilué/semi-dilué. Un pic important a ainsi été observé à de plus petits vecteurs d'onde et avec des concentrations plus faibles par diffusion de lumière, avec un profil

très analogue à celui obtenu par diffusion des neutrons. Dans le domaine de concentration étudié, la variation de la position du pic est en accord avec les résultats précédents obtenus par diffusion de neutrons. Krause et ses collaborateurs⁵⁷ ont observé que, lors de leurs travaux sur des échantillons de PSSNa de masse molaire 354 000g/mol, le maximum de l'intensité diffusée par la lumière varie en $C_p^{0,36}$ dans le régime de concentration étudié. De nombreux travaux ont ainsi été menés sur le PSSNa^{58, 59} puisqu'il est, probablement, le système polyélectrolyte synthétique le plus étudié.

Grâce notamment à ces études, il est maintenant bien connu que Q_{\max} varie en $C_p^{1/3}$ en régime dilué alors qu'en régime semi-dilué Q_{\max} varie en $C_p^{1/2}$. Ces relations ont été largement étudiées et vérifiées avec de nombreux systèmes polyélectrolytes flexibles mais aussi semi-rigides^{58, 60, 61} ou rigides.^{58, 62, 63} Le coefficient 1/3 qui caractérise alors le régime dilué peut être relié à un arrangement uniforme ou cubique des chaînes de polyélectrolytes en solution. Par ailleurs, le coefficient 1/2 caractérisant le régime semi-dilué, qui est en accord avec la notion de volume exclu électrostatique, peut être aussi expliqué par un arrangement hexagonal ou cylindrique des chaînes de polyélectrolyte en solution.⁶⁴

Un autre phénomène est visible sur les courbes de diffusion de l'intensité $I(Q)$. Comme nous pouvons le voir sur la Figure (1.5), une remontée importante de l'intensité diffusée existe aux très faibles valeurs de Q . Cette remontée aux petits angles ("*upturn*") a été observée pour de nombreux systèmes polymériques chargés^{61, 65-67} sans s'appuyer sur sa signification physique. Ise et ses collaborateurs⁶⁶ ont étudié ce phénomène lors de leurs travaux sur le PSSNa par diffusion de neutrons aux petits angles. Ils ont constaté que la remontée aux petits angles est d'autant plus importante que la concentration en polyélectrolyte est élevée. Cette remontée a été reliée à la formation d'agrégats qui s'organiseraient en solution. Plus récemment, Pecora et Borsali⁶² ont aussi étudié ce phénomène lors d'une expérience de diffusion de neutrons sur des solutions d'ADN à différentes concentrations en sel, en traçant $\ln I(Q)$ en fonction du carré du vecteur d'onde Q^2 . Cette étude a permis de déterminer le rayon de giration des molécules en présence.

Une fois étudiée l'influence de la concentration en polyélectrolyte sur la position du pic observé, les chercheurs ont tenté de comprendre quelle était l'origine de ce pic. Les études menées sur des solutions polymériques chargées en présence de sel ont permis de répondre à cette question.

b) Effet de l'Ajout d'un Simple Electrolyte

L'addition d'un simple électrolyte (comme le NaCl par exemple) à une solution de polyélectrolyte, écran les interactions électrostatiques. De nombreuses études, réalisées sur les différents types de polyélectrolytes, ont montré la disparition progressive du maximum de l'intensité diffusée lorsque la concentration en sel C_{sel} augmente.^{59, 60, 64, 68} La Figure (1.6) représente le comportement typique d'une solution de polymère chargé en fonction de la concentration en sel.

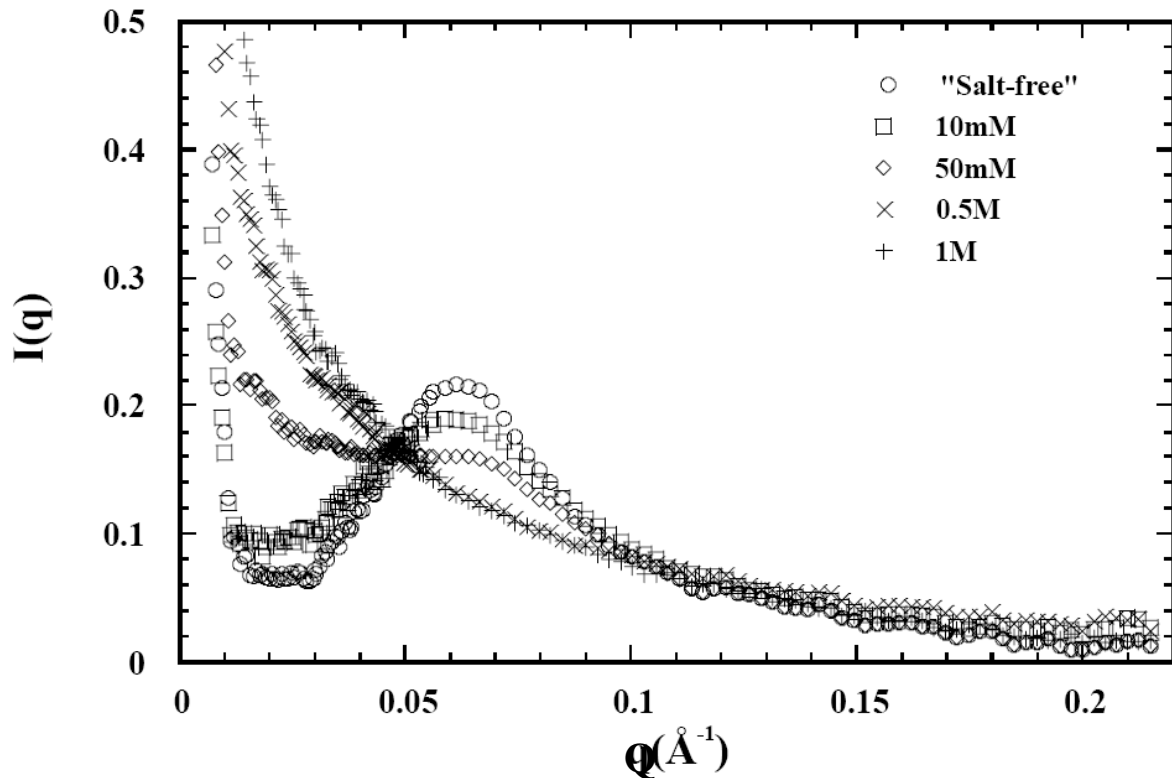


Fig.1.6. Effet de la concentration en sel (exprimée en mM) sur les courbes de l'intensité diffusée en fonction de Q par des solutions d'ADN à une concentration en polyélectrolyte constante ($M_w = 2,92.10^5$ et $C_p = 42$ mg/ml).⁶²

Lorsque la concentration en sel ajouté permet d'écranter totalement les interactions électrostatiques, les variations de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde deviennent alors comparables à celle d'un polymère neutre. D'après ces résultats, il apparaît alors clairement que la nature du pic est d'origine électrostatique puisque ce dernier disparaît lorsque ce type d'interactions est écranter. Si le point commun de toutes ces études est la disparition progressive du pic avec l'ajout de sel, les controverses ont pour principal objet la position du maximum d'intensité. S'il est clair que l'amplitude du pic diminue petit à petit lorsque la concentration en sel augmente, la position de celui-ci semble ou non rester constante. Lors de l'étude de solutions de polyacrylate de sodium (PANa),⁴⁶ de polystyrène sulfoné de sodium (PSSNa)⁶⁹ ou encore de poly-L-lysine (PLL)⁷⁰ menée par diffusion de rayons X aux petits angles, la position du pic semble se décaler vers les plus petites valeurs du vecteur d'onde. Ce résultat a aussi été observé lors d'une étude plus récente sur le PSSNa⁵⁹ par diffusion de rayons X. Des travaux

similaires, réalisés avec le même type de polymères, semblent, quant à eux, indiquer que l'amplitude du pic diminue bien avec l'ajout de sel mais sa position reste constante, des résultats similaires ayant été trouvés par diffusion de neutrons aux petits angles sur le PSSNa,⁵⁵ le succynoglucane⁶⁰ et l'ADN.⁶²

Grâce aux études effectuées sur des solutions de polyélectrolytes en présence de sel, la nature du pic s'est révélée d'origine électrostatique. Le pic reflète une distance préférentielle entre les chaînes polymériques chargées imposée par les interactions présentes qui mènent ainsi à certains types d'arrangement en solution.

c) Effet du Taux de Charge

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'ajout de sel dans une solution de polyélectrolytes écrante les interactions électrostatiques et mènent progressivement au même comportement qu'un polymère neutre. Intuitivement, nous pouvons imaginer que diminuer le taux de charge conduit au même comportement que l'ajout de sel. Bien que ces deux paramètres, ajout de sel et diminution du taux de charge, aient le même effet sur les propriétés des solutions de polyélectrolyte, la conformation des chaînes n'est pas la même selon le chemin adopté pour diminuer les interactions électrostatiques.

Des études réalisées sur différents polyélectrolytes ont révélé une dépendance de la position du pic en fonction du taux de charge.^{64, 71, 72} L'exemple présenté sur la figure (1.7) traite de l'influence du taux de charge sur la position du maximum observé de l'intensité lors de l'étude d'un polysaccharide naturel: le succynoglucane (SG).

Comme le montre cette figure, Q_{\max} se déplace vers le domaine des petites valeurs du vecteur d'onde lorsque le taux de charge décroît pour une même concentration en polymère. Pour le domaine de concentration étudié lors des expériences sur le SG, le concept de trou de corrélation électrostatique prédit une dépendance de Q_{\max} en fonction de $C_p^{1/2}$ mais ne permet pas d'expliquer la variation de Q_{\max} avec le taux de charge.

L'influence du taux de charge sur le pic de diffusion a donc été étudiée par plusieurs chercheurs et les principaux résultats résident dans le fait que, lorsque le taux de charge augmente et les contreions ne se condensent pas sur la chaîne, la position du pic se déplace vers les plus grandes valeurs de Q . Lorsque la limite de condensation est atteinte, Q_{\max} est indépendant du taux de charge et le déplacement du pic observé, pour certains systèmes dans ces conditions, doit être relié à la qualité du solvant qui évolue vis-à-vis des chaînes polyélectrolytes au fur et à mesure de la variation du taux de charge.

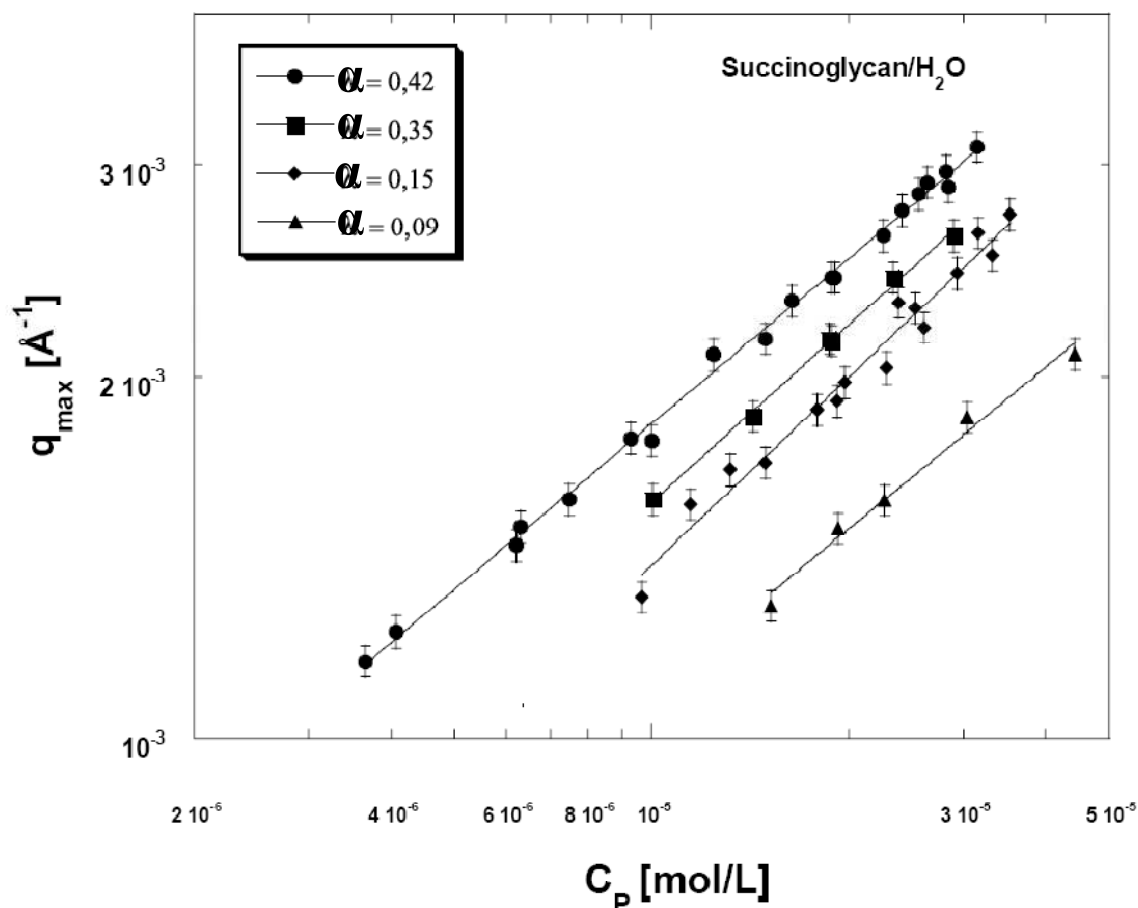


Fig.1.7. Variations de Q_{max} en fonction de la concentration en polyélectrolyte pour des taux de charge différents.⁵⁸

1.4.1.1.2. Conformation des Chaînes

La diffusion statique et plus particulièrement la diffusion statique de la lumière permet de déterminer, sous certaines conditions, des paramètres importants à la caractérisation des systèmes et éventuellement le facteur de forme $P(Q)$. Pour les polymères neutres, des mesures de l'intensité diffusée pour différentes concentrations en polymère (appartenant au régime dilué) et à différents angles d'observation permettent de construire le diagramme de Zimm⁸¹ et d'accéder ainsi à la masse molaire du polymère, à son rayon de giration R_g ou encore au second coefficient du viriel A_2 . Nous avons vu que l'ajout d'une certaine quantité de sel permet d'écranter les interactions électrostatiques des polyélectrolytes en solution qui présentent alors un comportement tout-à-fait similaire aux polymères neutres. En conséquence, il est possible de déterminer, en présence de sel, la masse molaire, R_g et A_2 par le même type de diagramme^{35, 81} pour les systèmes polyélectrolytes. Cependant, il est important de garder à l'esprit que, même si le comportement est très proche des polymères neutres, les systèmes polyélectrolytes sont

beaucoup plus complexes (même en présence de sel) du fait des composants multiples intervenant (polyions, contreions, coions). En conséquence, l'interprétation des résultats doit être faite avec prudence.

La diffusion statique permet de déterminer la structure des polyélectrolytes en solution en étudiant le pic de l'intensité diffusée et d'accéder aux informations sur la conformation des chaînes (L_e). Cependant, malgré le nombre assez important de travaux expérimentaux, les résultats de diffusion statique sont sujets à de multiples controverses. Il apparaît donc essentiel de poursuivre les investigations dans ce domaine.

1.4.1.2. Diffusion Dynamique (ou Diffusion Quasi-Élastique)

Les solutions de polyélectrolytes en l'absence de sel, ou à faible force ionique, montrent un comportement exceptionnel qui n'est, jusqu'à présent, pas totalement expliqué. La plupart des mesures par diffusion dynamique de la lumière, effectuées sur de telles solutions, font apparaître deux modes de relaxation: un mode dit rapide et un mode qualifié de lent. Dès 1978, Lin et ses collaborateurs⁸⁶ ont observé ce type de comportement en étudiant la poly-L-lysine (PLL), un polyélectrolyte fortement chargé. Pour une concentration constante en polyélectrolyte, la force ionique a été modifiée. Ils ont constaté que, pour une faible force ionique, deux modes de relaxation sont apparus, tandis que, un seul mode est visible lorsque cette dernière devient plus importante. Ces observations ont permis à ces auteurs de différencier deux régimes, dans leur étude des solutions de polyélectrolytes, le régime "ordinaire" et celui "extraordinaire", caractérisés respectivement par un et deux modes de relaxation. Ce comportement fut, au début des années 1980, un sujet à de nombreuses controverses. Grüner et al.⁸⁷ ainsi que Koene et Mandel⁸⁹ ne rapportent pas l'existence simultanée de ces deux modes dans leurs travaux sur des solutions de polystyrène sulfoné de sodium (PSSNa). En effet, les premiers auteurs ont mentionné l'existence d'un seul mode dans la gamme de concentrations étudiées (c'est-à-dire du régime dilué au régime concentré), tandis que les seconds ont observé dans le régime semi-dilué l'existence d'un mode lent pour les plus faibles valeurs de concentration en polyélectrolyte, C_p , puis l'existence d'un seul mode rapide à des concentrations plus élevées. Pourtant, l'existence simultanée des deux modes a, ensuite, été largement mise en évidence pour des solutions de polymères chargés sans sel ajouté dans un large domaine de concentration. En étudiant des solutions de PSSNa ($M_w \approx 100\ 000$ g/mol) en régime semi-dilué, Drifford et Dalbiez^{89, 90} rapportent l'existence simultanée d'un mode rapide et d'un autre lent à partir d'une certaine concentration C_p , concentration de transition appelée aussi concentration critique C_p^{**} définie par Odijk²³ (voir figure (1.8)).

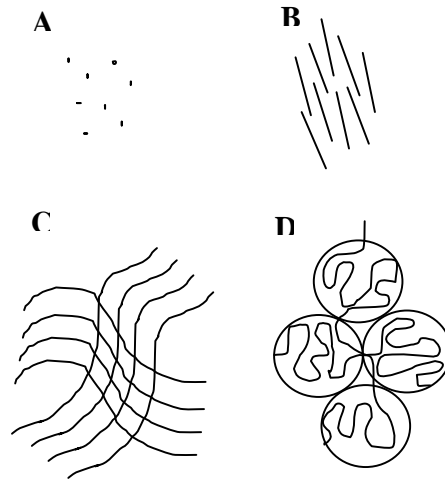


Fig.1.8. Représentation des régimes de concentration définis par Odijk.²³

Région A : régime très dilué où les interactions entre polyions sont négligeables $C_p < C_p^*$

Région B : limite entre régime dilué et semi-dilué où les polyions interagissent fortement

Régime C : régime semi-dilué $C_p > C_p^*$

Régime D : régime concentré $C_p^* < C_p < C_p^{**}$

D'autre part, Sedlak et al.⁹¹ ont étudié des polyacides méthacryliques de masses molaires égales à 30 000 et 400 000 g/mol en régime semi-dilué avec différents degrés de neutralisation, c'est-à-dire à différents taux de charge. Dans tous les cas étudiés, deux temps de relaxation sont observables. Le mode rapide est relié à la diffusion des chaînes isolées, alors que le mode lent est attribué à l'existence d'agrégats dans les solutions. Schmidt, lors de ses travaux sur la poly-2-vinyl-pyridine quaternisée et une gamme de concentration étendue, montre, quant à lui, l'existence simultanée des deux modes de relaxation seulement en régime semi-dilué.⁹² Puisque les deux modes existent, Schmidt a conclu que les agrégats, formés dans les solutions de polyélectrolytes en l'absence du sel, sont à l'origine du mode lent observé.

De nombreuses solutions de polyélectrolytes, en régime dilué et semi-dilué, ont été étudiées par diffusion dynamique de la lumière. Généralement, en régime dilué, les fonctions d'autocorrélation mesurées (donnant accès aux temps de relaxation et aux coefficients de diffusion) sont décrites par une forme exponentielle, c'est-à-dire par un seul coefficient de diffusion, même si certaines études réalisées, notamment par Sedlak et Amis sur des solutions de PSSNa,⁹³ ont révélé aussi la présence d'un mode lent. Contrairement au régime dilué où les chaînes isolées peuvent être distinguées, le régime semi-dilué caractérisé par l'enchevêtrement de ces dernières est, quant à lui, associé à deux modes de relaxation (voir Figure (1.9)).

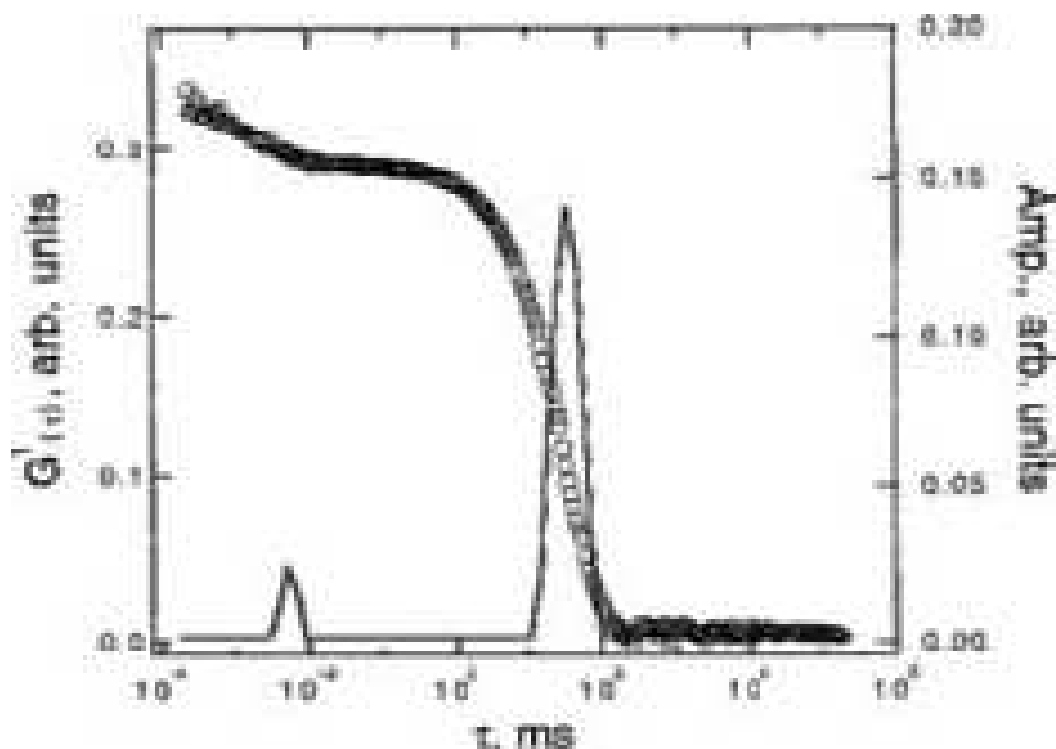


Fig.1.9. Fonction de corrélation et spectre de relaxation associé (méthode de Contin) obtenus par diffusion dynamique de la lumière. Mesure réalisée à $\theta=45^\circ$ pour un échantillon de poly-2-vinyl pyridine quaternisée (polyélectrolyte fort).⁹⁴

Il convient de souligner que, le mode rapide semble le plus facile à comprendre et, comme nous allons le voir, il est décrit comme le mouvement de translation des chaînes de polyélectrolytes isolées. Le mode lent, quant à lui, semble beaucoup plus difficile à expliquer. De nombreux chercheurs ont étudié l'influence de certains paramètres tels que la concentration en polyélectrolyte, en sel ou encore l'influence de la masse molaire dans le but de mieux comprendre l'origine de ces modes.

1.4.1.2.1. Mode Rapide dit "Fast Mode"

La variation du mode rapide, et plus particulièrement du coefficient de diffusion, D_f , associé à ce mode, a été étudiée en fonction de l'angle de diffusion (c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde Q). Förster et al.⁹⁵ distinguent deux zones concernant le comportement du coefficient de diffusion D_f en fonction du vecteur d'onde Q . Ils ont constaté que, ce coefficient, D_f , est indépendant de Q^2 lorsque les concentrations en polyélectrolyte sont moyennes et fortes, tandis que, pour de très faibles concentrations (régime dilué), D_f présente une légère pente négative en fonction de Q^2 . Sedlak et Amis,⁹³ en étudiant la dynamique du PSSNa, montrent, quant à eux, que D_f est constant en fonction de l'angle de diffusion.

La dépendance de D_f en fonction de la concentration en polyélectrolyte C_p , de la masse molaire et de la concentration en sel ajouté a , plus particulièrement, été étudiée. Förster et al.⁹⁵ distinguent trois régimes de concentration. En régime dilué, un seul coefficient, indépendant de la concentration et légèrement dépendant de la masse molaire, est observé. Un régime de transition apparaît ensuite où un second mode apparaît progressivement puis en régime semi-dilué, le coefficient de diffusion D_f associé au mode rapide est indépendant aussi bien vis-à-vis de la concentration en polymère que vis-à-vis de la masse molaire. Parallèlement, les auteurs ont aussi cherché à déterminer le rôle de la force ionique sur D_f . Même, pour de grandes et faibles valeurs de la concentration en sel, il apparaît que ce coefficient, D_f , est indépendant de la force ionique. Entre ces deux extrêmes, un régime de transition existe. Les auteurs affirment alors que les différents régimes concernant les coefficients de diffusion sont principalement déterminés par le rapport de la concentration en polymère et de celle en sel, β , et ne dépendent pas exclusivement de la force ionique absolue du milieu. Le mode rapide semble, alors, apparaître dans le régime de transition où la concentration en polymère est du même ordre de grandeur que la concentration en sel, et devient ensuite indépendant de β et de la masse molaire pour des concentrations, C_p , plus importantes.

Tanahatoe et Kuil,^{96,97} quelques années plus tard, ont écrit une série d'articles traitant de l'influence de la masse molaire ainsi que de la concentration sur la dynamique des solutions de polyélectrolytes. Leurs résultats, obtenus pour le PSSNa concernant le coefficient de diffusion, D_f , peuvent être résumés de la façon suivante. En régime dilué, le seul coefficient de diffusion observé dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la concentration en polyélectrolyte. En régime semi-dilué, D_f devient indépendant de la masse molaire mais semble toujours dépendre de la concentration C_p puisque D_f varie en $C_p^{0,72}$, ce qui semble rejoindre les expériences de Koene et Mandel⁹⁸ et la théorie d'Odiijk.²³ Enfin, à des concentrations plus importantes, C_p , le coefficient D_f est toujours indépendant de la masse molaire, M , mais devient aussi indépendant de la concentration. Tanahatoe et Kuil ont étudié aussi l'influence de la force ionique et montré que D_f diminue lorsque la concentration en sel augmente. Leurs travaux montrent aussi que la dépendance de D_f en fonction de C_p a pour effet d'augmenter son exposant lorsque la concentration en sel augmente. Ces résultats confirment ceux de Smits et ses collaborateurs⁹⁹ qui ont étudié un polyélectrolyte fortement chargé (la polyéthylèneimine), mais ils sont en contradiction avec ceux de Koene¹⁰⁰ qui affirme que la relation entre D_f et C_p est indépendante de la force ionique. Récemment, Sedlak¹⁰¹ dressa un bilan de ces multiples travaux et résuma les résultats importants concernant D_f . Le mode rapide trouve son origine dans le phénomène de diffusion des polyions qui diffusent mieux que leurs équivalents neutres du fait des interactions électrostatiques entre les chaînes dans la solution.

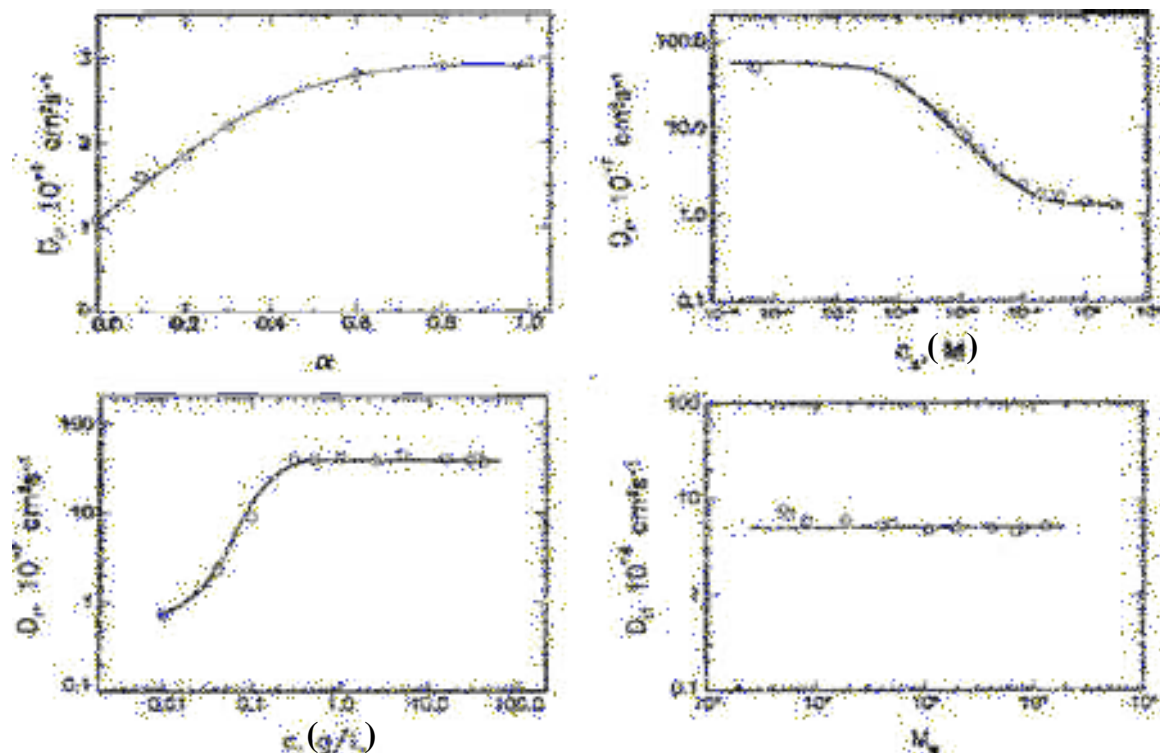


Fig.1.10. Evolution du coefficient de diffusion D_f associé au mode rapide (données de Sedlak¹⁰¹)

a) en fonction du degré de neutralisation α

b) en fonction de la concentration en polyélectrolyte (exprimée en g/L)

c) en fonction de la concentration en sel ajouté (exprimée en mol/l) et d) en fonction de la masse molaire.

L'analyse de la figure (1.10) montre que le coefficient de diffusion, D_f , dépend de la charge effective du polyion mais aussi de la concentration en sel ajouté qui écrante les interactions électrostatiques. En outre, le coefficient, D_f dépend aussi de la concentration en polymère⁹³ même si un plateau est rapidement atteint (voir figure (1.10b)). Des valeurs assez importantes de D_f sont atteintes à des concentrations en polymère élevées, tandis que des valeurs plus classiques (proches de celles rencontrées pour les polymères neutres) sont obtenues lorsque les interactions électrostatiques sont plus faibles (c'est-à-dire pour des concentrations assez faibles). L'analyse de la figure (1.10d) montre que D_f est indépendant de la masse molaire (pour des solutions concentrées en l'absence de sel). Ce résultat indique que D_f n'est pas affecté par les interactions hydrodynamiques des chaînes.

L'existence d'un seul coefficient de diffusion peut être relié, en régime dilué, à la dynamique des chaînes isolées, l'interprétation du mode rapide, qui apparaît en régime semi-dilué, étant moins évidente. Dans ce régime, les auteurs ont interprété ce mode de diffusion rapide comme la conséquence de la diffusion du couple polyion/contreion^{93, 102} ou comme le résultat de la fluctuation des segments des

chaînes de polymère due à l'enchevêtrement formé dans ce régime⁹⁵ par analogie avec des mesures de diffusion dynamique de la lumière réalisées sur un gel de polyacide acrylique (PAA) réticulé présentant des comportements similaires.¹⁰³

1.4.1.2.2. Mode Lent dit "Slow Mode"

Le mode lent est un phénomène fréquemment rapporté lors de l'étude des solutions de polymères neutres à des concentrations importantes. Les polyélectrolytes présentent aussi un mode lent à des faibles forces ioniques. L'interprétation générale de ce mode repose sur l'existence d'agrégats ou de domaines formés par les chaînes de polyélectrolytes. En effet, la variation du coefficient de diffusion, D_s , associé à ce mode lent^{47-49, 93, 95} en fonction de l'angle de diffusion, révèle la formation de tels édifices puisque, d'après la théorie de la diffusion de la lumière, il est bien connu que seules des particules de taille importante provoquent de telles dépendances angulaires. Les chaînes de polymères libres ne peuvent pas donc être à l'origine de ce phénomène. En se basant sur la dimension de ces domaines et sur celle des chaînes isolées pouvant être calculées à partir des coefficients de diffusion D par la loi de Stokes-Einstein

($D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ où η et R représentent respectivement la viscosité de la solution et le rayon de la particule), il

apparaît clairement que les objets correspondant au mode lent sont des constituants composés de multiples chaînes. Notons aussi que ces "constituants formés" doivent présenter un certain contraste pour être visibles par diffusion de lumière, c'est-à-dire un plus faible (ou plus fort) indice de réfraction que le reste de la solution. La nature de ces domaines a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux durant ces dernières années. En effet, le comportement de ce mode lent a été étudié en fonction de différents paramètres, tels que la concentration en polyélectrolyte, la masse molaire, la force ionique, la densité de charge,⁹¹ et même en fonction de la constante diélectrique du solvant.¹⁰⁶ Le coefficient de diffusion, D_s , tout comme D_f , dépend de la concentration en polyélectrolyte mais contrairement à D_f , le coefficient du mode lent, D_s diminue lorsque la concentration C_p augmente et n'atteint pas un plateau aussi rapidement que D_f (voir figure (1.11)).

L'analyse de la figure (1.11) montre que le coefficient de diffusion, D_s , diminue lorsque la masse molaire, M , augmente. Ce résultat est identique à celui montré par Sedlak, où il a mentionné que plus la masse molaire est importante, plus D_s diminue lorsque la concentration en polyélectrolyte augmente¹⁰¹ (voir figure (1.11 b)). La taille des agrégats relatifs au mode lent dépend donc de la concentration, C_p , et de la masse molaire M . En augmentant la masse molaire, les agrégats deviennent plus grands et ce phénomène est d'autant plus prononcé lorsque C_p augmente, tandis que la diminution de la concentration en polyélectrolyte tend à diminuer la dimension des agrégats; si cette concentration est suffisamment

faible, les agrégats semblent disparaître. L'influence de la force ionique sur la variation du coefficient de diffusion du mode lent a aussi été étudiée.^{95,97}

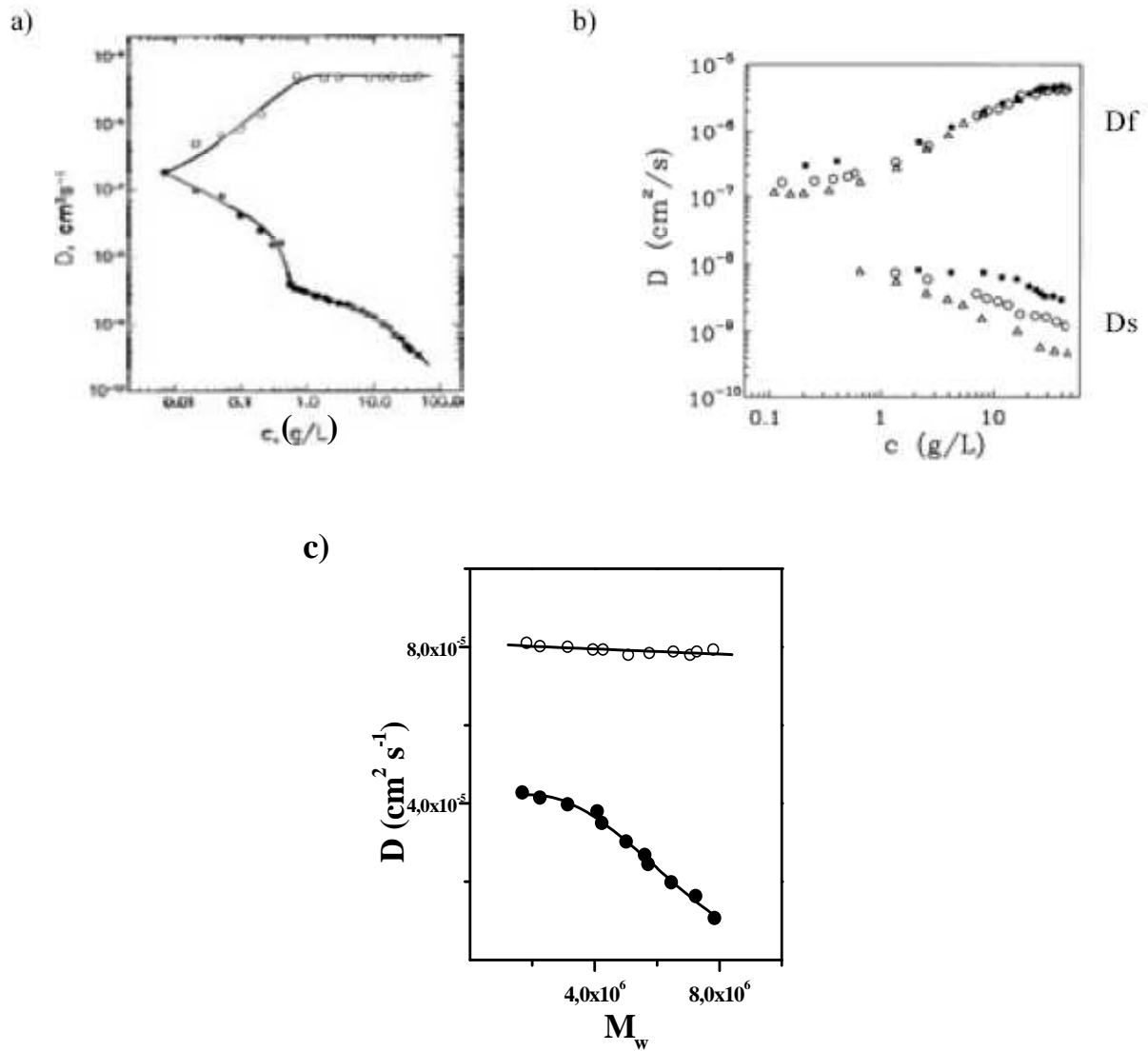


Fig.1.11. Evolution des coefficients D_f et D_s associés respectivement au mode rapide et au mode lent:

a) Variations de D_s (•) et de D_f (o) en fonction de la concentration en polyélectrolyte (PSSNa):

$$M=1200000 \text{ g/mol}).^{101}$$

b) Variations de D_f et de D_s en fonction de la concentration en polyélectrolyte(PSSNa) pour différentes masses molaires: (\square : 77 400 g/mol, \circ : 168 000 g/mol, Δ : 350 000 g/mol).⁹⁶

c) Variations de D_s (•) et de D_f (o) en fonction de la masse molaire pour une concentration, C_p , constante

$$(C_p=45,6 \text{ g/l, } \theta=45^\circ).^{101}$$

L'analyse de la figure (1.12) montre que le coefficient, D_s , apparaît dans le signal de diffusion à fur et à mesure que la concentration en polyélectrolyte devienne plus petite et diminue lorsque la concentration en sel augmente.

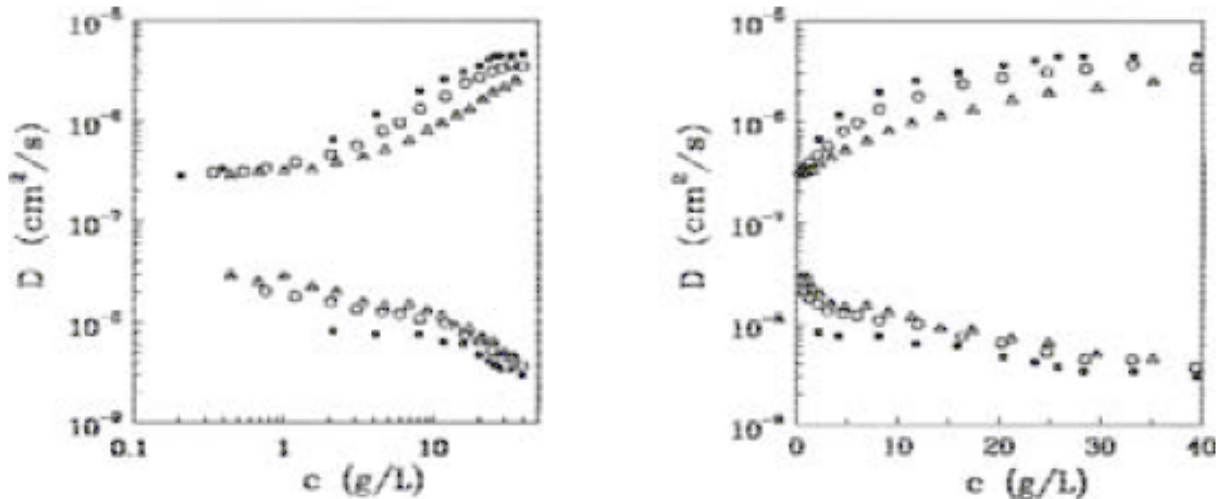


Fig.1.12. Variations des coefficients de diffusion D_f (courbes supérieures) et D_s (courbes inférieures) en fonction de la concentration en polyélectrolyte (PSSNa) pour différentes concentrations en sel (\square : 0,01M, \circ : 0,02M et Δ : 0,05M).⁹⁷

Les auteurs ont ainsi montré que la taille des objets associés au mode lent augmente lorsque la concentration en sel diminue. Ainsi, en se basant sur différents travaux, il apparaît que les structures (ou agrégats) à l'origine du mode lent sont dues aux interactions électrostatiques puisque le mode lent semble sensible aux paramètres de charge tels que la force ionique et la concentration en polyélectrolyte. Tanahatoe et Kuil¹⁰⁷ ont confirmé par microscopie la présence d'agrégats dans les solutions de polystyrène sulfoné du sodium avec une force ionique faible en régimes semi-dilué et concentré. Jusqu'à présent, il est difficile d'expliquer clairement le mécanisme de formation de ces agrégats. En effet, les polyions sont porteurs de la même charge et en se basant sur cet argument très simple, on peut se demander comment cette agrégation peut exister. Cependant, cette image ne prend pas en compte les contreions de charges opposées qui semblent donc être à l'origine de ce phénomène. Rappelons qu'Ise^{45, 46} a développé un modèle de structure des solutions de polyélectrolytes où des régions ordonnées et désordonnées cohabitent et où simultanément des forces répulsives et attractives existent. Concernant le mécanisme de formation, Sedlak¹⁰⁸ a montré que les amas (ou agrégats) n'étaient pas la conséquence d'une faible solvation du système dans un solvant polaire, alors que ces agrégats avaient souvent été reliés au mode de préparation

des solutions.¹⁰⁹ Jusqu'à aujourd'hui, aucune étude n'a pu élucider complètement ces mécanismes de formation même si des articles théoriques tentent de déterminer les processus d'attraction entre polyions.¹¹⁰⁻¹¹² Les recherches continuent donc et l'influence de paramètres extérieurs au système proprement dit, comme la filtration par exemple, est mise en évidence.

Sedlak s'est intéressé à la formation de ces domaines de multimacroions.¹¹³ Il a montré qu'elle était possible dans des solutions de polyions dispersés de façon très homogène et qu'elle n'était pas seulement due à des conditions spécifiques durant le processus de dissolution du polymère. Sedlak a aussi étudié la stabilité des domaines dans le temps sur une période assez longue (de 3 à 37 mois).¹¹³ Ses résultats montrent que ces structures sont stables sur une longue période de temps. Au fur et à mesure des mois d'observation, l'amplitude du mode lent diminue mais les dimensions des objets associés à ce mode restent constantes. Il apparaît irréaliste que le nombre de domaines diminue avec le temps sans aucun changement en ce qui concerne la dimension de ceux-ci. Sedlak relie donc cette diminution de l'amplitude du mode lent à une diminution du contraste des polyions à l'intérieur et à l'extérieur des domaines.

Le mode lent, qui apparaît pour les mesures de diffusion dynamique de la lumière, est donc relié à l'existence de domaines de multimacroions, appelés aussi agrégats, dans les solutions de polyélectrolytes à faible force ionique en régime semi-dilué ou concentré. L'existence de ces domaines coïncide avec le modèle proposé par Ise et explique la remontée aux petits angles très importante observée lors des mesures de diffusion statique mettant en évidence le pic de l'intensité diffusée. Comme nous venons de le voir, la combinaison des techniques de diffusion statique et dynamique permet d'obtenir de nombreuses informations sur les solutions de polyélectrolytes. La structure des chaînes est non seulement mise en valeur mais aussi les tailles caractéristiques propres au système peuvent ainsi être déterminées. La diffusion statique permet, entre autre, de remonter au rayon de giration mais aussi à la longueur de persistance, alors que la diffusion dynamique permet de mesurer les temps de relaxation (c'est-à-dire, les coefficients de diffusion) et d'accéder, en régime dilué, aux rayons hydrodynamiques des chaînes isolées de polyélectrolytes grâce à l'équation de Stokes-Einstein. Cependant, si ces techniques représentent une partie importante des travaux expérimentaux réalisés sur les polyélectrolytes, de nombreux chercheurs se sont aussi penchés sur le comportement viscosimétrique de ces solutions qui présentent des propriétés atypiques vis-à-vis des polymères neutres.⁴²

1.4.2. Etude des Polyélectrolytes Cycliques

A la lumière de la recherche bibliographique effectuée sur le sujet abordé dans le cadre de la présente thèse, il apparaît clairement que l'étude des polymères non linéaires, en général, et celle des polymères cycliques, en particulier, n'est pas autant développée que celle de leurs homologues linéaires. A cet égard, il convient de souligner que les polymères cycliques peuvent contribuer substantiellement au

développement de la théorie des polymères linéaires; en effet, à l'opposé de ces derniers, la symétrie translationnelle et l'absence de groupements terminaux, propres aux chaînes cycliques, engendrent des simplifications importantes dans le traitement de certains problèmes dont la résolution s'avère plus aisée; cependant, jusqu'à une date relativement récente, les insuffisances des techniques expérimentales classiques, liées à leur synthèse, atténuaient quelque peu l'intérêt pratique des approches théoriques qui étaient même considérées juste comme des exercices mathématiques dont les applications demeuraient limitées. Récemment, cette situation a considérablement changé du fait des progrès réalisés dans ces techniques qui permettent actuellement la préparation et la caractérisation précise de différentes classes de polymères cycliques;¹¹⁴ d'où la nécessité de consentir davantage d'efforts à même de développer des théories complémentaires pour tenter d'expliquer les réactions, donnant lieu à la formation de structures cycliques à l'équilibre, et le comportement statique et dynamique des polymères cycliques dont les caractéristiques se distinguent, à différents points de vue, quand on les compare à celles de leurs homologues linéaires de même poids moléculaire.

Il convient de souligner que, ces dernières années, contrairement aux polymères cycliques neutres, dont les propriétés thermodynamiques et structurales ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux, très peu d'études ont été consacrées à celles de leurs homologues cycliques chargés.¹¹⁵⁻¹²⁶

La dynamique des chaînes polymériques flexibles en solution constitue un problème qui a été en partie résolu et la description la plus répandue de la dynamique à basse fréquence s'appuie sur la théorie de Rouse-Zimm;¹²⁷ cependant, celle-ci est basée sur l'approximation du pré-moyennement des interactions hydrodynamiques dont la justification est sujette à des controverses.

Des traitements plus rigoureux, reposant sur la théorie de Kirkwood généralisée, peuvent être seulement approchés au moyen de techniques de perturbation¹²⁷ ou de la théorie du groupe de renormalisation.¹²⁷

En égard aux données de simulation rapportées dans la littérature, les propriétés dynamiques des polymères cycliques en solution se différencient de celles de leurs homologues linéaires.^{128-133, 135, 136} Ces écarts prennent origine, en particulier, dans la différence de leur comportement thermodynamique, de leurs caractéristiques conformationnelles et de l'évolution temporelle de telles propriétés.¹³⁴ A titre d'exemple, ces faits sont illustrés à travers l'abaissement de la température θ de polymères cycliques en solution diluée dans divers solvants, tels le cyclohexane, le cyclohexane deutérié et la décaline.¹²⁷ En outre, s'agissant d'un polymère cyclique, son coefficient de diffusion est plus grand, indiquant ainsi que les cycles diffusent plus rapidement que leurs homologues linéaires.¹³⁶

Il y a environ une décennie, seules certaines caractéristiques des propriétés de diffusion statique et dynamique de polyélectrolytes en solution étaient raisonnablement bien élucidées. Néanmoins, s'agissant

de polyions sphériques^{137, 138, 65, 139} et de pelotes statistiques semi-flexibles chargées,^{72, 140, 141} des progrès ont été réalisés en élaborant les modèles théoriques y afférents. Certaines prédictions, basées sur ces théories, ont été confirmées par diverses expériences de diffusion de lumière quasi-élastique (QELS)^{95, 142} ou de neutrons utilisant la technique du spin écho (Neutron Spin Echo ou NSE).^{72, 143} Naturellement, de nombreux aspects restent posés et demeurent sans réponse probante parmi lesquels, il y a lieu de citer notamment la transition ordinaire-extraordinaire,¹¹ le phénomène de frottement dû à la présence d'un électrolyte, l'effet des interactions polyion-polyion sur les forces de frottement, la condensation des contreions dans le cas de systèmes de polymères fortement chargés, etc...; cependant, toutes ces questions ne seront pas abordées dans le cadre du présent travail où nous nous intéressons à un problème quelque peu différent, à savoir la statique et la dynamique des mélanges de polymères faiblement chargés en solution suivant qu'ils soient linéaires ou cycliques.

Références

1. Staudinger, H. and Urech, E. *Helv. Chim. Acta.* **1929**, 12, 1107.
2. Grahame, D. C. *Chem. Rev.* **32**, 441, 1947.
3. Derjaguin, B.; Landau, AL. *Acta Phys.-Chim. USSR*, **14**, 633, 1941.
4. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. *Theory of the stability of colloids*, Elsevier, Amsterdam 1948.
5. Kern, W. Z. *Phys. Chem. A* **1938**, 181, 249.
6. Kern, W. Z. *Phys. Chem. A* **1939**, 184, 197.
7. Kuhn, W.;Kunzle, O. and Katchalsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1948**, 31, 1994.
8. Imai, N. and Onishi, T. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1115.
9. Onishi, T.; Imai, N. and Oosawa, F. *J. Phys. Soc. Jap.* **1960**, 15, 896.
10. Manning, G. S. *Annual Rev. Phys. Chem.* **1972**, 23, 117.
11. Manning, G. S. *Q. Rev. Biophys.* **1978**, 11, 179.
12. Ramanathan, G. V. and Woodbury, C. P. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 4133.
13. Paoletti, S.; Benegas, J. C.; Pantano, S. and Vetere, A. *Biopolym.* **1999**, 50, 705.
14. Zimm, H. and Le Bret, M. *Biopolym.* **1984**, 23, 271.
15. Ander, P. and Kardan, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 2431.
16. Klein, J. W. and Ware, B. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1334.
17. Stevens, M. J. and Kremer, K. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 1670.
18. Schiessel, H. and Pincus, P. *Macromolecules* **1998**, 31, 7953.
19. Schiessel, H. *Macromolecules* **1999**, 32, 5673.
20. Odijk, T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, 15, 477.
21. Skolnick, J. and Fixman, M. *Macromolecules* **1977**, 10, 944.
22. Odijk, T. and Houwaart, A. C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, 16, 627.
23. Odijk, T. *Macromolecules* **1979**, 12, 688.
24. Tricot, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 1698.
25. Fixman, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 6346.
26. Le Bret, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 6243.
27. Borovoch, N.; Eisenberg, H. and Kam, Z. *Biopolym.* **1981**, 20, 231.
28. Hagerman, P. J. *Biopolym.* **1981**, 20, 1503.
29. Muroga, Y.; Noda, I. and Nagasawa, M. *Macromolecules* **1985**, 18, 1576.
30. Plestil, J.; Ostanovich, Y. M.; Bezzabotonov, V. Y.; Hlavata, D. and Labsky, J. *Polymer* **1986**, 27, 839.

31. Plestil, J.; Hlavata, D.; Labsky, J.; Ostanevich, Y. M. and Bezzabotonov, V. Y. *Polymer* **1987**, 28, 213.
32. Barrat, J. L. and Joanny, J. F. *Europhys. Lett.* **1993**, 24, 333.
33. Ha, B.-Y. and Thirumalai, D. *Macromolecules* **1995**, 28, 577.
34. Ullner, M. and Woodward, C. E. *Macromolecules* **2002**, 35, 1437.
35. Reed, W. F.; Ghosh, S.; Medjahdi, G. and Francois, J. *Macromolecules* **1991**, 24(23), 6189.
36. Fisher, L. W.; Sochor, A. R. and Tan, J. S. *Macromolecules* **1977**, 10, 949.
37. Buhler, E. and Boué, F. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 10, 89.
38. Nishida, K.; Urakawa, H.; Kaji, K.; Gabrys, B. and Higgins, J. S. *Polymer* **1997**, 38, 6083.
39. Trimm, H. H. and Jennings, B. R. *Biochem. J.* **1983**, 213, 671.
40. Reed, C. E. and Reed, W. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 8479.
41. Sedlak, M. *Light Scattering: Principles and Development*, Clarendon Press, Oxford, **1996**.
42. De Gennes, P. G., Pincus, P., Velasco, R. M. and Brochard, F. *J. Phys. France* **1976**, 37, 1461.
43. Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, 5, 924.
44. Moinard, D. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, 2003.
45. Ise, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1986**, 25, 323.
46. Ise, N.; Okubo, T.; Yamamoto, K.; Kawai, H.; Hashimoto, T.; Fujimura, M. and Hiragi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7901.
47. Schmitz, K. S.; Lu, M. and Gauntt, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5059.
48. Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. and Obukhov, S. P. *Macromolecules* **1996**, 29, 2974.
49. Limbach, H. J. and Holm, C. *Comp. Phys. Comm.* **2002**, 147, 321.
50. Dobrynin, A. V. and Rubinstein, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 915.
51. Vilgis, T. A.; Johner, A. and Joanny, J. F. *Eur. Phys. J. E* **2000**, 3, 289.
52. Solis, F. J. and De la Cruz, M. O. *Macromolecules* **1998**, 31, 5502.
53. Cotton, J. P. and Moan, M. *J. Physique-Lettres* **1976**, 37, 75.
54. Riley, D. P. and Oster, G. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 107.
55. Nierlich, M.; Williams, C. E.; Boue, F.; Cotton, J. P.; Daoud, M.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Picot, C.; Moan, M.; Wolff, C.; Rinaudo, M. and De Gennes, P. G. *J. Phys. France* **1979**, 40, 701.
56. Drifford, M.; Dalbiez, J. P.; Tabti, K. and Tivant, P. *J. Chim. Phys.* **1985**, 82, 571.
57. Krause, R.; Maier, E. E.; Deggelmann, M.; Hagenbüchle, M.; Schulz, S. F. and Weber, R. *Physica A* **1989**, 160, 135.
58. Borsali, R. in *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Tripathy, S. K.; Kumar, J. and Nalwa, S. American Scientific Publishers, Los Angeles **2002**, 249
59. Nishida, K.; Kaji, K.; Kanaya, T. and Shibano, T. *Macromolecules* **2002**, 35, 4084.

60. Morfin, I.; Reed, W. F.; Rinaudo, M. and Borsali, R. *J. Phys. II France* **1994**, *4*, 1001.
61. Milas, M.; Rinaudo, M.; Duplessix, R.; Borsali, R. and Lindner, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3119.
62. Borsali, R.; Nguyen, H. and Pecora, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1548.
63. Wang, L. and Bloomfield, V. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5791.
64. Borsali, R. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, *197*, 3947.
65. Martenot, J. P.; Galin, J. C.; Picot, C. and Weill, G. *J. Phys. France* **1989**, *50*, 493.
66. Matsuoka, H.; Schwahn, D. and Ise, N. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4227.
67. Villetti, M.; Borsali, R.; Diat, O.; Soldi, V. and Fukada, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9418.
68. Essafi, W.; Lafuma F. and Williams, C. E. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *9*, 261.
69. Ise, N.; Okubo, T.; Kunugi, S.; Matsuoka, H.; Yamamoto, K. and Ishii, Y. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3294.
70. Nierlich, M.; Boue, F.; Lapp, A. and Oberthur, R. *J. Phys. France* **1985**, *46*, 649.
71. Förster, S. and Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 53.
72. Vilgis, T. A. and Borsali, R. *Phys. Rev. A.* **1991**, *43*, 6857.
73. (a) Négadi, A. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1992; (b) Négadi, A. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2000.
74. (a) Hakem, I. F. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1991; (b) Hakem, I. F. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1997.
75. Négadi, A.; Benmouna, M. and Vilgis, T. A. *Rev. Mar. Sci. Phys.* **1998**, *1*, 96-108.
76. Dubin and Strauss, U. P. *Polyelectrolytes and their Applications*; Rembaum, A. and Selegny, E., Eds, Reidel, New York, 1975.
77. Mandel, M. *Polyelectrolytes, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 11*, John Wiley and Sons, New York, 1988.
78. Oosawa, F. *Polyelectrolytes*, Mareel Dekker, New York, 1971.
79. Katchalsky, A. and Spangler, R. *Quat. Rev. Biophysics* **1968**, *1*, 127.
80. Strauss, U. P.; Smith, E. H. and Wineman, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3935.
81. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1099.
82. M. Sedlak in *Light Scattering. Principles and development*, B. W., Clarendon Press, Oxford **1996**, 120
83. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen, B. *Recent Res. Devel. Polym. Sci.* **1997**, *1*, 175-204.
84. Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 175-183.
85. Boudenne, N. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1994.

86. Lin, S. C.; Lee, W. I. and Schurr, J. M. *Biopolym.* **1978**, *17*, 1041.
87. Grüner, F.; Lehmann, W. P.; Fahlbusch, H. and Weber, R. *J. Phys. A* **1981**, *14*, L307.
88. Koene, R. S. and Mandel, M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 973.
89. Drifford, M. and Dalbiez, J. P. *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L311.
90. Drifford, M. and Dalbiez, J. P. *Biopolym.* **1985**, *24*, 1501.
91. Sedlak, M.; Konak, C.; Stepanek, P. and Jakes, J. *Polymer* **1987**, *28*, 873.
92. Schmidt, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 89.
93. Sedlak, M. and Amis, E. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 817.
94. Ermi, B. D. and Amis, E. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7378.
95. Förster, S.; Schmidt, M. and Antonietti, M. *Polymer* **1990**, *31*, 781.
96. Tanahatoe, J. J. and Kuil, M. E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9233.
97. Tanahatoe, J. J. and Kuil, M. E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10839.
98. Koene, R. S. and Mandel, M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 220.
99. Smits, R. G.; Kuil, M. E. and Mandel, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6808.
100. Koene, R. S.; Nicolai, T. and Mandel, M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 227.
101. Sedlak, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 4045.
102. Sedlak, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1158.
103. Schosseler, F.; Ilmain, F. and Candau, S. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 225.
104. Gradshteyn, I. S. and Ryzik, I. M. *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1980.
105. Borsali, R.; Vilgis, T. A. and Benmouna, M. *Macromolecules* **1991**, *448*, 24.
106. Sedlak, M.; Konak, C. and Labsky, J. *Polymer* **1991**, *32*, 1688.
107. Tanahatoe, J. J. and Kuil, M. E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5905.
108. Sedlak, M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10140.
109. Li, X. and Reed, W. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4568.
110. Ray, J. and Manning, G. S. *Langmuir* **1994**, *10*, 2450.
111. Ha, B. Y. and Liu, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1289.
112. Stevens, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 101.
113. Sedlak, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5236.
114. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971.
115. Benmouna, M.; Fischer, E. W.; Bensafi, A. and Khaldi, S. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1629.
116. Bensafi, A. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.
117. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4346-4351.

118. Bui, V. T.; Hamdouni, A; Léonard, J. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, 70, 153.
119. Léonard, J. *J. Polym. Sci: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1495.
120. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 2797.
121. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 681.
122. Léonard et al., *J. J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 443-455.
123. Cosmas, M.; Benoît, H. and Hadziioannou *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 9, 272.
124. Maschke, U.; Ewen, B. Benmouna, M.; Meier, G. and Benoît, H. *Macromolecules* **1993**, 26, 830.
125. Vlahos, C.; Hadjichristidis, N.; Kosmas, M. K.; Rubio, A. M. and Freire, J. J. *Macromolecules* **1995**, 28, 6854.
126. Burchard, W. and Schmidt, M. *Polymer* **1980**, 21, 745.
127. de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
128. Doi, M.; Edwards, S. F. *Dynamics Theory of Polymer Solutions*, Oxford University Press: Oxford, 1986.
129. Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, A. Z. *Macromolecule* **1987**, 20, 1107.
130. Ewen, B.; Rechter, D. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 1, 134.
131. Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1977**, 18, 1265.
132. Dodgson, K.; Bannister, D. J.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1980**, 21, 663.
133. Higgins, J. S.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1979**, 20, 553.
134. Fixman, M. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1954.
135. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, London, 1953.
136. Masaco, L.; Zhu, X. X. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 731.
137. Belloni, L.; Drifford, M.; Turq, P. *J. Phys. Lett.* **1985**, L46, 207.
138. Hess, W.; Klein, R. *Adv. Phys.* **1983**, 32, 173.
139. Nallet, F.; Jannink, G.; Hayter, J.; Oberthür, R.; Picot, C. *J. Phys (Paris)*. **1983**, 44, 87.
140. Gens, U. *Ph. D. Thesis*; University of Konstanz: Germany, 1989.
141. Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5368.
142. Sedlacèk, M.; Konak, C.; Stepanek, P.; Jakes, J. *Polymer* **1990**, 31, 253.
143. Schurr, J. M.; Schmitz, K. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 271.

CHAPITRE 2

Propriétés de Diffusion Statique des Mélanges d'Homopolymères Faiblement Chargés en Solution

2.1. Introduction

Le comportement de phases des mélanges ternaires, formés de deux polymères linéaires neutres incompatibles en solution a fait l'objet de nombreuses études théoriques en recourant, en premier lieu, l'approximation de la phase aléatoire (RPA)¹⁻³ et, en second lieu, la théorie du groupe de renormalisation⁴⁻⁶ afin d'obtenir un comportement de phases correct. Sur le plan expérimental, le comportement de phases de ces systèmes a été étudié par les techniques de diffusion de lumière^{7,8} et de neutrons.^{9,10}

Contrairement aux polymères neutres, les polyélectrolytes possèdent des groupes ionisables qui sont en mesure de se dissocier pour donner lieu à la formation de chaînes de polymères chargées (polyions) et de petits ions (contreions). Les protéines, les acides nucléiques et les matériaux super-absorbants constituent quelques exemples d'une grande variété de polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes linéaires sont des matériaux spéciaux qui ont recueilli beaucoup d'attention tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Ceci est dû à leurs abondantes applications dans un large éventail de domaines,¹¹⁻¹⁷ tels que la physique, la chimie, la biologie, la biochimie, la pharmacologie et la médecine. De tels systèmes polymériques fournissent une vaste et très importante classe de matériaux, y compris la plupart des systèmes biologiques et de nombreux polymères synthétiques. Durant les toutes dernières décennies, des progrès considérables ont été accomplis dans la compréhension du comportement des polyélectrolytes linéaires en solution, en particulier, leurs propriétés structurales.^{9,10,18-22}

Les polyélectrolytes ont été examinés par un certain nombre de techniques expérimentales, en particulier, par diffusion de rayonnements (lumière et/ ou neutrons), qui se sont révélées comme des outils utiles pour explorer les interactions de longue et de courte portées au sein des systèmes polymériques, en particulier, lorsque ces systèmes sont chargés. En fait, la nature de ces interactions est significativement différente suivant qu'on considère les interactions de courte portée, qui ont essentiellement origine thermodynamique, ou celles de longue portée, qui sont déterminées par les forces électrostatiques.²³⁻²⁷ D'autre part, les systèmes de polyélectrolytes linéaires sont caractérisés par une caractéristique singulière, selon laquelle un pic de diffusion apparaît. Cette observation a été pleinement établie sur le plan théorique ainsi que sur celui expérimental.

Avant de préciser l'objectif principal de ce chapitre, il y a lieu de noter que, puisque les propriétés des polymères cycliques neutres diffèrent, à bien des égards, de celle de leurs homologues linéaires, trouver des différences entre les comportements de polymères linéaires faiblement chargés et de leurs homologues cycliques est attendu. Dans le cas neutre, ces différences ont stimulé diverses investigations depuis de nombreuses années.^{28,29} L'intérêt, suscité par l'étude des polymères cycliques, est dû à la fois à des raisons fondamentales et appliquées. En outre, l'effet compatibilisant des mélanges d'homopolymères cycliques vis-à-vis de la séparation de phases, quand on les compare aux systèmes d'homopolymères

linéaires, les rend plus intéressants pour certaines applications spécifiques. D'un point de vue théorique, les macromolécules cycliques constituent un modèle de polymères qui sont dépourvus des effets de bouts de chaînes. Dans certains cas, ces effets peuvent avoir des implications importantes, spécialement, quand on traite des chaînes courtes.

En comparaison avec les polymères linéaires chargés, peu d'investigations ont été consacrées à des propriétés similaires avec d'autres architectures. Par conséquent, le présent chapitre vise à surmonter cet handicap par l'étude du comportement de phases des polymères cycliques faiblement chargés et à comparer les résultats obtenus avec ceux rapportés dans des études antérieures pour des mélanges de chaînes linéaires ayant des distributions de charges similaires.³⁰ Par analogie avec les considérations mentionnées ci-après, on s'attend à ce que le facteur de structure totale d'homopolymères cycliques faiblement chargés soit différent de celui des mélanges de chaînes linéaires.

2.2. Formalisme Théorique

Le système physique considéré est un mélange de deux polymères A et B faiblement chargés immergés dans un bon solvant. Nous sommes intéressés à la détermination de la matrice de structure statique $S(Q)$ du mélange ternaire considéré. Dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire, il a été trouvé^{30, 31} que cette matrice de structure satisfait à une équation généralisée de Zimm:³²

$$S^{-1}(Q) = S_0^{-1}(Q) + U(Q) \quad (2.1)$$

Cette équation donne l'inverse de la matrice de structure totale du système en interaction comme la somme de la matrice de structure inverse du système sans interaction, $S_0^{-1}(Q)$ et de la matrice d'interaction $U(Q)$, indépendamment de l'architecture des chaînes de polymère impliquées dans les systèmes polymériques considérés. Ici, la quantité $Q = |Q|$ représente le module du vecteur d'onde de diffusion (ou l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion) qui est donnée par la relation standard (1.17).

Il convient de préciser que la matrice de structure du système sans interaction, ayant des éléments non diagonaux, $S_0(Q)$ nuls, s'écrit:

$$S_0 = \begin{bmatrix} S_a^0 & 0 \\ 0 & S_b^0 \end{bmatrix} \quad (2.2a)$$

où

$$S_i^0(Q) = \Phi_i Z_i P_i(Q) \quad (i = a, b) \quad (2.2b)$$

Dans cette relation les quantités Φ_i , Z_i et $P_i(Q)$ représentent respectivement la concentration des chaînes polymériques d'espèces i , leur degré de polymérisation et leur facteur de forme.

La matrice d'interaction $U(Q)$ est donnée par la somme:

$$U(Q) = V + F \quad (2.3)$$

où V est la matrice de volume exclu ordinaire dont les éléments sont les paramètres de volume exclu V_{ij} , avec $(i, j = a, b)$:

$$V = \begin{bmatrix} v_{aa} & v_{ab} \\ v_{ba} & v_{bb} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

avec

$$v_{aa} = \frac{1}{\Phi_s} - 2\chi_{as} \quad (2.5)$$

$$v_{bb} = \frac{1}{\Phi_s} - 2\chi_{bs} \quad (2.6)$$

$$v_{ab} = \frac{1}{\Phi_s} - \chi_{as} - \chi_{bs} + \chi_{ab} \quad (2.7)$$

Dans ces expressions, Φ_s représente la fraction volumique de solvant, tandis que χ_{is} et χ_{ab} sont respectivement les paramètres d'interaction de Flory-Huggins des systèmes polymère i -solvant et polymère A-polymère B. Pour des raisons de simplicité, nous supposons que la qualité du solvant, vis-à-vis des deux séquences A et B, est identique (c'est-à-dire, $\chi_{as} = \chi_{bs}$), ce qui permet d'écrire:

$$v_{aa} = v_{bb} = v_{ab} - \chi \equiv v \quad (2.8)$$

où nous avons utilisé la notation $\chi = \chi_{ab}$.

La matrice électrostatique de longue portée F s'écrit:

$$F = \alpha(Q) \begin{bmatrix} f_a^2 & \mu_{ab} f_a f_b \\ \mu_{ab} f_a f_b & f_b^2 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

avec

$$\alpha(Q) = \frac{4\pi l_B}{Q^2 + \kappa^2} \quad (2.10)$$

où la longueur de Bjerrum, l_B , est donnée par la relation (1.2). Dans l'équation (2.9), $\mu_{ab} = +1$ si les monomères A et B ont des charges de mêmes signe, et, dans le cas contraire, $\mu_{ab} = -1$; f_a et f_b représentent respectivement les charges portées par les monomères A et B. La longueur d'écran de Debye-Hückel κ^{-1} s'exprime suivant l'équation:

$$\kappa^2 \equiv 4\pi l_B \left(\sum_i \Phi_{ci} + \Phi_{sel} \right) \quad (2.11)$$

où Φ_{ci} désigne la densité en nombre des contreions, tandis que Φ_{sel} représente celle du sel ajouté (ou électrolyte). La somme indiquée dans cette dernière relation, présente tous les ions libres dans le système.

Compte tenu de ces considérations, la matrice d'interaction totale prend la forme:

$$U = \begin{bmatrix} U_{aa} & U_{ab} \\ U_{ba} & U_{bb} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

avec

$$U_{aa} = v + \alpha(Q)f_a^2 \quad (2.13)$$

$$U_{bb} = v + \alpha(Q)f_b^2 \quad (2.14)$$

$$U_{ab} = U_{ba} = v + \chi + \alpha(Q)\mu_{ab}f_a f_b \quad (2.15)$$

Les relations (2.13) et (2.14) montrent clairement que les interactions électrostatiques répulsives AA et BB accroissent la qualité du solvant. D'autre part, la relation (2.15) suggère que, si $\mu_{ab} = +1$, la répulsion électrostatique a tendance à accroître l'incompatibilité des polymères A et B et, si $\mu_{ab} = -1$, l'attraction électrostatique a pour effet de rendre le mélange plus compatible.

La substitution des équations (2.12) et (2.2a) dans l'équation (2.1) conduit à:

$$S^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{S_a^0} + U_{aa} & U_{ab} \\ U_{ab} & \frac{1}{S_b^0} + U_{bb} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

L'inversion de cette matrice donne:

$$S_{aa}(Q) = \frac{S_a^0(1 + U_{bb}S_b^0)}{D(Q)} \quad (2.17)$$

$$S_{bb}(Q) = \frac{S_b^0(1 + U_{aa}S_a^0)}{D(Q)} \quad (2.18)$$

$$S_{ab}(Q) = S_{ba}(Q) = \frac{-U_{ab}S_a^0(Q)S_b^0(Q)}{D(Q)} \quad (2.19)$$

avec

$$D(Q) = 1 + U_{aa}S_a^0(Q) + U_{bb}S_b^0(Q) + (U_{aa}U_{bb} - U_{ab}^2)S_a^0(Q)S_b^0(Q) \quad (2.20)$$

D'autre part, le facteur de structure total est défini par:

$$S_T(Q) = S_{aa}(Q) + S_{bb}(Q) + 2S_{ab}(Q) \quad (2.21)$$

En utilisant les formes explicites précédentes des quantités S_a^0 , S_b^0 , U_{aa} , U_{bb} et U_{ab} , on obtient:

$$\frac{S_T(Q)}{\Phi Z} = P(Q) \frac{1 - [2\chi - \alpha(Q)(f_a - \mu_{ab}f_b)^2] x(1-x)\Phi Z P(Q)}{D(Q)} \quad (2.22)$$

où, pour des raisons de simplicité, nous avons supposé, que les polymères A et B ont le même degré de polymérisation ($Z_a=Z_b=Z$) et possèdent le même facteur de forme ($P_a(Q)=P_b(Q)=P(Q)$). Nous avons, également, posé $\Phi_a = x\Phi$ et $\Phi_b = (1-x)\Phi$ où x est la composition et $\Phi = \Phi_a + \Phi_b$ désigne la concentration totale en monomères. Le dénominateur $D(Q)$, figurant dans la relation (2.22), peut être décomposé comme suit:

$$D(Q) = D_n(Q) + D_c(Q) \quad (2.23)$$

où:

$$D_n(Q) = 1 + v\Phi Z P(Q) - \chi(2v + \chi)x(1-x)\Phi^2 Z^2 P^2(Q) \quad (2.24)$$

est la contribution habituelle, c'est-à-dire en l'absence de charges et:

$$D_c(Q) = \alpha(Q)\Phi ZP(Q) \left[x f_a^2 + (1-x) f_b^2 + v_0 x(1-x)\Phi ZP(Q) \right] \quad (2.25)$$

Représente la contribution des charges. Dans l'expression (2.25), le paramètre v_0 s'écrit:

$$v_0 = v(f_a - \mu_{ab} f_b)^2 - 2\chi\mu_{ab} f_a f_b \quad (2.26)$$

A ce stade, le formalisme passé en revue précédemment s'applique pour des chaînes quelle que soit leur architecture. C'est seulement à ce stade qu'une différence apparaît dans les expressions de leurs rayons de giration et de leurs facteurs de forme. Pour cette raison, nous supposons que les polyions se comportent comme des polymères flexibles et, suivant que les chaînes soient linéaires ou cycliques, leurs facteurs de forme sont donnés respectivement par les fonctions de Debye³³ et de Casassa³⁴ selon les relations (1.20a) à (1.20c).

2.3. Intensité Diffusée

A fin d'illustrer la dépendance angulaire du facteur de structure totale $S_T(Q)$ en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour différentes distributions de charge, nous avons employé les paramètres numériques suivants:

$$Z=10^4, \sigma=2.5 \text{ \AA}, R_{gl}=135 \text{ \AA}, R_{gr}=93 \text{ \AA}, v=30 \text{ \AA}^3 \text{ et } l_B=7 \text{ \AA}.$$

Il est possible d'accéder au facteur de structure total $S_T(Q)$, en choisissant deux polymères dont les indices de réfraction ou longueurs de diffusion sont égaux. L'intensité diffusée est alors proportionnelle au facteur $S_T(Q)$ donné par l'expression (2.22), soit:

$$I(Q) = (a-s)^2 S_T(Q) \quad (2.27)$$

où $(a-s)$ représente le facteur de contraste par rapport aux molécules de solvant.

A un degré de polymérisation Z et une concentration en monomères Φ fixés, la courbe de l'intensité diffusée dépend des valeurs des charge f_a et f_b , et de leurs signe relatif (à travers $\mu_{ab}=-1, +1$).

2.4. Mélange d'Homopolymères Chargé et Neutre en Solution

Pour appréhender de tels systèmes, nous concentrons particulièrement notre attention sur un mélange ternaire contenant un polymère chargé A ($f_a \neq 0$), un autre neutre ($f_b = 0$) et un bon solvant. Le facteur de structure total correspondant, obtenu à partir de la formule générale (2.22), en posant $f_a = f$ et, $f_b = 0$, s'écrit:

$$\frac{S_T(Q)}{\Phi Z} = P(Q) \frac{1 - [\chi - \alpha(Q) f^2 / 2] \chi_c^{-1}(Q)}{D(Q)} \quad (2.28)$$

avec la notation:

$$\chi_c^{-1}(Q) = 2x(1-x)\Phi Z P(Q) \quad (2.29)$$

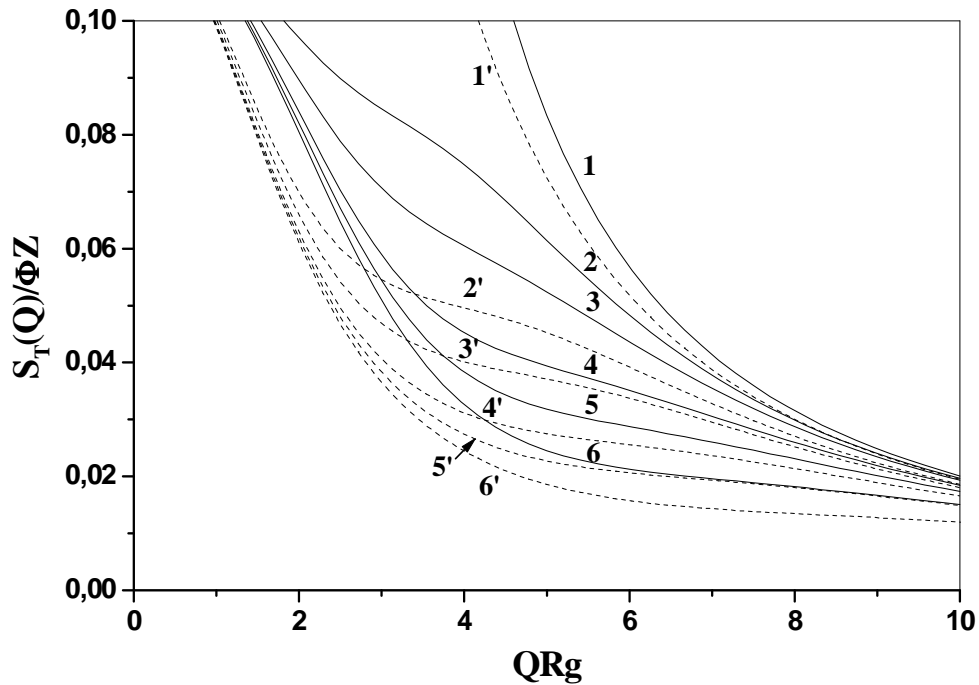


Fig.2.1a. Variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour un mélange ternaire d'homopolymère chargé ($f_a \neq 0$) et neutre ($f_b = 0$) en solution, pour différentes valeurs du paramètres de charge f_a avec $x=0.8$, $v\Phi Z=1$ et $\frac{\chi}{v} = 0.1$. Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f_a = 0$ (homopolymère neutre), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.3.

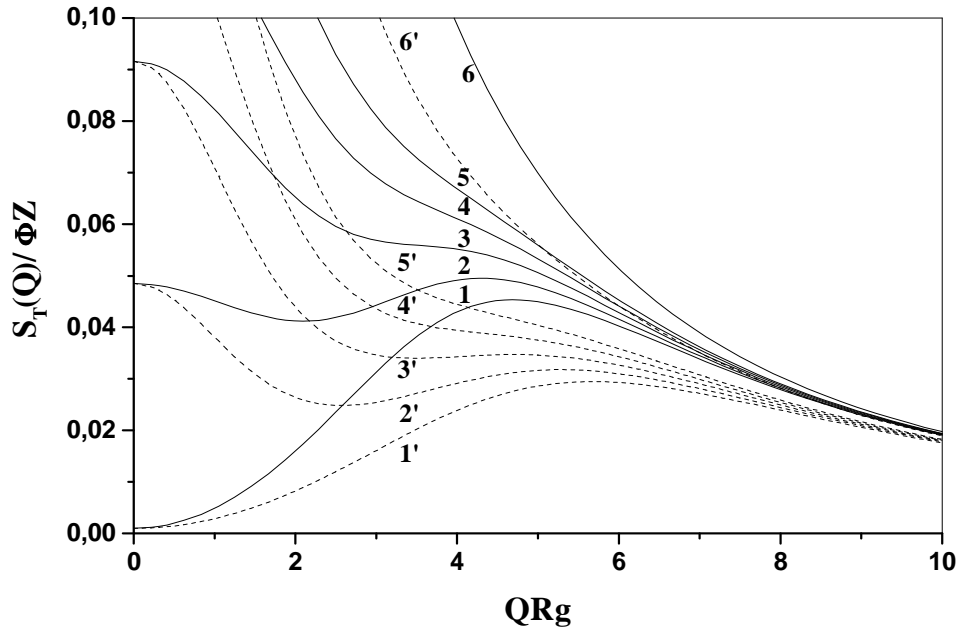


Fig.2.1b. Variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour un mélange ternaire d'homopolymère chargé ($f_a = 0.1$) et neutre ($f_b = 0$) en solution, pour différentes valeurs de composition x , avec $v\Phi Z=1$, $\frac{\chi}{v} = 0.1$ et $\Phi_{sel}=0$ (sans sel ajouté). Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $x=1$ (polyion isolé), 0.95, 0.90, 0.85, 0.80 et 0.50.

Les dépendances angulaires du facteur de structure total, défini dans l'équation (2.22), sont représentées sur les figures (2.1a) et (2.1b) pour $f_a = f$ et $f_b = 0$. La première figure illustre les effets de paramètre de charge f , avec une composition fixée à $x=0.8$. L'analyse de cette figure révèle que, même pour un paramètre de charge relativement important, soit $f=0.3$, la présence d'une portion importante de polymère neutre (soit 20%), est suffisante pour disparaître le pic de diffusion, quelle que soit l'architecture des chaînes polymériques. Cette observation est en accord avec celles mentionnées dans les références (13) et (14), selon lesquelles il se produit un effondrement du pic suite à l'ajout d'une faible teneur en polymère neutre. Ce phénomène apparaît plus clairement sur la figure (2.1b) qui représente les variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour un mélange ternaire d'homopolymère chargé ($f_a=0.1$) et neutre ($f_b=0$) en solution, pour différentes valeurs de la composition x avec $v\Phi Z=1$ et

$\frac{\chi}{v} = 0.1$. Par ailleurs, on observe clairement un pic dans le cas d'un polyion isolé (soit $x=1$), indépendamment de son architecture, mais le maximum de diffusion disparaît pratiquement suite à l'addition de seulement 5% en polymère neutre. Contrairement aux systèmes de chaînes linéaires, pour lesquels le pic de diffusion disparaît en présence seulement de 5% en polymère neutre, celui correspondant à des systèmes formés de leurs homologues cycliques est significatif seulement pour une composition $x=10\%$.

L'analyse de cette figure montre que ce pic disparaît et se déplace légèrement vers le domaine des faibles valeurs de q , à mesure que la composition x diminue. Par ailleurs, il apparaît que, dans tous les cas, la diffusion par les homopolymères cycliques est plus intense, quand on la compare à celle observée dans le cas de leurs homologues linéaires.

2.5. Mélange de Deux Homopolymères Chargés en Solution

Deux cas peuvent être envisagés suivant que les deux polymères aient des charges de mêmes signes ($\mu_{ab}=+1$) ou de signes opposés ($\mu_{ab}=-1$).

2.5.1. Homopolymères de Charges Similaires ($\mu_{ab} = +1$)

Considérant deux homopolymères chargés A et B ayant, respectivement, les paramètres de charge f_a et f_b . L'expression du facteur de structure de tel mélange se déduit immédiatement en posant $\mu_{ab} = +1$ dans l'équation générale (2.22) comme suit:

$$\frac{S_T(Q)}{\Phi Z} = P(Q) \frac{1 - \left[2\chi - \alpha(Q)(f_a - f_b)^2 \right] x(1-x)\Phi Z P(Q)}{D(Q)} \quad (2.30)$$

où le dénominateur $D(Q)$ est donné par les équations (2.23) à (2.26), avec $\mu_{ab} = +1$.

En premier lieu, si on fixe la composition à $x=0.8$ et neutralisons la charge du second homopolymère, soit $f_b=0$, nous aurons un comportement similaire à celui illustré sur la figure (2.1a). Dans le second cas, le paramètre de charge du polymère A est maintenu constant, soit $f_a=0.1$, mais celui du second polymère varie de 0 à 0.1, avec $v\Phi Z=1$. Le comportement du système polymérique considéré est représenté sur la figure (2.2a). Cette dernière montre une réapparition progressive du pic à mesure que le paramètre de charge f_b augmente, et nous retrouvons un comportement quasi-similaire à celui observé dans la limite du polyion isolé, avec un paramètre d'interaction χ petit comparé à la limite électrostatique.

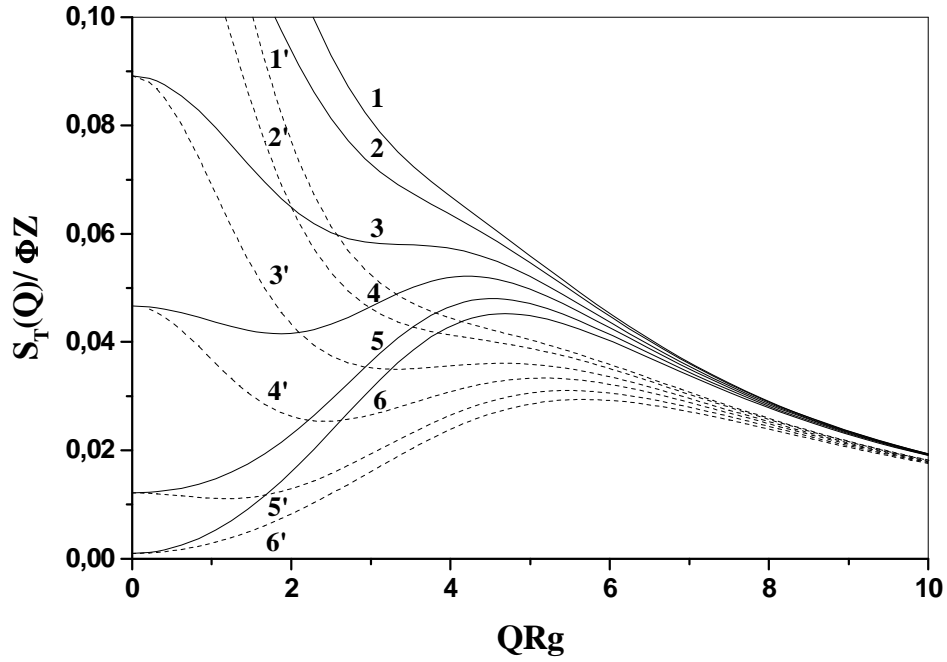


Fig.2.2a. Variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour des homopolymères chargés de mêmes signes ($\mu_{ab} = +1$), $f_a = 0.1$ et pour différentes valeurs du paramètres de charge f_b avec $x = 0.8$, $v\Phi Z = 1$ et $\frac{\chi}{v} = 0.1$. Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f_b = 0$ (homopolymère B neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1.

Cependant, il est intéressant et important d'examiner le facteur de structure total, $S_T(Q)$, dans le cas où les deux paramètres de charge f_a et f_b sont similaires, soit $f_a = f_b = f$. En tenant compte de ces considérations, l'équation (2.22) devient:

$$\frac{S_T(Q)}{\Phi Z} = P(Q) \frac{1 - 2\chi x(1-x)\Phi Z P(Q)}{1 + v_{\text{eff}}(Q)\Phi Z P(Q) - \chi[2v_{\text{eff}}(Q) + \chi]x(1-x)\Phi^2 Z^2 P^2(Q)} \quad (2.31)$$

avec la notation

$$v_{\text{eff}}(Q) = v + \alpha(Q)f^2 \quad (2.32)$$

A ce stade, nous remarquons qu'avec un paramètre de volume exclu modifié, l'expression, qui gouverne les variations du facteur de structure total, $S_T(Q)$, a une forme similaire à celle obtenue dans la limite neutre.

Notant que, si le paramètre d'interaction $\chi = 0$, l'équation (2.31) se réduit à celle d'un polyion isolé en solution dont le comportement est montré sur la figure (2.2b). Les observations précédentes demeurent valables aussi bien pour les chaînes linéaires que pour leurs homologues cycliques.

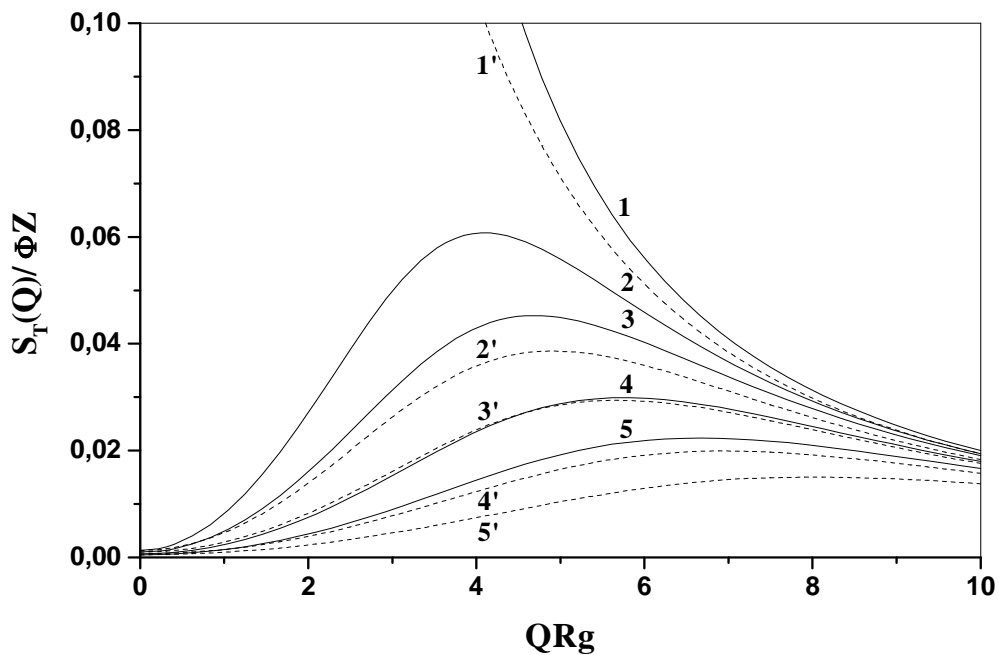


Fig.2.2b. Variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi_Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour des homopolymères chargés de mêmes signes ($f_a=f_b=f$ et $\mu_{ab} = +1$), et pour différentes valeurs du paramètres de charge f . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f=0$ (système polymérique neutre), 0.075, 0.1, 0.15 et 0.2.

2.5.2. Homopolymères de Charges Opposées ($\mu_{ab} = -1$)

En posant $\mu_{ab} = -1$ dans la relation (2.22), le facteur de structure total se déduit aisément à partir de cette dernière:

$$\frac{S_T(Q)}{\Phi Z} = P(Q) \frac{1 - [2\chi - \alpha(Q)(f_a + f_b)^2] x(1-x)\Phi Z P(Q)}{D(Q)} \quad (2.33)$$

où $D(Q)$ est exprimé par les équations (2.23) à (2.26) avec $\mu_{ab} = -1$.

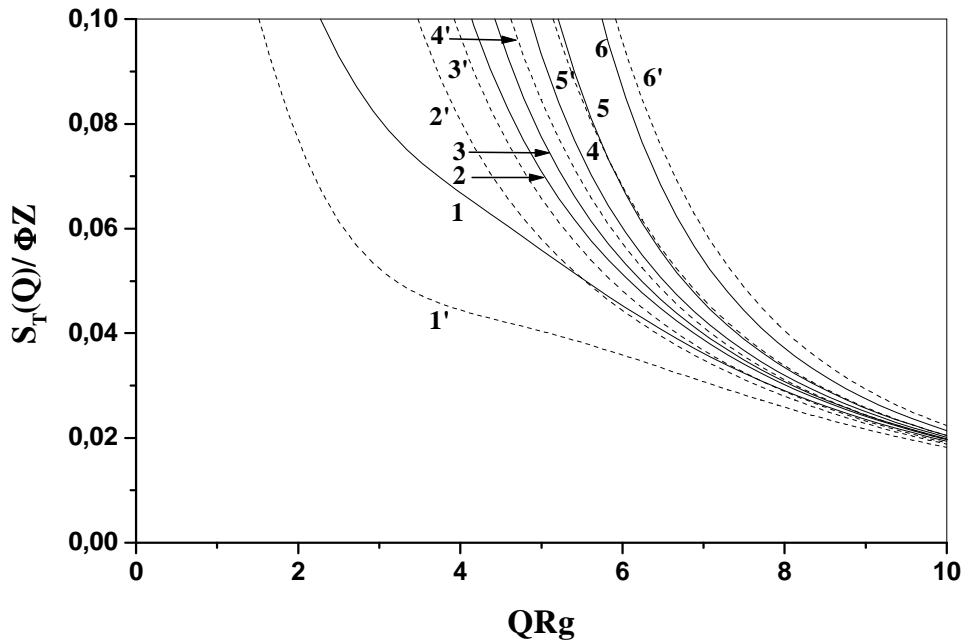


Fig.2.3a. Variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour des homopolymères chargés de signes opposés ($\mu_{ab} = -1$), $f_a = 0.1$ et pour différentes valeurs du paramètres de charge f_b avec $x = 0.8$, $v\Phi Z = 1$ et $\frac{\chi}{v} = 0.1$. Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f_b = 0$ (homopolymère B neutre), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.3.

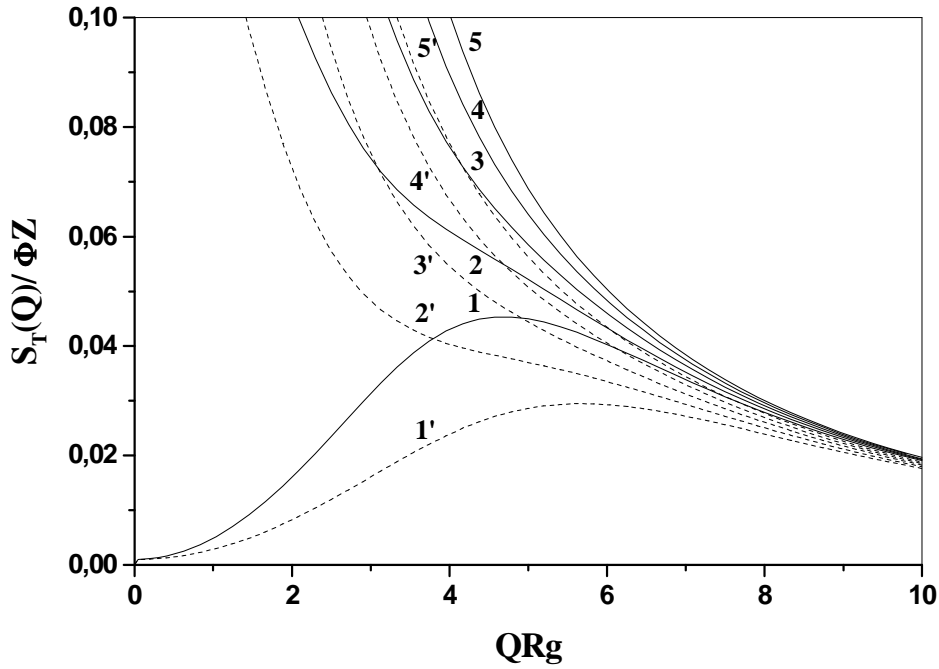


Fig.2.3b. Variations de la quantité $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour des homopolymères chargés de signes opposés ($f_a=f_b=0.1$ et $\mu_{ab}=-1$), et pour différentes valeurs de la composition x . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $x=0$ (système formé d'un sel polyion), 0.95, 0.9, 0.85 et 0.8. Les paramètres utilisés sont: $v\Phi Z=1$, $\frac{\chi}{v} = 0.1$ et $\Phi_{sel}=0$ (pas de sel ajouté).

Pour ce système particulier, nous avons représenté, sur la figure (2.3a), les variations du facteur de structure total, $\frac{S_T(Q)}{\Phi Z}$, en fonction de QR_g , pour $f_a=0.1$, $v\Phi Z=1$, $\frac{\chi}{v} = 0.1$ et $x=0.8$ et différentes valeurs du paramètre de charge f_b variant de 0 à 0.3. L'analyse de cette figure montre qu'à mesure que le paramètre de charge f_b augmente, le facteur de structure total, $S_T(Q)$, croît substantiellement aux petites valeurs de Q . En fait, ceci provient de la forte force d'attraction électrostatique entre polymères d'espèces différentes qui induit un important signal de diffusion dans ce domaine de Q .

De la même manière, nous mettons en évidence, sur la figure (2.3b), les variations angulaires du facteur de structure total $S_T(Q)$ pour $f_a=f_b=0.1$ ($\mu_{ab}=-1$) en utilisant les mêmes paramètres numériques, et plusieurs

valeurs de la composition x variant de 0 à 0.8. L'analyse de figure révèle que le pic disparaît rapidement lorsque seulement 5% des chaînes sont chargées différemment par rapport au reste des chaînes. Ce comportement n'est pas surprenant en ce sens que, l'addition d'une petite quantité de polymère neutre suffit pour provoquer un effondrement du maximum de la fonction de diffusion, du fait de la réduction significative de la répulsion électrostatique entre les différentes espèces polymériques.

2.6. Conclusions

En substance, le présent chapitre fournit un cadre théorique pour l'étude des propriétés structurales des mélanges de deux homopolymères cycliques faiblement chargés en solution et leurs comparaison avec celles correspondant aux systèmes de chaînes linéaires. Cette étude a été stimulée par plusieurs travaux récents. Cependant, le présent travail est volontairement limité à l'examen de la seule dépendance angulaire du facteur de structure total des systèmes polymériques considérés. Différentes conditions de distributions de charge ont été considérées. De ce point de vue, nous notons que cette dernière quantité est aisément accessible par les mesures de diffusion de rayonnements, si les facteurs de contraste par rapport aux molécules de solvant (lorsque les neutrons sont utilisés) ou les incréments d'indices de réfraction (dans le cas de la diffusion de lumière) de deux espèces monomériques A et B, sont identiques.

D'une part, on admet que les interactions entre deux monomères chargés sont gouvernées par un potentiel de Debye-Hückel ordinaire de la forme $\exp(-\kappa/d)$, où d représente la distance qui sépare les centres de deux espèces monomériques. De ce fait, nous sommes en accord avec les hypothèses selon lesquelles les charges ne sont pas très voisines les unes des autres, et avec le fait que l'interaction électrostatique est relativement faible. Cependant, dans le cas où la première hypothèse n'est pas satisfaite, seule l'interaction de volume exclu détermine le comportement de phases du système polymérique considéré. Ces caractéristiques, clairement illustrées par les courbes de diffusion, montrent que, dans le domaine des petites valeurs de Q , l'interaction électrostatique prédomine, et l'interaction thermodynamique devient alors de plus en plus prononcée à mesure que Q augmente.

Par ailleurs, nous avons utilisé les fonctions de Debye et de Casassa pour décrire respectivement les facteurs de forme des chaînes linéaires et cycliques Gaussiennes non perturbées par les effets de volume exclu. En outre, on admet que les rayons de giration des chaînes linéaires et de leurs homologues cycliques sont gouvernés par les interactions de volume exclu. Pour ce faire, le concept de longueur de persistance n'est pas introduit, de manière à ce que nous soyons en accord avec notre description limitée uniquement aux polymères faiblement chargés. Nous avons également supposé que les petits ions, tels les contreions, sont ponctuels, sans aucune contribution spécifique aux courbes de diffusion ou aux

interactions moléculaires. Cependant, leur présence assure la condition d'électro-neutralité globale et contribue à l'écrantage des interactions électrostatiques.

A la lumière de cette étude, les faits suivants apparaissent: (i) dans la limite neutre, le facteur de structure totale $S_T(Q)$ se révèle identique à celui obtenu pour un homopolymère avec un facteur de forme $P(Q)$ et un paramètre de volume exclu $v + \chi/2$. Plusieurs cas de distributions de charges ont été examinés. (ii) dans le cas d'un mélange d'homopolymères partiellement chargés, dans lequel le polymère neutre est isoréfractif par rapport aux molécules de solvant, le facteur de structure présente les mêmes caractéristiques à celles observées pour un système de polyion isolé (comportement de polyélectrolyte ordinaire). Cette observation a été expliquée par le fait que l'ensemble des chaînes subit les mêmes répulsions en raison du potentiel de long porté. En conséquence, l'interaction du polyion décroît en présence de polymère B. En d'autres termes, ceci signifie que l'ajout d'une petite quantité de polymère neutre implique une disparition du pic de diffusion. Cependant, si les charges portées par les espèces de monomères A et B sont de même signe, les contreions du second polymère induisent un écrantage de l'interaction due au premier. Ceci implique que, si un faible pourcentage de chaînes ne contribue pas à la diffusion, le maximum de diffusion tend à disparaître. Il a également été observé que, lorsque l'on passe d'un polymère neutre à un polymère chargé, les courbes de diffusion décroissent substantiellement, en raison des interactions électrostatiques qui prédominent aux petites valeurs de Q . D'autre part, ces courbes révèlent que les polymères cycliques faiblement chargés diffusent mieux que leurs homologues linéaires. Ceci provient de leurs différences architecturales et du fait que les chaînes cycliques sont caractérisées par une densité en segments plus élevée. Par ailleurs, nous avons remarqué que la position du pic, lorsqu'il existe, est légèrement décalée vers les petites valeurs de Q ; en particulier, on observe que le pic, correspondant aux chaînes cycliques, disparaît à une valeur du paramètre de charge plus élevée que celle se rapportant au cas de leurs homologues linéaires.

Dans le cas d'espèces monomériques, ayant des charges de même signe, nous avons trouvé essentiellement que les résultats des polymères neutres restent valables, avec un paramètre de volume exclu modifié qui devient dépendant de Q , en vue d'inclure l'effet des répulsions électrostatiques de longue portée. Si les deux espèces de monomères ont des charges de signes contraires, nous avons trouvé encore que les formules, obtenues pour polymères neutres, pouvaient être utilisées, mais le volume exclu v et le paramètre d'interaction χ devraient être modifiés, afin de tenir compte des interactions électrostatiques de longue portée entre les charges au sein des mêmes espèces (répulsion) et entre espèces différentes (attraction).

En substance, le modèle est basé principalement sur deux hypothèses: la première est l'approximation de la phase aléatoire (RPA) qui nous permet de relier les fonctions de diffusion pour le système total constitué d'un mélange d'homopolymères identiques en solution. Ceci est introduit par le biais de la matrice d'interaction qui, dans ce cas, correspond à la somme de la matrice de volume exclu et de la matrice coulombienne de longue portée. Cependant, nous avons fait usage de la seconde approximation, selon laquelle la dernière matrice est modélisée via le potentiel de Debye-Hückel. Strictement parlant, ces deux approximations ne s'appliquent que loin de la concentration de recouvrement en polymère (seuil), où les fluctuations de la matière ne sont pas très fortes, de sorte que la RPA soit fiable. En outre, l'approximation de Debye-Hückel admet que, même en l'absence de sel, il se produit un écrantage substantiel des forces électrostatiques entre monomères chargés. Cette condition est aussi remplie dans le régime semi-dilué, où les contreions, résultant de la dissociation du polymère, sont en grand nombre, du fait de la condition d'électro-neutralité qui nécessite une concentration en contreions égale à $f\Phi$.

Pour discuter amplement de la validité de la RPA employée dans le présent chapitre, il y a lieu de noter, tout d'abord, qu'une telle approche est une théorie de champ moyen (MFT ou Mean Field Theory:). Dans ce contexte, nous rappelons que, comme il a été démontré par de Gennes,^{3, 37} les alliages de polymères peuvent être décrits dans le cadre de la MFT, seulement pour les mélanges de haut poids moléculaire. En fait, la largeur de la région critique, autour du point critique T_c où un comportement non classique est attendu, est très faible (de l'ordre de Z^{-1} , Z étant le degré de polymérisation commun des chaînes) de sorte que la MFT puisse être appliquée. Pour les solutions ternaires de polymères, le théorème de de Gennes a été élargi par Broseta et ses collaborateurs.³⁸ Les auteurs ont montré que la MFT est valable uniquement pour les mélanges de hauts poids moléculaires ou de concentrations en monomères C extrêmement fortes ($C \gg C_K$, C_K étant la concentration critique en monomères). Nous soulignons que, par ailleurs, nous avons négligé les contraintes topologiques dues à la présence de chaînes cycliques. En effet, elles peuvent induire des changements drastiques dans le comportement de phases du mélange; en particulier, elles affectent la position du point consolatif (à travers le nombre de points d'enchevêtrement). Mais, quand les chaînes cycliques ont de haut poids moléculaire, les contraintes topologiques peuvent être négligées. Finalement, comme avec d'autres hypothèses, nous avons admis que les charges portées par les polyions sont faibles et les concentrations ioniques sont suffisamment fortes. En résumé, nous pouvons dire que la RPA est valable uniquement pour les hauts poids moléculaires, des concentrations monomérique et ionique fortes et des polyions faiblement chargés.

Références

1. Benoit, H. and Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535.
2. Benoit, H.; Benmouna, M. and Wu, W *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
3. de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
4. Amit, D. *Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena*, McGraw-Hill, New-York, 1978.
5. Itzykson, C. and Drouffe, J.-M. *Statistical Field Theory: 1 and 2*, Cambridge University Press, 1989.
6. Zinn-Justin, J. *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
7. Ould-Kadour, L. and Strazielle, C. *Polymer* **1987**, 28, 459.
8. Benoit, H.; Benmouna, M.; Strazielle, C.; Lapp, A. and Ould Kaddour, L. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1991**, 48, 315 .
9. Farnoux, B. *Annales de Physique, Paris*, **1978** 77, 39 .
10. des Cloizeaux, J. and Jannink, G. *Polymers in Solution*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
11. (a) Haronska, P.; Wilder, J. and Vilgis, T. A. *J. Phys. II, Paris*, **1997**, 7, 1273; (b) Dautzenberg, W.; Jaeger, J.; Kötz, Ch. Philipp, Seidel, and Stsherbina, D. *Polyelectrolytes*, Hanser Publishers, Munich, 1994.
12. Förster, S. and Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci. 120*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1995.
13. Barrat, J.-L. and Joanny, J.-F. *Europhys. Lett.*, **1997**, 38, 279.
14. Oasawa, F. *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, New York, 1971.
15. Katchalsky, A.; Alexandrowicz, Z. and Kedem, O. in: *Chemical Physics of Ionic Solutions*, edited by B. E. Conway and R. G. Barradas, Wiley, N.Y., 1976.
16. Hodgson, D. F. and Amis, E. J. in: *Polyelectrolytes*, edited by M. Hara, Marcel Dekker, New York, 1993.
17. Sedlak, M. *Light Scattering : Principles and Development*, edited by W. Brown, Cornell University, Clarendon Press Oxford, N.Y., 1996.
18. Odijk, T. J. *Polym. Sci.* **1977**, 23, 477; Benmouna, M.; Vilgis, T.A.; Hakem, F. and Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
19. Benmouna, M.; Vilgis, T. A. and François, J. *Die Makromolekular Chemie: Theory and Simulations* 3, 1, 1992.
20. Négadi, A.; Benmouna, M. and Vilgis, T. A. *Rev. Mar. Sci. Phys.* **1998**, 1, 96.
21. (a) Négadi, A. *Thèse de Magister*, Abou Bekr Belkaid University (Algérie) 1992; (b) Négadi, A. *Thèse de Doctorat d'état*, Abou Bekr Belkaid University (Algérie) 2000.

22. (a) Hakem, I. F. *Thèse de Magister*, Abou Bekr Belkaid University (Algérie) 1991; (b) Hakem, I. F. *Thèse de Doctorat d'état*, Abou Bekr Belkaid University (Algérie) 1997.
23. Khokhlov A. R. and Khahatuzian, K. A. *Polymer* **1982**, 23, 1742).
24. Joanny J.-F. and Leibler, L. *J. Phys. Paris* **1990**, 51, 545.
25. Vilgis T. A. and Borsali, R. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 6857.
26. Genz, U.; Klein, R. and Benmouna, M. *J. Phys. Paris* **1993**, 50, 449.
27. Grimson, M.; Benmouna, M. and Benoit, H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, 85, 1563.
28. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U. and Ewen, B. *Recent Res. Devel. Polym. Sci.* **1997**, 1, 175.
29. Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175.
30. Benmouna, M. and Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866.
31. Vilgis, T. A.; Benmouna, M. and Benoit, H. *Macromolecules* **1991**, 24, 4481.
32. Zimm, B. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.
33. Debye, P. *J. Phys. Colloid Chem.* **1947**, 18, 51.
34. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 604.
35. Gradshteyn, I. S. and Ryzik, I. M. *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1980.
36. Borsali, R.; Vilgis, T. A. and Benmouna, M. *Macromolecules* **1991**, 448, 24.
37. de Gennes, P.-G. *J. Phys. Lett. Paris* **1977**, 38, L-441; voir aussi, Joanny, J.-F. *J. Phys. A* **1978**, 11, L-177; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 6387.
38. Broseta, D.; Leibler, L. and Joanny, J.-F. *Macromolecules* **1987**, 20, 1935; Joanny, J.-F.; Leibler, L. and Ball, R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4640.

CHAPITRE 3

Diffusion Dynamique Par des mélanges d'Homopolymères Faiblement Chargés en Solution

3.1. Introduction

Les polyélectrolytes sont des polymères possédant un nombre important de groupes ionisables, ces derniers se dissocient en solution pour donner des polyions. A chaque groupe ionisé est alors associé un contreion de signe opposé qui se déplace plus ou moins librement dans la solution. Principalement, ils sont à l'origine d'une large gamme d'applications dans de nombreux secteurs, du fait de leur solubilité dans l'eau, à l'opposition avec la plus part des polymères hydrocarbonés neutres, qui sont soluble que dans les solvants organiques. Par conséquent, il existe des polyélectrolytes synthétiques d'une grande importance technologique, ils sont utilisés dans le traitement écologique, comme modificateur rhéologique dans les produits alimentaires, la fabrication des couches bébé et dans d'autres hôtes applications. De plus, la plupart des molécules biologiques, tels l'ADN (Acide Désoxyribonucléique), l'ARN (polysaccharide d'acide naturel) et certaines protéines sont des polyélectrolytes, largement, utilisés dans les domaines industries telles la fabrication du papier, des produits alimentaire, des médicaments et des produits pharmaceutiques; le traitement des eaux usées, la récupération assistée du pétrole, la formulation cosmétiques, ect...En dépit, de la vaste application, leur actuel état est, à ma connaissance, précurseur dû à la complexité de leurs comportement dans la solution. Durant les 40 années passées, les propriétés des polyélectrolytes linéaires sont largement étudiées afin de mieux comprendre ces solutions. Cependant, leur comportement et complètement différent de celui des polymères neutres. Il n'est plus surprenant que, les polyélectrolytes cycliques tels le poly(2-vinylpyridine), l'acide polyacrylique et le polyacrylate de potassium cycliques, se comportent différemment de leurs homologues linéaires.

Contrairement aux polymères linéaires faiblement chargés qui ont fait l'objet d'études intensives, la recherche bibliographique réalisée sur le présent thème a révélé que peu de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés dynamiques des systèmes polymériques non linéaires, tels les polymères cycliques faiblement chargés. Pour remédier à cette insuffisance, aussi avons-nous consacré ce chapitre à l'étude comparative de certaines propriétés de diffusion dynamique de systèmes ternaires d'homopolymères cycliques faiblement chargés en solution et de celles des systèmes constitués de leurs homologues linéaires. Pour ce faire, nous avons étendu le formalisme théorique, employé par Benmouna et ces collaborateurs¹ et Bensafi et autres²⁻⁴ dans bon nombre d'études antérieures réalisées sur le comportement de diffusion de systèmes ternaires d'homopolymères linéaire et cyclique faiblement chargés en solution, aux propriétés dynamiques de systèmes similaires. Ensuite, nous avons traité des applications de ce formalisme à divers systèmes polymériques placés dans différentes conditions de distributions de charge et comparé nos résultats à ceux rapportés dans la littérature.

3.2. Formalisme Théorique

L'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique peut être examinée en partant de l'hypothèse selon laquelle la matrice de diffusion dynamique $S(Q, t)$ décroît au cours du temps suivant une exponentielle simple, signifiant ainsi que les effets de mémoire sont négligés. Par conséquent, il vient:

$$S(Q, t) = S(Q) e^{-\Omega(Q)t} \quad (3.1)$$

où $S(Q) = S(Q, t = 0)$ représente la matrice de structure statique de l'intensité diffusée, tandis que la matrice premier cumulant $\Omega(Q)$ est définie en fonction de cette dernière et de la matrice mobilité généralisée $M(Q)$ comme suit:

$$\Omega(Q) = Q^2 k_B T \frac{M(Q)}{S(Q)} \quad (3.2)$$

Les principales caractéristiques de la dynamique sont cependant conservées dans la limite de Rouse et les effets d'interactions hydrodynamiques, qui introduisent des termes supplémentaires, nécessitent non seulement des intégrations numériques complexes, mais aussi, ils s'accroissent en régime dilué. Dans cette limite, $M(Q)$ représente une matrice diagonale dont les éléments sont définis par la relation:

$$M_i^0 = \frac{\Phi_i}{\zeta_i} \quad i = a, b, \dots \quad (3.3)$$

dans laquelle ζ_i désigne le coefficient de frottement d'un monomère d'espèce i ($i = a, b, \dots$).

Le calcul de la matrice $\Omega(Q)$, via $S(Q, t)$, se réduit à celui de la matrice de structure statique $S(Q)$ étudiée en détails dans le chapitre précédent.

Il y a lieu de rappeler que le présent formalisme, applicable à un nombre arbitraire de constituants polymériques, sera limité ici aux mélanges ternaires de deux polymères en solution quelle que soit l'architecture des chaînes. Dans ce cas, l'ordre des matrices sera égal à deux et la matrice $\Omega(Q)$ aura deux valeurs propres Γ et Γ' .

En résolvant l'équation (3.1), il apparaît que toutes les fonctions de corrélation dynamique partielles se développent suivant deux formes exponentielles:^{12, 13}

$$S_{ij}(Q, t) = a_{ij}e^{-\Gamma t} + a'_{ij}e^{-\Gamma' t} \quad (i, j = a, b) \quad (3.4a)$$

où les amplitudes a_{ij} et a'_{ij} peuvent être aisément exprimées en fonction des éléments S_{ij} et Ω_{ij} ,¹ tandis que les deux fréquences respectives Γ et Γ' sont données successivement par:

$$\Gamma = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{aa}S_{bb} + M_{bb}S_{aa} + \left[(M_{aa}S_{bb} - M_{bb}S_{aa})^2 + 4M_{aa}M_{bb}S_{ab}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.4b)$$

et

$$\Gamma' = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{aa}S_{bb} + M_{bb}S_{aa} - \left[(M_{aa}S_{bb} - M_{bb}S_{aa})^2 + 4M_{aa}M_{bb}S_{ab}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.4c)$$

avec:

$$\Delta S = S_{aa}S_{bb} - S_{ab}^2 \quad (3.4d)$$

Il va sans dire que les grandeurs Γ et Γ' ne sont pas les seules fréquences qui gouvernent l'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique. D'autres fréquences, comme celles correspondant aux moyennes pondérées de Γ et Γ' ,⁹ revêtent aussi une importance en raison de leur sens physique particulier. Nous examinerons, par conséquent, deux fréquences: la première, Γ_T , correspondant à la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique totale $S_T(Q, t)$, est donnée par:

$$S_T(Q, t) = S_{aa}(Q, t) + S_{bb}(Q, t) + S_{ab}(Q, t) + S_{ba}(Q, t) \quad (3.5a)$$

S'agissant de la seconde, Γ_I , qui reflète la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique intermédiaire, elle s'exprime comme suit:

$$\Phi^2 S_I(Q,t) = \frac{S_{aa}(Q,t)}{x^2} + \frac{S_{bb}(Q,t)}{(1-x)^2} - \frac{S_{ab}(Q,t) + S_{ba}(Q,t)}{x(1-x)} \quad (3.5b)$$

Il convient de noter que ces fonctions de corrélation dynamique sont directement mesurables par les techniques de diffusion de lumière quasi-élastique ou de neutrons. Pour situer les conditions dans lesquelles elles sont accessibles, il y a lieu de rappeler qu'elles peuvent être exprimées, en termes des facteurs $S_{ij}(Q,t)$ et de ceux de contraste $(a_i - s)$ (quand on a recours aux neutrons), ou des incréments d'indices de réfraction $\left. \frac{\partial n}{\partial \Phi} \right)_i$, (quand la lumière est utilisée), suivant la relation:

$$S(Q,t) = (a_a - s)^2 S_{aa}(Q,t) + (a_b - s)^2 S_{bb}(Q,t) + (a_a - s)(a_b - s)[S_{ab}(Q,t) + S_{ba}(Q,t)] \quad (3.6)$$

Cependant, si les longueurs de diffusion des deux espèces de monomères sont égales ($a_a = a_b$), la quantité $S(Q,t)$ sera alors proportionnelle à $S_T(Q,t)$; dans le cas contraire et si les grandeurs a_a , a_b et x sont choisies de telle manière que le contraste moyen soit nul, il vient:

$$(a_a - s)x + (a_b - s)(1 - x) = 0 \quad (3.7)$$

La fonction $S(Q,t)$ est alors reliée à $S_I(Q,t)$ suivant l'expression:

$$S(Q,t) = (a_a - s)^2 x^2 \Phi^2 S_I(Q,t) \quad (3.8)$$

dans laquelle la fonction de diffusion intermédiaire $S_I(Q,t)$ est définie par l'équation (3.5b).

Avant d'entamer l'analyse détaillée de telles fonctions de corrélation et de leurs fréquences de relaxation, à l'exception du rayon de giration R_{gr} des chaînes cycliques en bon solvant qui est de l'ordre de 93\AA , les paramètres numériques choisis dans le cadre du présent travail sont similaires à ceux employés antérieurement par Benmouna et al.⁹ dans le traitement des propriétés statiques et dynamiques des mélanges ternaires de polymères linéaires faiblement chargés en solution; dans le même ordre d'idées, nous rappelons, ci-après, quelques résultats importants en rapport avec la dynamique d'un polyion isolé en solution.

3.3. Applications

3.3.1. Cas d'un Polyion Isolé en Solution

Dans ce cas, les équations matricielles se réduisent à des équations scalaires et la fonction de corrélation dynamique $S(Q,t)$ varie suivant une exponentielle simple avec un taux de décroissance (ou de relaxation) $\Omega(Q)$. Cette description suggère que les contreions ne contribuent pas au signal de diffusion (contraste nul par rapport au solvant) et leur dynamique est totalement omise. Par conséquent, il vient:

$$S(Q,t) = S(Q).e^{-\Omega t} \quad (3.9a)$$

où, dans la limite de Rouse, la grandeur Ω est donnée par:

$$\Omega = \frac{kT}{\zeta} Q^2 \frac{\Phi}{S(Q)} \quad (3.9b)$$

et l'expression de $S(Q)$, rapportée dans la référence 14, s'écrit comme suit:

$$S(Q) = \frac{\Phi Z P(Q)}{1 + [v + \alpha(Q) f^2] \Phi Z P(Q)} \quad (3.9c)$$

La combinaison des expressions (3.9b) et (3.9c) conduit à celle de Ω qui peut se mettre sous la forme:

$$\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = \frac{1 + [v + \alpha(Q) f^2] \Phi Z P(Q)}{P(Q)} \quad (3.10a)$$

où D_0 , désignant le coefficient de diffusion d'une chaîne isolée, s'exprime suivant la relation:

$$D_0 = \frac{k_B T}{Z \zeta} \quad (3.10b)$$

Par ailleurs, l'équation (3.10a) peut s'écrire sous la forme simple suivante:

$$\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = \left[\frac{\Omega}{D_0 Q^2} \right]_{\text{neutre}} + \alpha(Q) f^2 \Phi Z \quad (3.10c)$$

avec:

$$\left[\frac{\Omega(Q)}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutre}} = \frac{1 + v \Phi Z P(Q)}{P(Q)} \quad (3.10d)$$

Les variations de la grandeur, $\frac{\Omega(Q)}{D_0 Q^2}$ en fonction de QR_g , sont illustrées sur la figure (3.1) pour diverses valeurs du paramètre de charge f . Dans la limite d'une chaîne neutre ($f = 0$), on observe une variation angulaire bien connue dans la littérature, indépendamment de l'architecture du polymère; en effet, lorsque $Q \rightarrow 0$, la quantité $\frac{\Omega(Q)}{D_0 Q^2} = 1 + v \Phi Z$ prend, dans les conditions numériques de la figure 3.1, la valeur 2 puisque $v \Phi Z = 1$. Il convient de noter, par ailleurs, que dans la limite thermodynamique (i.e., $Q = 0$) et pour toutes les valeurs de f , le rapport $\frac{\Omega(Q)}{D_0 Q^2}$ reste fini.

A mesure que l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion Q augmente, le comportement asymptotique, dans l'intervalle de Q où $QR_g \gg 1$, conduit à la loi classique de diffusion de Rouse $\Omega \approx Q^4$. S'agissant d'un polymère chargé, le rapport $\frac{\Omega(Q)}{D_0 Q^2}$ croît quand Q tend vers 0. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que la valeur de f est plus grande. Il y a lieu de préciser que, dans le cadre du présent modèle, $\frac{\Omega(Q)}{D_0 Q^2}$ tend vers une valeur constante quand $Q \rightarrow 0$, impliquant ainsi que la dynamique des polyions est de nature diffusive, à l'opposé des conclusions précédentes qui, dans le domaine des petites valeurs de Q , attribuaient l'accroissement de $\frac{\Omega(Q)}{D_0 Q^2}$ au mode plasmon.

Ce comportement résulte du fait que nous ayons négligé la dynamique des petits ions. Si ces derniers contribuent comme des constituants à part entière dans le mélange et leur dynamique est explicitement prise en compte, on obtient un mode qui s'apparente à la relaxation des fluctuations de

concentration du polyion et un autre mode plasmon chargé dont la fréquence tend vers une valeur constante quand $Q \rightarrow 0$.

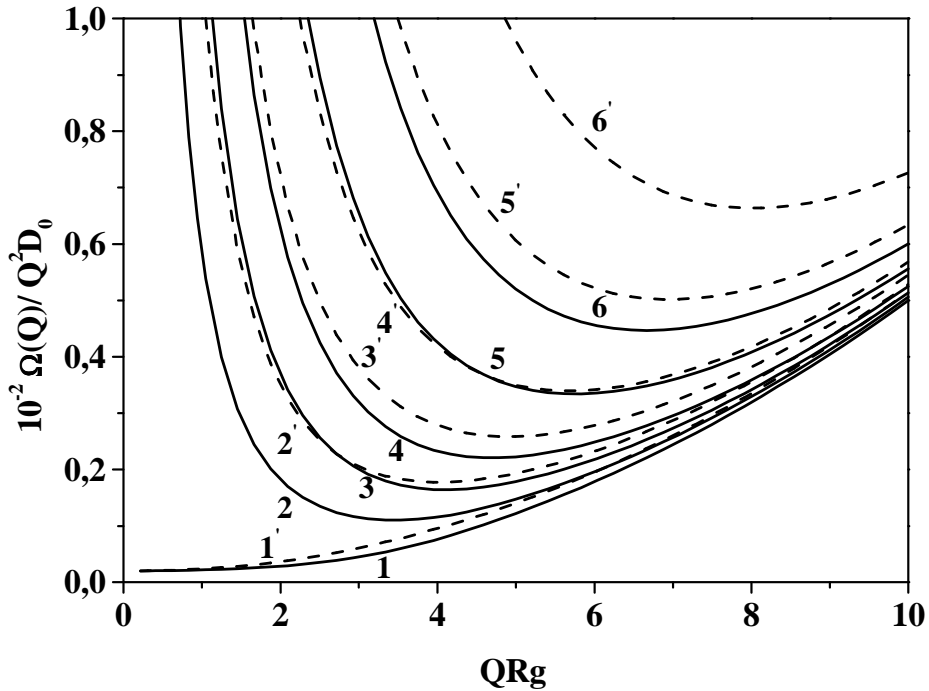


Fig.3.1. Variations de la quantité $\frac{\Omega(Q)}{Q^2 D_0}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , dans le cas d'un polyion isolé en solution, pour différentes valeurs du paramètre de charge f . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f = 0$ (polymère neutre), 0.05, 0.075, 0.1, 0.15 et 0.2.

Tous ces aspects ont été discutés antérieurement par plusieurs auteurs.¹³⁻²² Dans ce qui suit, on peut aisément mettre en évidence, dans le cadre du présent modèle, les effets de concentration du polymère et de sel ajouté sur la dépendance angulaire de la grandeur $\frac{\Omega}{D_0 Q^2}$. Mais, ces effets étant suffisamment traités dans la littérature, il n'est, par conséquent, pas nécessaire d'y revenir encore.

La question qui se pose est de savoir comment ce comportement est modifié lorsqu'on ajoute, à la solution, un second polymère chargé ou neutre, suivant que les chaînes soient linéaires ou cycliques. Pour tenter de répondre à cette question, la première observation, digne d'être relevée ici, réside dans l'apparition d'un second mode.

Dans ce qui va suivre, nous examinerons les variations des deux modes pour différentes conditions de distributions de charge.

3.3.2. Cas d'un Mélange Ternaire de Deux Polymères en Solution

3.3.2.1. Fréquences des Modes Propres Γ et Γ'

On peut aisément vérifier que les fréquences propres Γ et Γ' prennent les formes:

$$\Gamma = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{aa} S_{bb} + M_{bb} S_{aa} + \left[(M_{aa} S_{bb} - M_{bb} S_{aa})^2 + 4M_{aa} M_{bb} S_{ab}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.11a)$$

et

$$\Gamma' = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{aa} S_{bb} + M_{bb} S_{aa} - \left[(M_{aa} S_{bb} - M_{bb} S_{aa})^2 + 4M_{aa} M_{bb} S_{ab}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.11b)$$

S'agissant des mobilités, elles sont définies comme suit:

$$M_{aa} = \frac{x\Phi}{\zeta_a} \quad (3.11c)$$

$$M_{bb} = \frac{(1-x)\Phi}{\zeta_b} \quad (3.11d)$$

$$M_{ab} = M_{ba} = 0 \quad (3.11e)$$

En utilisant les formes explicites de S_a^0 , S_b^0 , U_{aa} , U_{bb} et U_{ab} , données dans le chapitre précédent, on peut accéder aux facteurs de structure partiels:

$$S_{aa}(Q) = \frac{x\Phi ZP(Q) \left\{ 1 + \left[v + \alpha(Q)f_b^2 \right] (1-x)\Phi ZP(Q) \right\}}{D(Q)} \quad (3.12a)$$

$$S_{bb}(Q) = \frac{(1-x)\Phi ZP(Q) \left\{ 1 + \left[v + \alpha(Q)f_a^2 \right] x\Phi ZP(Q) \right\}}{D(Q)} \quad (3.12b)$$

$$S_{ba}(Q) = S_{ab}(Q) = -\frac{x(1-x)[v + \chi + \alpha(Q)\mu_{ab}f_a f_b] \Phi^2 Z^2 P^2(Q)}{D(Q)} \quad (3.12c)$$

où le dénominateur $D(Q)$ est exprimé selon les équations (2.23)-(2.26).

Si on admet que les coefficients de frottement sont égaux, soit $\zeta_a = \zeta_b = \zeta$, Γ et Γ' peuvent s'exprimer alors sous les formes simples suivantes:

$$\frac{\Gamma}{Q^2 D_0} = \frac{1}{P(Q)} \left\{ 1 + \frac{\Phi ZP(Q)}{2} [xU_{aa} + (1-x)U_{bb} + \left[(xU_{aa} - (1-x)U_{bb})^2 + 4x(1-x)U_{ab}^2 \right]^{1/2}] \right\} \quad (3.13a)$$

et

$$\frac{\Gamma'}{Q^2 D_0} = \frac{1}{P(Q)} \left\{ 1 + \frac{\Phi ZP(Q)}{2} [xU_{aa} + (1-x)U_{bb} - \left[(xU_{aa} - (1-x)U_{bb})^2 + 4x(1-x)U_{ab}^2 \right]^{1/2}] \right\} \quad (3.13b)$$

dans lesquelles les éléments de la matrice totale U_{ij} sont donnés par les équations (2.13) à (2.15).

3.3.2.2. Pente Initiale de $S_T(Q, t)$

L'évolution temporelle du facteur de structure dynamique total $S_T(Q)$ est aussi gouvernée par les deux fréquences Γ et Γ' suivant l'équation:

$$S_T(Q, t) = a_T e^{-\Gamma t} + a'_T e^{-\Gamma' t} \quad (3.14)$$

où les amplitudes a_T et a'_T peuvent être aisément exprimées en termes des éléments Ω_{ij} et S_{ij} . Cependant, nous nous bornerons ici à examiner la fréquence Γ_T , correspondant à la moyenne pondérée par rapport à ces amplitudes, qui coïncide avec la fréquence de relaxation initiale du facteur de structure dynamique $S_T(Q)$, soit:

$$\Gamma_T = - \left. \frac{\partial}{\partial t} \ln S_T(Q, t) \right|_{t=0} = \frac{a_T \Gamma + a'_T \Gamma'}{a_T + a'_T} \quad (3.15a)$$

ou encore:

$$\Gamma_T = k_B T Q^2 \frac{M_T(Q)}{S_T(Q)} \quad (3.15b)$$

Dans la limite de Rouse, la mobilité totale M_T est donnée par:

$$M_T(Q) = \frac{\Phi}{\zeta} \quad (3.15c)$$

Le facteur de structure total $S_T(Q)$ se déduit à partir de l'équation (2.22) comme suit:

$$S_T(Q) = \frac{\Phi ZP(Q) \left\{ 1 - x(1-x) \Phi ZP(Q) \left[2\chi - \alpha(Q)(f_a - \mu_{ab} f_b)^2 \right] \right\}}{D(Q)} \quad (3.16)$$

La substitution des équations (3.15c) et (3.16) dans l'équation (3.15b) conduit au résultat suivant:

$$\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} = \frac{D(Q)}{P(Q) \left\{ 1 - \left[2\chi - \alpha(Q)(f_a - \mu_{ab} f_b)^2 \right] x(1-x) \Phi ZP(Q) \right\}} \quad (3.17)$$

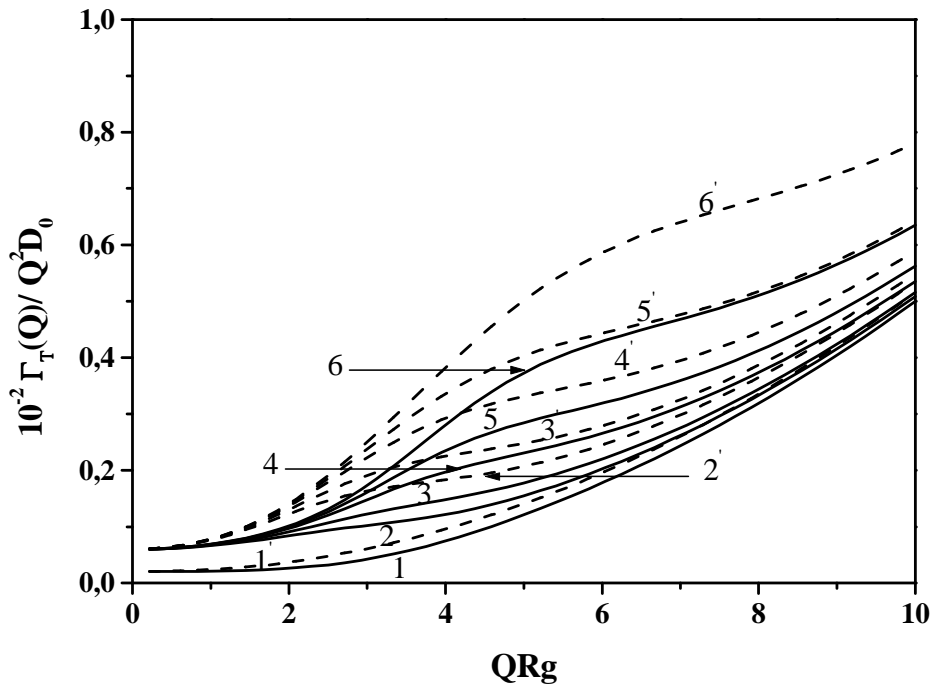


Fig.3.2a. Variations de la quantité $\frac{\Gamma_T(Q)}{Q^2 D_0}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour un mélange ternaire d'homopolymères chargé ($f_a \neq 0$) et neutre ($f_b = 0$) en solution et différentes valeurs du paramètre de charge f_a . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f_a = 0$ (mélange d'homopolymères neutres), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.3.

Dans le cas d'un mélange de deux polymères en solution, dont seul le premier est chargé ($f_a \neq 0$ et $f_b = 0$), on obtient, à partir des équations (3.12) et (3.17):

$$\frac{\Gamma_T}{D_0 Q^2} = \frac{D_{\text{neutre}} + \alpha(Q) x f^2 [1 + v(1-x)\Phi ZP(Q)] \Phi ZP(Q)}{P(Q) \left\{ 1 + [\alpha(Q) f^2 - 2\chi] x(1-x)\Phi ZP(Q) \right\}} \quad (3.18)$$

Du fait que, dans l'équation (3.18), les termes électrostatiques prédominent à la fois dans le numérateur et le dénominateur, comme attendu, ces deux contributions se compensent dans le domaine des faibles valeurs de Q , à l'intérieur duquel l'augmentation de la quantité Γ_T/Q^2D_0 devrait être alors moindre. C'est, en effet le cas, comme il a été montré sur la figure (3.2a) qui révèle qu'une teneur en polymère neutre égale à 20% suffit pour abaisser significativement la valeur de Γ_T/Q^2D_0 , dans ce domaine de Q , par opposition au comportement mis en évidence sur la figure (3.1).

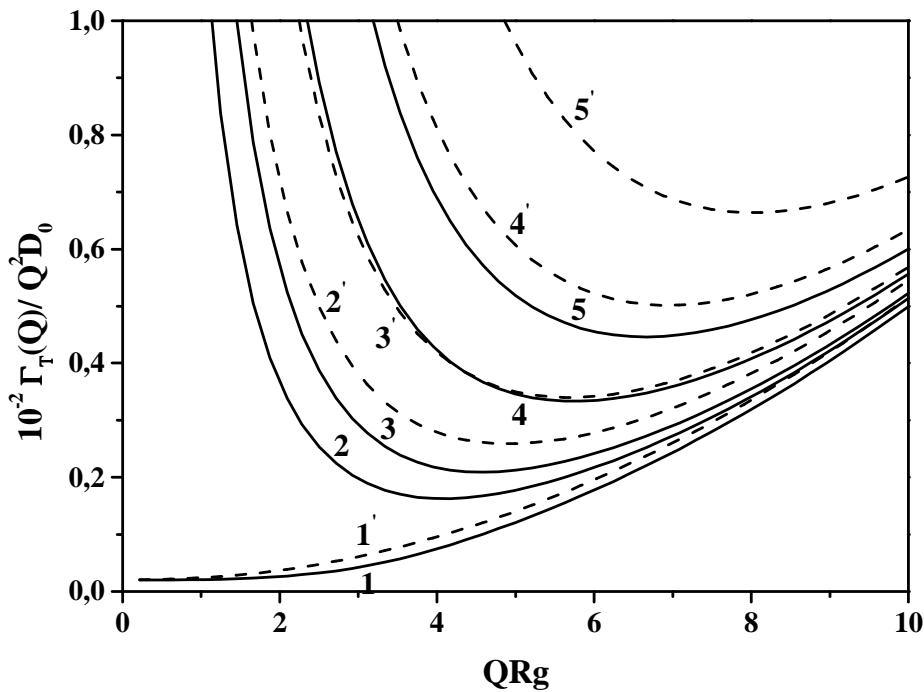


Fig.3.2b. Variations de la quantité $\frac{\Gamma_T(Q)}{Q^2D_0}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour des homopolymères chargés de mêmes signes ($f_a = f_b = f$, $\mu_{ab} = +1$), et différentes valeurs du paramètre de charge f . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f = 0$ (mélange d'homopolymères neutres), 0.075, 0.1, 0.15 et 0.2.

Si les charges des polymères sont de même signes, l'expression de Γ_T prend une forme particulièrement simple. En substituant $f_a = f_b = f$ et $\mu_{ab} = +1$ dans les équations (3.12) et (3.17), il vient:

$$\frac{\Gamma_T}{D_0 Q^2} = \frac{D_{\text{neutre}} + \alpha(Q) f^2 [1 - 2\chi(1-x)x \Phi Z P(Q)] \Phi Z P(Q)}{P(Q) \{1 - 2\chi x(1-x) \Phi Z P(Q)\}} \quad (3.19a)$$

soit:

$$\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} = \left[\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutre}} + \alpha(Q) f^2 \Phi Z \quad (3.19b)$$

avec:

$$\left[\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutre}} = \frac{D_{\text{neutre}}}{P(Q) \{1 - 2\chi x(1-x) \Phi Z P(Q)\}} \quad (3.19c)$$

L'équation (3.19b), ayant une forme similaire à celle de l'équation (3.10c) établie dans le cas d'un polyion isolé, devrait conduire à des courbes équivalentes à celles représentées sur la figure (3.1). La figure (3.2b) représente les variations de $\Gamma_T / Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour des polyélectrolytes dont les charges sont de mêmes signes ($f_a = f_b = f$ et $\mu_{ab} = +1$) et pour différentes valeurs de f .

A la lumière de cette figure, il apparaît un accroissement substantiel de $\Gamma_T / Q^2 D_0$ dans le domaine des faibles valeurs de Q , indiquant un effet polyélectrolyte significatif, comme le montre également l'une ou l'autre des équations (3.19a) ou (3.19b). Notons que les courbes, correspondant aux cycles, se situent en-dessous de celles de leurs homologues linéaires, ce qui signifie que ces derniers diffusent mieux que les premiers.

3.3.2.3. Pente initiale de $S_I(Q, t)$

La quantité $S_I(Q)$ est une fonction de corrélation intéressante car elle est directement mesurable par des expériences de diffusion de lumière ou de neutrons dans les conditions de contraste moyen nul:

$$(a_a - s)x + (a_b - s)(1-x) = 0 \quad (3.20)$$

Dans ce cas, le facteur de structure dynamique $S(Q,t)$ devient proportionnel à $S_I(Q,t)$ comme suit:

$$S(Q,t) = (a_a - s)^2 x^2 \Phi^2 S_I(Q,t) \quad (3.20a)$$

où la fonction $S_I(Q,t)$ est définie par l'équation (3.5b), soit:

$$\Phi^2 S_I(Q,t) = \frac{S_{aa}(Q,t)}{x^2} + \frac{S_{bb}(Q,t)}{(1-x)^2} - \frac{S_{ab}(Q,t) + S_{ba}(Q,t)}{x(1-x)} \quad (3.20b)$$

Il est aisé de montrer que $S_I(Q,t)$ décroît au cours du temps suivant la fonction bimodale:^{12, 13}

$$S_I(Q,t) = a_I e^{-\Gamma t} + a'_I e^{-\Gamma' t} \quad (3.21)$$

et sa relaxation initiale est gouvernée par la fréquence, Γ_I , conformément à la relation:

$$\Gamma_I = - \left. \frac{\partial}{\partial t} \ln S_I(Q,t) \right|_{t=0} = \frac{a_I \Gamma + a'_I \Gamma'}{a_I + a'_I} \quad (3.22a)$$

En combinant les équations générales, exprimant a_i , a'_i , Γ et Γ' en fonction des éléments Ω_{ij} et S_{ij} , on obtient:

$$\Gamma_I = k_B T Q^2 \frac{M_I(Q)}{S_I(Q)} \quad (3.22b)$$

où la mobilité intermédiaire $M_I(Q)$ est donnée par:

$$\Phi^2 M_I(Q) = \frac{M_{aa}(Q)}{x^2} + \frac{M_{bb}(Q)}{(1-x)^2} - \frac{M_{ab}(Q) + M_{ba}(Q)}{x(1-x)} \quad (3.22c)$$

Dans la limite de Rouse, elle se simplifie comme suit:

$$\Phi^2 M_I = \frac{1}{\zeta x(1-x)} \quad (3.22d)$$

En outre, le calcul de $S_I(Q)=S_I(Q, t=0)$, basé sur les éléments $S_{ij}(Q)$ donnés par les équations (3.12a) à (3.12c) conduit au résultat suivant:

$$\Phi^2 S_I(Q) = \frac{ZP(Q)[1 + \vartheta \Phi ZP(Q)]}{x(1-x)D(Q)} \quad (3.22e)$$

où la quantité ϑ est donnée par:

$$\vartheta = x^2 U_{aa} + (1-x)^2 U_{bb} + 2x(1-x)U_{ab} \quad (3.22f)$$

En substituant les équations (2.13) à (2.15) dans l'équation (3.22f), on obtient:

$$\vartheta = v + 2x(1-x)\chi + \alpha(Q) [xf_a + \mu_{ab}(1-x)f_b]^2 \quad (3.22g)$$

tandis que le rapprochement des équations (3.22d) à (3.22g) avec l'équation (3.22b) fournit la relation exprimant Γ_I :

$$\frac{\Gamma_I}{Q^2 D_0} = \frac{D(Q)}{P(Q) \left\{ 1 + [v + 2x(1-x)\chi + \alpha(Q)(xf_a + (1-x)\mu_{ab}f_b)^2] \Phi ZP(Q) \right\}} \quad (3.23)$$

Les variations de la quantité $\Gamma_I/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , sont illustrées sur la figure (3.3a) pour un mélange d'homopolymère chargé et neutre en solution ($f_a \neq 0$ et $f_b = 0$), et différentes valeurs de f_a . Cette figure fait apparaître un comportement similaire à celui mis en évidence sur la figure (3.1) et une sensibilité relativement faible au paramètre de charge f_a . La figure (3.3b) confirme ce comportement

puisqu'elle illustre le cas d'un mélange de deux polymères chargés pour une valeur donnée de f_a ($f_a=0.1$) et différentes valeurs de f_b variant de 0 à 0.1. Les courbes sont pratiquement similaires pour toutes les valeurs de f_b et sont très peu affectées par le paramètre de charge. Un léger écart entre les courbes correspondantes aux deux espèces cycliques et linéaires est observé du fait que nous ayons probablement considéré que la qualité du solvant vis-à-vis de celles-ci était identique. Il convient de préciser aussi que ces courbes peuvent être reproduites dans d'autres conditions de distributions de charge avec des conclusions similaires.

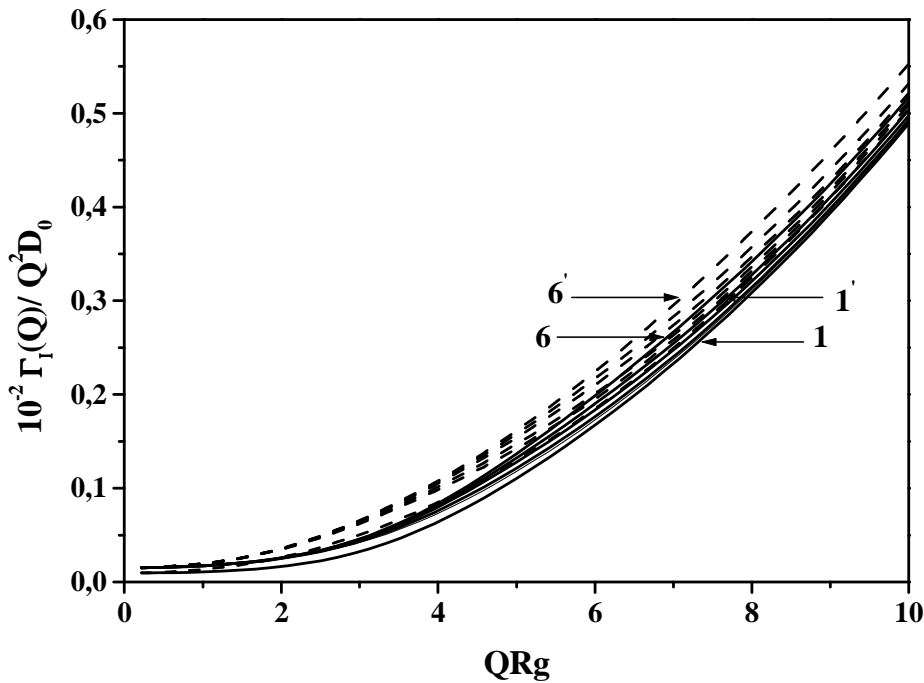


Fig.3.3a. Variations de la quantité $\frac{\Gamma_I(Q)}{Q^2 D_0}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour une

solution de deux polymère chargés ($f_a \neq 0$) et neutre ($f_b = 0$) et différentes valeurs du paramètre de charge f_a . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f_a = 0$ (mélange d'homopolymères neutres), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.3.

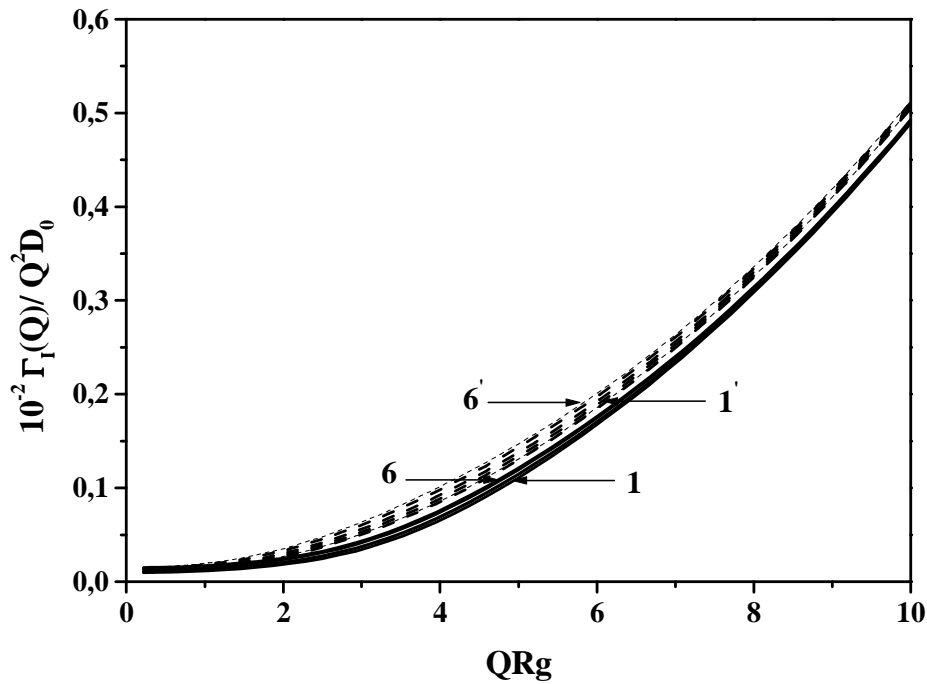


Fig.3.3b. Variations de la quantité $\frac{\Gamma_1(Q)}{Q^2 D_0}$, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , pour des homopolymères chargés de mêmes signes ($\mu_{ab} = +1, f_a = 0.1$) et différentes valeurs du paramètre de charge f_b . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à $f_a = 0$ (mélange d'homopolymères neutres), 0.01, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1.

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la dynamique des mélanges de polymères cycliques faiblement chargés en solution. Nous avons cependant considéré en détails le cas des mélanges ternaires de deux polymères en solution, bien que le formalisme général adopté soit applicable à un nombre arbitraire de constituants polymériques.^{1, 13} La solution considérée comprend aussi, outre le solvant ordinaire, tous les petits ions, tels les contreions provenant de l'ionisation des polymères et, éventuellement, du sel ajouté. Nous avons supposé que les petits ions sont ponctuels, sans structure et ne contribuent pas au signal de

diffusion ou aux propriétés d'interaction, à l'exception de l'écrantage de l'interaction électrostatique et de la condition de neutralité électrique globale où leur présence se manifeste.

Par ailleurs, du fait que la dynamique des petits ions ait été totalement négligée, nous nous sommes intéressés exclusivement à celle des polyions; cependant, si le besoin d'introduire explicitement leur dynamique dans le cadre du présent modèle est envisagé, on devrait les assimiler à des constituants à part entière, ce qui ferait accroître l'ordre des matrices d'une unité pour chaque espèce. La présente description ne signifie pas que le couplage entre contreions et polyions est complètement négligé. Celui-ci est reflété non seulement à travers la condition d'électroneutralité globale mais aussi via l'écrantage de l'interaction électrostatique décrite par la quantité $\alpha(Q)$ qui apparaît dans les expressions des fréquences de relaxation. De plus, l'interaction électrostatique entre les monomères, décrite par le modèle de Debye-Hückel, est introduite dans le cadre du présent travail en admettant que l'interaction totale est la somme de celles de volume exclu et électrostatique (voir équation (2.1a)). Cette hypothèse, employée dans le calcul des facteurs de structure statiques dans la limite de Rouse, est suffisante pour décrire la dynamique des systèmes étudiés pour des temps courts. Dans cette description, la structure interne de la chaîne et sa dynamique (modes internes) sont complètement exprimées pour des temps courts via le premier cumulant Ω , les valeurs propres Γ et Γ' et, par suite, les fréquences de relaxation moyennes Γ_T et Γ_I . Les variations correspondantes, en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g , illustrées sur différentes figures, montrent clairement que les modes internes se manifestent pour $QR_g > 1$. Dans la limite des faibles valeurs de Q , la forme du polyion est sans intérêt puisque $P(Q) \sim 1$ et on retrouve les résultats bien connus pour des particules ponctuelles. En particulier, les résultats de la théorie des modes couplés, négligeant la dynamique des contreions, sont obtenus. La présente étude constitue une généralisation de travaux antérieurs,^{15, 22, 23} en prenant en considération les effets d'interactions de volume exclu et la déformation de la chaîne bien que la dynamique des petits ions ait été omise.

Les hypothèses fondamentales, sur lesquelles repose ce modèle, se résument notamment en l'approximation de la phase aléatoire (RPA) pour le calcul de la matrice de structure statique (voir équation (2.1a)), et celle de Debye-Hückel pour la description de l'interaction coulombienne entre monomères chargés (équation (2.3)) et en le recours au modèle de Rouse qui néglige les interactions hydrodynamiques (voir équations (3.2), (3.10c), (3.15c) et (3.22b)). Il convient de souligner que, dans le domaine de concentration située au-dessus de la concentration de recouvrement Φ^* , correspondant approximativement à $v\Phi^*Z = 1$, ces approximations sont raisonnables. En effet, au-dessus de celle-ci, on peut admettre qu'en l'absence de fortes fluctuations de concentration, la RPA décrit assez bien les propriétés structurales du mélange. De plus, la condition d'électroneutralité globale nécessite que la

concentration des petits ions, assurant l'écrantage de l'interaction électrostatique, croît proportionnellement avec la concentration des polyions. Par conséquent, l'écrantage devient plus effectif et l'approximation de Debye-Hückel introduit une interaction supplémentaire qui s'ajoute à celle de volume exclu.

En substance, il y a lieu de relever qu'au-dessus de Φ^* , l'interaction hydrodynamique est écrantée et le modèle de Rouse convient pour décrire la dynamique du mélange. Il apparaît, par ailleurs, que si les polymères demeurent faiblement chargés en maintenant un degré d'ionisation faible (c'est-à-dire, $f \ll 1$), on peut encore définir une transition, du régime dilué vers celui semi-dilué, qui n'est pas significativement différente de celle observée dans la limite neutre.⁹ En outre, s'agissant des polymères neutres, le calcul de $S(Q)$, basé sur la RPA, conduit à des résultats cohérents dans le régime dilué, malgré la présence des fortes fluctuations de concentration; en effet, on retrouve les résultats de l'approximation de simple contact, comme cela a été établi, pour la première fois, par Zimm²⁴ pour un mélange binaire polymère/solvant.

L'approximation de Debye-Hückel est toujours employée tant que la description reste limitée aux polymères faiblement chargés. Un autre aspect négligé dans le présent travail est en relation avec l'effet de mémoire dans la description de l'évolution temporelle de $S(Q,t)$; en effet, le point de départ du formalisme consiste à admettre que la matrice de structure dynamique évolue suivant une exponentielle simple. L'introduction des effets de mémoire est un problème plus difficile à traiter et nécessite plus d'attention si une amélioration supplémentaire de la description dynamique s'avérait nécessaire.

Références

1. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F.; Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
2. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Bensafi, A.; Larabi, L. *Rev. Mar. Sci. Phys.* **2002**, 2(1), 127-144.
3. Bensafi, A.; Benhamou, M.; Bouzina, L.; Khaldi, S.; Boussaïd, A. *Courrier du Savoir* **2003**, N°3, 93-98.
4. Bensafi, A.; Khaldi, S.; Bouzina, L.; Benmouna, M. *Courrier du Savoir* **2003**, N°3, 103-107.
5. (a) Hakem, F. I. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1991. (b) Hakem, F. I. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1997. (c) Benahmed, H. Thèse de Magister, Université de Tlemcen (Algérie) 2002. (d) Bensafi, A. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.
6. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci., Part A*, **1965**, 3, 604.
7. Debye, P. *J. Phys. and Colloid Chem.* **1947**, 51, 18.
8. Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175-183.
9. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1144.
10. Odjik, T. *J. Polym. Sci.* **1977**, 15, 477.
11. (a) Khaldi, S. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1997. (b) Négadi, A. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1995. (c) Négadi, A. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 2000 ; (d) Bensafi et al., *Chinese Journal of Physics* **2008**, 46 (5), 578-592; (e) Benmouna, M. and Maschke, U. in *Cyclic Polymers: Theoretical Aspects of Cyclic Polymers: Effects of Excluded Volume Interactions*, Ed. Semlyen, J. A., Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, Chapter 16, 2000, 741-790.
12. (a) Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, Z. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107. (b) Borsali, R.; Duval, M.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 816. (c) Borsali, R.; Duval, M.; Benmouna, M. *Polymer* **1989**, 30, 611.
13. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408. (b) Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
14. (a) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hammouda, B. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2762; (b) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hamouda, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1921.
15. Nallet, F.; Jannink, G.; Hayter, J.; Oberthür, R.; Picot, C. *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, 87.
16. Vilgis, T. A.; Borsali, R. *Phys. Rev.* **1991**, 43, 6857.
17. Genz, U. Ph.D. Thesis; University of Konstanz: Germany, 1989.
18. Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5368.

19. Förster, S.; Schmidt, M.; Antonietti, M. *Polymer* **1990**, 31, 781.
20. Sedlacèk, M.; Konak, C.; Stepanek, P.; Jakes, J. *Polymer* **1990**, 31, 253.
21. Schurr, J. M.; Schmitz, K. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 271.
22. Odijk, T. *Macromolecules* **1979**, 12, 688.
23. Belloni, L.; Drifford, M.; Turq, P. *J. Phys. Lett.* **1985**, L46, 207.
24. Zimm, B. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.

CHAPITRE 4

**Propriétés de Diffusion Dynamique
des Homopolymères et des
Copolymères Biséquencés Cycliques
en Bon Solvant: Effets de Volume
Exclu**

4.1. Introduction

Contrairement à la statistique conformationnelle des polymères linéaires qui induit d'importantes perturbations au voisinage des bouts de chaîne, celle de leurs homologues cycliques est caractérisée partout par une invariance translationnelle; en effet, les défauts statistiques, qui sont à l'origine de l'interruption de cette dernière propriété au voisinage des extrémités des chaînes linéaires, devraient conduire à des propriétés physiques entachées d'importantes incertitudes qui sont difficiles à évaluer avec précision. Par ailleurs, l'évaluation de ces changements de taille et de conformation, engendrés par les interactions de volume exclu en bon solvant, s'avère d'une importance cruciale; en effet, la présence de celle-ci conjointement à la fermeture de la chaîne confère au polymère des caractéristiques particulières qui devraient être élucidées. Pour appréhender ces caractéristiques spécifiques aux polymères cycliques, il apparaît alors judicieux d'envisager une analyse comparative des effets de gonflement sur le comportement de ces derniers.³⁴

A la différence de Benmouna et al.¹ qui ont examiné la dynamique des polymères cycliques en bon solvant en recourant au modèle de Yu-Fujita, nous avons tenté d'élargir une telle étude au cas de systèmes polymériques similaires placés dans les mêmes conditions de solvant en mettant un accent particulier sur les effets de volume exclu sur les propriétés de relaxation dynamique mais en faisant usage du modèle proposé récemment par Bensafi et Benmouna² qui, relativement à ceux de Yu-Fujita, de Bloomfield-Zimm et de Flory, s'est révélé en meilleur accord avec les données de simulation et une compilation de mesures de diffusion de lumière et de neutrons réalisées par Semlyen et al. et d'autres auteurs sur diverses fractions de polymères linéaires et cycliques en solution dans divers solvants.

Il est intéressant de rappeler que, parmi les grandeurs, susceptibles de permettre la compréhension du comportement dynamique et accessibles via les techniques de diffusion quasi-élastique, le premier cumulant $\Omega_r(Q)$ de la fonction de diffusion intermédiaire $S_r(Q)$ est incontestablement celle qui joue un rôle important. Le point digne d'intérêt réside essentiellement dans le fait que, pour recueillir des informations utiles sur la dynamique de ces systèmes, il n'est pas nécessaire de connaître la forme entière de la dernière fonction, du fait que le taux de relaxation initial, $\Omega_r^{-1}(Q)$, soit largement suffisant.

Par ailleurs, durant les trois dernières décennies, les propriétés structurales des systèmes polymériques ont fait l'objet d'une grande attention tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. En pratique, afin de mieux cerner l'évolution de telles propriétés, des études actives, en rapport avec leurs comportements statique et dynamique, ont été menées aussi bien en solution qu'à l'état fondu.¹ Cependant, les travaux, réalisés sur divers systèmes polymériques de différentes architectures, révèlent notamment que, s'agissant des polymères cycliques en solution, de telles

propriétés présentent des écarts par rapport à celles de leurs homologues linéaires.³⁻⁹ Aussi, avons-nous consacré le présent chapitre à une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés dynamiques d'homopolymères et de copolymères neutres linéaires et cycliques en bon solvant.

4.2. Formalisme Général

Il convient de rappeler que, de toutes les propriétés qui jouent un rôle capital dans l'étude de la dynamique des systèmes polymériques, le premier cumulant, $\Omega_i(Q)$, est incontestablement la plus importante. Cette grandeur, accessible par les techniques expérimentales de diffusion quasiélastique, représente la fréquence de relaxation de la fonction de diffusion intermédiaire $S_i(Q, t)$ qui décroît avec le temps suivant une exponentielle simple comme suit:

$$S_i(Q, t) = S_i(Q) e^{-\Omega_i(Q)t}, \quad (i = 1, r) \quad (4.1)$$

dans laquelle les indices inférieurs l et r caractérisent les propriétés respectives des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, tandis que le facteur de structure statique, $S_i(Q)$, s'exprime selon l'équation (2.2b).

Le facteur de forme, $P_i(Q)$, décrivant la conformation interne du polymère, est donné, en général, par la relation suivante:

$$P_i(Q) = \frac{2}{Z_i^2} \int_0^{Z_i} (Z_i - z) e^{-\frac{Q^2}{6} \langle r_z^2 \rangle_i} dz \quad (4.2)$$

où la quantité $\langle r_z^2 \rangle_i$, représente la distance quadratique moyenne entre deux points i et j , séparés par z monomères, le long de la chaîne du polymère i , est donnée, dans le cas d'une portion de chaîne cyclique gonflée, par le modèle de Bensafi-Benmouna,² suivant l'équation (1.13b), tandis qu'elle s'exprime, selon le modèle de Yu-Fujita, par la relation:

$$\langle r_z^2 \rangle_{iY-F} = z^{1+\epsilon} \left(1 - \left(\frac{z}{Z_i} \right)^{1+\epsilon} \right) \sigma_i^2 \quad (4.3)$$

Dans ce qui suit, nous admettons que les chaînes, indépendamment de leur architecture, ont des longueurs (ou des poids moléculaires) et des fractions volumiques identiques, soit $Z_r = Z_1 \equiv Z$ et $\Phi_r = \Phi_1 \equiv \Phi$. Récemment, les propriétés, évoquées plus haut, ont fait l'objet d'études actives, tant pour les homopolymères que pour les copolymères cycliques, dans les conditions de solvant thêta où de tel systèmes ne sont pas perturbés par les interactions de volume exclu.⁷⁻¹¹

La fréquence de relaxation $\Omega_i(Q)$ est définie, en terme du facteur de structure statique $S_i(Q)$ et de la mobilité généralisée, par la relation classique donnée par l'équation (3.2).

S'agissant de la mobilité généralisée exprimée dans le cadre du modèle de Zimm¹³ (qui tient compte des interactions hydrodynamiques), il est possible de recourir au modèle hydrodynamique;¹⁴ toutefois, ces interactions peuvent être modélisées par le tenseur d'Oseen classique⁷ $T(R)$ qui s'écrit, en fonction des coordonnées de l'espace réel, comme suit:

$$T(R) = \frac{1}{8\pi\eta_0 R} \left(I + \frac{R \otimes R}{R^2} \right) \quad (4.4)$$

où η_0 , I et R représentent respectivement la viscosité du solvant, le tenseur unité et la distance entre deux monomères présent dans la solution, tandis que le symbole \otimes indique le produit tensoriel.

En termes des variables de l'espace réciproque k , la transformée de Fourier de l'équation (4.2) peut se mettre sous la forme:

$$T(k) = \frac{1}{\eta_0 k^2} \left(I - \frac{k : k}{k^2} \right) \quad (4.5)$$

En particulier, sa composante, le long de la distance du vecteur d'onde, est donnée par l'équation suivante:

$$\langle T(r_{ij}) \rangle = \frac{1}{\eta_0 \pi \sqrt{6\pi \langle r_{ij}^2 \rangle}} \quad (4.6)$$

où r_{ij} représente la distance séparant deux monomères i et j présents dans la solution. Il convient de noter que, lorsque la concentration en polymère croît, la viscosité du solvant η_0 doit être remplacée par celle dite généralisée, $\eta(k)$, qui est liée aux coordonnées de l'espace réciproque suivant la relation:

$$\eta(k) = \eta_0 \left(1 + \frac{1}{\xi_h^2 k^2} \right) \quad (4.7)$$

dans laquelle ξ_h désigne la longueur d'écrantage hydrodynamique.

Il est aisé de montrer qu'en présence de fortes interactions hydrodynamiques (c'est-à-dire pour des valeurs suffisamment grandes du produit $\xi_h k$), $\eta(k)$ coïncide avec η_0 et la viscosité $\eta(k)$ est d'autant plus importante que ce produit est plus faible; cependant, dans la limite des valeurs finies de la quantité $\xi_h k$, il se produit un écrantage partiel des interactions hydrodynamiques.

Le calcul de la mobilité généralisée $M_i(Q)$, basé sur la version pré-moyennée du tenseur d'Oseen (voir équation (4.6)), conduit au résultat suivant:

$$M_i(Q) = \frac{\Phi}{\zeta} + \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \int_0^Z (Z-z) \frac{e^{-Q^2 \langle r_z^2 \rangle_i / 6}}{\sqrt{\langle r_z^2 \rangle_i}} dz \quad (4.8)$$

où l'on admet que la grandeur ζ , désignant le coefficient de frottement monomérique, est identique pour les deux espèces polymériques. Dans cette équation, le premier terme du membre droit correspond à la contribution de Rouse, tandis que le second se rapporte à celle de Zimm (effets des interactions hydrodynamiques).

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'examiner séparément les propriétés de diffusion dynamique d'homopolymères et de copolymères biséquenceés cycliques dans les conditions de bon solvant en faisant usage du modèle exprimé par l'équation (2.30) et, par la suite, nous allons comparer nos résultats à ceux trouvés, en faisant usage du modèle de Yu-Fujita.

Le calcul du facteur de forme, basé sur la substitution de l'équation (2.30) dans l'équation (4.2), conduit à l'expression:

$$P_r(Q) = \frac{2}{1+\epsilon} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\epsilon)} \left(1 - x^{1/(1+\epsilon)} \right) e^{-u_\epsilon x \left(1 - x^{1/(1+\epsilon)} \right)^{1+\epsilon}} dx \quad (4.9)$$

et la substitution de l'équation (4.3) dans l'équation (4.2) permet d'exprimer ce facteur, en se basant sur le modèle de Yu-Fujita, comme suit:

$$P_{rY-F}(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1 - x^{1/(1+\varepsilon)}\right) e^{-u_\varepsilon x(1-x)} dx \quad (4.10)$$

dans lesquelles:

$$u_\varepsilon = Z^{1+\varepsilon} \sigma^2 Q^2/6 \quad (4.10a)$$

et

$$x = \frac{z}{Z} \quad (4.10b)$$

Dans le cas où le paramètre de gonflement ε est nul (c'est-à-dire, en solvant thêta), nous retrouvons la fonction de Casassa,⁶ bien connue dans la littérature, qui s'exprime suivant l'équation (2.28). il convient de souligner, par ailleurs, que cette fonction a été confirmée expérimentalement par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering ou SANS) réalisées par Hadziioannou et al.¹¹ avec des fractions de polystyrène cyclique en solution diluée dans le cyclohexane.

Quand au facteur de forme des chaînes linéaires en présence de volume exclu, il est donné par la relation:

$$P_l(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1 - x^{1/(1+\varepsilon)}\right) e^{-u_\varepsilon x} dx \quad (4.7)$$

Dans les conditions de solvant thêta, cette équation se réduit à la fonction classique de Debye¹² qui est définie suivant l'équation (2.27). Cependant, lorsque $\varepsilon=0.2$ (c'est-à-dire, en bon solvant), les intégrales sont résolues numériquement.

Avant d'exprimer les expressions des fréquences de relaxation des homopolymères linéaires et cycliques, il nous a paru judicieux de traiter en premier lieu les variations angulaires des facteurs de forme de ces derniers dans les conditions de solvant thêta et en bon solvant de manière à pouvoir identifier aisément les effets de volume exclu. Les variations des quantités $P_l(Q)$ et $P_r(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , sont illustrées sur la figure (4.1a). On observe une modification substantielle, des facteurs de forme due au gonflement des chaînes, qui apparaît dans la totalité du domaine de Q .

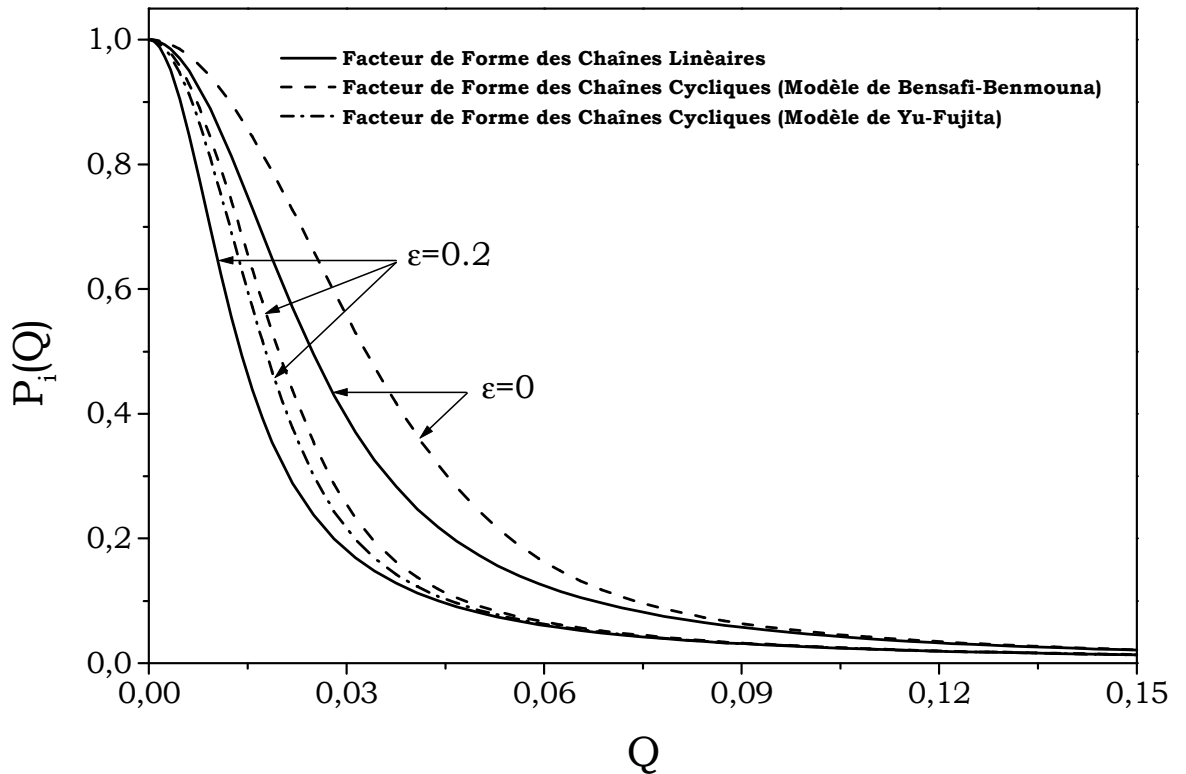


Fig.4.1a. Variations du facteur de forme, $P_i(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des polymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta $\varepsilon = 0$ et de bon solvant $\varepsilon = 0.2$.

Nous avons, également, représenté sur la figure (4.1b) le tracé de Kratky, qui montre des résultats similaires mais dans un système de coordonnées différentes. Plus précisément, cette figure représente les variations angulaires de la quantité $Q^{2/1+\varepsilon} P_i(Q)$ pour des polymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant. Cette représentation nous permet de distinguer mieux la diffusion des chaînes linéaires et de leurs homologues cycliques. Elle montre, essentiellement, deux différences primordiales; la première concerne le palier de valeurs qui n'est observé que pour les chaînes linéaires et la deuxième concerne la forme des courbes. En effet, pour les chaînes cycliques, on observe l'apparition d'un pic, tandis que pour leurs homologues linéaires, elles sont régulièrement croissantes.

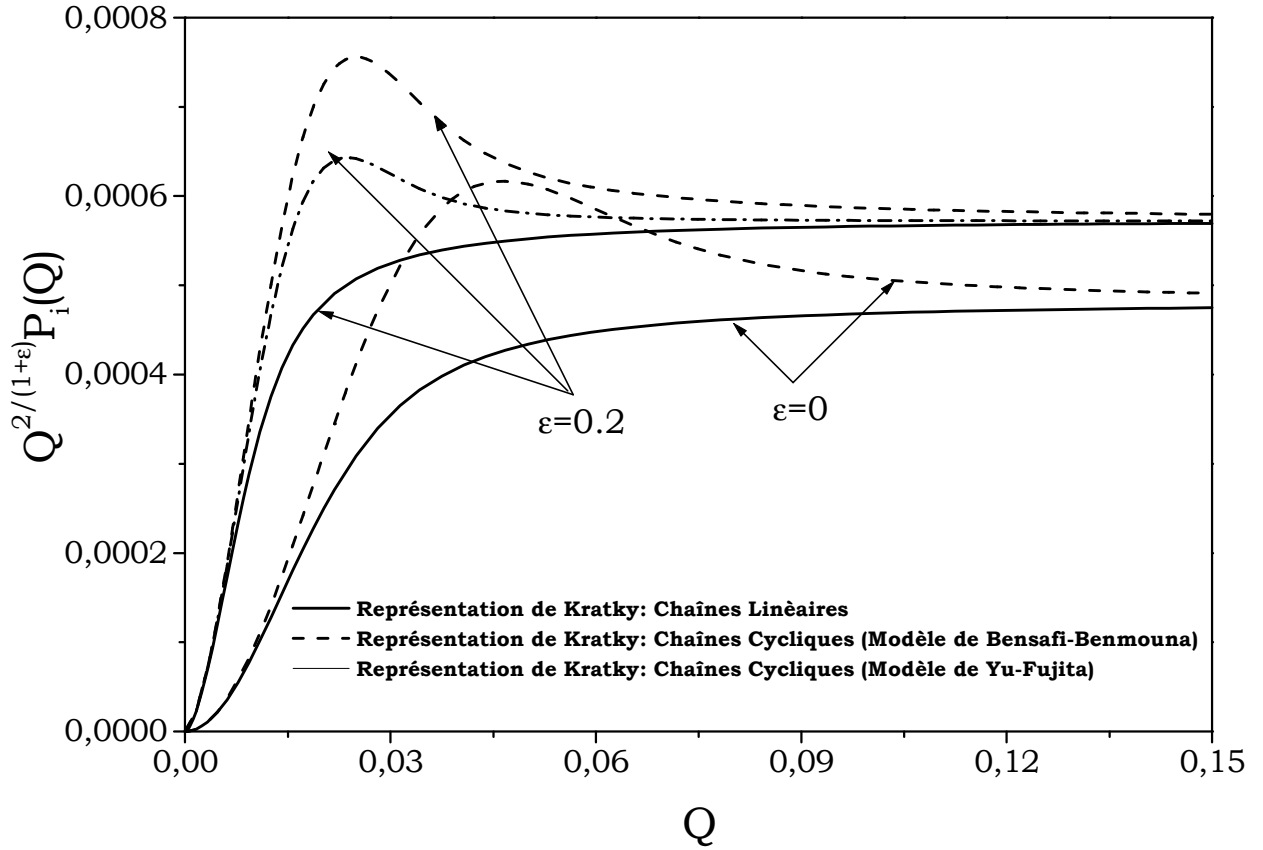


Fig.4.1b. Variations de la quantité, $Q^{\frac{2}{1+\epsilon}} P_i(Q)$ (représentation de Kratky), en fonction du vecteur d'onde Q , pour des polymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta $\epsilon=0$ et de bon solvant $\epsilon=0.2$.

S'agissant d'un polymère cyclique dans les conditions de bon solvant, la combinaison conjointe des équations (3.2), (2.2b), (2.30), (4.8) et de celles exprimant les facteurs de formes, donne accès à l'expression de la fréquence de relaxation normalisée:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z \zeta P_r(Q)} + \frac{k_B T Q}{(1+\epsilon) \eta_0 3\pi \sqrt{\pi u_\epsilon} P_r(Q)} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\epsilon)} (1-x^{1/(1+\epsilon)}) \frac{e^{-u_\epsilon x (1-x^{1/(1+\epsilon)})^{1+\epsilon}}}{\sqrt{x (1-x^{1/(1+\epsilon)})^{1+\epsilon}}} dx \quad (4.8)$$

Quand à son homologue linéaire placé dans les conditions de solvant similaires, il est aisé de montrer que:

$$\frac{\Omega_1(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z \zeta P_1(Q)} + \frac{k_B T Q}{(1+\varepsilon) \eta_0 3\pi \sqrt{\pi u_\varepsilon} P_r(Q)} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1-x^{1/(1+\varepsilon)}\right) \frac{e^{-u_\varepsilon x}}{\sqrt{x}} dx \quad (4.9)$$

S'agissant du modèle de Yu-Fujita, l'expression de la fréquence de relaxation $\Omega_{rY-F}(Q)$ est obtenue en substituant les équations (2.2b) et (4.8) dans (3.2), comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_{rY-F}(Q)}{Q^2} &= \frac{k_B T}{Z \zeta P_{rY-F}(Q)} \\ &+ \frac{k_B T Q}{(1+\varepsilon) \eta_0 3\pi \sqrt{\pi u_\varepsilon} P_{rY-F}(Q)} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1-x^{1/(1+\varepsilon)}\right) \frac{e^{-u_\varepsilon x(1-x)}}{\sqrt{x(1-x)}} dx \end{aligned} \quad (4.10)$$

Pour illustrer la dépendance angulaire de la fréquence de relaxation normalisée, nous avons représenté, sur la figure (4.2), les variations de la quantité $\frac{\Omega_i(Q)}{Q^2 k_B T / Z \zeta}$, en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde Q , dans la limite de Rouse, pour des homopolymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant.

Cette figure illustre clairement les effets de volume exclu sur la dynamique des homopolymères linéaires et de leurs homologues cycliques, en l'absence d'interactions hydrodynamiques. Dans cette limite et dans les deux conditions de solvant, il apparaît que les homopolymères linéaires et cycliques ont un comportement qualitativement similaire, la seule différence, subsistant dans les courbes de diffusion, réside dans le fait que la dynamique des polymères cycliques est plus lente que celle de leurs homologues linéaires. Quant au traitement des homopolymères cycliques en bon solvant, outre le modèle de Yu-Fujita appliqué par Benmouna et al. dans la référence 1 et par d'autres auteurs qui sont parvenus à décrire avec succès la dynamique d'une chaîne isolée de copolymère cyclique, nous avons eu recours au modèle proposé par Bensafi et Benmouna.²

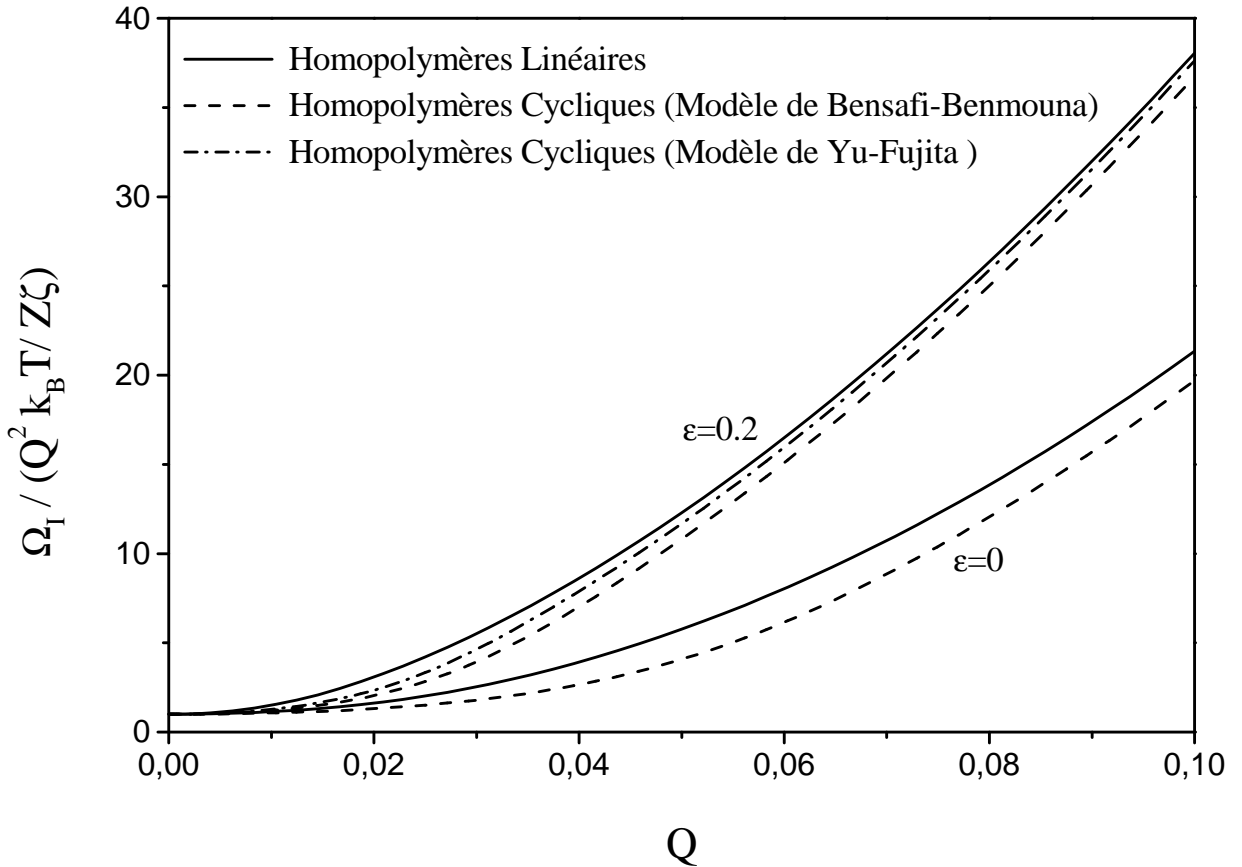


Fig.4.2. Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\frac{\Omega_i(Q)}{Q^2 k_B T / Z \zeta}$, en fonction du

vecteur d'onde Q , dans la limite de Rouse, pour des homopolymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant $\epsilon = 0$ et de bon solvant $\epsilon = 0.2$.

La figure (4.2) montre clairement que, dans limite de Rouse et pour des valeurs de $Q < 0.05$, les résultats, obtenus sur la base du modèle de Yu-Fujita, sont légèrement différents de ceux obtenus dans le cas des chaînes linéaires en bon solvant, tandis que, pour $Q > 0.05$, ils se superposent. Contrairement à ce modèle qui surestime ainsi la relaxation des chaînes cycliques, l'analyse des résultats obtenus sur la base de celui proposé par Bensafi et al. milite en faveur de ce dernier.

Outre les effets de volume exclu, l'idée, d'illustrer ceux des interactions hydrodynamiques sur la dynamique des homopolymères linéaires et cycliques, nous a suggéré de représenter, sur la figure

(4.3), les variations de la fréquence de relaxation normalisée $\frac{\Omega_i(Q)}{Q^2 k_B T / Z\zeta}$ en fonction de Q , dans la

limite de Zimm, pour les systèmes polymériques sus-cités dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant. L'analyse de cette figure montre que, dans le domaine des petites valeurs de Q , la diffusion par les homopolymères cycliques est plus rapide quand on la compare à celle par leurs homologues linéaires. Pour $Q > 0.01$ (en bon solvant) et $Q > 0.02$ (en solvant thêta), ce comportement est inversé. Il est clair que, quelle que soit la qualité du solvant, le comportement de diffusion pour une même espèce est inversé.

Dans le domaine des faibles valeurs de Q , nous pouvons accéder directement au coefficient de diffusion d'une chaîne isolée qui s'exprime suivant l'équation:

$$D_{0i} = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{\Omega_i(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z\zeta} + \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_{hi}} \quad (4.11)$$

où le rayon hydrodynamique R_{hi} est donné comme suit:

$$\frac{1}{R_{hi}} = 2\sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{1}{Z^{1+\epsilon} \sigma} I_i, \quad (i=1, r) \quad (4.12a)$$

Dans le cas des chaînes cycliques, l'intégrale I_i s'écrit:

$$I_r = \int_0^1 \frac{1-x}{\sqrt{x^{1+\epsilon} (1-x)^{1+\epsilon}}} dx \quad (4.12b)$$

et

$$I_{rY-F} = \int_0^1 \frac{1-x}{\sqrt{x^{1+\epsilon} (1-x)^{1+\epsilon}}} dx \quad (4.12c)$$

S'agissant de leurs homologues linéaires, il vient:

$$I_l = \int_0^1 \frac{1-x}{x^{1+\epsilon}} dx \quad (4.12d)$$

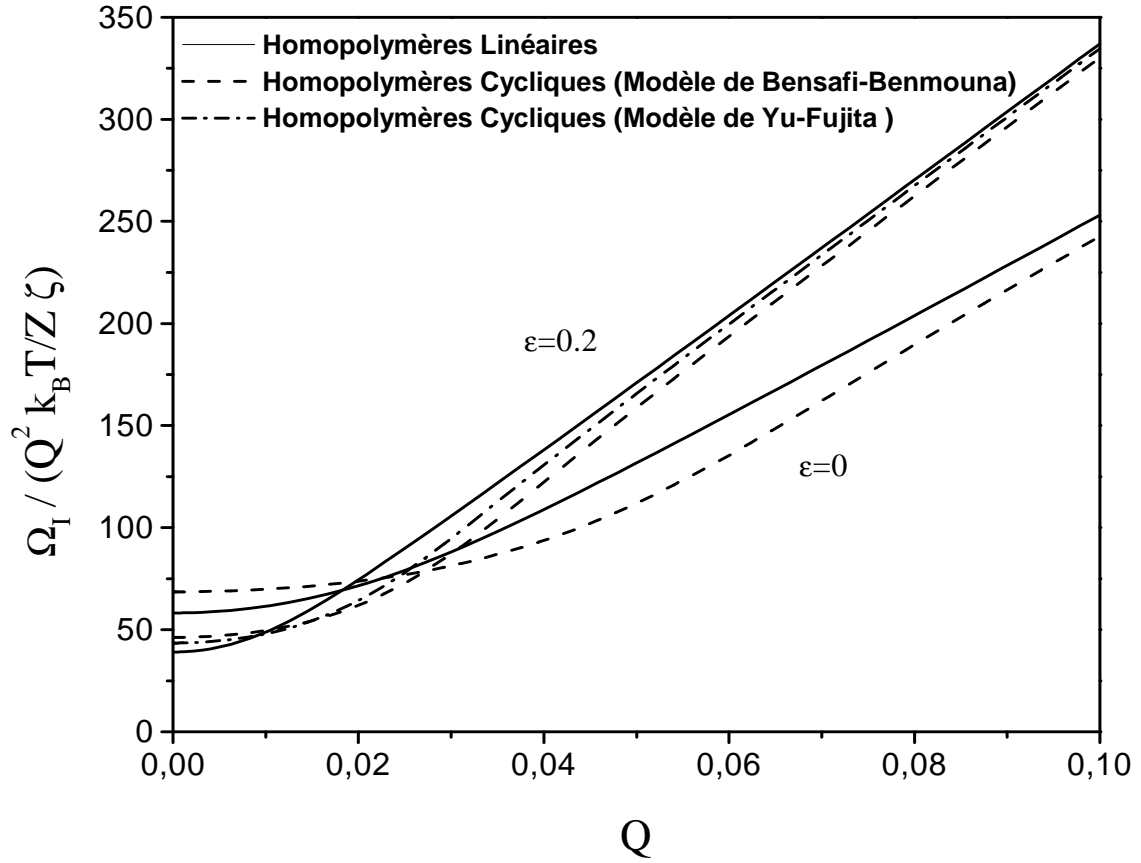


Fig. 4.3: Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\frac{\Omega_i(Q)}{Q^2 k_B T / Z \zeta}$, en fonction du vecteur d'onde Q , dans la limite de Zimm, pour des homopolymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta $\epsilon = 0$ et de bon solvant $\epsilon = 0.2$.

Le calcul du rayon de giration d'un polymère cyclique en bon solvant, basé sur le modèle exprimé par l'équation (2.30), conduit au résultat suivant:

$$R_{gr}^2 = Z^{1+\epsilon} \sigma^2 \int_0^1 x^{1+\epsilon} (1-x)^{2+\epsilon} dx \quad (4.13)$$

En solvant thêta ($\epsilon = 0$), on obtient:

$$R_{gr}^2 = 0.083 Z \sigma^2 \quad (4.14a)$$

tandis que, pour $\varepsilon = 0.2$, la résolution numérique de cette intégrale fournit l'expression correspondante dans les conditions de bon solvant:

$$R_{gr}^2 = 0.06 Z^{1.2} \sigma^2 \quad (4.14b)$$

Par ailleurs, le rapprochement des équations (4.12a), (4.12b) et (4.13) permet d'établir l'équation qui relie le rayon de giration à celui hydrodynamique :

$$R_{gr}^2 = \frac{36I_r^2}{\pi^2} \left[\int_0^1 x^{1+\varepsilon} (1-x)^{2+\varepsilon} dx \right] R_{hr}^2 \quad (4.15)$$

Pour les chaînes linéaires correspondantes,¹⁵ le rayon de giration s'exprime sous la forme simple suivante:

$$R_{gl}^2 = \frac{Z^{1+\varepsilon} \sigma^2}{(2+\varepsilon)(3+\varepsilon)} \quad (4.16a)$$

où, pour $\varepsilon=0$, on obtient:

$$R_{gl}^2 \approx 0.166 Z \sigma^2 \quad (4.16b)$$

tandis que, pour $\varepsilon=0.2$, il vient:

$$R_{gl}^2 \approx 0.142 Z^{1.2} \sigma^2 \quad (4.16b)$$

Il convient de souligner que, quelle que soit la qualité du solvant vis-vis des chaînes linéaires ou de leurs homologues cycliques, le carré du rayon de giration croît avec le degré de polymérisation Z ; cependant, les dimensions des chaînes linéaires demeurent toujours plus grandes que celles de leurs correspondantes cycliques.

S'agissant du rayon de giration quadratique moyen, R_{gr}^2 , d'un polymère cyclique en bon solvant, il est relié à celui de son homologue linéaire de même degré de polymérisation suivant l'équation:

$$R_{gr}^2 = \left[(2 + \varepsilon)(3 + \varepsilon) \left(\int_0^1 x^{1+\varepsilon} (1-x)^{2+\varepsilon} dx \right) \right] R_{gl}^2 \quad (4.17a)$$

où, en solvant thêta, on parvient au résultat suivant:

$$R_{gr}^2 = 0.50 R_{gl}^2 \quad (4.17b)$$

En revanche, dans les conditions de bon solvant ($\varepsilon=0.2$), le résultat correspondant s'écrit comme suit:

$$R_{gr}^2 \approx 0.42 R_{gl}^2 \quad (4.17c)$$

Ces résultats montrent clairement que les chaînes cycliques sont moins compactes que leurs homologues linéaires dans les deux conditions de solvant.

Quand au calcul du rapport $\frac{R_{hr}}{R_{gr}}$, basé sur l'équation (4.15), il fournit, pour $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = 0.2$ des valeurs respectivement égales à 0.797 et 0.570, tandis que, pour des chaînes linéaires, les valeurs correspondantes du même rapport deviennent 0.665 et 0.537.

S'agissant de la viscosité intrinsèque, elle peut être exprimée, en fonction des rayons hydrodynamique et de giration, comme suit:

$$[\eta]_i = \frac{R_{hi} R_{gi}^2}{Z} \quad (4.18a)$$

En substituant les équations (4.12) et (4.15) dans l'équation précédente, on obtient, pour $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = 0.2$, les résultats respectifs suivants:

$$[\eta]_r \approx 0.020 Z^{0.5} \quad (4.18b)$$

et

$$[\eta]_r \approx 0.014 Z^{0.6} \quad (4.18c)$$

A titre comparatif, les préfacteurs respectifs des lois d'échelle, correspondant au cas des chaînes linéaires, s'élèvent respectivement à 0.04 et 0.03, ces valeurs représentent le double de celles observées dans le cas de leurs homologues cycliques.

Partant de ces résultats, on peut déduire les effets de gonflement de la chaîne, dû aux interactions de volume exclu et à la condition de circularité imposée aux bouts de chaîne, sur la taille et la viscosité des polymères cycliques dans les conditions de bon solvant.

Il convient de rappeler que, dans l'intervalle des valeurs intermédiaires de Q , le facteur de forme est approximativement égal à:

$$P_r(Q) = \frac{\Gamma(\delta)}{2\delta u_\varepsilon^\delta} \quad (4.19a)$$

avec

$$\delta = \frac{1+\varepsilon}{4} \quad (4.19b)$$

où Γ représente la fonction Gamma. Dans ce domaine de Q , la limite asymptotique du premier cumulant $\Omega_r(Q)$ est très utile et peut être aisément déduite à partir de l'équation (4.8) comme suit:

pour $\varepsilon = 0$, il s'ensuit que:

$$\Omega_r(Q) = 0.083 \frac{k_B T}{\sigma^2 \zeta} (Q\sigma)^4 + 0.053 \frac{k_B T}{\eta_0} Q^3 \quad (4.20a)$$

tandis que, pour $\varepsilon=0.2$, on obtient:

$$\Omega_r(Q) = 0.119 \frac{k_B T}{\sigma^2 \zeta} (Q\sigma)^{3.66} + 0.071 \frac{k_B T}{\eta_0} Q^3 \quad (4.20b)$$

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas des chaînes linéaires, indiquant ainsi que la dynamique interne des chaînes cycliques n'est pas affectée par la condition de circularité; cependant, en négligeant l'approximation pré-moyennée du tenseur d'Oseen, le premier cumulante est donné par:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z \zeta P_r(Q)} + \frac{Q k_B T}{4 \pi \eta_0 \sqrt{\pi} P_r(Q)} \int_0^1 (1-x) F[y(x)] dx \quad (4.21a)$$

où la fonction F est défini par:

$$F[y] = y^{-2} \left[-y^{-1} + (2 + y^2) e^{-u_\varepsilon^2} \int_0^y e^{t^2} dt \right] \quad (4.21b)$$

avec

$$y(x) = u_\varepsilon x^{1+\varepsilon} (1-x)^{1+\varepsilon} \quad (4.21c)$$

Il y a lieu de souligner que seule la contribution de Zimm se trouve modifiée. En effet, dans ce domaine de Q, les valeurs du rayon hydrodynamique et de la viscosité intrinsèque, rapportées plus haut, n'en sont pas affectées; en revanche, les coefficients numériques, figurant dans les termes hydrodynamiques des équations (4.20), deviennent respectivement 0.071 et 0.079.¹⁶

4.3. Effets de Concentration sur la Dynamique des Polymères Cycliques en Solution

Ces effets peuvent être introduits à travers les interactions intermoléculaires qui se reflètent à travers le changement du facteur de structure statique, impliqué dans l'équation (2.2b), dont l'expression est la suivante:

$$S_r(Q) = \frac{\Phi Z P_r(Q)}{1 + v \Phi Z P_r(Q)} \quad (4.22)$$

où le paramètre de volume exclu v peut être exprimé, en termes du paramètre d'interaction polymère – solvant $\chi_0 = \chi_{PS}$, suivant la relation:¹⁷

$$v = v_S \left(\frac{1}{\Phi_S} - 2\chi_0 \right) \quad (4.23)$$

dans laquelle v_S et Φ_S représentent respectivement le volume d'une molécule de solvant (c'est-à-dire, le volume d'un site dans le réseau de Flory) et sa fraction volumique. Dans le cas d'un mélange de deux polymères, la différence dans leur nature chimique est décrite par le paramètre d'interaction χ . Dans ce cas, le facteur de structure d'un tel système polymérique est bien exprimé dans de nombreux travaux.^{8, 16, 18}

D'autre part, dans le cadre du modèle hydrodynamique, l'approximation pré-moyennée se révèle utile et la viscosité η_0 , impliquée dans l'expression de la transformée de Fourier du tenseur d'Oseen (voir équation (4.5)), doit être remplacée par la viscosité effective $\eta(k)$ donnée par l'équation (4.7).

Tenant compte de ces arguments, l'expression du premier cumulante $\Omega_r(Q)$ (voir équation (4.8)) devient alors:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{\zeta S_r(Q)} + \frac{Q k_B T}{(2\pi)^2 \eta_0} \int_0^\infty G\left(\frac{k}{Q}, Q\xi_h\right) \frac{S_r(k)}{S_r(Q)} dk \quad (4.24a)$$

avec

$$G(u, w) = u^2 \left[\frac{u^2 + 1 + w^2}{4u} \log \frac{(u+1)^2 + w^2}{(1-u)^2 + w^2} - 1 \right] \quad (4.24b)$$

où $u=k/Q$ et $w=Q\xi_h$ est la longueur d'écrantage hydrodynamique ξ_h peut être ajustée suivant la concentration. Si $Q\xi_h > 1$, l'écrantage hydrodynamique diminue et le premier cumulante, prend une forme simple, qui est familière dans les théories des modes couplés,¹⁹⁻²¹ s'écrit comme suit:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z\zeta} \left[\frac{R_{gr}^2}{\xi_{0r}^2} \right] \left[1 + Q^2 \xi_{0r}^2 \right] + \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 \xi_{0r}} K(Q\xi_{0r}) \quad (4.25a)$$

où la fonction $K(u)$, dite de Kawasaki,²⁰ est définie par la relation:

$$K(u) = u^2 \left(\frac{u^2 + 1}{2u} \log \left| \frac{1+u}{1-u} \right| - 1 \right) \quad (4.25b)$$

Dans l'équation (4.25a), la grandeur ξ_{0r} , représentant une autre longueur de corrélation, est reliée au rayon de giration suivant l'équation:

$$\xi_{0r}^2 = \frac{R_{gr}^2}{1 + v\Phi Z} \quad (4.26)$$

Il convient de souligner que, cette étude peut être généralisée pour les mélanges d'homopolymère, et on peut aboutir aux mêmes conclusions, en remplaçant ξ_0 par ξ , qui désigne la longueur de corrélation pour les fluctuations de composition:

$$\xi^2 = \frac{R_{gr}^2}{1 - 2u(1-u)\chi\Phi Z} \quad (4.27)$$

Dans le cas d'un système formé de copolymère, l'étude est légèrement différente comme nous allons le montrer dans la deuxième partie de chapitre, en traitant le cas d'un copolymère biséquencé symétrique.

4.4. Application au Cas d'un Copolymère Biséquencé Cyclique en Bon Solvant

Bien que les propriétés des systèmes de copolymères linéaires fassent encore le sujet d'investigations tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental,²² dans ce qui suit, nous présenterons quelques résultats, inhérents aux propriétés dynamiques de chaînes de copolymères biséquencés cycliques, qui feront l'objet d'une discussion. Dans le cas de leurs homologues linéaires, si les deux espèces de monomères ont des densités d'énergie de cohésion différentes, elles donnent lieu à une séparation de phases. La réunion des deux extrémités des séquences A et B conduit à la formation d'une structure cyclique notée (A-B)_r. De ce fait, à l'opposé du cas des chaînes linéaires, des changements spectaculaires se manifestent dans les propriétés dynamiques de diffusion de tels systèmes.³

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un copolymère biséquence cyclique symétrique. En d'autres termes, les deux séquences ont le même degré de polymérisation ($Z_a=Z_b = Z/2$), le même rayon de giration ($R_{ga} = R_{gb} = R_g$) le même paramètre de volume exclu ($v_{aa} = v_{bb} = v$) et présentent une légère compatibilité introduite via le paramètre d'interaction $\chi_{AB}=v_{AB}-v \neq 0$. Dans n'importe quel mélange ternaire constitué de deux polymères et un solvant, la fonction de diffusion intermédiaire $S_i(Q,t)$, peut être exprimée comme une somme de deux exponentielles simples:

$$S(Q,t) = A(Q)e^{-\Gamma(Q)t} + A'(Q)e^{-\Gamma'(Q)t} \quad (4.28)$$

où $A(Q)$, $A'(Q)$ et $\Gamma(Q)$, $\Gamma'(Q)$ représentent respectivement les amplitudes et les fréquences, qui caractérisent le comportement dynamique du système étudié. Le sens physique de celles-ci a été discuté antérieurement dans divers travaux.²⁴⁻²⁸ Dans le cas d'un copolymère biséquence symétrique en solution, ces deux fréquences s'identifient respectivement aux modes coopératif (fluctuations de la concentration totale en polymère), qui dépend du paramètre de volume exclu v , et interdiffusif (fluctuations de la composition), dépend du paramètre d'interaction de Flory χ .

Dans le cas des mélanges ternaires de deux homopolymères ou d'un copolymère biséquence en solution, le premier cumulatif $\Omega(Q)$ correspond à une matrice carrée diagonale dont les éléments sont définis par les relations:²³

$$\Gamma(Q) = \Gamma_c(Q) = k_B T Q^2 \frac{M(Q) + M'(Q)}{S(Q) + S'(Q)} \quad (4.29a)$$

$$\Gamma'(Q) = \Gamma_I(Q) = Q^2 k_B T \frac{M(Q) - M'(Q)}{S(Q) - S'(Q)} \quad (4.29b)$$

où les quantités respectives $S(Q)$ et $S'(Q)$ représentent les éléments de la matrice de structure statique exprimés comme suit:

$$S(Q) = \frac{(\Phi Z/4) \{ P_{1/2r}(Q) + v \Phi Z P_r(Q) [P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)] \}}{\{ 1 + (v + \chi/2) \Phi Z P_r(Q) \} \{ 1 - \chi \Phi Z [P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)]/2 \}} \quad (4.30a)$$

$$S'(Q) = \frac{(\Phi Z/4) \{ 2P_r(Q) - P_{1/2r}(Q) - (v + \chi) \Phi Z P_r(Q) [P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)] \}}{\{ 1 + (v + \chi/2) \Phi Z P_r(Q) \} \{ 1 - \chi \Phi Z [P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)]/2 \}} \quad (4.30b)$$

tandis que les éléments de la matrice mobilité généralisée sont définis ci-après:^{7, 13(b), 19}

$$M(Q) = \frac{\Phi}{2\zeta} + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_0} \int_0^\infty F\left(\frac{k}{Q}\right) S(k) dk \quad (4.31a)$$

$$M'(Q) = \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_0} \int_0^\infty F\left(\frac{k}{Q}\right) S'(k) dk \quad (4.31b)$$

où la fonction $F(u)$ est donnée par l'équation (4.25b).

Les deux fréquences de relaxation $\Gamma_c(Q)$ et $\Gamma_I(Q)$ s'écrivent, en substituant les expressions des facteurs de structure partiels et celles de la mobilité dans les relations (4.29a) et (4.29b) comme suit:

$$\begin{aligned} \Gamma_c(Q) &= Q^2 \left(\frac{k_B T}{Z\zeta} \right) \frac{1}{P(Q)} [1 + (v + \chi/2)\Phi Z P(Q)] \\ &\times \left\{ 1 + \frac{Z}{(2\pi)^2} \left(\frac{\zeta}{\eta_0} \right) \int_0^\infty F\left(\frac{k}{Q}\right) \frac{P_r(k)}{1 + (v + \chi/2)\Phi Z P_r(k)} dk \right\} \end{aligned} \quad (4.32a)$$

et

$$\begin{aligned} \Gamma_I(Q) &= Q^2 \left(\frac{k_B T}{Z\zeta} \right) \left[\frac{1}{P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)} - \frac{\chi\Phi Z}{2} \right] \\ &\times \left\{ 1 + \frac{Z}{(2\pi)^2} \left(\frac{\zeta}{\eta_0} \right) \int_0^\infty F\left(\frac{k}{Q}\right) \frac{P_{1/2r}(k) - P_r(k)}{1 - \chi\Phi Z [P_{1/2r}(k) - P_r(k)]/2} dk \right\} \end{aligned} \quad (4.32b)$$

Le facteur de forme d'une séquence isolée d'une chaîne cyclique peut être aisément déduit à partir des équations (2.30), (4.2) (en faisant usage au modèle de Bensafi et al.²) et (4.3), (4.2) (en utilisant le modèle de Yu-Fujita), en limitant l'intégrale à $Z/2$, comme suit:

$$P_{1/2r}(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1 - x^{1/(1+\varepsilon)}\right) e^{-u_\varepsilon x \left(1 - x^{1/(1+\varepsilon)}\right)/2} / 2^{1+\varepsilon} dx \quad (4.33)$$

et

$$P_{1/2r, Y-F}(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1 - x^{1/(1+\varepsilon)}\right) e^{-u_\varepsilon x \left(1 - x/2^{1+\varepsilon}\right)} / 2^{1+\varepsilon} dx \quad (4.34)$$

Dans les conditions de solvant thêta ($\varepsilon = 0$), la résolution analytique de cette intégrale conduit au résultat suivant:

$$P_{1/2r}(Q) = \frac{1 - e^{-u/4}}{u/4} \quad (4.35)$$

où la quantité u est donnée par la relation (2.29); cependant, pour $\varepsilon = 0.2$, l'intégrale est résolue numériquement. S'agissant d'un copolymère biséquence linéaire, le facteur de forme d'une moitié de chaîne s'exprime suivant la relation:

$$P_{1/2l}(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{-1+1/(1+\varepsilon)} \left(1 - x^{1/(1+\varepsilon)}\right) e^{-u_\varepsilon x/2^{1+\varepsilon}} dx \quad (4.36)$$

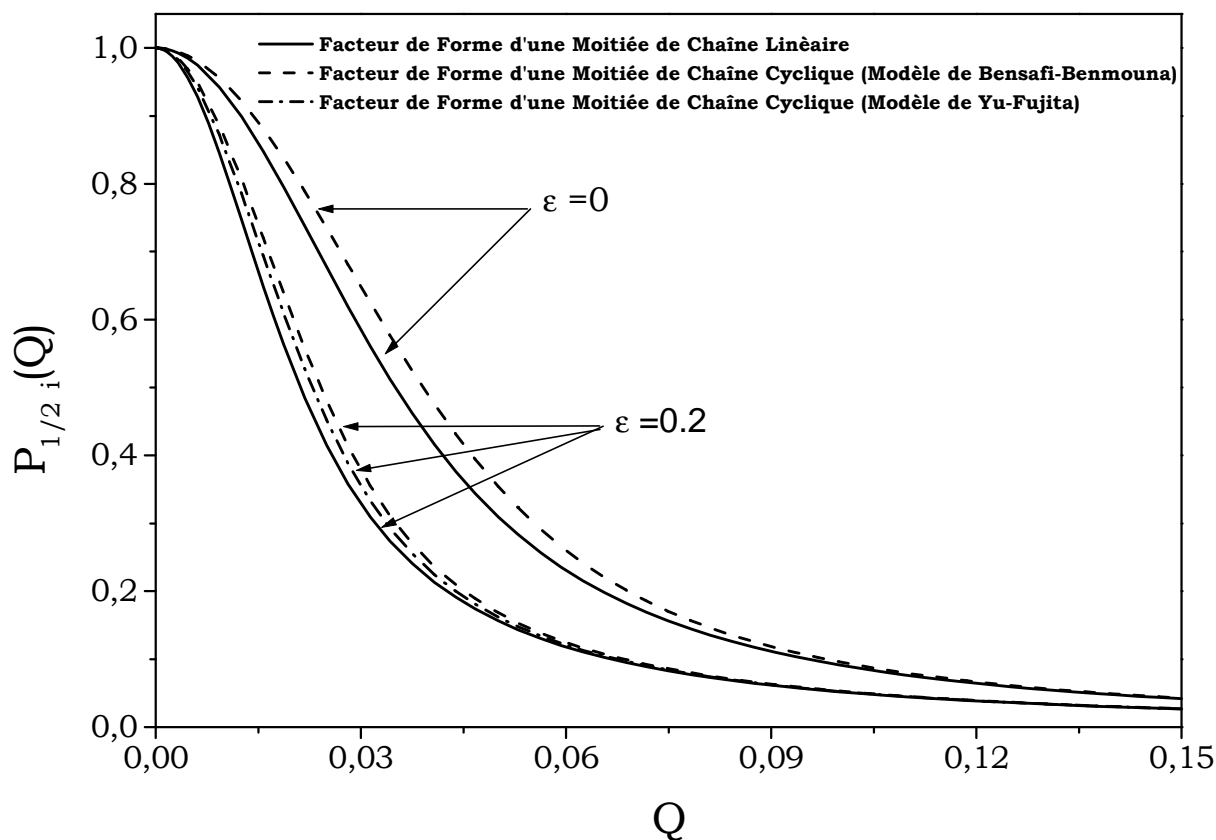


Fig.4.4a. Variations du facteur de forme, $P_{1/2i}(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des copolymères biséquence symétriques linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta $\varepsilon = 0$ et de bon solvant $\varepsilon = 0.2$.

Pour illustrer le comportement du facteur de forme de la moitié d'une chaîne polymérique, sur la figure (4.4a), les variations de la quantité $P_{1/2i}(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des polymères linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant. Cette figure montre un comportement qualitativement similaire à celui d'une chaîne totale (voir figure (4.1a)). Pour mieux distinguer la diffusion par les deux systèmes polymériques, nous avons représenté, sur la figure (4.4b), le tracé de Kratky pour la moitié de chaîne linéaire et cyclique placés dans les mêmes conditions de solvant. Cependant, on observe que les courbes représentant les chaînes totales cycliques présentent un pic tandis que celles représentant la moitié des chaînes cycliques augmentent d'une façon régulière. Cela signifie que les pentes des courbes, lorsque le vecteur d'onde Q approche de la région du palier, sont négatives pour la totalité des chaînes cycliques et elles sont positives pour les copolymères biséquenceés symétriques cycliques. Notons que, le facteur de forme est plus important dans le cas des polymères cycliques; en d'autres termes, ces derniers diffusent mieux que leurs homologues linéaires.

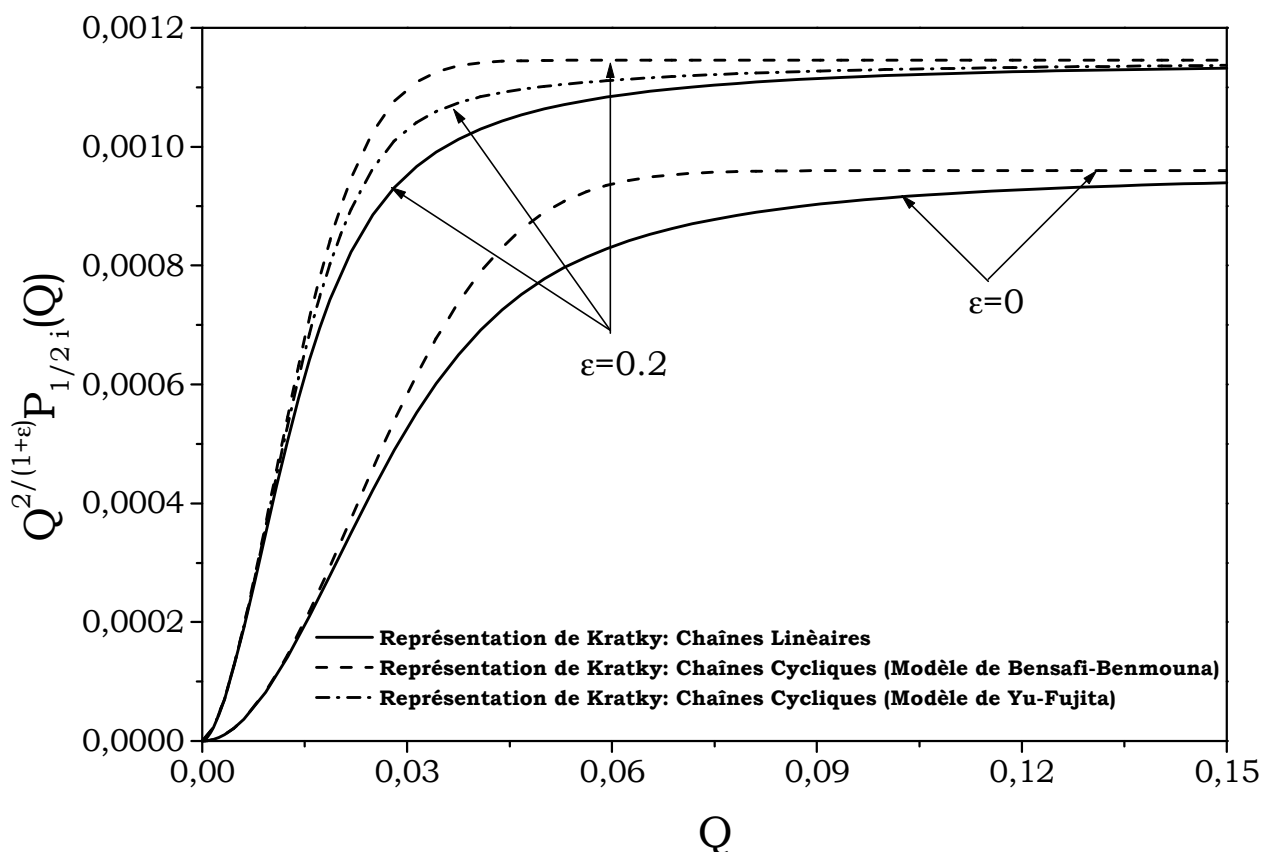


Fig.4.4b. Variations de la quantité, $Q^{\frac{2}{1+\epsilon}} P_{1/2i}(Q)$ (représentation de Kratky), en fonction du vecteur d'onde Q , pour des copolymères biséquenceés symétriques linéaires et cycliques placés dans les conditions de solvant thêta $\epsilon = 0$ et de bon solvant $\epsilon = 0.2$.

Dans la limite de Rouse, les variations angulaires de la quantité, $Z\zeta \Gamma_1(Q)/Q^2 k_B T$, dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant, sont représentées, sur les figures respectives (4.5) et (4.6), pour des copolymères biséquencés linéaire et cyclique. Du fait que $R_{gr} < R_{gl}$, l'observation relevée plus haut, est pleinement justifiée.

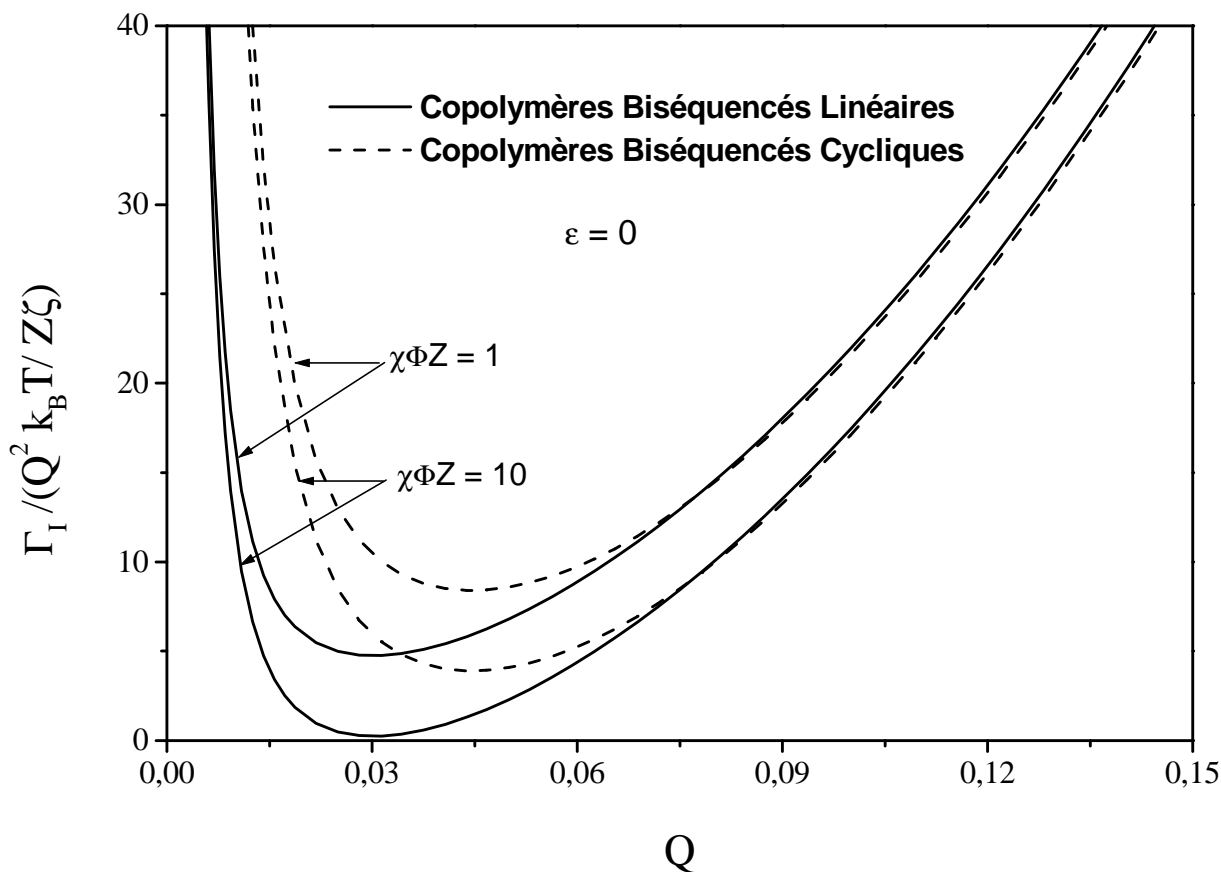


Fig.4.5. Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\frac{\Gamma_1(Q)}{Q^2 k_B T / Z\zeta}$, en fonction du vecteur

d'onde Q , dans la limite de Rouse, pour des copolymères biséquencés linéaires et cycliques symétriques placés dans les conditions de solvant thêta $\varepsilon = 0$ et pour deux valeurs de concentrations $\chi\Phi Z = 1$ et $\chi\Phi Z = 10$.

La figure (4.5) fait apparaître que les copolymères cycliques, dans les conditions de solvant thêta, diffusent plus rapidement que leurs homologues linéaires placés dans les mêmes conditions. On observe que, pour la dernière courbe (c'est-à-dire $\chi\Phi Z = 10$) la fréquence de relaxation est pratiquement nulle pour $Q=Q_m$, pour un copolymère biséquencé linéaire tandis que, pour leur

homologue cyclique, elle reste positive. En effet, pour des copolymères biséquencés cycliques, cette fréquence devient nulle à $Q=Q_m$ pour $\chi\Phi Z = 18$, c'est-à-dire, pour un paramètre d'interaction supérieur à 80% que leurs homologues linéaires pour la même concentration.

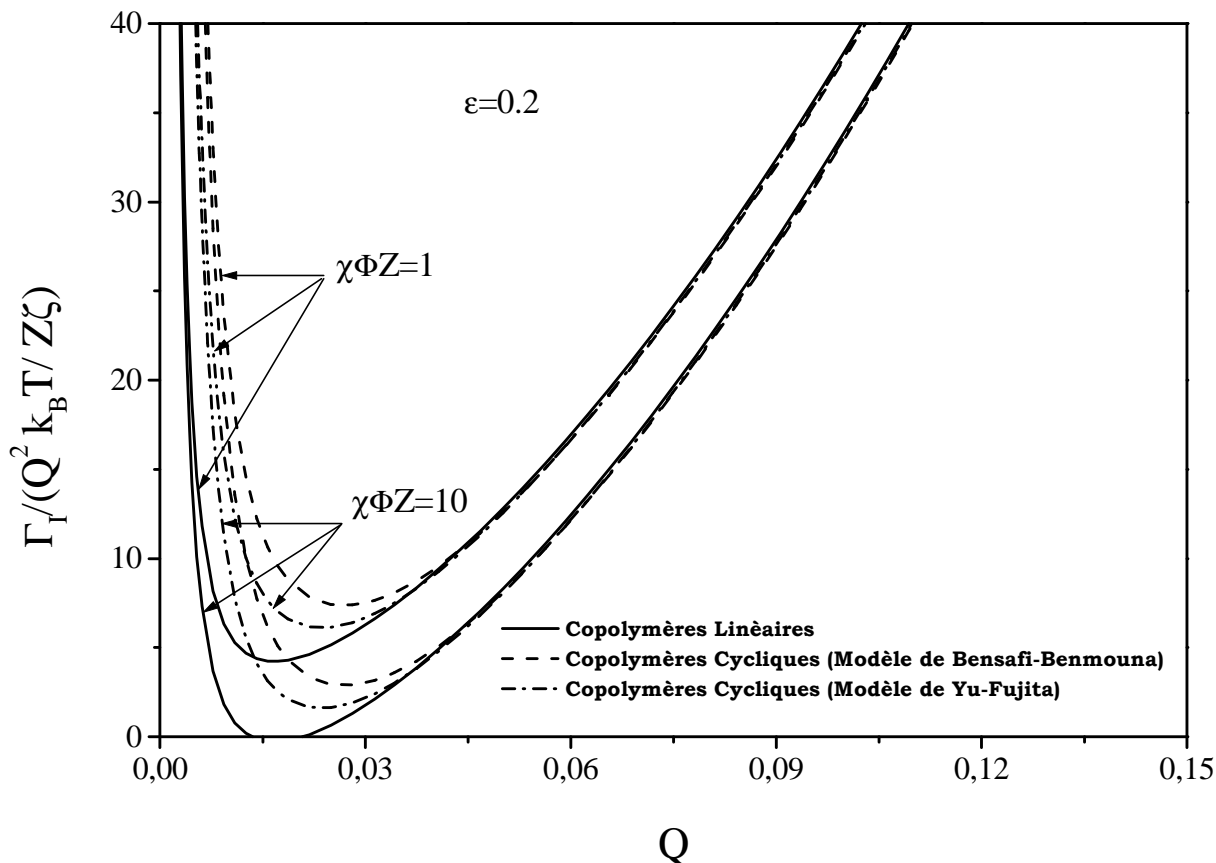


Fig.4.6. Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\frac{\Gamma_I(Q)}{Q^2 k_B T / Z \zeta}$, en fonction du vecteur

d'onde Q , dans la limite de Rouse, pour des copolymères biséquencés linéaires et cycliques symétriques placés dans les conditions de bon solvant $\varepsilon = 0.2$ et pour deux valeurs de concentrations $\chi\Phi Z = 1$ et $\chi\Phi Z = 10$.

En revanche, à la lumière de la figure (4.6), il convient de noter que le comportement de diffusion des deux types de copolymères est qualitativement similaire à celui obtenu dans le solvant thêta, la seule différence réside dans le fait que l'allure des courbes devient moins large. L'analyse de

la figure (4.6) révèle que la fréquence de relaxation devient négative à mesure que la concentration augmente. Indépendamment de l'architecture des deux espèces de copolymères, le comportement de diffusion est d'autant plus lent que la concentration est plus élevée. Par ailleurs, l'efficacité du modèle de Bensafi et al., devient perceptible particulièrement dans l'intervalle des petites valeurs de Q .

Dans la limite de Zimm, les variations angulaires de la quantité, $Z\zeta\Gamma_c(Q)/Q^2 k_B T$, dans les conditions de solvant thêta, sont représentées, sur la figure (4.7), pour des copolymères biséquencés linéaire et cyclique. On observe que, la fréquence de relaxation des copolymères cycliques est légèrement élevée pour les faibles valeurs du vecteur d'onde Q et, à mesure que ce dernier augmente, le comportement de diffusion s'inverse.

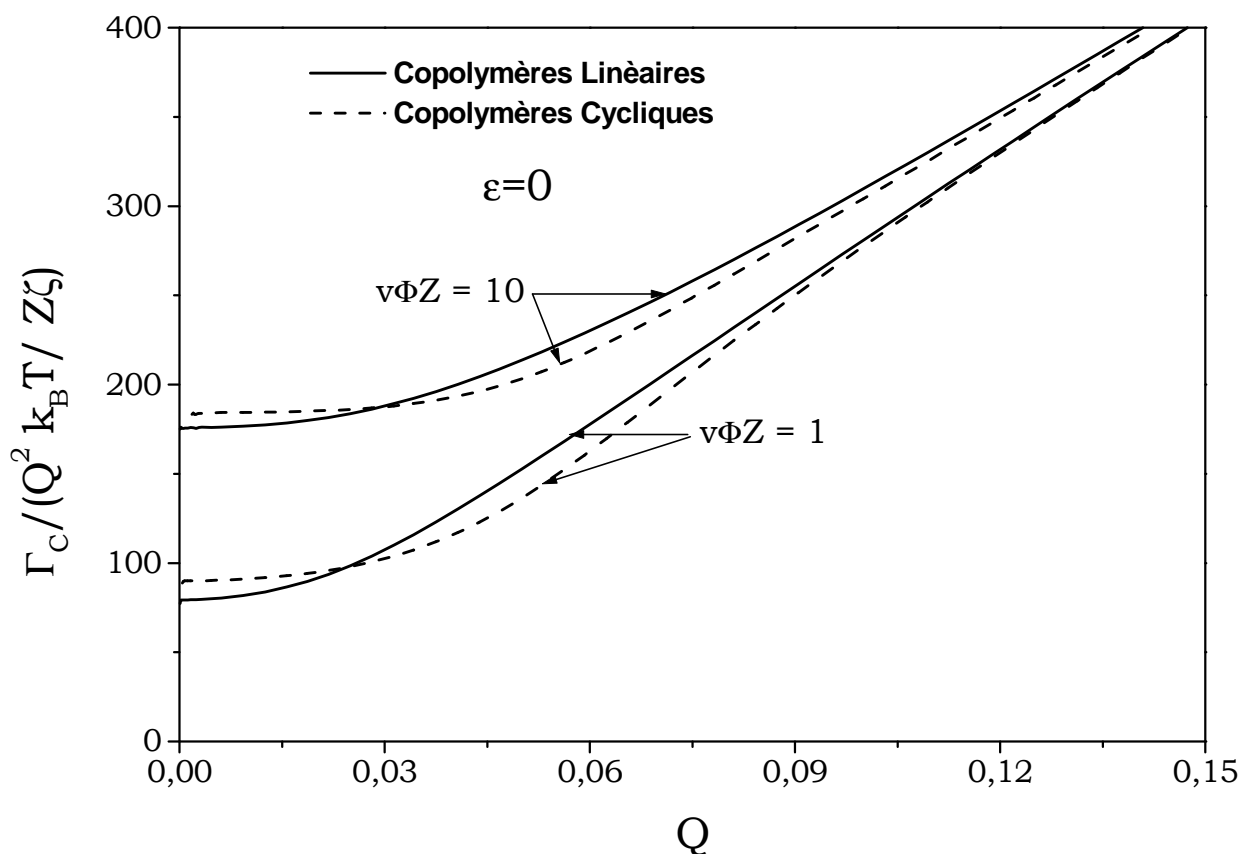


Fig.4.7. Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\frac{\Gamma_c(Q)}{Q^2 k_B T / Z\zeta}$, en fonction du vecteur

d'onde Q , dans la limite de Zimm pour des copolymères biséquencés linéaires et cycliques symétriques placés dans les conditions de solvant thêta $\varepsilon = 0$ et pour deux valeurs de concentrations $v\Phi Z = 1$ et $v\Phi Z = 10$.

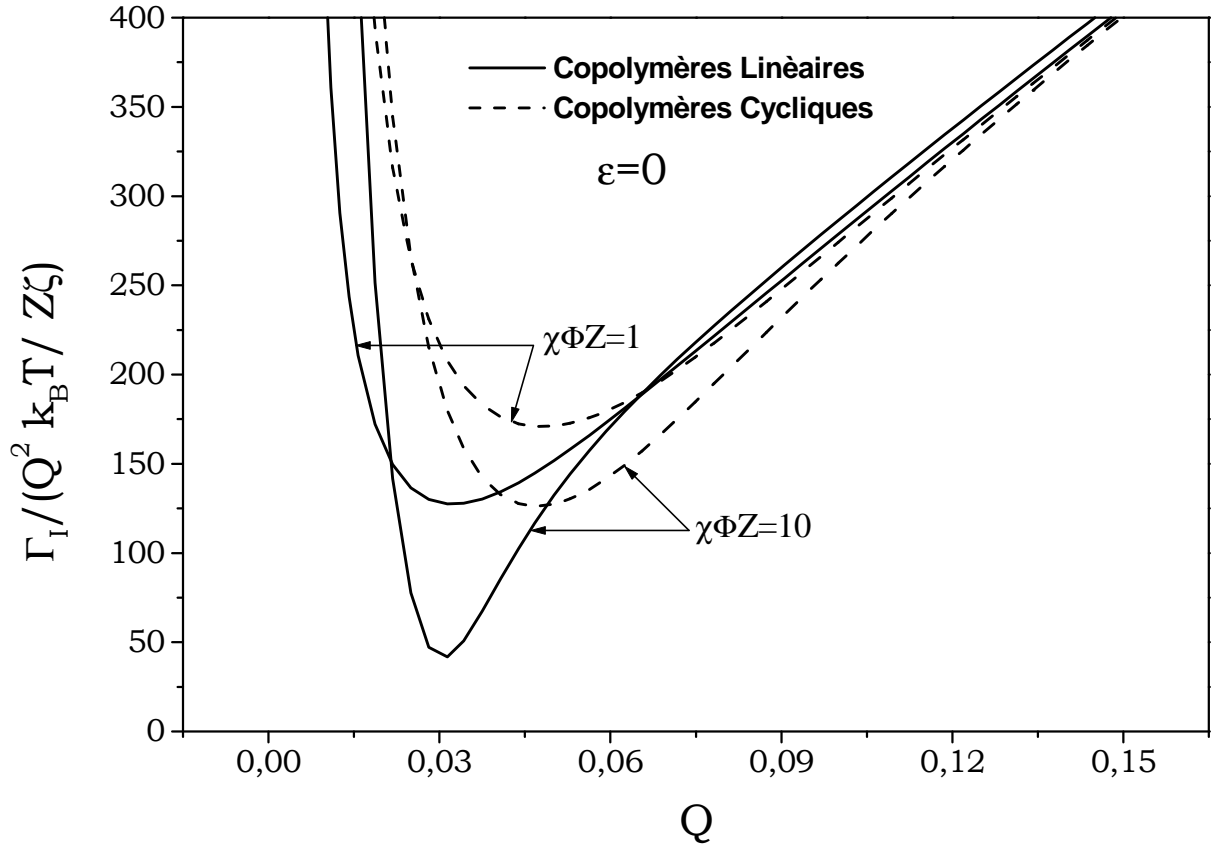


Fig.4.8. Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\frac{\Gamma_1(Q)}{Q^2 k_B T / Z \zeta}$, en fonction du vecteur

d'onde Q , dans la limite de Zimm pour des copolymères biséquenceés linéaires et cycliques symétriques placés dans les conditions de solvant thêta $\varepsilon = 0$ et pour deux valeurs de concentrations $\chi\Phi Z = 1$ et $\chi\Phi Z = 10$.

L'analyse de la figure (4.8), qui représente les variations angulaires de la quantité, $Z\zeta \Gamma_1(Q)/Q^2 k_B T$, dans les conditions de solvant thêta pour le même système polymérique étudié, montre que le minimum de la fréquence de relaxation, pour les chaînes linéaires à une concentration donnée, est plus petit en le comparant à celui de leurs homologues cycliques. Par ailleurs, on observe que les copolymères cycliques diffusent mieux que leurs homologues linéaires lorsque le vecteur d'onde Q est faible, ce comportement s'inverse à mesure que cette dernière quantité devient importante. Il convient de préciser, que nous n'avons pas représenté les variations de la fréquence des deux modes de relaxation coopératif et interdiffusif, dans le cas d'un bon solvant, en fonction de Q à cause de la difficulté trouvée lors du calcul de cette dernière quantité.

4.5. Conclusion

En substance, ce chapitre a été consacré à une analyse comparative des propriétés dynamiques de diffusion d'homopolymères et de copolymères linéaires et cycliques en bon solvant en s'appuyant, d'une part, sur le tenseur d'Oseen qui donne une description du couplage de longue portée entre les monomères présents dans la solution et, d'autre part, en faisant usage du modèle de Bensafi-Benmouna.

Cette étude a été motivée autant par le fait qu'une description détaillée des effets de volume exclu sur les propriétés dynamiques de diffusion fait défaut que par celle effectuée antérieurement par Benmouna et al. en s'appuyant sur le modèle de Yu-Fujita. Le choix du modèle de Bensafi-Benmouna se justifie par le fait que, dans un travail antérieur,² ces auteurs ont montré que, relativement aux modèles de Yu-Fujita et Bloomfield-Zimm, une comparaison entre la théorie et l'expérience milite en faveur de celui de Bensafi-Benmouna; en effet, ce dernier s'est révélé relativement plus approprié pour décrire les effets de volume exclu sur les propriétés thermodynamiques et structurales des polymères cycliques en bon solvant.

A la lumière des résultats obtenus, il apparaît des écarts numériques entre les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques, plus particulièrement, dans le domaine des petites valeurs de Q ; ces différences résultent essentiellement des différences dans les dimensions statiques et hydrodynamiques des cycles quand on les compare à celles de leurs homologues linéaires.

En outre, il est clair que, dans le domaine des faibles valeurs de Q , celui de Yu-Fujita surestime le gonflement des chaînes cycliques tant pour les homopolymères que pour les copolymères de même degré de polymérisation.

La présente analyse fait apparaître qu'au-dessus de la concentration de recouvrement, l'interaction hydrodynamique est essentiellement écrantée et le modèle de Rouse suffit pour décrire le comportement dynamique des deux espèces de systèmes; il convient de préciser que, dans la limite de Rouse, l'évolution angulaire du mode interdiffusif, aussi bien pour les copolymères linéaires que pour leurs homologues cycliques, ne présente aucune caractéristique spécifique de la dynamique qui permettrait de distinguer les chaînes cycliques et de leurs homologues linéaires, excepté probablement dans le domaine des valeurs élevées de Q où la dynamique reflète les facteurs de forme intramoléculaires $P_r(Q)$ et $P_1(Q)$. Le résultat digne d'intérêt, qui se dégage de cette étude, se résume dans le fait que le mode coopératif n'est pas important pour les valeurs de concentrations largement supérieures à celle de recouvrement et sa contribution s'annule dans la limite du bulk. En revanche, le mode interdiffusif, qui joue un rôle capital dans la dynamique des systèmes polymériques étudiés, est illustré sur les figures (4.5) et (4.6) qui représentent les dépendances angulaires respectives

de la fréquences normalisée correspondante, pour $\chi\Phi Z = 1$ et $\chi\Phi Z = 10$, dans les limites de Rouse et Zimm.

L'analyse de ces deux figures révèle que, s'agissant des copolymères linéaires, cette fréquence est pratiquement nulle à $Q=Q_m$ dans les deux limites pour $\chi\Phi Z = 10$, tandis qu'elle demeure positive et assez élevée pour leurs homologues cycliques; en effet, pour ces derniers, la fréquence normalisée, correspondant au mode interdiffusif tend vers 0 pour $\chi\Phi Z \gg 10$ (i.e., pour un paramètre d'interaction dont la valeur approximativement le double de celle observée dans le cas des chaînes linéaires à la même concentration).

Par ailleurs, un examen minutieux de ces deux figures montre que, dans le cas du copolymère cyclique, la position du minimum Q_m , dans les limites de Rouse et de Zimm, est décalée vers les valeurs élevées de Q ; ce glissement s'accroît davantage lorsqu'on a recours au modèle de Bensafi-Benmouna. Ces observations confirment encore une fois la fiabilité relative de ce dernier car celui de Yu-Fujita surestime les effets de volume exclu sur la dynamique des polymères cycliques. D'autre part, elles mettent en exergue qu'il existe des différences substantielles, entre les comportements dynamiques des deux types de copolymères, qui devraient être mises en évidence soit par diffusion de lumière élastique soit par diffusion de lumière quasi-élastique.

Au-dessous de la concentration de recouvrement, i.e. en régime dilué, les effets des interactions hydrodynamiques deviennent importants et, de ce fait, les modes coopératif et interdiffusif sont d'un intérêt et présentent des écarts importants entre le copolymère linéaire et son homologue cyclique; à cet égard, la figure (4.7) illustre, les variations de $Z\zeta\Gamma_c(Q)/Q^2 k_B T$ en fonction de Q pour $\nu\Phi Z = 1$ et 10 pour les deux systèmes. Cette figure montre que, dans le domaine des faibles valeurs de Q , les coefficients de diffusion ($D_{cr} > D_{cl}$) remplissent la condition qui s'accorde avec les observations expérimentales;²⁸ en revanche, au voisinage de $QR_g=2$, le comportement de diffusion est inversé et au-dessus de la valeur de Q correspondante, la dynamique des modes internes, qui s'avère plus lente pour les copolymères cycliques, n'a pas, à notre connaissance, encore été observée expérimentalement.

Il a été mentionné antérieurement que, dans le cadre du modèle de Rouse, la cinétique de la séparation microphase se produit par un paramètre d'interaction qui est environ le double dans le cas d'un copolymère cyclique. En présence d'interactions hydrodynamiques, outre la valeur critique de ce paramètre qui est même supérieure, la forme des courbes représentatives de la fonction $\Omega_l(Q)/Q^2 = F(Q)$ est substantiellement modifiée; d'autre part, lorsque les interactions hydrodynamiques sont prises en considération, on observe un minimum profond dont la position Q_m est fortement décalée. Ces résultats montrent clairement que le domaine de validité du formalisme utilisé est plus large pour les copolymères cycliques. Pour cette raison, nous avons concentré notre attention sur ce dernier mode.

Références

1. Semlyen, J.A. Ed., *Cyclic polymers*, Elsevier, London, 1986.
2. Bloomfield, V.A. and Zimm, B.H. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 315.
3. Bixon, M. *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 1459.
4. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971.
5. Wang, S.-Q; Douglas, J.F. and Freed, K.F. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1346.
6. Borsali, R. *Light Scattering: Principles & Development*, Wyn Brown, Ed., Chap. 8, p.255, Oxford University Press, Oxford, 1996.
7. (a) Weil, R. and Vinograd, *J. Proc. Natl. Acad. Sci., USA* **1965**, 50, 730; (b) Roovers, J. and Toporowski, P.M. *Macromolecules* **1983**, 16, 813.
8. Roovers, J. *Macromolecules* **1985**, 18, 1359; Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H. *J. Chem. Phys.* **1946**, 17, 130.
9. Casassa, E.F. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 605.
10. Benmouna, M; Borsali, R. and Benoît, H. *J. Phys. II, France* **1993**, 3, 1041.
11. Hadziioannou, G. et al. *Macromolecules* **1987**, 20, 493.
12. (a) Daoud, M. et al. *Macromolecules* **1975**, 8, 804; (b) de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
13. Benmouna, M; Borsali, R. and Rinaudo, M. *J. Polym. Sci. Part B* 1994, 32, 985.
14. Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175.
15. Burchard, W. and Schmidt, M. *Polymer* **1980**, 21, 547.
16. Huber, K. *Macromolecules* **1988**, 21, 1305.
17. Debye, P.J. *Phys. and Colloid Chem.* **1947**, 51, 18.
18. Ewen, B. and Richter, D. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 1, 134.
19. See, for instance, Ref. [13].
20. Weill, G. and des Cloizeaux, J. *J. Phys. Paris* **1979**, 40, 99.
21. Roby, F. and Joanny, J.-F. *Macromolecules* **1992**, 25, 4612.
22. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
23. Borsali, R. and Benmouna, M. *Euro. Phys. Lett.* **1993**, 23, 263.
24. Doi, M. and Edwards, S.F. *Dynamic Theory of Polymer Solutions*, Oxford University Press, New York, 1986.
25. Kawasaki, K. *J. Phys. Soc. Jap.* **1969**, 26, 160.
26. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
27. Leclerc, E. *PhD Thesis*, Paris VI University, France, 1997.
28. Benoît, H. and Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535.

29. Akcasu, A.Z. in *Dynamic Light Scattering*, W. Brown, Ed., Oxford University Press, Oxford, 1992.
30. Benmouna, M. et al. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107.
31. Borsali, R. and Vilgis, T.A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3610.
32. Borsali, R; Benmouna, M. and Fisher, E.W. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 5732.
33. Akcasu, A.Z. et al. *Macromolecules* **1984**, 17, 759.
34. Bensafi, A. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.

CHAPITRE 5

Confrontation des Résultats Théoriques aux données expérimentales

5. 1. Introduction

Durant les deux dernières décennies, les propriétés des polymères chargés ont fait l'objet d'études actives tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Le recours combiné à des techniques de diffusion de lumière et de neutrons a permis de mieux cerner celles d'interaction de longue et de courte portées. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des polymères chargés puisque la nature des interactions est sensiblement différente suivant que ces dernières soient de courte portée (essentiellement de nature thermodynamique) ou de longue portée (dominées par des forces électrostatiques).

De nombreuses études de diffusion du rayonnement (neutrons, rayons X et lumière) ont été consacrées à la variation de Q^* en fonction de la concentration en polymère. Le plus grand nombre de références concernent les polyélectrolytes fortement chargés tels le polystyrène sulfoné (PSSNa),¹⁻³ le poly (2-vinylpyridine) quaternisé (PVPQ),⁴ le proteoglycane,⁵ le virus de la mosaïque du tabac (TMV).⁶ Tous ces travaux ont confirmé l'existence d'un pic de diffusion. Par contre, peu d'expériences ont été réalisées sur des polyélectrolytes faiblement chargés. Les fonctions de diffusion présentent un pic et leurs forme a pu être décrite quantitativement grâce à une approche de champ moyen analogue à celle de Benmouna et al.^{7, 8} Néanmoins, l'existence d'un excès d'intensité diffusée aux petits angles, traduisant la présence d'hétérogénéités, a rendu difficile la détermination exacte de la position du pic.

Les nombreux travaux déjà consacrés aux copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique (CAMA) ont montré qu'ils constituent un autre exemple intéressant de polyélectrolytes faiblement chargés. Les études de Rawiso et El Brahmi⁹ ont montré que les courbes de diffusion des neutrons, pour des solutions semi-diluées, présentent un pic dont la position varie en fonction de la concentration en polymère, la salinité et le taux de charge conformément aux prédictions de de Gennes¹⁰ et Pfeuty.¹¹ Dans ce chapitre, nous avons confronté les résultats théoriques aux données expérimentales réalisées, par Boudenne,¹² dans un régime de concentration plus dilué. Cette étude nous a, en effet, montré que pour des masses élevées et des concentrations suffisamment faibles, il était possible d'observer un pic de diffusion de lumière.

Nous considérons, en particulier, le cas d'un mélange ternaire formé d'un copolymère biséquenté chargé A-B en présence de solvant. Il va sans dire que l'équation matricielle générale qui exprime la matrice de structure statique du système en interaction en fonction de celle d'un système idéal sans interaction et de la matrice de volume exclu, déjà appliquée à divers mélanges d'homopolymères neutres et de copolymères et au cas particulier de mélanges ternaires, a été examinée en détails tant sur le plan théorique¹³⁻¹⁵ que sur le plan expérimental.¹⁶ Compte tenu de l'objectif que nous nous sommes assignés, il apparaît utile de rappeler brièvement, dans ce qui suit, les expressions des éléments de la matrice de structure $S(Q)$.

5.2. Etude des Propriétés Structurales d'un Copolymère Biséquencé non Symétrique en Solution:

La modification essentielle, par rapport au cas d'un mélange ternaire de deux homopolymères A et B en solution, réside dans l'introduction des éléments non diagonaux de la matrice sans interaction, S_{0ab} . L'équation (2.1a) devient alors:

$$S^{-1}(Q) = \begin{bmatrix} \frac{S_{0bb}}{\delta} + U_{aa} & -\frac{S_{0ab}}{\delta} + U_{ab} \\ -\frac{S_{0ab}}{\delta} + U_{ab} & \frac{S_{0aa}}{\delta} + U_{bb} \end{bmatrix} \quad (5.1a)$$

avec:

$$\delta = S_{0aa}S_{0bb} - S_{0ab}^2 \quad (5.1b)$$

$$S_{0aa} = x^2 \Phi Z P_a(Q) \quad (5.1c)$$

$$S_{0bb} = (1-x)^2 \Phi Z P_b(Q) \quad (5.1d)$$

et

$$S_{0ab} = S_{0ba} = x(1-x) \Phi Z P_{ab}(Q) \quad (5.1e)$$

où les quantités x , Φ et Z représentent respectivement la composition en monomères A du copolymère A-B, sa fraction volumique totale et son degré de polymérisation total. Il convient toutefois de rappeler que les éléments de la matrice d'interaction totale U sont donnés par les équations (2.3)-(2.15), tandis que le terme croisé P_{ab} peut être exprimé en fonction du facteur de forme total P_T et de ceux intramoléculaires P_a et P_b selon l'équation:

$$P_T(Q) = x^2 P_a(Q) + (1-x)^2 P_b(Q) + 2x(1-x) P_{ab}(Q) \quad (5.2a)$$

avec

$$\delta P(Q) = P_a(Q)P_b(Q) - P_{ab}^2(Q) \quad (5.2b)$$

Dans ce qui suit, nous supposons que les facteurs de forme P_a , P_b et P_T du copolymère ne sont pas sensiblement affectés par la présence d'interactions électrostatiques du fait que les polymères soient faiblement chargés. Nous admettrons également qu'ils peuvent être décrits par la fonction classique de Debye:

$$D(U_i) = P_i(Q) = \frac{2}{U_i^2} (e^{-U_i} + U_i - 1) \quad U_i \equiv Q^2 R_{g_i}^2 \quad i = a, b, T \quad (5.3a)$$

où les quantités U_a et U_b , liées à U_T et à la composition x , s'expriment comme suit:

$$U_a = x U_T \quad \text{et} \quad U_b = (1 - x) U_T \quad (5.3b)$$

Dans ces conditions, les facteurs de forme d'un copolymère biséquencé linéaire s'écrivent:

$$P_a(Q) = D(U_a) \quad (5.3c)$$

$$P_b(Q) = D(U_b) \quad (5.3d)$$

$$P_{ab}(Q) = H(U_a) H(U_b) \quad (5.3e)$$

Une autre fonction, qui apparaît fréquemment dans les expressions de ceux d'un copolymère séquencé Gaussien, est donnée par:

$$H(U_T) = \frac{1 - e^{-U_T}}{U_T} \quad (5.4)$$

Une inversion de la matrice $S^{-1}(Q)$ permet d'accéder aisément aux facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$ ($i, j = a, b$):

$$S_{aa}(Q) = \frac{(S_{0aa} + U_{bb}\delta)}{\Delta} \quad (5.5a)$$

et

$$S_{ab}(Q) = S_{ba}(Q) = \frac{(S_{0ab} - U_{ab}\delta)}{\Delta} \quad (5.5b)$$

avec:

$$\Delta = 1 + U_{aa}S_{0aa} + U_{bb}S_{0bb} + 2U_{ab}S_{0ab} + (U_{aa}U_{bb} - U_{ab}^2)\delta \quad (5.5c)$$

Soulignons que, la quantité $S_{bb}(Q)$, peut être déduite à partir de l'équation (5.5a) en permutant tout simplement les indices inférieurs a et b. Dans ces conditions, le facteur de structure $S_T(Q)$, défini par la relation (2.21), s'exprime comme suit:

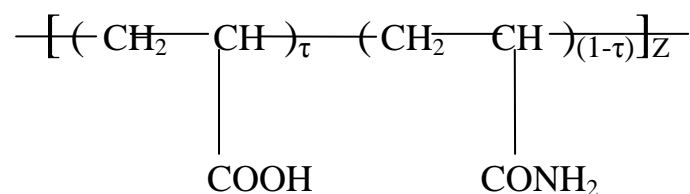
$$S_T(Q) = \frac{S_{0aa} + S_{0bb} + 2S_{0ab} + (U_{aa} + U_{bb} - 2U_{ab})\delta}{\Delta} \quad (5.6)$$

D'autre part, l'intensité totale diffusée devient:

$$I(Q) = \frac{\{a^2S_{0aa} + b^2S_{0bb} + 2abS_{0ab} + (a^2U_{bb} + b^2U_{aa} - 2abU_{ab})\delta\}}{\Delta} \quad (5.7)$$

où a et b sont les longueurs de diffusion respectives des espèces monomériques A et B. En faisant usage des expressions (2.3-15), (2.21), (5.1b-e) et (5), Notons que la quantité $S_T(Q)$, est directement proportionnelle à l'intensité diffusée si les longueurs de diffusion (quand les neutrons sont utilisés) ou les incréments d'indice de réfraction (quand la lumière est utilisée) des deux espèces sont égaux. Pour cette raison, il convient de préciser que, nous avons utilisé le facteur de structure total $S_T(Q)$ dans la confrontation théorique avec l'expérience.

S'agissant de la partie expérimentale, Boudenne¹² a utilisé deux séries de copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique, la première est celle des 'AD' de provenance industrielle tandis que la deuxième série a été préparée par hydrolyse basique de l'AD 10, de formule chimique:



où la quantité τ représente la fraction molaire d'acide acrylique.

5.3. Pic de Diffusion:

Pour appréhender de tels systèmes polymériques, nous concentrons particulièrement notre attention sur l'influence de la concentration, du paramètre de charge et du sel ajouté sur la position du pic de diffusion. Pour cette raison, Boudenne¹² a représenté graphiquement la variation angulaire de l'intensité diffusée $I(Q)/KC$, où les quantités K et C représentent respectivement une constante qui dépend des données expérimentales et la concentration totale du copolymère. Théoriquement, l'intensité mesurée expérimentalement représente le produit de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w et du facteur de structure total, $S_T(Q)$:

$$\frac{I(Q)}{KC} = M_w S_T(Q) \quad (5.8)$$

Nous avons, également, utilisé l'expression de la fraction volumique Φ donnée comme suit:

$$\Phi = \frac{C N_A \sigma^3}{m_0} \quad (5.9)$$

dans laquelle la masse molaire, m_0 , d'une unité monomérique du copolymère utilisé est exprimée selon la relation suivante:

$$m_0 = 71 (1 - \tau) + 94 \tau \quad (5.10)$$

Les paramètres qui sont fixés par les conditions expérimentales sont: $\sigma=2.56 \text{ \AA}$, $l_B=7\text{\AA}$, $R_g=1400 \text{ \AA}$ et $M_w=5.5 \cdot 10^6 \text{ g/mole}$. Par ailleurs, il convient de noter qu'il est possible d'ajuster quelques paramètres pour améliorer l'accord entre l'expérience et la théorie. Parmi ces paramètres, notons: $f_b=0$ puisque nous avons considéré le copolymère comme étant partiellement chargé, le paramètre de volume exclu $v = 2 \text{ \AA}^3$, le paramètre d'interaction $\chi = 0.4$, le degré de polymérisation Z et la composition x .

5.3.1. Influence de la Concentration:

La figure (5.1) représente les variations de l'intensité normalisée $I(Q)/KC$ en fonction du vecteur d'onde Q pour différentes concentrations dans le cas de l'échantillon H₃180 caractérisé par un taux de charge $\alpha=f_a=0.32$. Le tableau (5.1) donne les différents paramètres numériques utilisés dans le calcul théorique du facteur de structure total $S_T(Q)$. En plus de tous ces paramètres, nous avons pris un degré de polymérisation égale à $Z = 10^5$.

Concentration C (g/ml)	Fraction Volumique Φ	Composition x
$C=10^{-5}$	$\Phi=0.129 \cdot 10^{-5}$	$x=0.27$
$C=2 \cdot 10^{-5}$	$\Phi=0.258 \cdot 10^{-5}$	$x=0.745$
$C=2.7 \cdot 10^{-5}$	$\Phi=0.348 \cdot 10^{-5}$	$x=0.85$
$C=4 \cdot 10^{-5}$	$\Phi=0.516 \cdot 10^{-5}$	$x=0.93$

Tableau 5.1. Valeurs numériques utilisés dans les calculs théoriques de la figure (5.1).

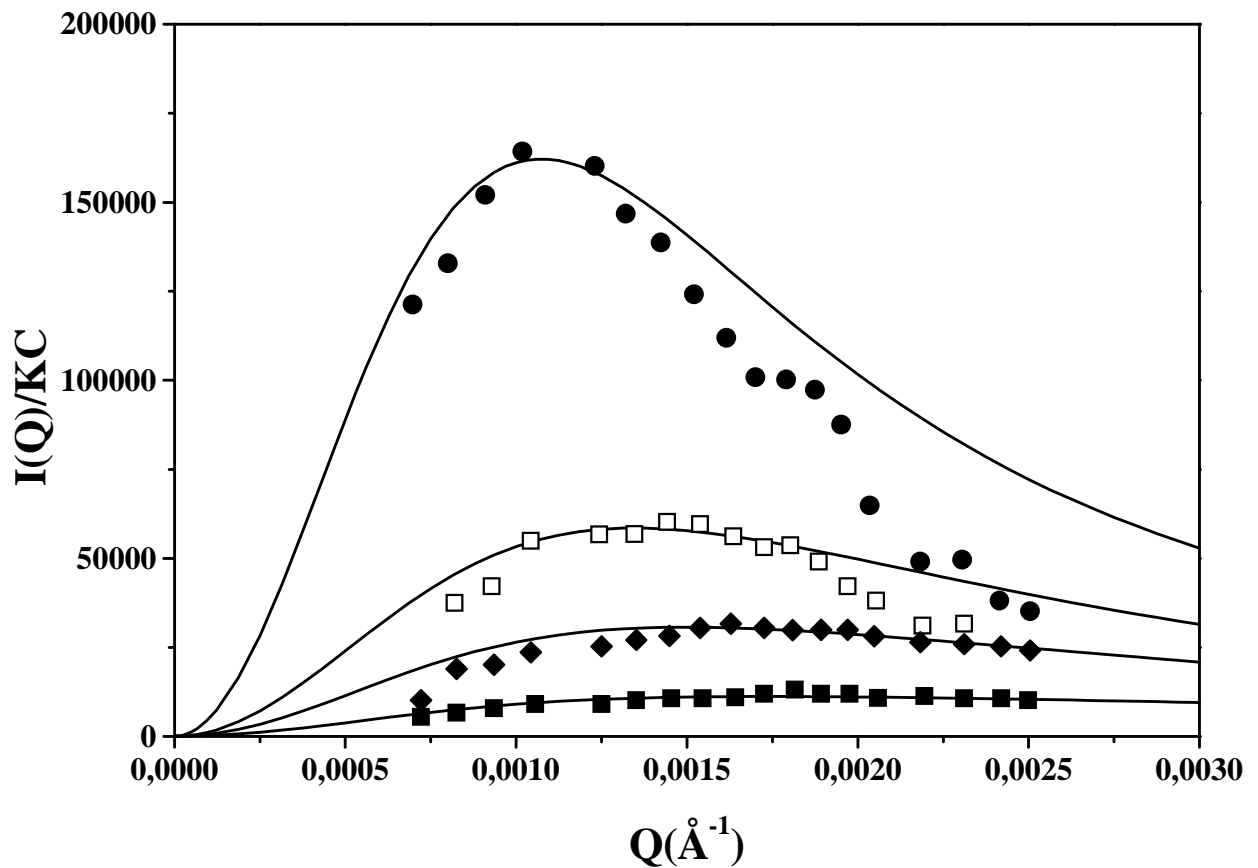


Fig.5.1. Variations de l'intensité de diffusion normalisée $\frac{I(Q)}{KC}$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des solutions de H_3180 en l'absence du sel ($\Phi_{sel} = 0$) et différentes concentrations: (●) $C=10^{-5}$ g/ml, (□) $C=2 \cdot 10^{-5}$ g/ml, (◆) $C=2.7 \cdot 10^{-5}$ g/ml, (■) $C=4 \cdot 10^{-5}$ g/ml.

L'analyse de la figure (5.1) montre que le pic est d'autant plus apparent que la concentration est moins importante. On observe que ce dernier disparaît et se déplace légèrement vers les grandes valeurs du vecteur d'onde Q , à mesure que la concentration C et la composition x augmente. D'autre part, on observe une transition continue qui évolue du cas, où la quasi-totalité des segments est chargée (voir la courbe (●) avec $x=0.27$), vers celui où un grand nombre de monomères est neutre (voir la courbe (■) avec $x=0.93$). Ce qui suggère que, dans ce dernier cas, la présence d'une forte teneur en polymère neutre, soit 93%, dans la solution n'est pas suffisante pour écranter ou neutraliser l'effet de la répulsion électrostatique (due à 27% en monomères chargés lorsque ces derniers sont distribués équitablement entre toutes les chaînes). Ceci est en totale contradiction avec le cas d'un mélange binaire d'homopolymères partiellement chargé ($f_a \neq 0$ et $f_b = 0$) où nous avons relevé que l'addition d'une faible quantité de chaînes neutres suffit pour provoquer un effondrement du maximum mis en évidence par la fonction de diffusion $S_T(Q)$ (voir figure 2.1b). Cette analyse, montre que nos résultats théoriques s'accordent avec l'expérience dans la totalité du domaine de Q , à mesure que la concentration augmente (voir les courbes (□), (◆) et (■)), à l'exception de la courbe correspondante à $C=10^{-5}$ g/ml (voir la courbe (●)).

5.3.2. Influence du Taux de Charge:

Pour illustrer l'influence du taux de charge sur la position du pic de diffusion, nous avons représenté, sur la figure (5.2), les variations de l'intensité normalisée $I(Q)/KC$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des copolymères de différents taux de charge $\alpha=f_a$, en l'absence de sel ($\Phi_{sel}=0$) et pour une concentration donnée $C=4 \cdot 10^{-5}$ g/ml ($\Phi=0.516 \cdot 10^{-5}$). Nous représentons dans le tableau (5.2) les paramètres numériques qui nous a permis de tracer la figure (5.2).

Taux de Charge τ	Masse Moyenne en Poids M_w (g/mole)	Degré de Polymérisation Z	Composition x
$\alpha=0.07$	$M_w=5.1 \cdot 10^{+5}$	$Z=10^4$	$x=0.5$
$\alpha=0.11$	$M_w=5.2 \cdot 10^{+5}$	$Z=1.1 \cdot 10^4$	$x=0.7$
$\alpha=0.32$	$M_w=5.5 \cdot 10^{+5}$	$Z=1.2 \cdot 10^4$	$x=0.75$
$\alpha=0.38$	$M_w=5.6 \cdot 10^{+5}$	$Z=1.3 \cdot 10^4$	$x=0.79$
$\alpha=0.48$	$M_w=5.8 \cdot 10^{+5}$	$Z=1.4 \cdot 10^4$	$x=0.83$

Tableau 5.2. Valeurs numériques utilisés dans les calculs théoriques de la figure (5.2).

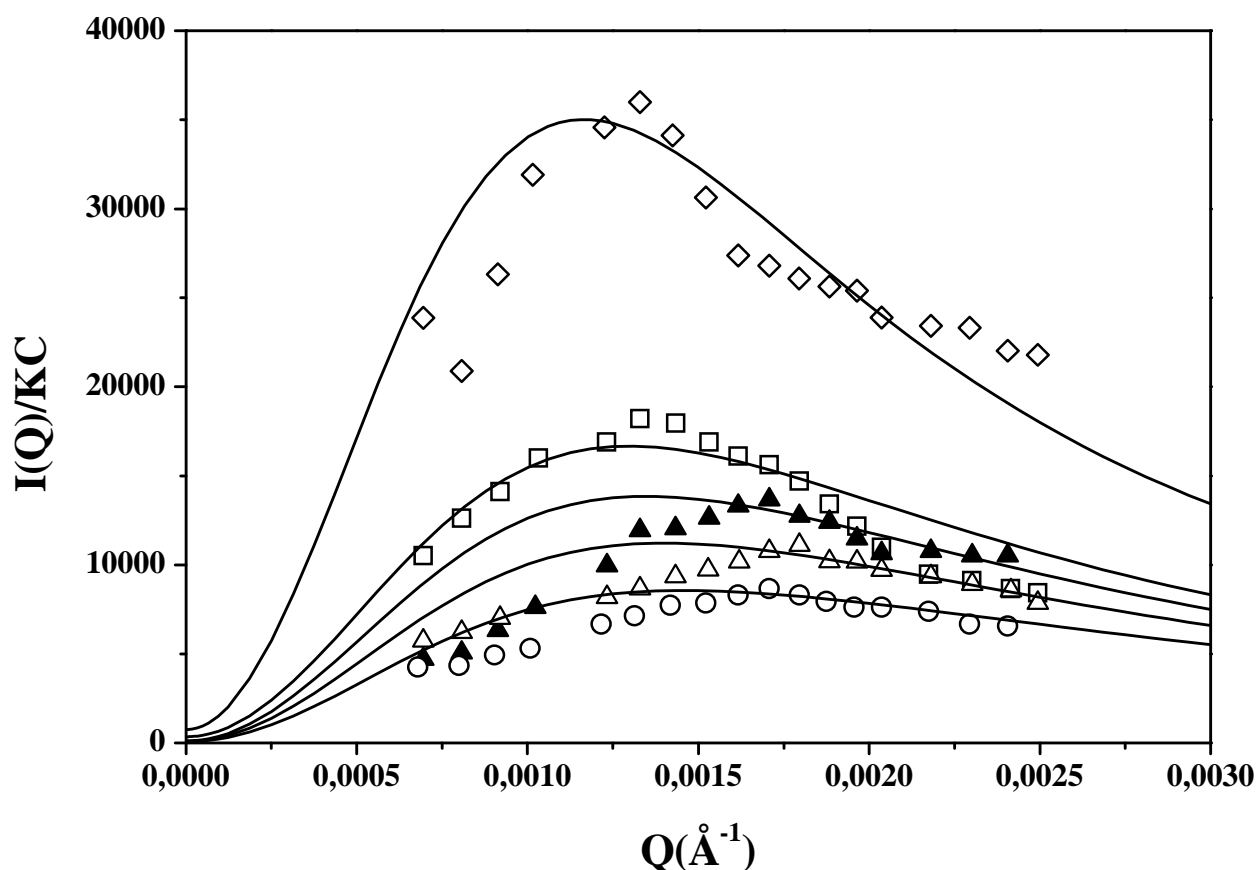


Fig.5.2. Variations de l'intensité de diffusion normalisée $\frac{I(Q)}{KC}$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour une concentration donnée $C=4 \cdot 10^{-5}$ g/ml ($\Phi=0.516 \cdot 10^{-5}$), en l'absence de sel ($\Phi_{sel}=0$) et pour des copolymères de différents taux de charge ($\alpha=f_a$): (\diamond) $f_a=0.07$, (\square) $f_a=0.11$, (\blacktriangle) $f_a=0.32$, (\triangle) $f_a=0.38$ et (\circ) $f_a=0.48$.

La figure (5.2) montre un pic pour toutes les valeurs du taux de charge α , la position de ce dernier se déplace vers les valeurs les plus élevées à mesure que le degré d'ionisation f_a augmente. Par ailleurs, il convient de noter que ce maximum se décale légèrement vers les valeurs de Q les plus élevées à mesure que la composition en polymère A augmente. L'analyse de cette figure révèle que le modèle utilisé est qualitativement en accord avec l'expérience dans un domaine de Q très restreint (c'est-à-dire $0.0015 > Q > 0.003$), pour les taux de charge $f_a=0.32$ et $f_a=0.48$; en revanche, lorsque ce paramètre est plus petits, on observe que nos résultats théoriques s'accordent avec l'expérience dans la quasi-totalité du domaine de Q .

5.3.3. Influence du Sel Ajouté:

Sur la figure (5.3), nous avons représenté la dépendance angulaire de la quantité $I(Q)/KC$, pour le copolymère H_3180 ($\alpha = f_a=0.32$) à une concentration donnée $C=4 \cdot 10^{-4}$ g/ml (c'est-à-dire $\Phi=0.516 \cdot 10^{-5}$) et différentes valeurs de la concentration en sel ajouté. Il convient de préciser, que nous avons utilisé, pour cela, un degré de polymérisation $Z=3 \cdot 10^5$, une composition $x=0.32$, par contre, la fraction volumique du sel ajouté a été calculée à partir de la relation suivante:

$$\Phi_{sel} = \frac{C_{sel}m_{sel}}{\rho} \quad (5.11)$$

dans laquelle, la masse molaire, m_{sel} et la densité volumique, ρ du sel utilisé sont égaux à: $m(\text{NaCl})=58.4425$ g/mole et $\rho= 2.17$ g/cm³.

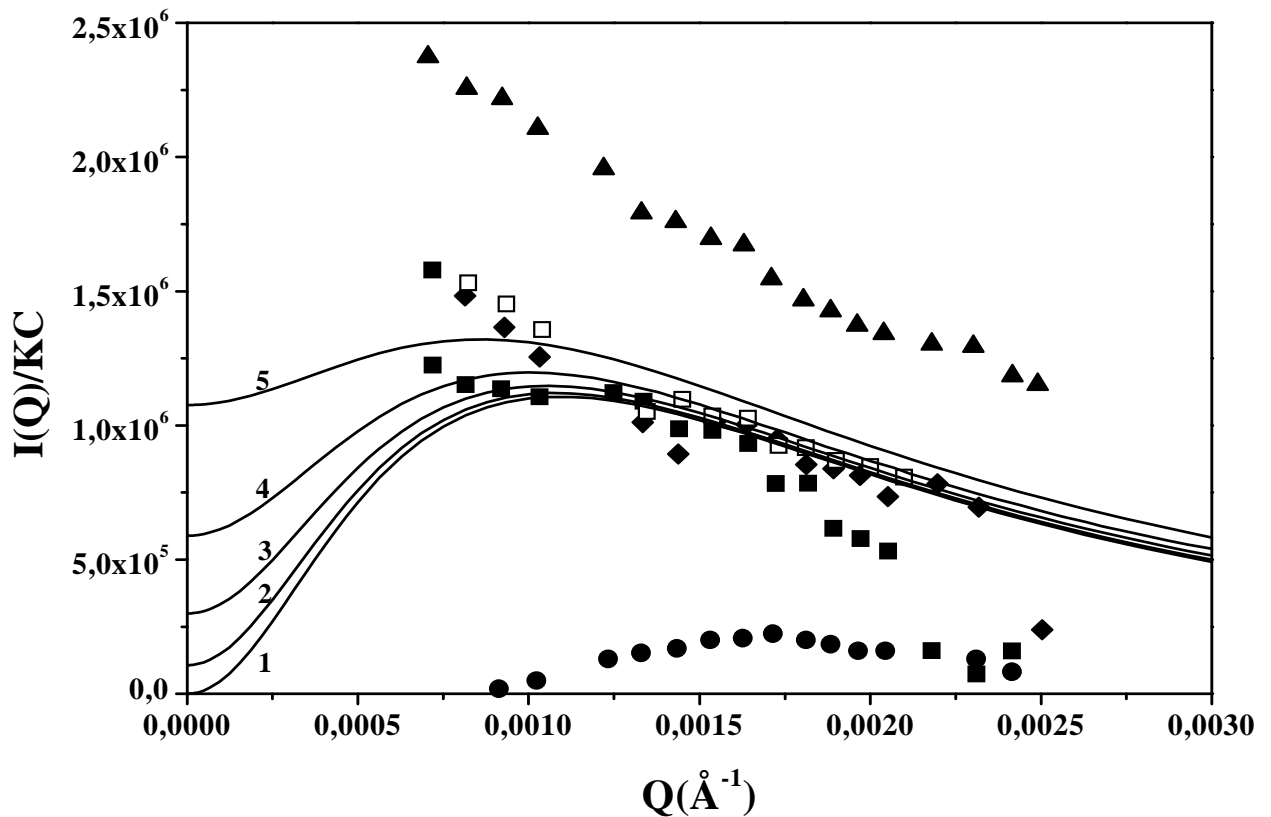


Fig.5.3. Variations de l'intensité de diffusion normalisée $\frac{I(Q)}{KC}$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour une solution de H_3180 à une concentration en polymère $C=4 \cdot 10^{-5}$ g/ml et différentes valeurs de la concentration du sel ajouté (NaCl): (●) $\Phi_{sel}=0$ ($C_{sel}=0$ mM), (■) $\Phi_{sel}=2.15 \cdot 10^{-4}$ ($C_{sel}=8$ mM), (◆) $\Phi_{sel}=6.73 \cdot 10^{-4}$ ($C_{sel}=2.5$ mM), (□) $\Phi_{sel}=1.61 \cdot 10^{-3}$ ($C_{sel}=6$ mM), (▲) $\Phi_{sel}=4.58 \cdot 10^{-3}$ ($C_{sel}=17$ mM).

On observe un déplacement du pic de diffusion, lorsqu'il existe, vers les faibles valeurs du vecteur d'onde Q , et une augmentation de l'amplitude de l'intensité lorsque la concentration en sel C_{sel} augmente. L'analyse de cette figure montre que la présence d'une faible teneur en sel dans la solution est suffisante pour écranter les interactions électrostatique ce qui permet la disparition de ce maximum.

5.3. Coefficient de Diffusion d'un Copolymère Biséquencé non Symétrique en Solution:

Cette étude est destinée à confronter les données expérimentales avec les résultats théoriques obtenus, en recourant au modèle de Rouse, sur des solutions de copolymères partiellement chargés de masse moléculaire moyenne en poids $M_w=5 \cdot 10^6$ g/mole. Théoriquement, le coefficient de diffusion, D est exprimé selon la relation suivante:

$$\Gamma(Q) = Q^2 D \quad (5.12)$$

S'agissant d'un copolymère biséquencé non symétrique, la fréquence de relaxation Γ , est donnée comme suit:

$$\Gamma(Q) = D_{0T} Q^2 \frac{\Phi Z}{S_T(Q)} \quad (5.13)$$

La combinaison des expressions (5.12) et (5.13), conduit à celle de D qui peut se mettre sous la forme:

$$D = D_{0T} \frac{\Phi Z}{S_T(Q)} \quad (5.14)$$

Dans la quelle la quantité D_{0T} représente le coefficient de diffusion de la chaîne totale.

Les variations du coefficient de diffusion, D , en fonction de l'angle de diffusion θ , pour diverses valeurs du taux de charge, sont illustrées respectivement sur les figures (5.4) et (5.5) pour l'échantillon H260 à une concentration en polymère $C=10^{-4}$ g/ml ($\Phi=1.208 \cdot 10^{-5}$) et pour deux valeurs de la concentration en sel ajouté $C_{sel}=10$ mM et $C_{sel}=300$ mM. La longueur d'onde utilisée pour tracer ces deux figures est $\lambda=8885.7$ Å. Les valeurs de la quantité D_{0T} sont regroupées dans le tableau suivant, pour $C_{sel}=10$ mM:

$\alpha=f_a$	0.55	0.48	0.38	0.32	0.11	0.07
$D_{0T} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$

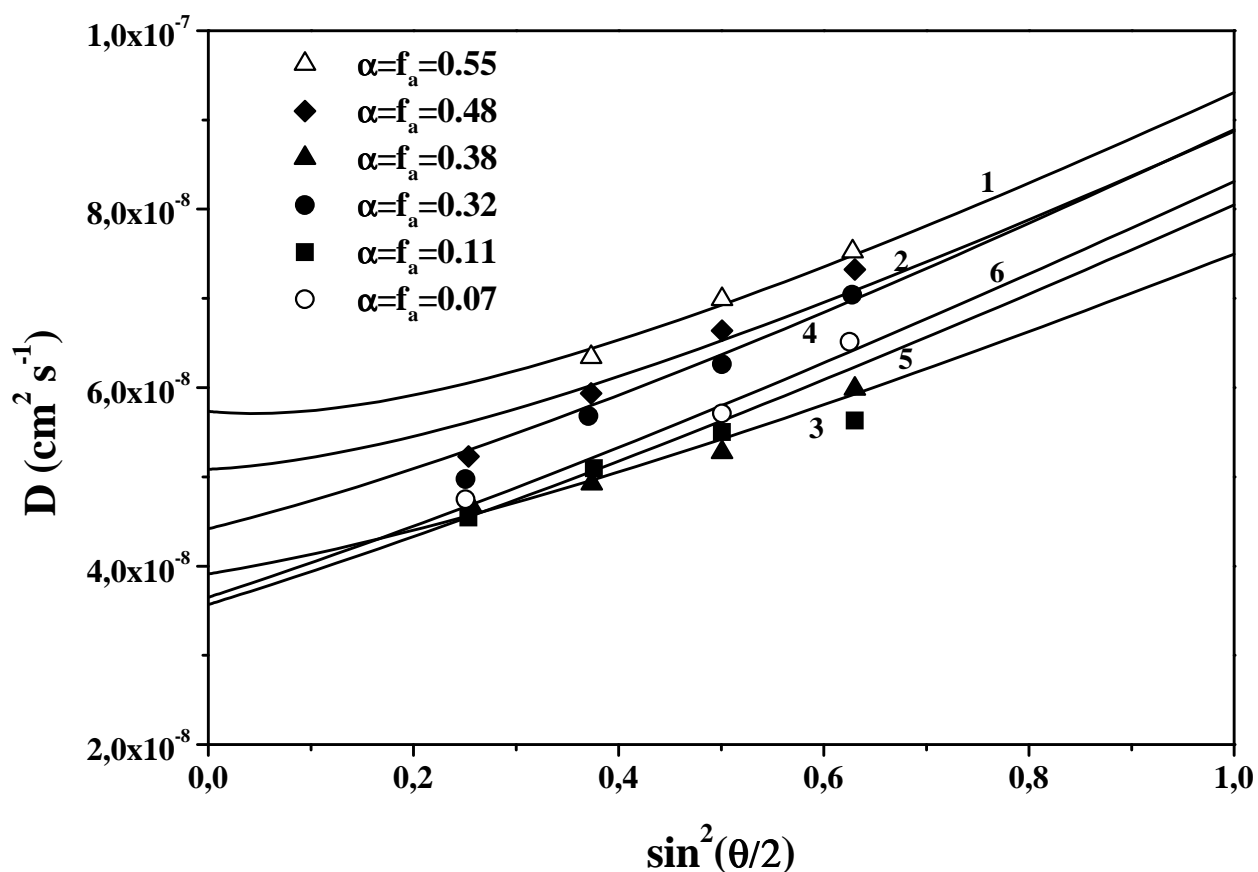


Fig.5.4. Variations du coefficient de diffusion D , en fonction de l'angle de diffusion θ , pour diverses valeurs du taux de charges, à une concentration en polymère $C=10^{-4}$ g/ml et pour une concentration en sel ajouté (NaCl): $C_{sel}=10$ mM ($\Phi_{sel}=0.000269$).

On observe que l'allure des courbes est similaire. En d'autres termes, l'analyse des figures (5.4) et (5.5), montre que les variations du coefficient de diffusion avec la salinité et le taux de charge sont faibles et semblent indiquer que le rayon hydrodynamique de ces copolymères est peu affecté par ces paramètres. On peut conclure que les résultats théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales. Le tableau ci-dessous représente les valeurs du coefficient D_{0T} utilisées pour tracer la figure (5.5).

$\alpha=f_a$	0.55	0.38	0.32	0.22	0.11	0.07
D_{0T} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$

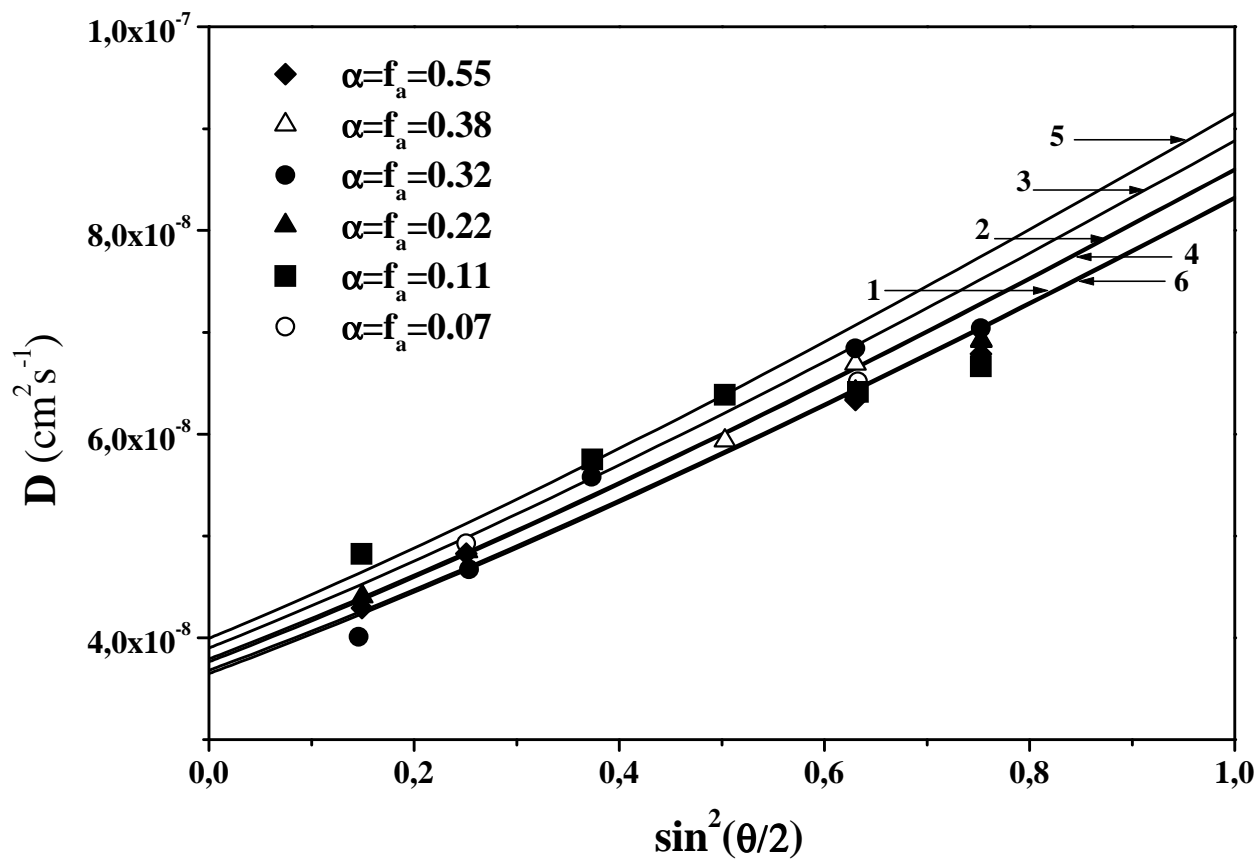


Fig.5.5. Variations du coefficient de diffusion D , en fonction de l'angle de diffusion θ , pour diverses valeurs du taux de charges, à une concentration en polymère $C=10^{-4}$ g/ml et pour une concentration en sel ajouté (NaCl): $C_{sel}=300$ mM ($\Phi_{sel}=0.00808$).

Références

1. Kaji, K.; Urakawa, T.; Kanaya, T.; Kitamaru, R. *J. Phys. France* **1988**, 49, 993.
2. (a) Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Letters* **1985**, 46, L-311. (b) Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Chemis* **1984**, 22, 88.
3. Nierlich, M.; Boué, F.; Oberthür, R. *J. Phys. France* **1985**, 46, 649.
4. Förster, S.; Schmidt, M.; Antonietti, M. *Polymer* **1990**, 31, 781.
5. Xiao, L.; Reed, W. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6.
6. Fraden, S.; Maier, E.; Krause, M.; Deggemann, M.; Hagenbüchle, M.; Weber, R. *Macromolecules* **1991**, 25, 1125.
7. Benmouna, M.; Grimson, M. *Macromolecules* **1987**, 20, 1761.
8. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F.; Negadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
9. El Brahmi, K. Thèse de Doctorat Strasbourg France 1991.
10. de Gennes, P. G., Pincus, P., Velasco, R. M. and Brochard, F. *J. Phys. France* **1976**, 37, 1461.
11. Pfeuty, F. *J. Phys. Paris, Colloq* **1978**, 39, 139.
12. Boudenne, N. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1994.
13. Benoît, H.; Benmouna, M.; Wu, W. L. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
14. Benoît, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535.
15. Ackasu, Z.; Tombakuglu, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 67.
16. Ould Kaddour, L.; Strazielle, C. *Polymer* **1987**, 28, 459.

CHAPITRE 6

Discussion des Résultats, Conclusions et Perspectives

A la lumière du travail entrepris, nous pensons avoir apporté une contribution à l'étude comparative des propriétés statiques et dynamique de diffusion d'homopolymères et de copolymères biséquencés linéaires et cycliques, neutres et faiblement chargés en solution.

Outre la revue bibliographique, qui nous a permis de prendre connaissance de divers aspects fondamentaux de la statique et dynamique des polymères linéaires et non linéaires placés dans divers environnements, nous pensons avoir contribué à combler en partie la lacune selon laquelle les travaux, inhérents à la dynamique de polymères non linéaires faiblement chargés, sont extrêmement rares et les études détaillées des effets de volume exclu, tant sur les propriétés thermodynamiques, que sur celles structurales et dynamiques, sont peu répandues dans la littérature.

En premier lieu, nous avons traité les propriétés statiques de diffusion d'homopolymères faiblement chargés en solution. Pour ce faire, nous avons mis à profit le formalisme théorique général décrivant le comportement de diffusion de tels systèmes polymériques. Cette approche, basée sur l'équation de Benoît,^{1, 2} conduit à la relation classique généralisée de Zimm écrite sous sa forme matricielle. Cette application requiert d'écrire tout simplement que la matrice d'interaction totale U est la somme de la matrice ordinaire de volume exclu V et de celle d'interaction décrivant le potentiel Coulombien de longue portée entre les diverses espèces du mélange. Nous avons principalement discuté le cas des mélanges ternaires formés de deux homopolymères chargés A et B en solution. A cette fin, nous avons passé en revue les expressions des facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$ dans diverses conditions de distribution de charge.

S'agissant de la matrice d'interaction électrostatique, elle a été modélisée suivant l'approximation de Debye-Hückel qui suggère que l'écrantage est entièrement dû aux contreions et, éventuellement, aux ions résultant de l'ionisation du sel ajouté. Par ailleurs, la description, selon laquelle ces petits ions sont assimilés à des charges ponctuelles, se révèle plus adéquate que celle consistant à les traiter comme des constituants à part entière.^{3, 4} Cette approche donne lieu à une simplification importante en ce sens que l'ordre des matrices se réduit de deux unités en présence de sel, tandis qu'en son absence, il s'abaisse d'une seule unité

Compte tenu du succès du modèle, proposé par Benmouna et al.,⁵⁻¹¹ nous avons envisagé d'élargir le formalisme y afférent aux polymères cycliques faiblement chargés en solution. Les figures, illustrées à cette fin, montrent que la diffusion statique par les homopolymères cycliques est plus intense que celle par leurs homologues linéaires; ceci résulte en partie de la différence d'architecture des deux types de polyélectrolytes où le nombre d'espèces cycliques semble avoir une contribution plus importante. Ce résultat peut s'expliquer probablement par une densité en monomères relativement moins élevée dans le cas de leurs homologues linéaires. Par ailleurs, dans le cas des chaînes cycliques, nous avons observé que la position du pic est légèrement décalée vers les valeurs de Q les plus élevées.

En second lieu, nous avons consacré notre attention sur la dynamique des polymères cycliques faiblement chargés en solution. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux rapportés par Benmouna

et al.¹² pour le cas de leurs homologues linéaires; cependant, la dynamique des petits ions a été volontairement omise et seule la dynamique apparente des polyions a été prise en considération.

Dans le troisième volet de notre travail, nous nous sommes bornés à la dynamique de Rouse où les interactions hydrodynamiques sont négligées. Nous avons appliqué le formalisme théorique présenté pour le cas d'un polyion isolé en solution. Dans ce cas, les matrices seront des scalaires. Pour comparer les chaînes cycliques à celles linéaires, nous avons représenté les variations du taux de relaxation normalisé $\Omega / Q^2 D_0$ (où D_0 est le coefficient de diffusion d'une chaînes isolée) en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g pour des polyions linéaires et cycliques placé dans différentes conditions de distribution de charge. Pour les deux types de polymères, l'allure des courbes est similaire. Pour les faibles valeurs de Q , $\Omega / Q^2 D_0$ a une valeur finie pour toutes les valeurs du paramètre de charge. Lorsque Q augmente, nous obtenons le comportement asymptotique en Q^4 caractéristique de la diffusion classique de Rouse.

Pour le cas des mélanges ternaires de deux polymères en solution, nous avons examiné l'effet de l'ajout d'un polymère neutre ou chargé sur la dynamique des chaînes isolées en solution. L'ajout d'un polymère neutre au mélange n'affecte pas la diffusion du mélange et les courbes, représentant la fréquence de relaxation initiale de la fonction de diffusion totale, sont similaires à celles observées dans le cas d'un système de polyion isolé en solution, tandis que, suite à l'adjonction d'une certaine quantité de polymère chargé, l'allure des courbes change considérablement et, de ce fait, dans le domaine de Guinier et celui des valeurs intermédiaires de Q , on observe un accroissement substantiel de la fréquence caractéristique.

Dans les conditions de contraste moyen nul, il apparaît que le facteur de structure dynamique est proportionnel à la fonction de diffusion dynamique intermédiaire dont la relaxation initiale est gouvernée par la moyenne pondérée des fréquences de relaxation Γ et Γ' . D'autre part, dans les conditions où l'un des polymères est neutre ou les deux polymères sont chargés, avec une valeur fixe du paramètre de charge pour l'un des polyions, les dépendances angulaires de la fréquence normalisée, $\Gamma_1 / Q^2 D_0$, présentent une grande similitude. Outre cette dernière observation, il convient de noter que la fréquence de relaxation est très peu affectée par un changement du paramètre de charge quelle que soit l'architecture des polyions.

Quant au quatrième volet, il a été consacré à l'étude comparative des effets de volume exclu¹³⁻¹⁶ sur les propriétés de diffusion dynamique d'homopolymères et de copolymères linéaires et cycliques dans les limites de Rouse et de Zimm.

Le comportement dynamique est caractérisé par la fréquence de relaxation de la fonction de diffusion dynamique qui correspond au premier cumulants dont l'expression est donnée en termes de la mobilité généralisée et du facteur de structure statique.

La configuration interne du polymère, suivant que les chaînes soient linéaires ou cycliques, est caractérisée en solvant thêta par les facteurs de forme exprimés par les fonctions respectives de

Debye¹⁷ et de Casassa.¹⁸ Dans les conditions de bon solvant, nous avons fait usage du modèle proposé par Bensafi et Benmouna¹⁹ donnant l'expression de la distance quadratique moyenne entre deux points i et j séparés par z monomères d'une portion de chaîne cyclique gonflée. S'agissant des homopolymères cycliques en bon solvant, nous avons confronté le modèle proposé à celui de Yu-Fujita appliqué antérieurement par Benmouna et al.²⁰

S'agissant des interactions hydrodynamiques, elle ont été modélisées par le tenseur d'Oseen classique.²¹ Après avoir calculé la mobilité généralisée et le facteur de structure statique, il est aisé de déduire les fréquences de relaxation qui s'expriment en fonction des deux dernières quantités (voir équations (4.8) et (4.9)). Les variations de la fréquence de relaxation normalisée, en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde Q , sont montrées sur les figures (4.2) et (4.3) pour des homopolymères linéaire et cyclique en solvant thêta et en bon solvant dans la limite de Rouse²² et celle de Zimm.²³

Dans la limite de Rouse, il est clair que, dans les deux conditions de solvant, la relaxation dynamique des chaînes linéaires est plus rapide que celle de leurs homologues cycliques. Les courbes, correspondant au modèle de Yu-Fujita, sont plus proches de celles des chaînes linéaires, quand on les compare à celles obtenues en recourant à ce nouveau modèle.

En tenant compte des effets d'interactions hydrodynamiques sur la dynamique des polymères, nous avons obtenu des résultats totalement différents de ceux obtenus dans la limite de Rouse. Dans ce cas, les courbes, représentant les deux structures polymériques tendent vers des valeurs plus élevées lorsque Q tend vers 0 et on observe une intersection entre elles à $Q=0.01$ pour $\varepsilon=0.2$ et à $Q=0.02$ pour $\varepsilon=0$. En-dessous de ces deux valeurs de Q , il apparaît que les polymères cycliques diffusent plus rapidement.

Dans le cas de copolymères biséquencés symétriques en solution, les deux fréquences caractéristiques s'identifient aux modes coopératif et interdiffusif. Les variations du dernier mode, qui reflète les fluctuations de la composition du mélange, en fonction de Q , sont représentées, dans la limite de Rouse et dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant, sur les figures (4.4) et (4.5). S'agissant du copolymère linéaire, les minima, observés à $Q_{mi}R_{gi} \approx 1$, sont décalés vers les petites valeurs de Q . Ceci est dû au fait que le rayon de giration des chaînes linéaires soit plus grand que celui de leurs homologues cycliques ayant la même longueur, conduisant ainsi à une valeur de Q_{mi} relativement plus faible que Q_{mr} .

Outre cette dernière observation, il est utile de mettre en exergue que, dans les deux conditions de solvant, la relaxation dynamique est inversement proportionnelle à la concentration. Il convient de préciser que, dans les conditions de bon solvant, nous n'avons pas pu représenter la dépendance angulaire de la fréquence de relaxation, correspondant aux deux modes coopératif et interdiffusif, dans la limite de Zimm, dû à l'expression compliquée de cette dernière.

Par ailleurs, nous avons traité les propriétés structurales et dynamiques des copolymères biséquencés non symétriques faiblement chargés en solution. A cet effet, les résultats théoriques ont

été confrontés aux mesures de diffusion de lumière réalisées par Boudenne²⁴ sur des solutions aqueuses de copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique. En effet, nous avons étudié l'influence de la concentration, du taux de charge et de la concentration du sel ajouté sur le pic de diffusion. Cette analyse a révélé que, dans la quasi-totalité du domaine de Q , le modèle de chaîne linéaire flexible est qualitativement en accord avec ces données expérimentales. S'agissant du comportement dynamique des copolymères étudiés, nous avons représenté la dépendance angulaire du coefficient de diffusion pour deux concentrations du sel ajouté et différentes valeurs du taux de charge. Les figures, illustrées à cette fin, montrent que nos résultats s'accordent avec l'expérience dans la quasi-totalité du domaine de Q couvert expérimentalement par Boudenne.²⁴

Références

1. Benoît, H.; Benmouna, M.; Wu, W. L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1511.
2. Benmouna, M.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3866.
3. Joanny, F.; Leibler, L. *J. Phys (Fr.)* **1990**, *51*, 545.
4. Vilgis, T. A.; Borsali, R. Mean Field Theory of Concentrated Polyelectrolyte Solutions: Statics and Dynamics, accepted for publication in *Phys. Rev. A*.
5. (a) Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, I. F.; Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6418; (b) Benmouna, M.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3866.
6. Vilgis, T. A.; Borsali, R. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 6857.
7. Joanny, J. F. and Leibler, L., *J. Phys. (France)* **1990**, *51*, 547.
8. van der Maarel, J. R. C.; Groot, L. C. A.; Hollander, J. G.; Jesse, W.; Kuil, Leyte, J. E.; Leyte-Zuiderweg, L. H., and Mandel, M., *Macromolecules* **1993**, *26*, 7295.
9. van der Maarel, J. R. C.; Groot, L. C. A.; Mandel, M.; Jesse, W.; Jannink, G. and Rodriguez, V., *J. Phys. (France)* **1992**, *2*, 109.
10. Kassapidou, K.; Jesse, W.; Kuil, M. E.; Lapp, A.; Egelhaaf, S. and van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2671-2684.
11. Benmouna, M.; Hakem, F. I.; Vilgis, T. A. Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 815-820.
12. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1144.
13. Benmouna, M; Borsali, R. and Benoît, H. *J. Phys. II, France* **1993**, *3*, 1041.
14. Burchard, W. and Schmidt, M. *Polymer* **1980**, *21*, 547.
15. Huber, K. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1305.
16. Borsali, R. and Benmouna, M. *Euro. Phys. Lett.* **1993**, *23*, 263.
17. Debye, P.J. *Phys. and Colloid Chem.* **1947**, *51*, 18.
18. Casassa, E.F. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, *3*, 605.
19. (a) Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 175; (b) Benmouna, M. and Maschke, U. in *Cyclic Polymers: Theoretical Aspects of Cyclic Polymers: Effects of Excluded Volume Interactions*, Ed. Semlyen, J. A., Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, Chapter, 16, 2000, 741-790.
20. Benmouna, M; Borsali, R. and Rinaudo, M. *J. Polym. Sci. Part B* **1994**, *32*, 985.
21. Kamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper and Row: New York, 1971.
22. Rouse, P. R. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272.
23. de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
24. Boudenne, N. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1994.

ANNEXE

DYNAMIC SCATTERING PROPERTIES OF WEAKLY CHARGED CYCLIC POLYMERS IN SOLUTION

H. Benahmed ¹, A. Bensafi ¹, M. Benhamou ², A. Boussaïd ¹

¹ Physics Department, Faculty of Sciences, Abou Bakr Belkaid University, Tlemcen (ALGERIA)

² LPPPC, Physics Department, Faculty of Sciences Ben M'sik, Casablanca (MOROCCO)

ABSTRACT

In this paper, we introduce a theoretical model for the investigation of dynamic scattering properties of ternary mixtures made of two weakly charged cyclic polymers of different chemical nature, which are trapped in a common good solvent. Such a theory extends some introduced one, in order to study the dynamics of similar mixtures made of linear polymers. For simplicity, the small ions, such as counterions and coions, are assumed to be point-like, and hence, only the apparent diffusion of polyions is accounted for. The obtained results are naturally compared to those already observed for weakly charged linear polymer blends in solution. The main conclusion is that, the circularity of chains drastically affects the dynamic properties of the considered ternary mixtures

Key words: Cyclic polymers; Charges; Dynamic diffusion; Rouse model; Relaxation frequency; Random phase approximation.

1. INTRODUCTION

Polyelectrolytes are polymers with ionizable groups that can dissociate in solution, leaving ions of one sign bound to the chain and counterions in solution. They are of direct practical significance mainly because they are soluble in water, in contrast to most neutral hydrocarbon polymers, which are only soluble in organic solvents. As result, synthetic polyelectrolytes are used in environmentally benign polymer processing, as rheology modifiers in food, and in a host of other applications. In addition, many biopolymers, such as DNA, RNA, and some proteins, are polyelectrolytes. They are extensively used in industries like papermaking, food processing, medicine and pharmaceuticals, water purification, oil field exploration, cosmetic formulation, etc. In spite of wide applicability, its current status of knowledge is precursory due to the complexity of their behavior in solution. The solution properties of linear polyelectrolytes are extensively studied in the last 40 years to understand their behavior. The behavior of polyelectrolytes is markedly different from that of neutral polymers. It is expected that cyclic polyelectrolytes, such as *cyclic* poly(2-vinyl pyridine), poly(acrylic acid) and potassium polyacrylate, behave differently from their linear homologous.

In contrast to weakly charged linear polymers which have been the subject of extensive studies, the research carried out on this topics has revealed that a few works have been devoted to the study of dynamic properties of non-linear polymeric systems, such as weakly charged cyclic polymers. To this end, we have extended the theoretical formalism, used by Benmouna and coworkers [1] and by Bensafi and others [2-4], in a certain number of previous studies carried out on the scattering behaviour of ternary systems of weakly charged linear and cyclic homopolymers in solution, to dynamic properties of similar systems. We have then treated some applications of this formalism to various polymeric systems placed in different conditions of charge distribution and compared our results with those reported in the literature.

The remainder of this paper is organized as follows. In Sec. 2, we review the theoretical background enabling us to comprehend the dynamic scattering properties of systems under investigation, such as the relaxation frequencies, and discuss with details our main results, by emphasizing the impact of the solvent quality and architecture effects on the dynamic properties. We quote, in Sec. 3, certain applications of the theoretical formalism elaborated in the present study. Finally, some concluding remarks are drawn in the last section.

2. THEORETICAL BACKGROUNDS

The time evolution of dynamic correlation functions can be examined starting from the assumption according to which the dynamic scattering matrix, $\underline{\underline{S}}(Q, t)$, decays with time as a single exponential (the memory effects are neglected), that is

$$\underline{\underline{S}}(Q, t) = \underline{\underline{S}}(Q) e^{-\underline{\underline{\Omega}}t}, \quad (1)$$

where $\underline{\underline{S}}(Q) = \underline{\underline{S}}(Q, t = 0)$ represents the static structure matrix of the system under investigation. The first-cumulant matrix, $\underline{\underline{\Omega}}$, is defined in terms of this latter and the generalized mobility matrix, $\underline{\underline{M}}$, as follows

$$\underline{\underline{\Omega}}(Q) = Q^2 k_B T \frac{\underline{\underline{M}}(Q)}{\underline{\underline{S}}(Q)}, \quad (2)$$

The main characteristics of dynamics are however kept in the Rouse limit and the effects of hydrodynamic interactions, which introduce some additional terms, require not only complex numerical integrations, but also, they become pronounced in diluted regime. In this limit, $\underline{\underline{M}}(Q)$ becomes a diagonal matrix whose elements are defined by

$$M_i^0 = \frac{\Phi_i}{\zeta_i}, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (3)$$

with Φ_i and ζ_i are the concentration of polymer i ($i = 1, 2, \dots$) and the friction coefficient of its monomers, respectively.

The determination of matrix $\underline{\underline{\Omega}}(Q)$, via $\underline{\underline{S}}(Q, t)$, reduces to that of the static structure matrix, $\underline{\underline{S}}(Q)$. In a previous theoretical work [1], the authors had computed the latter using the Zimm general formula

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(Q) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(Q) + \underline{\underline{U}}(Q), \quad (4)$$

where $\underline{\underline{S}}_0(Q)$ denotes the structure matrix of an ideal system (without interaction), whose elements are defined according to the following equation [5]

$$S_i^0(Q) = \Phi_i Z_i P_i(Q), \quad (i = 1, 2), \quad (5)$$

where the quantities Z_i and $P_i(Q)$ represent the polymerization degree of polymer i and its form factor, respectively. The quantities

$$\Phi_1 = x \Phi \quad (5a)$$

and

$$\Phi_2 = (1 - x) \Phi \quad (5b)$$

denote the respective volume fractions of polymers 1 and 2, where x and Φ are the monomers composition of species 1 in the mixture and the total monomer concentration, respectively.

We have assumed, in addition, that the cyclic polyions behave as flexible polymers, and their form factor is then described by the Casassa-function [6]

$$P_i(Q) = \frac{2}{\sqrt{u_i}} e^{-u_i/4} \int_0^{\sqrt{u_i}/2} e^{t^2} dt. \quad (6a)$$

In the case of their linear counterparts, it is given by the Debye-function [7]

$$P_i(Q) = \frac{2}{u_i^2} \left(e^{-u_i} + u_i - 1 \right), \quad (6b)$$

with the notation

$$u_i = Q^2 \frac{Z_i \sigma^2}{6}. \quad (7a)$$

Here, σ is the monomer size.

In addition to these assumptions, like in the case of linear chains, we admit that the gyration radius R_{g_i} ($i = 1, 2$) of cyclic chains is entirely governed by the excluded volume interactions. Thus, the calculation of this gyration radius in good solvents is based upon some proposed model [8], according to which the mean

quadratic distance between two monomers points i and j , separated by z monomers along of a swollen chain portion, can be estimated as follows

$$\langle r_z^2 \rangle = z^{1+\varepsilon} \left(1 - \frac{z}{Z} \right)^{1+\varepsilon} \sigma^2. \quad (7b)$$

This quantity allows the computation of the expected gyration radius through the standard formula

$$R_g^2 = \frac{1}{Z^2} \int_0^Z (Z-z) \langle r_z^2 \rangle dz. \quad (7c)$$

Explicitly, we have

$$R_{g_i}^2 = Z^{1+\varepsilon} \sigma_i^2 \int_0^1 (1-x)^{2+\varepsilon} x^{1+\varepsilon} dx, \quad (7d)$$

where $\varepsilon = 0.066$ and σ_i represent the swelling parameter and the statistical length of a monomer of species i , respectively. It is worth pointing out that, at this stage, the chosen value of ε is that previously reported in Ref. [9].

To give a reasonable representation of the weakly charged polymers, we adopt the latter assumptions, in order to ensure that the conformational properties of polymer chains, independently of their architecture, are dominated by the excluded volume thermodynamic interactions, and that, the local rigidity, probably due to the electrostatic potential, can be neglected. Of course, if the introduction of the effect of local electrostatic rigidity, in expressions of $P_i(Q)$ and R_{g_i} , is needed, then, it should be convenient to take advantage of one of those models available in the literature, which are based on the persistence length concept [10].

Come back to expression (4) and notice that, the interaction matrix $\underline{\underline{U}}$ is given by the sum of the excluded volume ordinary matrix, $\underline{\underline{V}}$, and that of electrostatic interaction

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{V}} + \alpha(Q) \underline{\underline{f}} \cdot \underline{\underline{f}}^T. \quad (8a)$$

The elements of matrix $\underline{\underline{V}}$ are the usual excluded volume parameters, v_{ij} , which can be written, in terms of Flory-Huggins interaction parameters, χ_{ij} , and the solvent concentration, Φ_s , according to the two following relationships [11]

$$v_{ii} = \frac{1}{\Phi_s} - 2\chi_{is}, \quad (8b)$$

$$v_{ij} = \frac{1}{\Phi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij}, \quad i \neq j. \quad (8c)$$

In equality (8a), the squared matrix $\underline{\underline{f}} \cdot \underline{\underline{f}}^T$ is given by

$$\underline{\underline{f}} \cdot \underline{\underline{f}}^T = \begin{pmatrix} f_1^2 & \mu f_1 f_2 \\ \mu f_1 f_2 & f_2^2 \end{pmatrix}, \quad (9a)$$

where $\underline{\underline{f}}$ is a column vector, whose elements f_i 's are the apparent valences of monomers i , called commonly charge fractions ($0 < f_i < 1$), while $\underline{\underline{f}}^T$ being its transpose. In Eq. (9a), $\mu = +1$, if the monomers of types 1 and 2 have charges of the same sign, and $\mu = -1$, otherwise; $f_1 e$ and $f_2 e$ represent the charges carried by the 1 and 2-polymers, respectively.

There, the quantity $\alpha(Q)$, describing the electrostatic interaction, reads

$$\alpha(Q) = \frac{4\pi l_B}{Q^2 + \kappa^2} \quad (9b)$$

In this equality, the Bjerrum length, of the order of 7Å in water, is given by

$$l_B = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \quad (9c)$$

Here, e , ε and k_B represent the amplitude of the electron charge, the dielectric permittivity of solvent and the Boltzmann constant, respectively. The quantity κ^{-1} is the traditional Debye-Hückel screening length,

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left(\sum_i f_i \Phi_i + \Phi_{\text{salt}} \right) \quad (9d)$$

where $\Phi_{ci} = f_i \Phi_i$ and Φ_{salt} stand for the respective concentrations of counterions of species i and added salt.

For simplicity, we have assumed, in addition, that the charge of small ions (counterions and coions), resulting from ionization of polymers and, eventually, of added salt, is equal in absolute value to that of an electron.

It is worth recalling that this formalism, applicable to an arbitrary number of polymeric components, will be limited here to ternary mixtures of two polymers in solution, whatever is their architecture. In this case, all matrices shall be of order 2, and in particular, the matrix $\underline{\underline{\Omega}}$ will have two eigenvalues Γ and Γ' .

By solving Eq. (1), it appears that all partial dynamic correlation functions develop according two exponential forms [12, 13]

$$S_{ij}(Q, t) = a_{ij} e^{-\Gamma t} + a'_{ij} e^{-\Gamma' t}, \quad (i, j = 1, 2), \quad (10a)$$

where the amplitudes a_{ij} and a'_{ij} can be readily expressed in terms of elements S_{ij} and Ω_{ij} [1], while both frequencies Γ and Γ' are successively given by

$$\Gamma = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{11} S_{22} + M_{22} S_{11} + \left[(M_{11} S_{22} - M_{22} S_{11})^2 + 4 M_{11} M_{22} S_{12}^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (10b)$$

$$\Gamma' = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{11} S_{22} + M_{22} S_{11} - \left[(M_{11} S_{22} - M_{22} S_{11})^2 + 4 M_{11} M_{22} S_{12}^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (10c)$$

with

$$\Delta S = S_{11} S_{22} - S_{12}^2 \quad (10d)$$

Obviously, the quantities Γ and Γ' are not the only frequencies that govern the time evolution of the dynamic correlation functions. Other frequencies, as those corresponding to weighted means of Γ and Γ' [9], have also an importance due to their particular physical meaning. We shall examine, therefore, two frequencies. The first one, Γ_T , corresponding to the initial relaxation of the total dynamic correlation function, $S_T(Q)$, writes

$$S_T(Q, t) = S_{11}(Q, t) + S_{22}(Q, t) + S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t) \quad (11a)$$

The second one, Γ_I , which reflects the initial relaxation of the intermediate dynamic correlation function, expresses as

$$\Phi^2 S_I(Q, t) = \frac{S_{11}(Q, t)}{x^2} + \frac{S_{22}(Q, t)}{(1-x)^2} - \frac{S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t)}{x(1-x)}, \quad (11b)$$

where

$$x = \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2} \quad (11c)$$

is the composition of polymer 1 in the mixture.

It is worth noting that these dynamic correlation functions are directly accessible by quasi-elastic light or neutrons scattering techniques. For situating conditions in which they are accessible, it is convenient to recall that they can be expressed, in terms of factors $S_{ij}(Q, t)$ and contrasts $a_i - s$ (when neutrons are used), or refraction index increments $(\partial n / \partial \Phi)_i$, (when light is used), according to the relation

$$S(Q, t) = (a_1 - s)^2 S_{11}(Q, t) + (a_2 - s)^2 S_{22}(Q, t) + (a_1 - s)(a_2 - s)[S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t)]. \quad (12)$$

However, if the scattering lengths of both monomer species are equal ($a_1 = a_2$), then, the quantity $S(Q, t)$ will be proportional to $S_T(Q)$; otherwise, if the quantities a_1 , a_2 et x are chosen in such a way that the mean contrast is zero, we write

$$(a_1 - s)x + (a_2 - s)(1 - x) = 0. \quad (13)$$

The function $S(Q, t)$ is then related to $S_I(Q, t)$ by

$$S(Q, t) = (a_1 - s)^2 x^2 \Phi^2 S_I(Q, t), \quad (14)$$

where the intermediate scattering function $S_I(Q, t)$ is defined in Eq. (11b).

Before analysing such correlation functions and their relaxation frequencies, we point out that the gyration radius R_g of cyclic chains in good solvents is of the order of 93 \AA , and the chosen numerical parameters in the present work are: $Z = 10^4$, $l_B = 7 \text{ \AA}$, $R_{g1} = 135 \text{ \AA}$, $v = 30 \text{ \AA}^3$, $\chi/v = 0.1$ and $v\Phi Z = 1$. These parameters are similar to those previously used in Ref. [9], for the study of statistic and dynamic properties of ternary mixtures of weakly charged linear polymers in solution. In the same order of ideas, we recall, hereafter, some important results in relation with the dynamics of a single polyion in solution.

3. APPLICATIONS

3.1. Single polyion in solution

In this case, the matrix relations reduce to scalar equations, and the dynamic correlation function $S(Q, t)$ varies according to a single exponential with a decaying rate $\Omega(Q)$. This description suggests that the counterions do not contribute to the scattering signal (contrast with respect to solvent is zero), and their dynamics is then totally omitted. Therefore, we have

$$S(Q, t) = S(Q) e^{-\Omega t}, \quad (15a)$$

where, in the Rouse limit, the quantity Ω is given by

$$\Omega = \frac{k_B T}{\zeta} Q^2 \frac{\Phi}{S(Q)}, \quad (15b)$$

and the expression of $S(Q)$, reported in Ref. [14], writes as

$$S(Q) = \frac{\Phi Z P(Q)}{1 + [v + \alpha(Q) f^2] \Phi Z P(Q)}, \quad (15c)$$

with v the excluded volume parameter.

Combining equalities (15b) and (15c) leads to the following expression for Ω

$$\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = \frac{1 + [v + \alpha(Q) f^2] \Phi Z P(Q)}{P(Q)}, \quad (16a)$$

where D_0 is the diffusion coefficient of a single chain,

$$D_0 = \frac{k_B T}{Z \zeta}. \quad (16b)$$

Here, ζ is the friction coefficient of one monomer.

In addition, Eq. (16a) can be simply rewritten as

$$\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = \left[\frac{\Omega}{D_0 Q^2} \right]_{\text{neutral}} + \alpha(Q) f^2 \Phi Z, \quad (16c)$$

with

$$\left[\frac{\Omega}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutral}} = \frac{1 + v \Phi Z P(Q)}{P(Q)}. \quad (16d)$$

The variations of the quantity $\Omega/D_0 Q^2$, upon QR_g , are illustrated in Fig. 1, for various values of the charge parameter f . In the limit of a neutral chain ($f = 0$), we observe an angular variation of Ω , well-known in the literature, independently on the polymer architecture. Indeed, when $Q \rightarrow 0$, the quantity $\Omega/D_0 Q^2 = 1 + v \Phi Z$ takes, in the numerical conditions of Fig. 1, the value 2, since $v \Phi Z = 1$. Furthermore, we note that, in thermodynamic limit (i.e. at $Q = 0$) and for all values of f , the ratio $\Omega/D_0 Q^2$ remains finite.

As the amplitude of the scattering wave-vector Q increases, the asymptotic behaviour, in the Q -range with $QR_g \gg 1$, leads to the Rouse scattering classical law $\Omega \sim Q^4$. Regarding a charged polymer, the ratio $\Omega/D_0 Q^2$ increases as Q goes to 0. This increase is more pronounced for larger values of f . It is important to point out that, in the framework of the present model, $\Omega/D_0 Q^2$ tends to a constant value as $Q \rightarrow 0$. This implies that the dynamics of polyions is of diffusive nature, in opposition to previous conclusions which, in the small Q -range, attributed the increase of $\Omega/D_0 Q^2$ to plasmon mode.

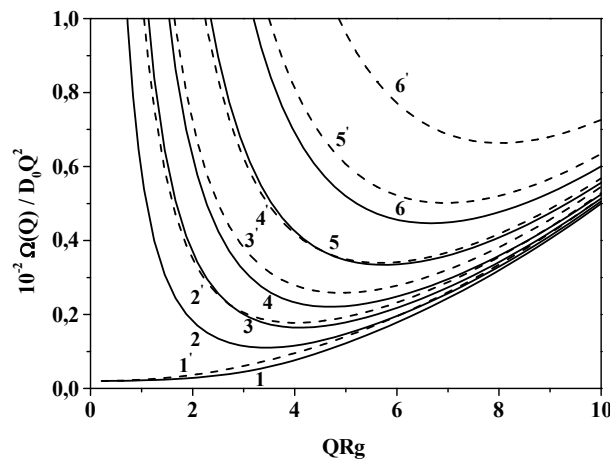


Fig. 1. Variations of $\Omega(Q)/D_0Q^2$, upon QR_g , for a binary system made of a single polyion in solution, at various values of the charge parameter f . The solid curves represent cyclic chains, whereas the dashed ones correspond to their linear counterparts. From the bottom, each series of curves corresponds to $f = 0$ (neutral polymer), 0.05, 0.075, 0.1, 0.15 and 0.2, respectively

This behaviour results from the fact that we have neglected the dynamics of small ions. If these latter contribute like full components in the mixture and their dynamics is explicitly accounted for, one gets a mode which corresponds to the relaxation of concentration fluctuations of the polyion and another charged plasmon mode, whose frequency tends to a constant value when $Q \rightarrow 0$.

All these aspects have been previously discussed by many authors [13-22]. In what follows, we can readily show, in the framework of the present model, the effects of the polymer concentration and added salt on the angular dependence of the quantity Ω/D_0Q^2 . But these effects were sufficiently treated in the literature, and therefore, they do not need more discussions. The fundamental question is to know how this behaviour can be modified when one adds, to the solution, a second neutral or charged polymer, following that chains are linear or cyclic. To answer to this question, the first observation resides in the appearance of a second mode.

In the following subparagraph, we shall examine the variations of both modes for different conditions of charge distribution.

3.2. Ternary solutions

3.2.1. Frequencies Γ and Γ'

In this case, the characteristic frequencies Γ and Γ' are defined in Eqs. (10b) and (10c), with the mobility matrix elements

$$M_{11} = \frac{x\Phi}{\zeta_1}, \quad M_{22} = \frac{(1-x)\Phi}{\zeta_2}, \quad M_{12} = M_{21} = 0. \quad (17)$$

The combination of Eqs. (4), (5) and (8) allows to access to expressions of the partial structure factors $S_{ij}(Q)$. We adopt here those simplifications described in Ref. [14], which suggest, without loss generality, that the thermodynamic parameters V_{ij} satisfy the following conditions

$$V_{11} = V_{22} = v, \quad V_{12} = v + \chi, \quad \chi = \chi_{12}, \quad (18a)$$

and the size parameters are chosen such as

$$Z_1 = Z_2 = Z. \quad (18b)$$

Therefore, the form factors identify and we write

$$P_1(Q) = P_2(Q) = P(Q). \quad (18c)$$

With these considerations, the partial structure factors $S_{ij}(Q)$ then become

$$S_{11}(Q) = \frac{x \Phi ZP(Q) \left\{ 1 + (v + \alpha(Q) f_2^2) (1-x) \Phi ZP(Q) \right\}}{D(Q)}, \quad (19a)$$

$$S_{22}(Q) = \frac{x \Phi ZP(Q) \left\{ 1 + (v + \alpha(Q) f_1^2) (1-x) \Phi ZP(Q) \right\}}{D(Q)}, \quad (19b)$$

$$S_{21}(Q) = S_{12}(Q) = -\frac{x(1-x)[v + \chi + \alpha(Q)\mu f_1 f_2] \Phi^2 Z^2 P^2(Q)}{D(Q)}, \quad (19c)$$

where the denominator $D(Q)$ is given by the relation

$$D(Q) = D_{\text{neutral}} + \alpha(Q) \left\{ x f_1^2 + (1-x) f_2^2 + v_0 x(1-x) \Phi ZP(Q) \right\} \Phi ZP(Q), \quad (19d)$$

with

$$D_{\text{neutral}} = 1 + v \Phi ZP(Q) - \chi(2v + \chi)x(1-x) \Phi^2 Z^2 P^2(Q), \quad (19e)$$

and

$$v_0 = v(f_1 - \mu f_2)^2 - 2\chi\mu f_1 f_2, \quad (19f)$$

where the sign parameter $\mu = +1$, if the polyions are similarly charged and, otherwise, $\mu = -1$.

If we admit that the friction coefficients are equal, that is $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$, the frequencies Γ and Γ' take the following forms

$$\frac{\Gamma}{Q^2 D_0} = \frac{\Gamma'}{Q^2 D_0} = \frac{1}{P(Q)} \left\{ 1 + \frac{\Phi ZP(Q)}{2} (x U_{11} + (1-x) U_{22} + \left[(x U_{11} - (1-x) U_{22})^2 + 4x(1-x) U_{12}^2 \right]^{1/2}) \right\}, \quad (20a)$$

where the total interaction matrix elements U_{ij} write as

$$U_{11} = v + \alpha(Q) f_1^2, \quad (20b)$$

$$U_{22} = v + \alpha(Q) f_2^2, \quad (20c)$$

$$U_{12} = U_{21} = v + \chi + \alpha(Q) \mu f_1 f_2. \quad (20d)$$

3.2.2. Initial slope of $S_T(Q, t)$

The time evolution of the total dynamic structure factor $S_T(Q, t)$ is also governed by two frequencies Γ and Γ' , and we write

$$S_T(Q, t) = a_T e^{-\Gamma t} + a_T' e^{-\Gamma' t}, \quad (21)$$

where the amplitudes a_T and a_T' can be readily expressed in terms of elements Ω_{ij} and S_{ij} .

However, we limit ourselves here to examine the frequency Γ_T , corresponding to the weighted mean with respect to these amplitudes. This coincides with the initial relaxation frequency of the dynamic structure factor $S_T(Q, t)$, that is

$$\Gamma_T = -\left. \frac{\partial}{\partial t} \ln S_T(Q, t) \right|_{t=0} = \frac{a_T \Gamma + a_T' \Gamma'}{a_T + a_T'}, \quad (22a)$$

or

$$\Gamma_T = k_B T Q^2 \frac{M_T(Q)}{S_T(Q)} \cdot \quad (22b)$$

In the Rouse limit, the total mobility M_T is given by

$$M_T(Q) = \frac{\Phi}{\zeta} \cdot \quad (22c)$$

The total structure factor $S_T(Q)$, deduced from Eqs. (19a) to (19c), writes as

$$S_T(Q) = \frac{\Phi ZP(Q) \left\{ 1 - 2x(1-x)\Phi ZP(Q) \left[x - \frac{1}{2}\alpha(Q)(f_1 - \mu f_2)^2 \right] \right\}}{D(Q)}, \quad (23)$$

where the quantity $D(Q)$ is given by Eqs. (19d)-(19f).

Substituting Eqs. (22c) and (23) into Eq. (22b) yields the following result

$$\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} = \frac{D(Q)}{P(Q) \left\{ 1 - 2 \left[\chi - \frac{1}{2}\alpha(Q)(f_1 - \mu f_2)^2 \right] x(1-x)\Phi ZP(Q) \right\}} \cdot \quad (24)$$

In the case of a mixture of two polymers in solution, where only one polymer, say 1, is charged ($f_1 = f \neq 0, f_2 = 0$), from Eqs. (19) and (24), we deduce that

$$\frac{\Gamma_T}{D_0 Q^2} = \frac{D_{\text{neutral}} + \alpha(Q) x f^2 [1 + v(1-x)\Phi ZP(Q)] \Phi ZP(Q)}{P(Q) \left\{ 1 + 2 \left[\frac{\alpha(Q) f^2}{2} - \chi \right] x(1-x)\Phi ZP(Q) \right\}} \cdot \quad (25)$$

Because of, in Eq. (25), the electrostatic terms predominate in both numerator and denominator, as expected, these two contributions compensate in the small Q -range, within which the increase of the quantity $\Gamma_T/Q^2 D_0$ should be then lesser. Indeed, this is the case, as shown in Fig. 2a that reveals that a neutral polymer content equal to 20% suffices to lower significantly the value of $\Gamma_T/Q^2 D_0$, in this Q -range, by opposition to the behaviour shown in Fig. 1.

Now, if the polymers are similarly charged, the expression of Γ_T also takes a simpler form. Substituting $f_1 = f_2 = f$ and $\mu = +1$ in Eqs. (19f) and (24) gives

$$\frac{\Gamma_T}{D_0 Q^2} = \frac{D_{\text{neutral}} + \alpha(Q) f^2 [1 - 2\chi(1-x)x\Phi ZP(Q)] \Phi ZP(Q)}{P(Q) \{1 - 2\chi x(1-x)\Phi ZP(Q)\}} \cdot \quad (26a)$$

To interpret this result, we write it on the suitable form

$$\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} = \left[\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutral}} + \alpha(Q) f^2 \Phi Z', \quad (26b)$$

with

$$\left[\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutral}} = \frac{D_{\text{neutral}}}{P(Q) \{1 - 2\chi x(1-x)\Phi ZP(Q)\}} \cdot \quad (26c)$$

Eq. (26b), having a form similar to that of Eq. (16c), established in the case of a single polyion, should lead to curves equivalent to those represented in Fig. 1. Fig. 2b shows the variations of $\Gamma_T/Q^2 D_0$, upon the

dimensionless variable QR_g , for polyelectrolytes whose charges are of the same signs ($f_1 = f_2 = f$ and $\mu = +1$), and for several values of f . This curve clearly shows the substantial increase of Γ_T/Q^2D_0 in the small Q -range, indicating a significant polyelectrolyte effect, as shown in Eqs. (26a) or (26b). Notice that the curves corresponding to cyclic polymers, remain below those relatively to their linear counterpart. This means that the linear polymers scatter better than the cyclic ones.

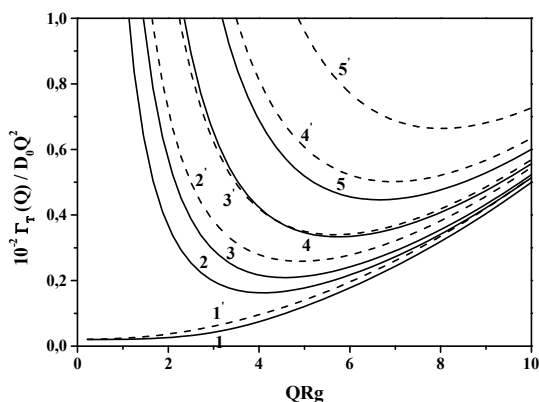


Fig. 2a. Variations of $\Gamma_T(Q)/D_0Q^2$, upon QR_g , for a ternary system made of charged ($f_1 \neq 0$) and neutral ($f_2 = 0$) homopolymers in solution, at various values of the charge parameter f_1 . The solid curves represent cyclic chains, whereas the dashed ones correspond to their linear counterparts. From the bottom, each series of curves corresponds to $f_1 = 0$ (neutral polymeric system), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.3, respectively

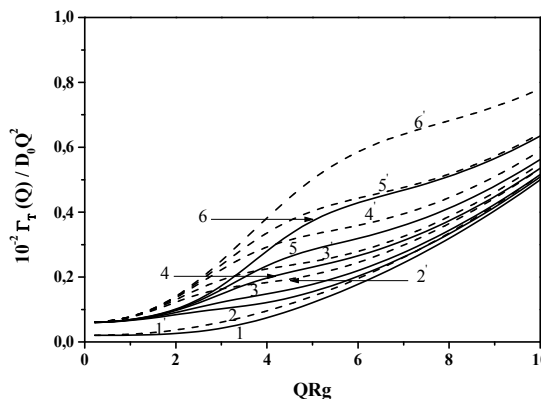


Fig. 2b. Variations of $\Gamma_T(Q)/D_0Q^2$, upon QR_g , for a ternary system made of two similarly charged homopolymers ($f_1 = f_2 = f$, $\mu = +1$), at various values of the charge parameter f . The solid curves represent cyclic chains, while the dashed ones correspond to their linear counterparts. From the bottom, each series of curves corresponds to $f = 0$ (neutral polymeric system), 0.075, 0.1, 0.15 and 0.2, respectively

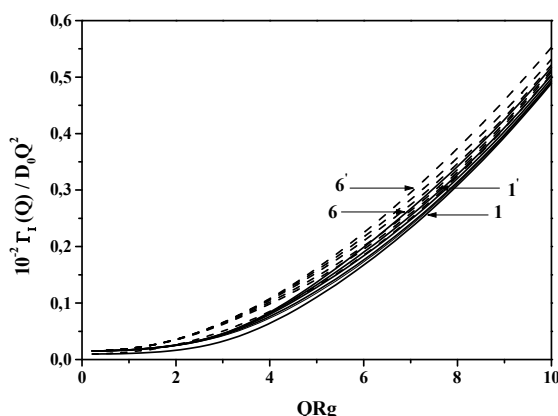


Fig. 3a. Variations of $\Gamma_T(Q)/D_0Q^2$, upon QR_g , for a ternary system made of charged ($f_1 \neq 0$) and neutral ($f_2 = 0$) homopolymers in solution, for several values of the charge parameter f_1 . The solid curves represent cyclic chains, whereas the dashed ones correspond to their linear counterparts. From the bottom, each series of curves corresponds to $f_1 = 0$ (neutral polymeric system), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.3

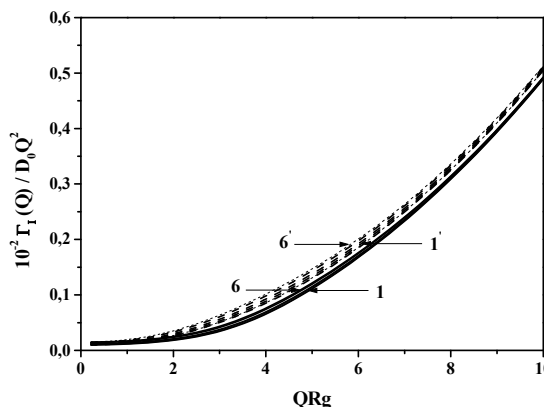


Fig. 3b. Variations of $\Gamma_T(Q)/D_0Q^2$, upon QR_g , for a ternary system made of two similarly charged homopolymers ($\mu = +1$), with $f_1 = 0.1$ and different values of f_2 . The solid curves represent cyclic chains, whereas the dashed ones correspond to their linear counterparts. From the bottom, each series of curves corresponds to $f_2 = 0$ (the polymer 2 is neutral), 0.01, 0.03, 0.05, 0.075 and 0.1, respectively

3.2.3. Initial slope of $S_I(Q, t)$

The quantity $S_I(Q, t)$ is an interesting correlation function, because it is directly measurable, in the zero mean contrast conditions, by light or neutrons scattering experiments, that is

$$(a_1 - s)x + (a_2 - s)(1 - x) = 0 \tag{27}$$

In this case, the dynamic structure factor $S(Q, t)$ becomes proportional to $S_I(Q, t)$,

$$S(Q, t) = (a_1 - s)^2 x^2 \Phi^2 S_I(Q, t), \quad (28a)$$

where the function $S_I(Q, t)$ is defined in Eq. (11b). On the other hand, it is easy to show that $S_I(Q, t)$ decreases with time according to the bimodal function [12, 13]

$$S_I(Q, t) = a_I e^{-\Gamma t} + a'_I e^{-\Gamma' t}, \quad (29)$$

and its initial relaxation is governed by frequency, Γ_I , given by

$$\Gamma_I = - \left. \frac{\partial}{\partial t} \ln S_I(Q, t) \right|_{t=0} = \frac{a_I \Gamma + a'_I \Gamma'}{a_I + a'_I}. \quad (30a)$$

Combining the general equations expressing a_I , a'_I , Γ and Γ' , in terms of elements Ω_{ij} and S_{ij} , yields

$$\Gamma_I = k_B T Q^2 \frac{M_I(Q)}{S_I(Q)}, \quad (30b)$$

where the intermediate mobility, $M_I(Q)$, is given by

$$\Phi^2 M_I(Q) = \frac{M_{11}(Q)}{x^2} + \frac{M_{22}(Q)}{(1-x)^2} - \frac{M_{12}(Q) + M_{21}(Q)}{x(1-x)}. \quad (30c)$$

In the Rouse limit, this mobility takes the following simpler form

$$\Phi^2 M_I = \frac{1}{\zeta x(1-x)}. \quad (30d)$$

Furthermore, the calculation of $S_I(Q) = S_I(Q, t=0)$, based on elements $S_{ij}(Q)$ defined in Eqs. (19a)-(19c), leads to the result

$$\Phi^2 S_I(Q) = \frac{ZP(Q)[1+w\Phi ZP(Q)]}{x(1-x)D(Q)}, \quad (30e)$$

where the quantity $D(Q)$ is defined in Eqs. (19d) and (19e), whereas the quantity w is given by

$$w = x^2 U_{11} + (1-x)^2 U_{22} + 2x(1-x)U_{12}. \quad (30f)$$

By substituting Eqs. (20c)-(20e) in Eq. (30f), we get

$$w = v + 2x(1-x)\chi + \alpha(Q)[x f_1 + \mu(1-x) f_2]^2, \quad (30g)$$

while the combination of Eqs. (30d)-(30g) with Eq. (30b) provides the relation expressing Γ_I

$$\frac{\Gamma_I}{Q^2 D_0} = \frac{D(Q)}{P(Q) \left\{ 1 + [v + 2x(1-x)\chi + \alpha(Q)(x f_1 + (1-x)\mu f_2)^2] \Phi ZP(Q) \right\}}. \quad (31)$$

In Fig. 3a, we have represented the variations of $\Gamma_I/Q^2 D_0$, upon the dimensionless wave-vector $Q R_g$, for a mixture of two cyclic polymers in solution, where only one cyclic polymer carries a charge ($f_1 \neq 0, f_2 = 0$), and for different values of f_1 . This figure shows a behaviour similar to that shown in Fig. 1 and a relatively weak sensibility to the charge parameter f_1 . Fig. 3b confirms this behavior, since it illustrates the case of a mixture of

two charged polymers for a given value of f_1 ($f_1 = 0.1$) and several values of f_2 ranging from 0 to 0.1. Curves are practically similar for all values of f_2 , and are slightly affected by the charge parameter. A slight discrepancy between these curves, corresponding to both linear and cyclic species, is observed, because we probably considered that the solvent quality is the same for the two unlike polymers. It is worth also noting that these curves can be reproduced in other conditions of charge distribution, with similar concluding remarks.

4. CONCLUSIONS

We have described the dynamics of mixtures of weakly charged cyclic polymers in solution. The considered solution also incorporates, in addition to an ordinary solvent, small ions, such as counterions coming from the ionization of polymers, and eventually, added salt. We have supposed that the small ions are point-like and do not contribute to the scattering signal or to the interaction properties. But free ions contribute to the screening of the electrostatic interaction and ensure the overall electroneutrality condition.

The present description does not mean that the coupling between counterions and polyions is completely neglected. This is reflected not only through the overall electroneutrality condition but also via the screening of the electrostatic interaction described by the quantity $\alpha(Q)$, which appears in the expressions of the relaxation frequencies. Moreover, the electrostatic interaction between monomers, described by the Debye-Hückel model, is introduced in the framework of the present work assuming that the total interaction combines the excluded volume and electrostatic interactions. In fact, this assumption, used in the calculation of the static structure factors in the Rouse limit, is sufficient to describe the dynamics of the studied systems for short times. In this description, the internal structure of the chain and its dynamics (internal modes) are completely expressed for short times via the first-cumulant Ω , the eigenvalues Γ and Γ' and, hence, the mean relaxation frequencies Γ_T and Γ_I . The corresponding variations, upon the renormalized wave-vector QR_g , illustrated in different figures, clearly show that the internal modes demonstrate for $QR_g > 1$. In the limit of low values of the wave-vector amplitude Q , the form factor of the polyion is not relevant, since $P(Q) \sim 1$, and one recovers the well-known results for point like particles. In particular, the results from coupled modes theory, neglecting the dynamics of counterions, are obtained. The present study constitutes a generalization of the previous works [5, 22, 23], by taking into account the effects of the excluded volume interactions and the deformation of the chain in despite of the dynamics of the small ions has been omitted.

The fundamental assumptions of the introduced model are based on the use of the random phase approximation (RPA), for the calculation of the static structure matrix, the Debye-Hückel approximation, for the description of the Coulomb interaction between charged monomers, and the Rouse model that neglects hydrodynamic interactions. We emphasize that, in the concentration-range located above the overlap concentration, Φ^* , corresponding approximately to $v\Phi^*Z = 1$, these approximations are reliable. As a matter of fact, above this concentration, one can admit that, in the absence of strong concentration fluctuations, the RPA describes quite well the structural properties of the mixture. Moreover, the overall electroneutrality condition requires that the concentration of small ions, ensuring the screening of the electrostatic interaction, increases proportionally with the concentration of polyions. Therefore, the screening becomes more effective, and the Debye-Hückel approximation introduces an extra interaction, which is added to that of the excluded volume.

We note that, above Φ^* , the hydrodynamic interactions are screened, and the Rouse model is a good candidate for the description of the dynamics of the mixture. It appears that, if the polymers remain weakly charged by keeping a low ionization degree (i.e., $f \ll 1$), we can still define a transition from the diluted regime towards semi-dilute one, which is not significantly different from that observed in the neutral limit [9]. In addition, in the case of neutral polymers, the calculation of $S(Q)$, based on RPA method, leads to coherent results in diluted regime, even in the presence of strong concentration fluctuations. Indeed, we recover the results of the single contact approximation, as established, for the first time, by Zimm [24] for polymer/solvent mixtures.

Finally, we point out that the Debye-Hückel approximation remains valid as long as we restrict ourselves to weakly charged polymers, only. Another aspect, neglected in the present work, is in relation with the memory effects in the description of the time evolution of $S(Q, t)$. Indeed, the starting point of the formalism consists to admit that the dynamic structure matrix evolve according a single exponential. The introduction of the memory effects is a problem more difficult to treat, and requires more attention, if an additional improvement of the dynamic description is proven necessary.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We are much indebted to Professor M. Benmouna for fruitful discussions. The first author (A. B) would like to thank the *Polymer Physics and Critical Phenomena Laboratory* (Casablanca, Morocco) for their kinds of hospitality during his regular visit.

REFERENCES

1. M. Benmouna, T.A. Vilgis, I.F. Hakem, and A. Négadi, *Macromolecules* 24, 6418 (1991); A. Négadi, M. Benmouna, and T.A. Vilgis, *Rev. Mar. Sci. Phys.* 1, 96 (1998); A. Bensafi, M. Benhamou, S. Khaldi, H. Benahmed, S. Mansouri, S. Souali, L. Bouzina, I. Abdellaoui, and L. Yakoubi, *Chinese Journal of Physics* 46, 578 (2008).
2. M. Benmouna, T.A. Vilgis, A. Bensafi, and L. Larabi, *Rev. Mar. Sci. Phys.* 2, 127 (2002).
3. A. Bensafi, M. Benhamou, L. Bouzina, S. Khaldi, and A. Boussaïd, *Courrier du Savoir*, N°3, 93 (2003).
4. A. Bensafi, S. Khaldi, L. Bouzina, and M. Benmouna, *Courrier du Savoir*, N°3, 103 (2003).
5. I.F. Hakem, *Master Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 1991; I.F. Hakem, *PhD Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 1997; H. Benahmed, *Master Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 2002.
6. E.F. Casassa, *J. Polym. Sci. Part A* 3, 604 (1965).
7. P. Debye, *J. Phys. and Colloid Chem.* 51, 18 (1947).
8. A. Bensafi, U. Maschke, and M. Benmouna, *Polym. Int.*, 49, 175 (2000).
9. M. Benmouna, T.A. Vilgis, and I.F. Hakem, *Macromolecules* 25, 1144 (1992).
10. T. Odjik, *J. Polym. Sci.* 15, 477 (1977).
11. S. Khaldi, *PhD Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 1997; A. Négadi, *Master Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 1992; A. Négadi, *PhD Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 2000; A. Bensafi, *PhD Thesis*, Abou Bekr Belkaïd University, Algeria, 2007; M. Benmouna and U. Maschke, in *Cyclic Polymers: Theoretical Aspects of Cyclic Polymers: Effects of Excluded Volume Interactions*, edited by J.A. Semlyen, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, Chapter 16, pp 741-790, 2000.
12. M. Benmouna, H. Benoît, M. Duval, and Z. Akcasu, *Macromolecules* 20, 1107 (1987); R. Borsali, M. Duval, and M. Benmouna, *Macromolecules* 22, 816 (1989); R. Borsali, M. Duval, and M. Benmouna, *Polymer* 30, 611 (1989).
13. Z. Akcasu, G. Nägele, and R. Klein, *Macromolecules* 24, 4408 (1991); Z. Akcasu, in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, edited by W. Brown, Oxford University Press, Oxford, 1992.
14. Z. Akcasu, M. Benmouna, and B. Hammouda, *J. Chem. Phys.*, 80, 2762 (1984); Z. Akcasu, M. Benmouna, and B. Hammouda, *J. Chem. Phys.* 85, 1921 (1986).
15. F. Nallet, G. Jannink, J. Hayter, R. Oberthür, and C. Picot, *J. Phys. (Paris)* 44, 87 (1983).
16. T. A. Vilgis and R. Borsali, *Phys. Rev.*, 43, 6857 (1991).
17. U. Genz, *PhD Thesis*, Konstanz University, Germany, 1989.
18. M. Drifford and J. P. Dalbiez, *J. Phys. Chem.* 88, 5368 (1984).
19. S. Förster, M. Schmidt, and M. Antonietti, *Polymer* 31, 781 (1990).
20. M. Sedlacèk, C. Konak, P. Stepanek, and J. Jakes, *Polymer* 31, 253 (1990).
21. J. M. Schurr and K.S. Schmitz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 37, 271 (1986).
22. T. Odjik, *Macromolecules* 12, 688 (1979).
23. L. Belloni, M. Drifford, and P. Turq, *J. Phys. Lett. (Paris)* 46, 207 (1985).
24. B. Zimm, *J. Chem. Phys.* 16, 1093 (1948).

Résumé

Cette thèse, qui s'articule autour de six chapitres, se veut une contribution à l'étude des propriétés statiques et dynamiques de diffusion d'homopolymères et de copolymères linéaires et cycliques neutres et faiblement chargés en solution.

Le premier chapitre décrit les concepts de base essentiels à la compréhension de la physique des polymères neutres et chargés en solution et dresse le bilan des travaux effectués à ce jour sur les polyélectrolytes d'un point de vue théorique et expérimental.

Quand au second chapitre, il traite de la statique de mélanges ternaires d'homopolymères linéaires et cycliques faiblement chargés en solution, placés dans différentes conditions de distribution de charges.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dynamique des mêmes systèmes polymériques.

Le quatrième chapitre consiste en une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés de diffusion dynamique des polymères linéaires neutres et de leurs homologues cycliques en bon solvant.

Le cinquième chapitre présente une confrontation des résultats théoriques aux mesures de diffusions statique et dynamique réalisées sur des copolymères biséquencés non symétriques faiblement chargés en solution.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats, aux conclusions y afférentes et aux perspectives.

Mots clés: polyélectrolyte, homopolymère linéaire et cyclique, diffusion statique et dynamique, bon solvant, copolymère biséquenté, comportement de phases.

Abstract

This thesis, which is composed of six chapters, provides a contribution to the study of static and dynamic scattering properties of linear and cyclic homopolymers and copolymers in solution.

The first chapter describes of essential concepts for understanding the physical of neutral and charged polymers in solution and gives the stock of work carried to date so far on the polyelectrolytes of a theoretical and experiment point of view.

The second chapter deals with the static of weakly charged linear and cyclic homopolymer ternary mixture in solution, placed in several charge distributions.

The third chapter is devoted to the theoretical study of the dynamic of the same polymeric system.

The fourth charter consist of a comparative study of the effects of the excluded volume on the dynamic scattering properties of neutral linear polymers and their cyclic homologous in good solvent.

The fifth chapter presents a confrontation of the theoretical results with measure of static and dynamic scattering realized on weakly charged dissymmetric diblock copolymers in solution.

The last chapter discusses the main results and reviews the conclusions of interest and some perspectives.

Key words: polyelectrolyte, homopolymer linear and cyclic, static and dynamic scattering, good solvent, diblock copolymers, phase component.

ملخص

هذه المذكورة، التي تحتوي على ستة فصول، تعطي مساهمة في دراسة الخواص الستاتيكية و الديناميكية لمبامرات مستقيمة و دائرية مشحونة و غير مشحونة في محاليل.

الفصل الأول يعطي المفاهيم الأساسية التي تسمح بادراك علم فيزياء المبلمرات الغير مشحونة و المشحونة في محاليل يعطي نبذة عن جميع الأعمال التي أنجزت لحد الآن من الناحية النظرية و التجريبية.

الفصل الثاني يعالج الخواص الستاتيكية لخليط ثلاثي من المبلمرات المستقيمة و الدائرية ضعيفة الشحن في محاليل مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف توزيع الشحن.

الفصل الثالث مكرس لدراسة الخواص الديناميكية لنفس المحلول.

الفصل الرابع يتضمن تحليل مقارن لتأثيرات مذيب جيد على الخواص الديناميكية لمبلمرات غير مشحونة مستقيمة و دائرية.

الفصل الخامس يعطي مقارنة للنتائج النظرية مع التجارب الستاتيكية و الديناميكية التي انجزت على مبلمرات مشحونة جزئيا في محاليل.

الفصل السادس، الذي يناقش النتائج ذات الأهمية و الخلاصة الرئيسية، ينتهي بتقديم بعض الأفق.

مفتاح

مبلمرات مشحونة، مبلمرات مستقيمة و دائرية، الخواص الستاتيكية و الديناميكية، مذيب جيد، مبلمرات مركبة، تصرف حالة.