

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



*Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen*

*Faculté des Sciences*

*Département de Physique*

Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen



Laboratoire de Recherche sur les  
**Macromolécules**

## MÉMOIRE

Pour Obtenir le Diplôme de

### MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des Polymères

Présenté par

*M<sup>lle</sup> BENMESSAOUD Nouara*

sur le Thème

*Etude Comparative des Propriétés Statiques de  
Diffusion de Copolymères Biséquencés Linéaires et  
Cycliques faiblement Chargés en Solution*

Soutenu le 2 Juillet 2012 devant le jury composé de:

M <sup>me</sup> BENMOUNA Farida	Professeur à l'UABT	Présidente
M <sup>r</sup> KOTBI Mohammed	Professeur à l'UABT	Examineur
M <sup>r</sup> BOUSSAID Abdelhak	M.C.A à l'UABT	Examineur
M <sup>r</sup> BENSAFI Abd-El-Hamid	M.C.A à l'UABT	Encadreur



# *TABLE DES MATIÈRES*

# ***TABLE DES MATIÈRES***

**Avant-propos**

**Table des symboles et Abréviations**

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>4</b>
<b>Chapitre 1. Concepts de Base.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Définition et Classification des Polyélectrolytes.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Généralités sur les Polyélectrolytes: Longueurs Caractéristiques...</b>	<b>7</b>
1.2.1. Longueur de Bjerrum.....	8
1.2.2. Longueur de Debye.....	9
1.2.3. Longueur de Persistance.....	11
<b>1.3. Conformation d'une Chaîne Isolée.....</b>	<b>12</b>
1.3.1. Chaîne Très Chargée: Condensation.....	12
1.3.2. Condensation de Manning.....	13
1.3.3. Modèle de Fuoss, Katchalsky et Lifson.....	14
1.3.4. Localisation Effective des Contreions.....	15
<b>1.4. Différents Régimes de Concentration.....</b>	<b>15</b>
<b>1.5. Notion de Blob Electrostatique.....</b>	<b>17</b>
<b>1.6. Les techniques de diffusion.....</b>	<b>17</b>
<b>1.7. La diffusion statique (ou la diffusion élastique).....</b>	<b>19</b>
1.7.1 Facteur de forme: $P(Q)$ .....	19

1.7.2 Facteur de structure: $S(Q)$ .....	22
<b>1.8. Propriétés Structurales de Copolymères Biséquence Linéaire et Cyclique en Solution Diluée.....</b>	<b>22</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>26</b>
<b>Chapitre 2. Diffusion Statique par des Copolymères Faiblement Chargés en Solution.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>2.2. Cas des Copolymères Biséquences.....</b>	<b>33</b>
<b>2.3. Cas des Copolymères Biséquences Symétriques en Solution.....</b>	<b>36</b>
2.3.1. Cas d'un Copolymère Biséquence Symétrique Neutre.....	38
2.3.2. Cas d'un Copolymère Biséquence Symétrique Chargé.....	43
2.3.2.1. Cas d'un Copolymère Partiellement Chargé.....	43
2.3.2.2. Cas des Copolymères Totalement Chargés.....	49
$\alpha$ . Monomères de Charges Similaires.....	49
$\beta$ . Monomères de Charges Opposées.....	54
<b>2.4. Copolymère Biséquence Non Symétrique en Solution.....</b>	<b>58</b>
2.4.1. Copolymère Non Symétrique Neutre.....	59
2.4.2. Copolymère Non Symétrique Chargé.....	63
2.4.2.1. Copolymère Partiellement Chargé ( $f_b = 0$ ).....	63
$\alpha$ . Monomères de Charges Similaires ( $f_a = f_b = f ; \mu = +1$ ).....	68
$\beta$ . Monomères de Charges Opposées.....	70
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>72</b>
<b>Chapitre 3: Discussion des Résultats, Conclusions et Perspectives.....</b>	<b>74</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>78</b>

## *Avant-propos*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules sous la direction de Monsieur BENSAFI Abd-El-Hamid, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa modestie, son suivi et ses orientations au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont à Madame Benmouna Farida, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui a bien voulu accepter d'examiner le présent travail et de présider le jury de mon mémoire.*

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

*Je suis très reconnaissante à Monsieur Boussaid Abdelhak, Maître de Conférences à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de mon mémoire.*

*Enfin, que toutes les personnes, associées de près ou de loin à l'élaboration du présent travail, soient vivement remerciées.*

*Table des Symboles  
et Abréviations*

## *INDICES INFÉRIEURS*

*a* Polyion A.

*b* Polyion B.

*n* Neutre.

## *INDICES SUPÉRIEURS*

-1 Inverse.

\* Recouvrement, Critique (ou de condensation).

## *LETTRES LATINES MINISCULES*

*a* Longueur de Diffusion du Monomère A, longueur du monomère d'espèce A.

*b* Longueur de Diffusion du Monomère B, longueur du monomère d'espèce B, Distance Entre Deux Charges Successives le Long de la Chaîne.

*e* Charge des Différentes Espèces Ioniques en Solution, Amplitude de la Charge de l'Électron.

*f* Paramètre de Charge.

*i* Espèce Monomérique d'un Constituant *i* Donnée.

*j* Espèce Monomérique d'un Constituant *j* Donnée.

$l_B$  Longueur de Bjerrum.

$k_B$  Constante de Boltzman.

$\frac{\partial n}{\partial c}$  Incrément d'Indice de Réfraction.

*t* Variable

*v* Volume Exclu.

*x* Composition du Mélange Polymérique en Monomères d'Espèce *a*.

## LETTRES LATINES MAJUSCULES

$C^*$	Concentration Critique de Recouvrement.
$C^{**}$	Concentration de la solution en régime semi-dilué.
$\mathcal{D}$	Dénominateur Résultant de la somme de $\mathcal{D}_n$ et de $\mathcal{D}_e$ .
$\mathcal{D}_n$	Dénominateur dans la limite Neutre.
$\mathcal{D}_e$	Dénominateur Exprimant la Part de Contribution Electrostatique.
$I$	Force Ionique.
$I(Q)$	Intensité diffusée.
$L$	Longueur du Contour.
$L_{pT}$	Longueur de Persistance Totale.
$L_{pi}$	Longueur de Persistance Intrinsèque.
$L_{ep}$	Longueur de Persistance Electrostatique.
$P_l(Q)$	Facteur de Forme Intermédiaire.
$P_r(Q)$	Facteur de Forme Total.
$Q$	Amplitude du Vecteur d'Onde de Diffusion.
$QR_g$	Amplitude du Vecteur d'Onde de Diffusion Normalisée.
$S_{ij}(Q)$	Facteur de Structure Partiel entre Espèces Monomériques i et j.
$S_r(Q)$	Facteur de Structure Total.
$S_l(Q)$	Facteur de Structure Intermédiaire.
$T$	Total, Température Absolue.
$Z$	Degré de Polymérisation d'une Chaîne.

## LETTRES GRECQUES MINISCULES

$\chi_{ij}$	Paramètre d'Interaction de Flory- Huggins entre les Espèces Monomériques i et j.
$\varepsilon_0$	Permittivité Diélectrique du Vide.
$\varepsilon$	Permittivité Diélectrique du Milieu.
$\varphi$	Concentration en Polymère.
$\varphi_s$	Concentration du Solvant.
$\varphi_{sel}$	Concentration en Sel Ajouté.
$\kappa^{-1}$	Longueur d'Ecran de Debye-Hückel.
$\zeta$	Taux de Charge.
$\zeta_{Manning}$	Taux de Charge Effectif Correspondant au Seuil de Condensation de Manning.
$\lambda_i$	Longueur d'Onde du Faisceau Incident.
$\theta$	Angle d'Observation (ou de diffusion).
$\xi_e$	Taille du Blob Electrostatique.
$\phi(r)$	Potentiel Electrostatique.

## SYMBOLES

$\langle \dots \rangle$	Indique la Moyenne Thermique d'une Grandeur donnée.
$\partial$	Dérivée.

## ABREVIATIONS

Fig.	Signifie Figure.
RPA	Random Phase Approximation (ou Approximation de la Phase Aléatoire).
ADN	Acide désoxyribonucléique.

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

---

En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le bois, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle. Les principaux domaines d'application sont l'emballage, le bâtiment, les transports et l'électricité. Les matériaux plastiques sont donc aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne. Le marché de ces polymères synthétiques est occupé en majeure partie par quelques polymères de coût peu élevé dit « de commodité ».

Afin de répondre aux exigences du marché qui requiert sans cesse de nouvelles ou de meilleures propriétés, des alliages de polymères sont réalisés. De tels alliages permettent d'élargir le panel des propriétés sans pour autant polymériser de nouveaux monomères. Les polymères sont mélangés à l'état fondu dans des outils industriels appelés extrudeuses. Si les polymères sont miscibles, le mélange est homogène et présente des propriétés intermédiaires entre les deux composés. Cependant, en raison de l'incompatibilité thermodynamique de la plupart des polymères de nature chimique différente, le mélange conduit souvent à une démixtion macroscopique appelée macroséparation de phases. Cette séparation est analogue au phénomène de ségrégation spontanée de l'eau dans l'huile. Les propriétés du mélange sont alors détériorées. Un alliage de qualité nécessite en effet une dispersion fine (taille micronique ou submicronique) et une bonne adhésion entre les phases. Pour pallier ce problème d'incompatibilité entre les chaînes de polymères, il est possible de synthétiser des macromolécules constituées par les deux types de chaînes. Une telle macromolécule est appelée copolymère à blocs. Chaque bloc tend à se séparer mais ne peut le faire à l'échelle macroscopique en raison de la liaison covalente entre les blocs. On obtient alors un mélange structuré à l'échelle dite mésoscopique (quelques dizaines de nanomètres), on parle de microséparation de phase. Les chaînes s'organisent en structures fort régulières et variées en fonction de l'architecture du copolymère, du type de monomères, de la longueur des chaînes et de la séquence des monomères au sein des chaînes. Les propriétés des copolymères sont directement liées à cette faculté d'autoassemblage. De la maîtrise de cette organisation dépend l'élaboration de nouveaux matériaux et en particulier de nouveaux alliages de polymères.

Les propriétés des copolymères sont directement liées à leurs propriétés d'autoassemblage. En effet, un copolymère structuré ne présente pas du tout les mêmes

## Introduction Générale

---

caractéristiques qu'un mélange homogène au niveau moléculaire. Au niveau industriel, la nanostructuration des copolymères à blocs est mise à profit dans les élastomères thermoplastiques, les adhésifs "hot melts" ou sensibles à la pression, pour le renforcement des polymères amorphes (par exemple, le polystyrène) ou pour celui des polymères semi-cristallins...

Depuis plus de deux décennies, les propriétés de diffusion de copolymères séquencés linéaires en solution font l'objet d'études actives tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Cependant, les polyméristes ont accordé peu d'attention à leurs homologues cycliques, en raison principalement de difficultés liées à leur synthèse avec des poids moléculaires élevés et une faible polydispersité.<sup>2,3</sup> A titre d'exemple, l'ADN, qui est un polymère cyclique bien documenté dans la littérature, revêt un caractère important du fait de ses applications potentielles et de son rôle dans l'organisation des cellules vivantes. De telles structures polymériques suscitent un intérêt fondamental non seulement parce qu'elles constituent un modèle macromoléculaire simple susceptible d'élucider les concepts de base de la physique des composés macromoléculaires mais aussi parce qu'elles existent souvent en l'état dans la nature sous la forme de polymères biologiques tels que les polypeptides, les polysaccharides et les macromolécules d'ADN.<sup>4</sup>

D'autre part, les propriétés de diffusion statique des solutions de polyélectrolytes (contenant les copolymères chargés) ont fait l'objet d'études actives tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental en recourant à des techniques telles que la diffusion de la lumière, de rayons X et de neutrons<sup>7, 8, 10, 11</sup>. Une caractéristique singulière des polyélectrolytes se traduit par l'apparition d'un pic de diffusion, lequel a été prédit théoriquement et confirmé expérimentalement. Lorsque la diffusion de la lumière est utilisée, le pic est observé à de très faibles concentrations. En revanche, la technique de diffusion, utilisant un faisceau de neutrons ou de rayons X, permet de déceler le même pic à des concentrations plus élevées, largement supérieures à celle de recouvrement  $C^*$ , comme cela a été défini pour les polymères neutres placés dans des conditions similaires de masse<sup>9</sup>. D'un point de vue théorique, aux faibles concentrations, le pic de diffusion est interprété en utilisant l'argument des corrélations du type liquide, tandis que, pour celles relativement importantes, on a souvent recours à l'argument du

## Introduction Générale

---

trou de corrélation et, parfois, on s'appuie sur le fait que des structures ordonnées apparaissent à des concentrations suffisamment élevées.

Notre travail, organisé en deux chapitres, se veut une contribution à l'étude comparative des propriétés statiques de diffusion des copolymères linéaires et cycliques faiblement chargés en solution.

Après une introduction générale passant en revue quelques applications des polymères et l'intérêt d'étudier les polymères cycliques, le premier chapitre est consacré à la présentation des concepts de base permettant de comprendre le comportement des polyélectrolytes en solution.

Quant au second chapitre, il est dévolû à l'étude de la diffusion statique par des copolymères linéaires et cycliques faiblement chargés en solution.

Notre travail s'achève naturellement par une discussion des résultats, des conclusions et des perspectives.

### ***Références Bibliographiques***

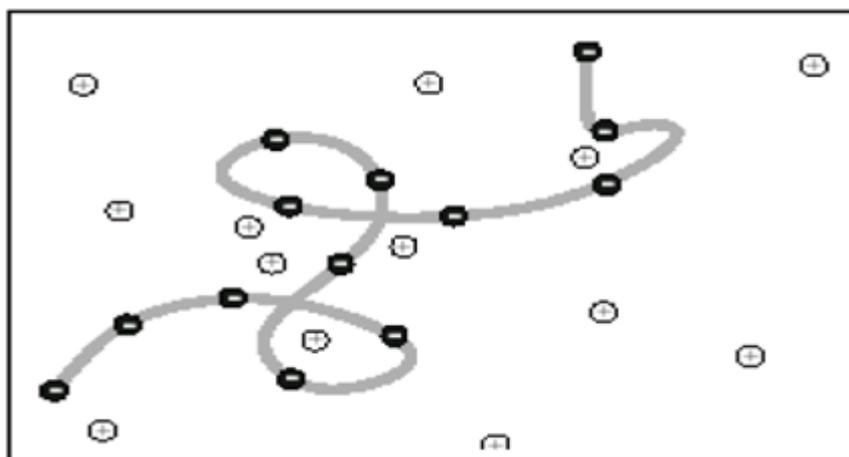
1. Jouenne, S. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
2. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
3. Rabin, I.; Marko, J. F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1503.
4. Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A)* **1963**, 50, 730.
5. Strazielle, C.; Benoît, H. *Macromolecules* **1975**, 8, 203.
6. Bensafi, A Khaldi, S; Bouzina, L; Benmouna, M. *Courrier du Savoir –* N°03, Janvier **2003**, pp. 103-107.
7. Tanford, C. *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley and Sons, New York, **1961**.
8. Higgins, J. S. and Benoît, H. *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, **1994**.
9. Oudet, C. *Polymères: Structure et Propriétés*, Edition Masson, **1994**.
10. Benahmed, H. *Mémoire de Magister*, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2002**.
11. Benahmed, H. *Thèse de Doctorat*, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2012**.

*Chapitre 1*

*Concepts de Base*

### 1.1. Définition et Classification des Polyélectrolytes<sup>1-9</sup>

Les polyélectrolytes peuvent être définis comme des macromolécules chargées possédant un nombre important de groupes ionisables: ces groupes se dissocient en solution complètement ou partiellement selon la polarité du milieu pour donner des polyions (polyanions ou polycations). A chaque groupe ionisé est alors associé un contreion de signe opposé qui se déplace plus ou moins librement dans la solution et permet de remplir la condition d'électroneutralité du système. La figure (1.1) représente de façon schématique un polyélectrolyte en solution.<sup>10</sup>



**Fig 1.1.** Représentation schématique d'un polyélectrolyte (anionique) en solution.

Dans la réalité, les contreions ont tendance à s'accumuler dans le voisinage immédiat du polyion, tandis que les coions, qui sont des ions de même charge que celle portée par le polyion, y sont globalement exclus. 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, qui sont dues essentiellement aux interactions électrostatiques présentes dans le milieu, provenant des charges portées par le polyion. 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 ces 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 polysulfonate de styrène, noté PSSNa, ainsi que le polyacide méthacrylique (PMA) peuvent être pris respectivement comme exemple de polyélectrolyte fort et faible.

Selon leur origine, deux types de polyélectrolytes sont généralement distingués: les polyélectrolytes naturels (les polysaccharides, l'ADN...) et les polyélectrolytes synthétiques (comme le PSSNa, le polyacide acrylique: PAA...). La plupart des macromolécules biologiques (protéines, polysaccharides, acides nucléiques, 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. 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 puisque ce sont 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.

Outre leur origine, les polyélectrolytes peuvent être classés d'un point de vue architectural. Cette classification, qui est la plus largement utilisée, distingue quatre types de polyélectrolytes:

- les polyélectrolytes flexibles où les chaînes de polymères peuvent se replier facilement comme le PSSNa, le polyacide méthacrylique (PMA), le polyacide acrylique (PAA), les polypeptides (poly-L-lysine).

- les polyélectrolytes semi-rigides dits de type "worm like" où les chaînes présentent une certaine rigidité comme certains polysaccharides naturels (xanthane, succyloglucane...)

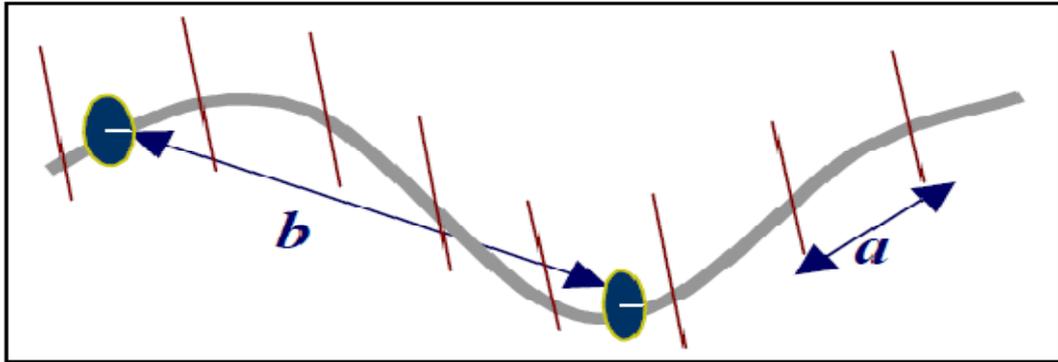
- les polyélectrolytes rigides dits de type "rod like" pouvant être représentés schématiquement sous forme de cylindre, les fragments d'ADN avec une longueur inférieure à 50 nm (puisque au-dessus de celle-ci, l'ADN est de type semi-rigide) constituent le système polyélectrolyte le plus représentatif de cette catégorie.

- 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 (l'héparine).

### ***1.2. Généralités sur les Polyélectrolytes: Longueurs Caractéristiques***

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

- le taux de charge qui représente le rapport entre la taille d'un monomère  $a$  et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne,  $b$  :  $\zeta = a / b$  ;



**Fig 1. 2.** Représentation schématique d'une chaîne de polyélectrolyte.

- le paramètre de charge ou de densité linéaire  $f$  représente le rapport entre la longueur de Bjerrum  $l_B$  et la distance entre deux sites ioniques successifs le long de la chaîne  $b$ :

$$f = \frac{l_B}{b}$$

- la force ionique,  $I$ , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et donc de la concentration en contreions dissociés et en sel ajouté  $\varphi_{sel}$ .

### 1.2.1. Longueur de Bjerrum

Le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques, tout d'abord le potentiel coulombien de portée infinie ( $1/r$ ), ensuite la condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins deux espèces ioniques. La longueur de Bjerrum est la distance à laquelle l'interaction de Coulomb entre deux charges non écrantées est égale à l'énergie thermique. C'est la distance minimale entre deux charges: la distance au-delà de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires devient inférieure à l'énergie thermique  $k_B T$ .

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (1.1)$$

dans l'eau, à 25 °C,  $l_B = 7 \text{ \AA}$ .

### 1.2.2. Longueur de Debye

La linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann<sup>11</sup> permet de trouver des solutions analytiques avec une décroissance exponentielle en fonction de la distance de l'objet chargé. La longueur typique de décroissance est la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  définie par:

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_B I)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

C'est une mesure de la portée de l'interaction électrostatique, c'est-à-dire de l'épaisseur de la double couche électrique en présence de sel. En d'autres termes, la longueur  $\kappa^{-1}$  est reliée à la concentration des contreions (c'est-à-dire à la force ionique  $I$ ).

Dans le cas des solutions diluées, on peut simplifier la relation (1.2) et écrire:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \varphi_f \quad (1.3)$$

$$\text{Si } f < 1 \quad , \quad \varphi_f = \varphi + 2\varphi_{sel} \quad (1.4)$$

$$\text{Si } f > 1 \quad , \quad \varphi_f = \frac{\varphi}{f} + 2\varphi_{sel} \quad (1.5)$$

où  $\varphi_f$  est la concentration des ions monovalents libres,  $\varphi$  la concentration en monomères et  $\varphi_{sel}$  la concentration en sel ajouté.



**Fig 1. 3.** Représentation de la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$ .

### 1.2.3. Longueur de Persistance

Connaître la conformation des chaînes dans le cas de polymères linéaires chargés se révèle être un problème plus complexe que pour les polymères 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, Odijk<sup>12</sup> ainsi que Skolnick et Fixman<sup>13</sup> présentèrent des théories très similaires pour prendre en considération la contribution

## Concepts de Base

---

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  $L_{pi}$ ; l'autre prend en considération la rigidité de la chaîne due aux interactions électrostatiques: la longueur de persistance électrostatique  $L_{pe}$

$$L_{pt} = L_{pi} + L_{pe} \quad (1.6)$$

avec

$$L_{pe} = \frac{l_B}{4\kappa^2 b^2} \quad (1.7)$$

L'expression de  $L_{pe}$  ci-dessus 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 Houwaart<sup>14</sup> modifièrent l'expression de la longueur de persistance électrostatique en combinant les équations de  $L_{pe}$  et de  $f$ :  $L_{pe} = \frac{f^2}{4\kappa^2 l_B}$ . Lorsque la densité de charge atteint sa limite, c'est-à-dire lorsque  $\zeta \geq 1$ , Odijk<sup>15</sup> a montré que la longueur de persistance pouvait s'écrire plus simplement sous la forme:  $L_{pe} = \frac{1}{4\kappa^2 l_B}$ .

Plus récemment,<sup>16</sup> 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 deux monomères).

### **1.3. Conformation d'une Chaîne Isolée**

Cette description de base s'applique en pratique au cas suffisamment dilué où les chaînes ne subissent pas l'influence des autres. Le point de départ est le suivant: les polyions sont supposés idéalement flexibles, en bon solvant (la permittivité diélectrique  $\epsilon$  est supposée constante). On considère de plus que les contreions sont tous dissociés et libres de se mouvoir à de grandes distances de la chaîne. Enfin, il n'y a pas d'écrantage des forces Coulombiennes: la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$  est infinie. Dès qu'elle est supérieure à  $L$ , la conformation à l'échelle de la chaîne est étirée:

$$R \sim Z a \quad (1.8)$$

Cette conformation allongée a été retrouvée par différentes méthodes: considérations énergétiques, résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann,<sup>17, 18</sup> méthode variationnelle,<sup>19</sup> lois d'échelle,<sup>20</sup> théorie de champ moyen.<sup>21</sup>

#### **1.3.1. Chaîne Très Chargée: Condensation**

Lorsque le taux de charge  $\zeta$  le long des chaînes est élevé (supérieur à une valeur seuil,  $\zeta_{Manning}$ , que nous allons définir), une partie des contreions devrait rester proche du macroion, et être totalement liée à celui-ci, ou partiellement seulement (bloquée à une distance finie). Il s'agit d'effets de condensation. Nous allons citer deux démonstrations qui mettent en lumière ces deux types d'états liés.

### 1.3.2. *Condensation de Manning*

Le processus de condensation proposé par Manning<sup>23, 24</sup> après les premiers calculs d'Oosawa<sup>25</sup> par exemple, concerne une chaîne rigide. Sa taille  $l_r$  est beaucoup plus grande que la taille  $a$  des unités monomériques et porte une fraction  $\zeta$  de charges monovalentes distantes de  $b$ . La chaîne est modélisée par un fil infiniment fin ayant une densité linéique de charge uniforme. Dans ces conditions, le potentiel électrostatique créé par la chaîne à une distance  $r < l_r$  s'écrit (on néglige la contribution des contreions):

$$\phi(r) = \left( \frac{e}{2\pi\epsilon b} \right) \ln(r) = \left( \frac{2k_B T l_B}{eb} \right) \ln(r) \quad (1.9)$$

Si la distribution des contreions suit la statistique de Maxwell-Boltzmann, il vient:

$$n(r) = n_0 \exp(-\phi(r)) \sim r^{-2l_B/b} \quad (1.10)$$

où  $n_0$  est la densité moyenne des contreions. Le nombre de contreions par unité de longueur situés à une distance inférieure à  $r$  est donc:

$$p(r) = \int_0^r 2\pi r' n(r') dr' = 2\pi n_0 \int_0^r r' \left(1 - \frac{2l_B}{b}\right) dr' \quad (1.11)$$

La dernière intégrale ne converge en 0 que si la puissance de  $r$  est supérieure à  $-1$ , c'est à dire si  $b > l_B$ . Dans ces conditions, on considère qu'il n'y a pas de condensation. En revanche, si  $b < l_B$ , l'intégrale diverge. Il est donc nécessaire d'admettre que dans ces conditions, il y a condensation, de telle façon que la distance entre charges dissociées  $b_{eff}$  rétablit la relation  $b_{eff} > l_B$ . La longueur de Bjerrum revêt alors un nouveau sens physique: c'est la longueur minimale entre deux charges dissociées le long de la chaîne. Le seuil de Manning s'écrit donc:  $\zeta_{Manning} = \frac{a}{l_B}$ .

En pratique, la chaîne n'est pas infiniment fine (elle possède un rayon axial). La borne inférieure de l'intégrale doit donc être finie (plus de divergence). Malgré cela, la valeur seuil prédite pour la condensation est assez bien vérifiée. Il a été observé expérimentalement que, pour des taux chimiques  $\zeta_{chim} < \zeta_{Manning}$ , les propriétés (pression osmotique, facteur de structure) dépendaient du taux de charge. Ils n'en dépendent plus au-dessus du seuil de Manning.<sup>25, 26</sup>

### 1.3.3. Modèle de Fuoss, de Katchalsky et de Lifson

Par une approche de Poisson-Boltzmann, les auteurs,<sup>23, 27</sup> font un calcul du potentiel électrostatique créé par une chaîne rigide, infiniment longue, entourée de son nuage de contreions. Cette chaîne fait partie d'un ensemble de macroions tous parallèles entre eux. En fait, la présence des autres chaînes (de densité par unité de surface  $\Gamma$ ), impose une surface équipotentielle où le champ électrique créé par la macromolécule disparaît. Ainsi, la chaîne et ses contreions, contenus dans chaque cylindre, sont considérés comme indépendants, bien que nous ne soyons pas à proprement parler en régime dilué.

La surface équipotentielle peut être approximée par un cylindre de rayon  $R = \left(\frac{1}{\pi\Gamma}\right)^{1/2}$ .

En résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann avec ces conditions aux limites:

$$\Delta\phi(r) = -\kappa^2 \exp-\phi(r) \quad (1.12)$$

on obtient un potentiel  $\phi(r)$  qui dépend de façon critique du paramètre de charge  $f$ , avec deux expressions différentes au-dessus et au-dessous du seuil de Manning. La distribution des ions est déterminée  $\phi(r)$ .

En résumé, près du polyion, l'énergie d'interaction entre les contreions et la chaîne est largement supérieure à  $k_B T$  (donc au terme entropique); les contreions peuvent être considérés comme confinés à une distance finie des chaînes. Cette énergie d'interaction est en revanche plus faible que  $k_B T$  loin de la chaîne, où les ions se comportent comme libres.

### **1.3.4. Localisation Effective des Contreions**

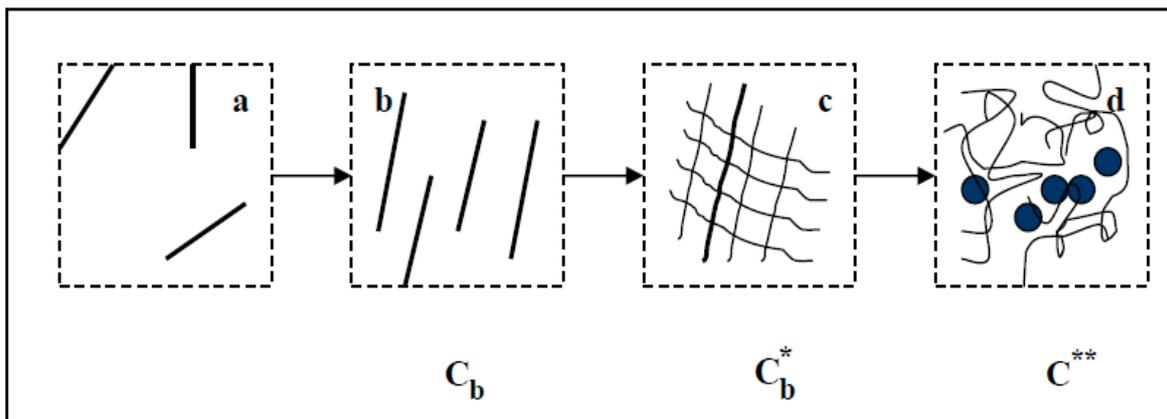
La condensation peut donc s'interpréter comme une non dissociation des groupements chargés de la macromolécule si on prend le modèle de Manning au pied de la lettre. En fait, elle peut également s'interpréter comme une quantité de contreions piégés au voisinage de la chaîne, ce qui apparaît plus clairement dans le deuxième modèle (Fuoss et Katchalsky). On peut donc penser que les contreions vont pouvoir se mouvoir librement le long de la chaîne, longitudinalement, dans une gaine de taille finie.

### **1.4. Différents Régimes de Concentration**

Aux faibles concentrations, les chaînes sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime 'semi-dilué'. La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement  $C^*$ . Elle est atteinte lorsque la concentration en solution est égale à la concentration locale d'une chaîne. Enfin, aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est 'concentrée'.

## Concepts de Base

Le rôle des contreions dans la configuration d'une chaîne de polyélectrolyte est essentiel. En régime dilué, la longueur de Debye est beaucoup plus grande que la distance entre deux chaînes. Par conséquent, les contreions, répartis uniformément, écrantent peu les interactions entre monomères chargés. Les polyélectrolytes ont une configuration étendue dont la taille est proportionnelle au nombre  $Z$  de monomères. En augmentant la concentration des polyélectrolytes, le nombre élevé de contreions (longueur de Debye réduite) diminue la répulsion entre monomères. Les polyélectrolytes 'en forme de bâtonnet' du régime dilué deviennent plus flexibles en régime semi-dilué. Le modèle isotrope, proposé par de Gennes et al.,<sup>28</sup> consiste à supposer que les chaînes s'enchevêtrent pour former un réseau isotrope et postule l'existence d'une longueur de corrélation,  $\zeta_c$  qui permet de caractériser tout le système.

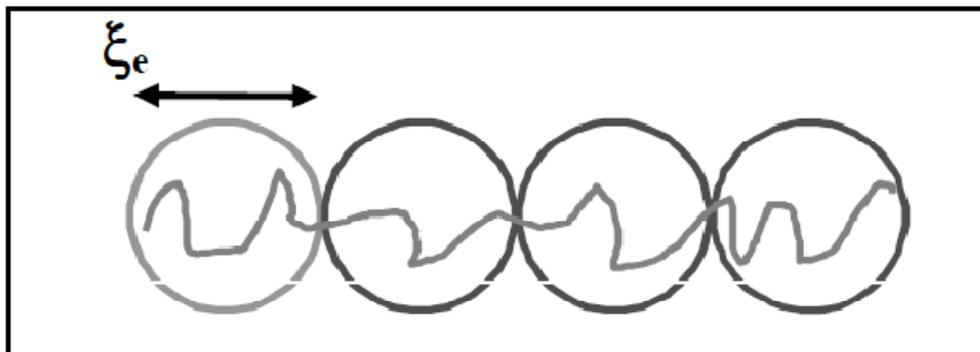


**Fig 1. 4.** Solutions de polyélectrolyte d'après A.Mandel (1988).

- a) Régime dilué (bâtonnets librement orientés),
- b) Régime de transition (polyions étirés),
- c) Régime de transition (polyions semi-flexibles),
- d) Régime semi-concentré (polyions flexibles)

### 1.5. Notion de Blob Electrostatique

L'approche en lois d'échelle permet de montrer qu'en solution diluée si le taux de charge n'est pas trop élevé, on peut définir une taille  $\xi_e$  au-dessous de laquelle la chaîne n'est pas perturbée par la présence des charges et adopte la conformation qu'elle aurait si elle était neutre (c'est-à-dire  $\xi_e$  correspond à la longueur pour laquelle l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$  et l'énergie électrostatique se compensent). La chaîne est alors divisée par la pensée en sous-unités de taille  $\xi_e$  qu'on appelle blobs électrostatiques.<sup>29, 30</sup> Un blob électrostatique isolé correspond donc à une petite chaîne constituée de  $Z_e$  monomères de taille  $a$ , de charge globale  $qe = fZ_e e$  ( $fZ_e$  charges élémentaires réparties uniformément le long de la chaîne) pour laquelle l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$  compense exactement l'énergie de répulsion électrostatique  $U_{elect}$  sommée sur toutes les paires de charges:



**Fig 1. 5.** Représentation d'un blob électrostatique

### 1.6. Les Techniques de Diffusion

Depuis une trentaine d'années, les techniques de diffusion ont largement collaboré à l'étude des polyélectrolytes en solution. D'après le modèle isotropique de de Gennes, l'intensité diffusée  $I(Q)$  reflète les interactions intramoléculaires mais aussi intermoléculaires et s'exprime de manière générale:  $I(Q) = S(Q) \cdot P(Q)$  où  $P(Q)$  représente

le facteur de forme et est déterminé par la taille et la forme des particules tandis que le facteur de structure,  $S(Q)$ , est relié aux interactions intermoléculaires et dépend notamment de la concentration en polymère et de la force ionique. Les techniques de diffusion permettent alors de comprendre le comportement de polymères (chargés ou non) en solution et de déterminer leur structure. Ainsi, de nombreuses expériences de diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons aux petits angles ont été réalisées. Ces techniques sont applicables car les vecteurs d'onde  $Q$  (définis ci-dessous) accessibles peuvent être reliés, grâce à la loi de Bragg, à des distances du même ordre de grandeur que les distances caractéristiques rencontrées dans les systèmes polyélectrolytes.<sup>1</sup>

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda_i} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.13)$$

où  $\lambda_i$ ,  $n$  et  $\theta$  représentent respectivement la longueur d'onde du faisceau incident, l'indice de réfraction et l'angle de diffusion.

Deux types de diffusion peuvent être distingués : la diffusion statique et la diffusion dynamique. De façon imagée, la première est une photographie alors que la seconde est un court métrage. 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.<sup>10</sup>

### **1.7. La Diffusion Statique (ou la Diffusion Elastique)**

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  $\theta$ , c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde  $Q$ . Ce maximum, apparaissant à un certain vecteur d'onde noté  $Q_{\max}$ , est typique des solutions de polyélectrolytes, puisque pour un polymère neutre, l'intensité diffusée est une courbe monotone décroissante en fonction de  $Q$ . 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.<sup>1</sup>

#### **1.7.1. Facteur de Forme $P(Q)$**

Le facteur de forme est fonction de la forme d'un objet individuel. Il est directement fonction des positions des diffuseurs élémentaires au sein de celui-ci. Le facteur de forme tend toujours vers 1 aux petites valeurs de  $Q$ . Si le système est en régime dilué et que les objets sont assez dispersés pour ne pas avoir d'interaction entre eux, alors le facteur de structure est lui aussi égal à 1 et la mesure de l'intensité à petits  $Q$  est directement fonction des préfacteurs et permet d'atteindre une taille caractéristique, le rayon de giration, ainsi que la masse via la densité pour les objets diffusants. Nous donnons ici des exemples pour quelques objets simples.

- **Sphère**

Une sphère de rayon  $R$  a pour facteur de forme l'expression suivante:

$$P(Q) = \left( \frac{(3(\sin(QR) - QR \cos(QR)))}{(QR)^3} \right)^2 \quad (1.14a)$$

Cette fonction possède dans la zone de décroissance (moyens et grands  $Q$ ) des oscillations dues aux fonctions sinus et cosinus.

Si  $QR \ll 1$ , alors un développement limité donne:

$$P(Q) = 1 - \frac{(QR_g)^2}{3} \quad (1.14b)$$

avec

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad (1.14c)$$

On se retrouve alors dans le régime de Guinier qui permet de mesurer le rayon de giration d'un objet.

De même si  $QR \gg 1$ ,  $\sin(QR) \approx \cos(QR) \approx \frac{1}{2}$  et on obtient alors:

$$P(Q) \propto \frac{9}{2} (QR)^4 \quad (1.15a)$$

On parle alors de régime de Porod et on observe une diffusion en  $Q^{-4}$  typique des interfaces abruptes. Cette expression permet de mesurer une surface spécifique pour l'objet.

De même que dans le cas des chaînes Gaussiennes, un bon moyen de représenter un facteur de forme de protéine est une représentation en  $Q^4I(Q)$ .

- ***Chaîne Gaussienne***

Une chaîne Gaussienne correspond à une chaîne qui effectue une marche aléatoire dont le déplacement carré moyen  $\langle r^2 \rangle$  est proportionnel au nombre  $N$  de pas de longueur  $a$ . La distance entre les extrémités est nulle en moyenne mais sa distribution suit une loi Gaussienne. Ainsi, le facteur de forme d'une chaîne Gaussienne s'écrit:

$$P(Q) = \frac{2(e^{-x} - 1 + x)}{x^2} \quad (1.15a)$$

avec

$$x = Q^2 R_g^2 \quad (1.15b)$$

Pour mieux représenter cette fonction, on utilise une représentation en  $Q^2I(Q)$  qui est appelée représentation de Kratky.

- ***Chaîne à volume exclu***

Une chaîne à volume exclu est une structure moins compacte que la chaîne Gaussienne. L'origine est un gonflement dû à des effets de solvant. Elle est très inhomogène et ne possède pas de facteur de forme connu. Néanmoins, il est généralement admis que son facteur de forme aux  $Q$  intermédiaires varie tel que:

$$P(Q) \propto Q^{-1.7} \quad (1.16)$$

### 1.7.2. Facteur de Structure $S(Q)$

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

### 1.8. Propriétés Structurales de Copolymères Biséquencés Linéaire et Cyclique en Solution Diluée

Les propriétés structurales de copolymères séquencés linéaires en solution ont suscité un intérêt considérable et fait l'objet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales. Cependant, leurs homologues cycliques n'ont retenu l'attention que d'un nombre limité de chercheurs principalement du fait de difficultés liées à leur synthèse avec des poids moléculaires élevés et une faible polydispersité. Dans ce qui suit, nous allons présenter un formalisme théorique permettant une analyse systématique de données de diffusion, relatives à des copolymères séquencés d'architectures arbitraires, et de suggérer quelques indications concernant le traitement de celles-ci.

Pour des raisons de commodité, nous avons eu recours à la notation suivante:

$$D(U_i) = P(U_i) = \frac{2}{U_i^2} (e^{-U_i} + U_i - 1) \text{ avec } U_i = Q^2 R_g^2, i = a, b, T \quad (1.17a)$$

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

$$U_a = x U_T \quad \text{et} \quad U_b = (1-x)U_T \quad (1.17b)$$

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

$$P_a(Q) = D(U_a) \quad (1.17c)$$

$$P_b(Q) = D(U_b) \quad (1.17d)$$

$$P_{ab} = H(U_a).H(U_b) \quad (1.17e)$$

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

$$H(U_t) = \frac{1 - e^{-U_T}}{U_T} \quad (1.18)$$

Par ailleurs, dans le traitement des polymères cycliques, nous rencontrons aussi l'intégrale de Dawson ou des fonctions qui s'y apparentent, telles que la fonction erreur à argument complexe.<sup>31</sup> Dans ce cas, nous introduisons une autre fonction  $C(U_T, \nu)$ :

$$C(U_T, \nu) = \frac{2}{\sqrt{U_T}} e^{-U_T/4} \int_{\nu}^{\sqrt{U_T}/2} dt e^{t^2} \quad (1.19a)$$

On peut noter, à titre d'exemple, que le facteur de forme d'un homopolymère cyclique peut s'écrire comme suit:<sup>32</sup>

$$C(U_T, 0) = \frac{2}{\sqrt{U_T}} e^{-U_T/4} \int_0^{\sqrt{U_T}/2} dt e^{t^2} \quad (1.19b)$$

Les facteurs de forme d'un copolymère biséquencé cyclique sont tout-à-fait différents de ceux caractérisant son homologue linéaire; en effet:

$$P_a(Q) = \frac{x^{-\frac{1}{2}}}{x^2} C \left[ U_T, \left( \frac{1}{2} - x \right) \sqrt{U_T} \right] + \frac{1-x}{x} H [U_T x (1-x)] \quad (1.20a)$$

$$P_b(Q) = \frac{1}{(1-x)^2} C \left[ U_T, \left( \frac{1}{2} - x \right) \sqrt{U_T} \right] + \frac{x}{1-x} H [U_T x (1-x)] \quad (1.20b)$$

$$P_{ab}(Q) = \frac{C(U_T, 0) - x^2 P_a(Q) - (1-x)^2 P_b(Q)}{2x(1-x)} \quad (1.20c)$$

tandis que celui de la moitié d'une chaîne de copolymère cyclique est donné par la relation suivante:

$$P_{1/2}(Q) = \frac{4}{U_T} \left( 1 - e^{-U_T/4} \right) \quad (1.20d)$$

### ***Références Bibliographiques***

1. Negadi, A. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1992**.
2. Negadi, A. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2000**.
3. Hakem, I. F. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1991**.
4. Hakem, I. F. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1991**.
5. Négadi, A; Benmouna, M. and Vilgis, T. A. *Rev. Mar. Sci. Phys.* **1998**, 1, 96-108.
6. Benahmed, H. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2002**.
7. Khaldi, S. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1997**.
8. Bensafi, A. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2007**.
9. Benahmed, H. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2012**.
10. Moinard, D. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, **2003**.
11. Debye, P and Hückel, E. *Physik Zeitschr.* **1923**, 24,185.
12. Odijk, T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, 15, 477.

13. Skolnick, J. and Fixman, M. *Macromolecules*. **1977**, 10, 944.
14. Odijk, T. and Houwaart, A.C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, 16, 627.
15. Odijk, T. *Macromolecules*. **1979**, 12, 688.
16. Ullner, M. and Woodward, C.E. *Macromolecules*. **2002**, 35, 1437.
17. Joanny, J.F. and Barrat, J.L. *Advances in Chemical Physics*, vol. XCIV, (**1996**).
18. Alfrey, T.; Berg, P.W. and Morawetz, H. *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 543.
19. Lifson, S. and Katchalsky, A. *J. Polym. Sci.* **1953**, 13, 43.
20. Flory, P. *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, New York, (**1967**)).
21. de Gennes, P.G.; Pincus, P.; Velasco, R.M. and Brochard, F. *J. Phys. (France)*, **1976**, 37, 1461.
22. Pfeuty, P. *J. Phys.* **1978**, 39, C2-149.
23. Manning, G.S. *J. Chem. Soc.* **1949**, 73, 924.
24. Nishida, K.; Kaji, K. and Kanaya, T. *Macromolecules*. **1995**, 28, 2472.
25. Essafi, W. *Thèse*, Université Paris-Sud Orsay, **1996**.
26. Fuoss, R.M.; A. Katchalsky, A. and Lifson, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1951**, 37, 579.
27. de Gennes, P.G.; Pincus, P.; Velasco, R.M. and Brochard, F. *J. Phys.* **1976**, 37, 1461.
28. Belloni, L. *Colloids Surface A.* **1998**, 140, 227.
29. Vagharchakian, L. *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, **2003**.
30. Cotton, J. P. *Small Angle Neutron Scattering: Introduction and Variations on Contrast. Journal de Physique Iv*, 9 (P1): 21-49, **1999**.

## Concepts de Base

---

31. Abramowitz, M. and Stegun, I. A. Handbook of Mathematical Functions 1964, AMS 555, NBS. Also, Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. W. *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, **1965**.
32. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 604.

## *Chapitre 2*

*Etude des Propriétés Statiques de diffusion  
des Copolymères Biséquencés Linéaires et  
Cycliques Faiblement Chargés en Solution*

### 2.1. Introduction

Il est reconnu depuis quelque temps que la célèbre formule de Zimm,<sup>1-6</sup> qui est à l'origine obtenue pour les mélanges binaires polymère/solvant en régime dilué, a une large gamme d'applications:

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

En effet, il a été montré expérimentalement que son application n'est pas limitée aux solutions diluées mais peut expliquer les données<sup>7, 8</sup> dans une large gamme de concentrations qui peut s'étendre au-delà de la concentration de recouvrement  $C^*$ , c'est-à-dire, dans le régime semi-dilué. La notation utilisée ici est standard: nous rappelons brièvement que  $S(Q)$  représente le facteur de structure usuel,  $S_0(Q)$  est le facteur de structure idéal qui est défini en termes de la concentration du polymère  $\phi$ , du degré de polymérisation  $Z$  et du facteur de forme  $P(Q)$  comme suit:  $S_0(Q) = \phi \cdot Z \cdot P(Q)$  où  $Q$  représente l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion. Le paramètre de volume exclu  $v$  est défini, en termes de la concentration du solvant<sup>4</sup> ( $\phi_s = 1 - \phi$ ) et du paramètre d'interaction polymère/solvant  $\chi_{ps}$ , comme suit:

$$v = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{ps} \quad (2.2)$$

Une justification théorique de la validité de l'équation (2.1) dans une large gamme de concentrations est donnée par Benoît et al.<sup>9, 10</sup> De plus, sa généralisation aux mélanges de polymères à plusieurs constituants est simple,<sup>11,12,13</sup> et est obtenue en écrivant l'équation (2.1) sous forme matricielle:

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(Q) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(Q) + \underline{\underline{V}} \quad (2.3)$$

Pour les homopolymères, la matrice de structure du système idéal est diagonale et ses éléments sont donnés comme suit  $S_i^0 = \varphi_i Z_i P_i(Q)$  où l'indice  $i$  se rapporte au polymère d'espèce  $i$ . Les éléments de la matrice de volume exclu  $V$  sont définis en termes de  $\varphi_s$  et du paramètre d'interaction de Flory  $\chi_{ij}$  d'après les relations suivantes:

$$i \neq j; \quad v_{ij} = \frac{1}{\varphi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \quad (2.4a)$$

$$i = j; \quad v_{ii} = \frac{1}{\varphi_s} - 2\chi_{is} \quad (2.4b)$$

Récemment, ces résultats ont été étendus ultérieurement pour englober le cas des homopolymères faiblement chargés.<sup>14</sup> Cette généralisation a été basée sur l'hypothèse selon laquelle la matrice d'interaction peut être écrite comme la somme de la matrice de volume exclu et de celle d'interaction électrostatique de sorte que:

$$S^{-1}(Q) = S_0^{-1}(Q) + V + \alpha(Q)F \quad (2.5a)$$

où

$$\alpha(Q) = \frac{4\pi l_B}{Q^2 + \kappa^2} \quad (2.5b)$$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

et  $F$  désigne une matrice carrée dont les éléments sont définis ci-après:

$$F_{ij} = \mu_{ij} f_i f_j \quad (2.5c)$$

où  $\mu_{ij} = +1$  si les monomères  $i$  et  $j$  portent des charges de même signe, et  $\mu_{ij} = -1$  dans le cas contraire. A la lumière de ces résultats, il est clair que l'approximation de Debye-Hückel a été utilisée pour modéliser les interactions électrostatiques entre monomères chargés. S'agissant de la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$ , elle est définie par la relation suivante:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left[ \sum_i f_i \varphi_i + \varphi_{sel} \right] \quad (2.6)$$

où  $l_B = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T}$ , relation dans laquelle  $l_B$  et  $e$  représentent respectivement la longueur de Bjerrum classique (égale à 7 Å dans le cas de l'eau à 25 °C) et l'amplitude de la charge de l'électron, tandis que les grandeurs respectives  $\varepsilon$ ,  $f_i$  et  $\varphi_{sel}$  désignent la permittivité diélectrique, la valence de la charge portée par le monomère d'espèce  $i$  et la concentration du sel ajouté. En écrivant l'équation (2.6), nous avons fait usage de la condition d'électroneutralité globale qui requiert que la concentration des contreions d'espèce  $i$  soit égale à  $f_i \varphi_i$ . Il y a lieu de noter que l'équation (2.5a) peut être écrite sous la forme suivante:

$$S^{-1}(Q) = \left\{ S^{-1}(Q) \right\}_{neutre} + \alpha(Q)F \quad (2.7)$$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

où la quantité  $\{S^{-1}(Q)\}_{neutre}$  est définie par l'équation (2.3).

L'objectif de ce chapitre consiste à étendre l'application des équations (2.5a) et (2.7) aux copolymères chargés. Dans le paragraphe qui suit, nous discutons le cas d'un copolymère biséquencé et donnons les formes explicites des facteurs de structure statique  $S_{ij}(Q)$  qui peuvent être directement mesurés par les expériences de diffusion de neutrons utilisant la technique du marquage.<sup>7, 8, 15</sup> Il existe d'autres facteurs de structure qui correspondent à diverses combinaisons des facteurs  $S_{ij}(Q)$  et apportent des significations physiques intéressantes qui sont utiles à comprendre parce qu'elles déterminent les configurations et les interactions des espèces chargées. Nous considérons, en particulier, le facteur de structure total  $S_T(Q)$  qui, pour un copolymère constitué de deux espèces de monomères, notées A et B, est donné par:

$$S_T(Q) = S_{aa}(Q) + S_{bb}(Q) + 2S_{ab}(Q) \quad (2.8)$$

Nous considérons aussi le facteur de structure intermédiaire  $S_I(Q)$  défini comme suit:

$$S_I(Q) = \frac{S_{aa}(Q)}{x^2} + \frac{S_{bb}(Q)}{(1-x)^2} - \frac{2S_{ab}(Q)}{x(1-x)} \quad (2.9)$$

où  $x$  représente la teneur en monomères d'espèce A à l'intérieur d'une chaîne, c'est-à-dire que  $x = \frac{Z_a}{Z}$  désigne le rapport de la longueur de la séquence A au degré de polymérisation total. On note que le facteur de structure total  $S_T(Q)$  est directement proportionnel à l'intensité diffusée si les longueurs de diffusion (pour les neutrons) ou les incréments d'indice de réfraction (pour la lumière) des deux espèces sont identiques.

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

Le facteur de structure intermédiaire est directement accessible si la longueur de diffusion moyenne ou la moyenne  $\frac{\partial n}{\partial c}$  est nulle<sup>11</sup>.

Dans le troisième paragraphe, nous appliquons les équations pour le copolymère biséquencé au cas symétrique correspondant à  $x = \frac{1}{2}$ . Nous examinons en premier lieu la limite neutre et introduisons alors l'effet de l'interaction coulombienne en utilisant diverses distributions de charge. Dans le quatrième paragraphe, nous considérons le cas où les courbes sont modifiées du fait de l'absence de symétrie entre les séquences.

### 2.2. Cas des Copolymères Biséquencés

Pour des raisons de simplicité, nous examinons le cas d'un copolymère biséquencé de composition  $x$  et de concentration totale  $\phi$ . Pour simplifier davantage les équations, nous admettons que les deux espèces ont le même paramètre d'interaction avec le solvant (c'est-à-dire que,  $\chi_{as} = \chi_{bs}$ ), mais elles doivent être incompatibles si leur paramètre d'interaction  $\chi$  est grand. Cette dernière simplification signifie que les paramètres de volume exclu satisfont aux conditions suivantes:

$$v_{aa} = v_{bb} = v \quad \text{et} \quad v_{ab} = v + \chi \quad (2.10)$$

Compte-tenu de ces hypothèses et à partir de l'équation (2.5a), on obtient aisément les résultats suivants:

$$\begin{aligned} & \left( x^2 \phi Z \right)^{-1} \mathfrak{D}(Q) S_{aa}(Q) = \\ & P_a(Q) + \left[ v + \alpha(Q) f_b^2 \right] (1-x)^2 \phi Z \Delta P(Q) \end{aligned} \quad (2.11a)$$

$$\begin{aligned} & \left( (1-x)^2 \varphi Z \right)^{-1} \mathfrak{D}(Q) S_{bb}(Q) = \\ & P_b(Q) + \left[ \nu + \alpha(Q) f_b^2 \right] x^2 \varphi Z \Delta P(Q) \end{aligned} \quad (2.11b)$$

$$\begin{aligned} & \left( x(1-x) \varphi Z \right)^{-1} \mathfrak{D}(Q) S_{ab}(Q) = \\ & P_{ab}(Q) - \left[ \nu + \alpha(Q) \mu f_a f_b \right] x(1-x) \varphi Z \Delta P(Q) \end{aligned} \quad (2.11c)$$

avec  $S_{ab}(Q) = S_{ba}(Q)$  et  $\mu_{ab} = \mu$ . Le dénominateur commun  $\mathfrak{D}(Q)$  peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\mathfrak{D}(Q) = \mathfrak{D}_n(Q) + \mathfrak{D}_e(Q) \quad (2.12a)$$

où le dénominateur dans la limite neutre  $\mathfrak{D}_n$  et la contribution électrostatique  $\mathfrak{D}_e$  s'expriment d'après les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_n(Q) &= 1 + \nu \varphi Z P_T(Q) + 2x(1-x) \chi \varphi Z P_{ab}(Q) \\ & - \chi (2\nu + \chi) \varphi^2 Z^2 x^2 (1-x)^2 \Delta P(Q) \end{aligned} \quad (2.12b)$$

et

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_e &= \alpha(Q) \varphi Z \{ x^2 f_a^2 P_a(Q) \\ & + (1-x)^2 f_b^2 P_b(Q) + 2x(1-x)^2 \mu f_a f_b P_{ab}(Q) \\ & + [\nu (f_a - \mu f_b)^2 - 2\chi \mu f_a f_b] \varphi Z x^2 (1-x)^2 \Delta P(Q) \} \end{aligned} \quad (2.12c)$$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

Dans le reste de ce chapitre, nous omettrons l'argument  $Q$ , quand il n'est pas nécessaire, pour simplifier les notations. Nous rappelons que le terme croisé  $P_{ab}$  peut être défini en termes du facteur de forme total  $P_T$ ,  $P_a$  et  $P_b$  comme suit:

$$P_T = x^2 P_a + (1-x)^2 P_b + 2x \cdot (1-x) P_{ab} \quad (2.13a)$$

$$\Delta P = P_a \cdot P_b - P_{ab}^2 \quad (2.13b)$$

L'usage des équations (2.11) conduit aux expressions de  $S_T$  et de  $S_I$  :

$$(\varphi Z)^{-1} \mathcal{D} . S_T = P_T + \left[ \alpha \cdot (f_a - \varepsilon f_b)^2 - 2\chi \right] \cdot \varphi Z x^2 \cdot (1-x)^2 \Delta P \quad (2.14)$$

$$(\varphi Z)^{-1} \mathcal{D} . S_I = P_I + \left\{ v + 2\chi x \cdot (1-x) + \alpha \bar{f}^{-2} \right\} \varphi Z \Delta P \quad (2.15a)$$

où le facteur de forme intermédiaire  $P_I$  est défini selon la relation:

$$P_I = P_a + P_b - 2P_{ab} \quad (2.15b)$$

avec  $P_I(Q=0) = 0$ . Le carré moyen du paramètre de charge est défini par:

$$\bar{f}^{-2} = x^2 f_a^2 + (1-x)^2 f_b^2 + 2x(1-x) \mu f_a f_b \quad (2.15c)$$

Dans ce qui suit, nous admettrons que les facteurs de forme du copolymère biséquencés linéaires  $P_a$ ,  $P_b$  et  $P_T$  ne sont pas modifiés significativement par l'introduction des interactions électrostatiques qui est une conséquence de notre hypothèse de polymères faiblement chargés. Nous supposons également que ces facteurs de forme peuvent être décrits essentiellement par la fonction classique de Debye:

$$P_i = \frac{2}{U_i^2} (e^{-U_i} + U_i - 1) \quad U_i \equiv Q^2 R_{g_i}^2 \quad i = 1, 2, T \quad (2.15d)$$

où  $R_g$  représente le rayon de giration.

L'effet de rigidité devrait être introduit dans ces facteurs de forme; pour ce faire, on peut faire usage de plus d'équations adéquates qui sont bien documentées dans la littérature tel le modèle de chaîne fantôme, etc. Dans le paragraphe suivant, nous discuterons les implications de ces résultats dans le cas du copolymère biséquencé symétrique dont les deux blocs ont la même taille, soit  $x = \frac{1}{2}$ . Nous considérons plusieurs distributions de charge y compris la limite neutre. Le copolymère biséquencé non symétrique, correspondant à  $x \neq \frac{1}{2}$ , est examiné ultérieurement.

### 2.3. Cas des Copolymères Biséquencés Symétriques

Ces systèmes conduisent principalement à des simplifications importantes des équations car ils nécessitent la connaissance de seulement deux facteurs de forme au lieu de trois et  $x = 1-x = \frac{1}{2}$ . Il vient:

$$P_a = P_b = P_{1/2} \quad (2.16a)$$

$$2.P_T = P_{1/2} + P_{ab} \quad (2.16b)$$

En substituant ces résultats dans les équations (2.11), on obtient:

$$(4\phi Z)^{-1} \mathfrak{D}(Q)S_{aa}(Q) = P_{1/2} + (v + \alpha f_b^2) \phi Z P_T \cdot (P_{1/2} - P_T) \quad (2.17a)$$

$$(4\phi Z)^{-1} \mathfrak{D}(Q)S_{bb}(Q) = P_{1/2} + (v + \alpha f_a^2) \phi Z P_T \cdot (P_{1/2} - P_T) \quad (2.17b)$$

$$(4\phi Z)^{-1} \mathfrak{D}(Q)S_{ab}(Q) = P_{ab} - [v + \chi + \alpha \mu f_a f_b] \phi Z P_T \cdot (P_{1/2} - P_T) \quad (2.17c)$$

La partie neutre du dénominateur peut être écrite convenablement sous la forme d'un produit selon la relation:

$$\mathfrak{D}_n = \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \phi Z (P_{1/2} - P_T) \right] \cdot \left[ 1 + \left( v + \frac{\chi}{2} \right) \phi Z P_T \right] \quad (2.18)$$

tandis que celle électrostatique s'écrit:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_e = & \alpha \frac{\varphi Z}{4} \{ P_{1/2} (f_a - \mu f_b)^2 + 4\mu f_a f_b \cdot P_T \\ & + [v \cdot (f_a - \mu f_b)^2 - 2\chi\mu f_a f_b] \varphi Z P_T \cdot (P_{1/2} - P_T) \} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Il est aisé de déduire les facteurs de structure total et intermédiaire; en effet, en combinant les équations (2.14), (2.15) et (2.17), on obtient:

$$(\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D}.S_T = P_T \left\{ 1 + \left[ \alpha \left( \frac{f_a - \mu f_b}{2} \right)^2 - \frac{\chi}{2} \right] \varphi Z (P_{1/2} - P_T) \right\} \quad (2.20)$$

$$(4\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D}.S_I = (P_{1/2} - P_T) \left\{ 1 + \left[ \alpha \left( \frac{f_a - \mu f_b}{2} \right)^2 + v + \frac{\chi}{2} \right] \varphi Z P_T \right\} \quad (2.21)$$

Plusieurs cas de distributions de charge peuvent être examinés, mais nous débutons avec la limite neutre en vue d'être capable d'identifier les interactions électrostatiques de longue portée.

### 2.3.1. Cas du Copolymère Biséquencé Symétrique Neutre

Les facteurs de structure sont obtenus immédiatement en posant  $f_a = f_b = 0$  dans les précédentes équations.

Nous concentrons notre attention sur les facteurs de structure  $S_{aa}(Q)$ ,  $S_T(Q)$  et  $S_I(Q)$ . S'agissant de  $S_{aa}$ , il se déduit à partir de l'équation (2.17a) en posant  $f_a = f_b = 0$ .

$$\left(\frac{\phi Z}{4}\right)^{-1} \mathfrak{D}_n S_{aa} = P_{1/2} + \nu \phi Z P_T \left(P_{1/2} - P_T\right) \quad (2.22)$$

En tenant compte du dénominateur  $\mathfrak{D}_n$  exprimé par l'équation (2.18), on obtient:

$$(\phi Z)^{-1} S_T = P_T \left[ 1 + \left( \nu + \frac{\chi}{2} \right) \phi Z P_T \right]^{-1} \quad (2.23)$$

et

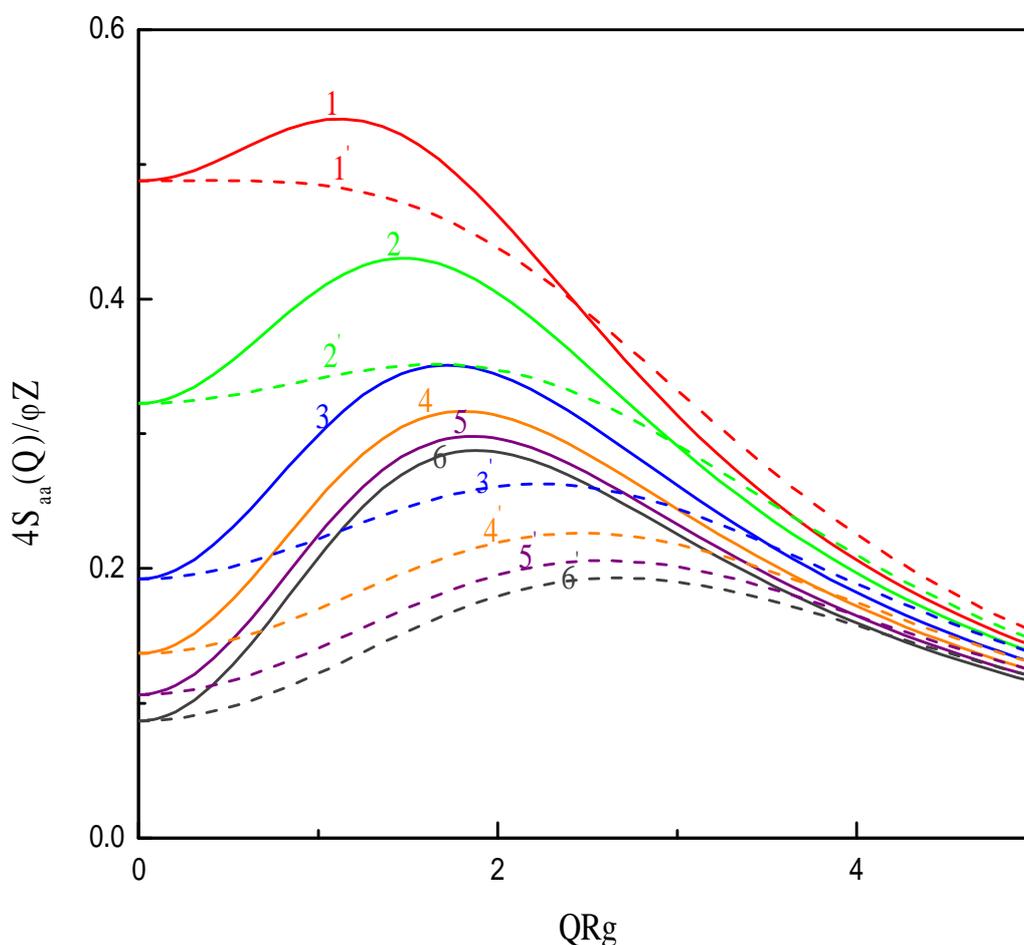
$$(4\phi Z)^{-1} S_I = \left( P_{1/2} - P_T \right) \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \phi Z \left( P_{1/2} - P_T \right) \right]^{-1} \quad (2.24)$$

L'équation (2.23) indique que  $S_T$  correspond au facteur de structure que l'on devrait obtenir à partir d'une solution d'homopolymères identiques, caractérisée par un facteur de forme  $P_T(Q)$  et un paramètre de volume exclu  $\nu + \frac{\chi}{2}$ , tandis que l'équation (2.24) donne le facteur de structure correspondant à un copolymère biséquencé symétrique pur avec un paramètre de Flory réduit  $\phi\chi$  sachant que la concentration du polymère, exprimée en fraction volumique, est inférieure à l'unité.<sup>9</sup> Les variations des facteurs de structure  $S_{aa}(Q)$ ,  $S_T(Q)$  et  $S_I(Q)$  en fonction de  $QR_g$  sont représentées sur les figures suivantes pour diverses concentrations et paramètres  $\chi$ . La figure (2.1)

représente les variations de  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$  pour différentes concentrations normalisées et

$\frac{\chi}{\nu} = \frac{1}{10}$ . Ce dernier paramètre est caractéristique d'un mélange standard, tel le système

ternaire PS/PMMA/toluène. Il convient de noter que cette valeur du paramètre  $\chi$  a été estimée par Ould-Kaddour et Strazielle<sup>19, 20</sup> dans les conditions thêta optiques en



**Fig 2.1.** Variations de la quantité  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquencés linéaire et cyclique symétriques neutres pour différentes valeurs de la concentration normalisée de la solution, avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $v\phi Z = 1, 2, 4, 6, 8$  et  $10$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

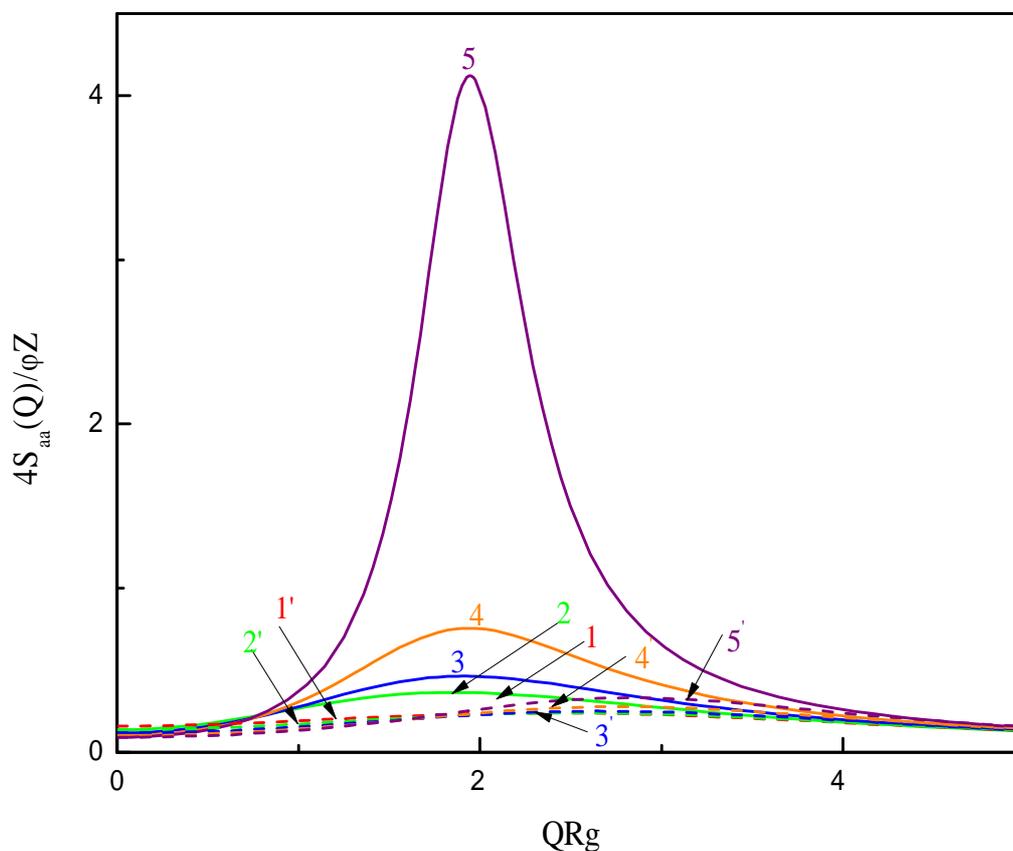
solution diluée à température ambiante et pour des poids moléculaires de l'ordre du million. On observe que le pic devient plus prononcé quand la concentration croît. Ce dernier est plus marqué quand le paramètre d'interaction  $\chi$  augmente. Cependant, il y a lieu de souligner que, contrairement aux chaînes linéaires pour lesquelles le pic de diffusion apparaît quelle que soit la concentration normalisée  $\nu\phi Z$ , celui correspondant à leurs homologues cycliques, tend à disparaître au-delà de  $\nu\phi Z = 2$ .

Notons que  $\frac{\chi}{\nu} = \frac{1}{10}$  correspond à un paramètre d'interaction relativement petit, mais cette valeur peut devenir très importante si la température est abaissée ou si les deux polymères sont fortement incompatibles, tel dans le copolymère PS-PDMS de poids moléculaire élevé. On observe que l'intensité diffusée est moins importante dans le cas des polymères cycliques; en d'autres termes, le signal de diffusion des copolymères linéaires est plus intense que celui de leurs homologues cycliques. Ceci signifie que le nombre d'espèces présentes dans les copolymères linéaires ont une contribution plus importante aux courbes de diffusion. Notons que le pic correspondant est d'autant plus apparent que la concentration est plus élevée et sa position est légèrement décalée vers les valeurs de  $Q$  les plus élevées dans le cas des polymères cycliques. Les résultats obtenus permettent de conclure que les polymères cycliques neutres diffusent moins que les mélanges d'homopolymères parents.

L'effet des grandes valeurs de  $\chi$  est illustré sur la figure (2.2) pour des concentrations relativement élevées correspondant à  $\nu\phi Z = 5$ . Cette figure donne la variation de

$\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$  en fonction de  $QR_g$  pour plusieurs valeurs de  $\frac{\chi}{\nu}$  (s'étalant de 0.1 à 2).

Comme attendu, quand la concentration est suffisamment grande, la variation de  $S_{aa}(Q)$  tend à être similaire à celle observée en l'absence de solvant. Les mêmes observations peuvent être faites pour  $S_I(Q)$ , et il n'est pas nécessaire de reproduire ces courbes ici. De plus, l'équation (2.23) montre que  $S_I(Q)$  a la même forme que celle observée dans le cas d'un homopolymère isolé, et pour cette raison elle n'est pas tracée ici aussi.



**Fig 2.2.** Variations de la quantité  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquencés linéaire et cyclique symétriques neutres et pour différentes valeurs du paramètre d'interaction normalisée de la solution, avec  $\nu \phi Z = 5$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\frac{\chi}{\nu} = 0.1, 0.5, 1, 1.5$  et  $2$ .

### 2.3.2. Cas d'un Copolymère Biséquencé Symétrique Chargé

Les expressions générales des facteurs de structure ont été présentées plus haut. On a besoin seulement de spécifier les distributions de charge. Pour ce faire, nous considérons trois cas:

#### 2.3.2.1. Cas du Copolymère Partiellement Chargé

Cela signifie que l'un des deux blocs est chargé (soit le bloc A) et l'autre est neutre. On devrait noter que, dans le cas d'un polymère fortement chargé, la longueur de persistance du bloc chargé peut croître substantiellement et l'usage de l'égalité  $P_a = P_b = P_{1/2}$  devient sujette à caution, même si  $x = \frac{1}{2}$ . Comme il a été déjà mentionné précédemment, nous admettons que l'interaction électrostatique est relativement faible et, dans tous les cas, elle n'affecte pas sensiblement le facteur de forme du polymère, de sorte que les hypothèses du type  $P_a = P_b = P_{1/2}$  demeurent toujours valables. Par conséquent, en posant  $f_b = 0$  dans les équations (2.22) à (2.24), il vient:

$$\left(\frac{\varphi Z}{4}\right)^{-1} \mathcal{D}S_{aa} = P_{1/2} + v \varphi Z P_T \cdot (P_{1/2} - P_T) \quad (2.25)$$

$$(\varphi Z)^{-1} \mathcal{D}S_T = P_T \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha f_a^2}{2} - \chi \right) \varphi Z \cdot (P_{1/2} - P_T) \right\} \quad (2.26)$$

$$(4\varphi Z)^{-1} \mathcal{D}S_I = \left\{ 1 + \left[ v + \frac{\chi}{2} + \frac{\alpha f_a^2}{4} \right] \varphi Z P_T \right\} \cdot (P_{1/2} - P_T) \quad (2.27)$$

Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés  
Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

où le dénominateur  $\mathfrak{D}$  devient:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_n + \alpha f_a^2 \frac{\varphi Z}{4} \cdot \left\{ P_{1/2} + \nu \varphi Z P_T \cdot (P_{1/2} - P_T) \right\} \quad (2.28)$$

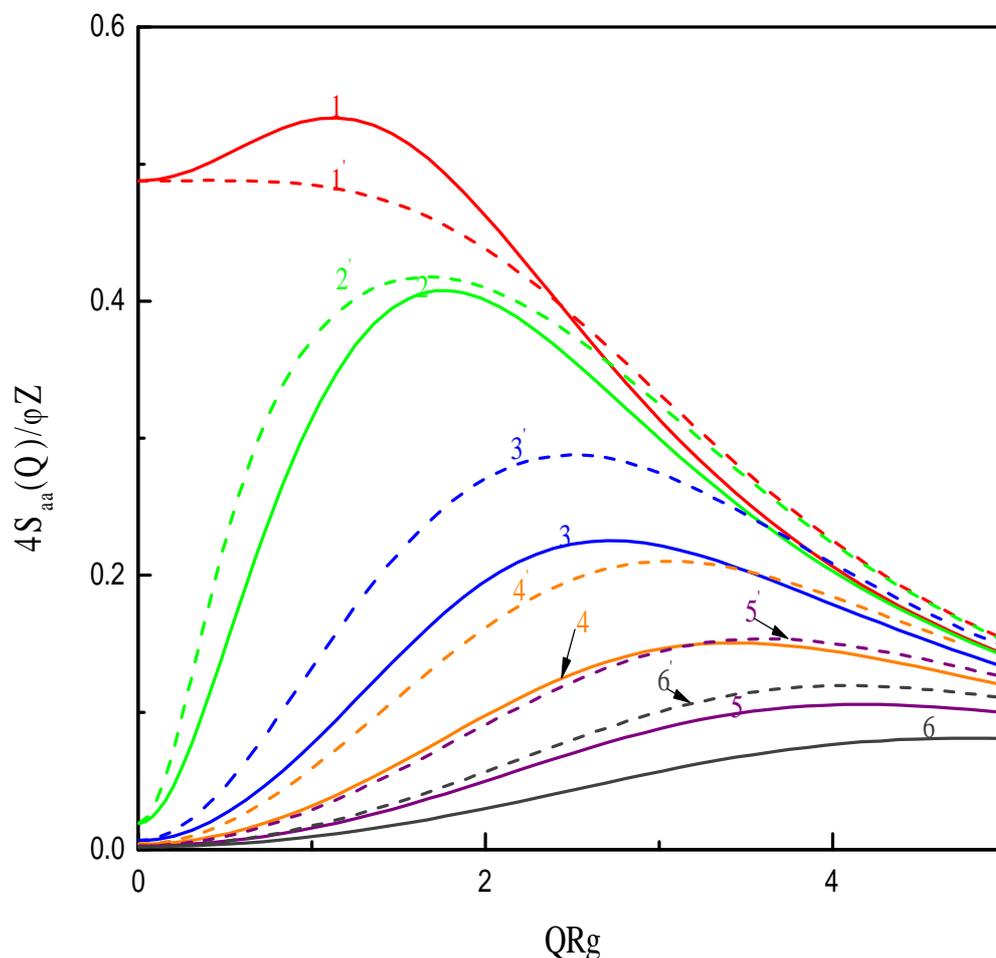
Ces équations suggèrent que la quantité  $S_{aa}(Q)$  devrait être écrite sous sa forme réciproque de manière à mettre en évidence l'effet de l'interaction électrostatique:

$$\frac{\varphi Z}{4S_{aa}(Q)} = \left( \frac{\varphi Z}{4S_{aa}(Q)} \right)_n + \alpha f_a^2 \frac{\varphi Z}{4} \quad (2.29a)$$

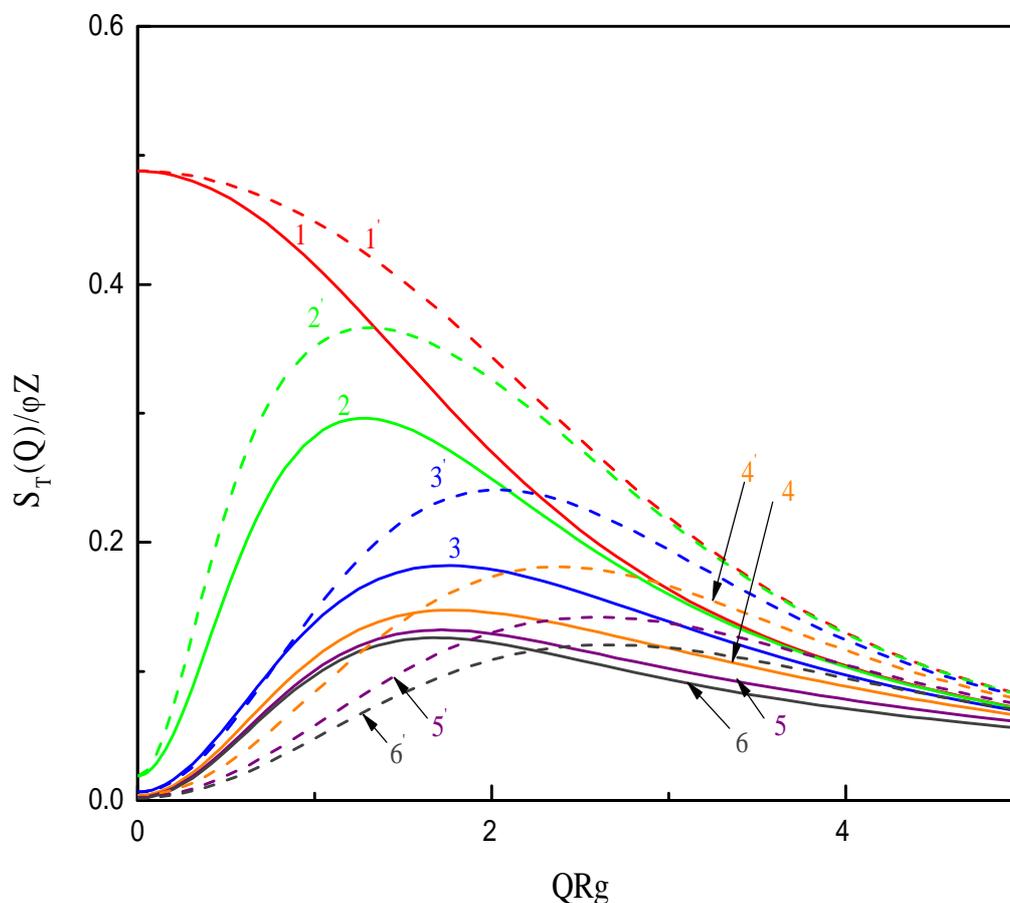
avec

$$\left( \frac{\varphi Z}{4S_{aa}} \right)_n = \frac{\mathfrak{D}_n}{P_{1/2} + \nu \varphi Z \cdot (P_{1/2} - P_T) P_T} \quad (2.29b)$$

La figure (2.3) représente les variations de la quantité  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\varphi Z}$  en fonction de  $QR_g$ , pour diverses valeurs de  $f_a$ ,  $\nu \varphi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = \frac{1}{10}$ . Nous observons que  $S_{aa}(Q)$  est très sensible à l'interaction coulombienne. Il subit une chute drastique dans le domaine des petites valeurs de  $Q$  même si celles de  $f_a$  sont maintenues petites (par exemple,  $f_a = \frac{1}{100}$  à  $\frac{1}{10}$ ). Par ailleurs, il apparaît que la position du pic, lorsqu'il existe, est légèrement décalée vers les valeurs de  $Q$  les plus élevées dans le cas des chaînes cycliques. Un comportement similaire est montré par  $S_T(Q)$  qui est représenté sur la figure (2.4) en utilisant les mêmes paramètres numériques. Une observation importante devrait être faite ici en rapport avec le mélange correspondant d'homopolymères neutre



**Fig 2.3.** Variations de la quantité  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquences linéaires et cycliques symétriques partiellement chargés ( $f_a \neq 0$  et  $f_b = 0$ ) et différentes valeurs du paramètre de charge  $f_a$ , avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $f_a = 0$  (copolymère neutre) 0.01, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1.



**Fig 2.4.** Variations de la quantité  $\frac{S_T(Q)}{\phi_Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquenceés linéaires et cycliques symétriques partiellement chargés ( $f_a \neq 0$  et  $f_b = 0$ ) et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $f_a$ , avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $f_a = 0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1.

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

et chargé<sup>21, 22</sup>. On note que  $S_{aa}(Q)$  montre un comportement quasi-similaire en fonction du paramètre de charge  $f_a$  comme dans le cas d'un homopolymère (voir figure 2.2.<sup>21a</sup>). Cependant,  $S_T(Q)$  manifeste un comportement totalement différent dépendant de la nature du système étudié (mélange d'homopolymères ou copolymère). En effet, pour les homopolymères, on trouve que l'addition d'une petite quantité de chaînes neutres a pour effet de faire disparaître le pic.

Dans le cas présent où nous traitons un copolymère, les variations du facteur de structure total présentent un pic pour toutes les valeurs de  $f_a$  sauf dans la limite neutre où  $f_a = 0$ . Ce comportement est néanmoins attendu, parce que, bien que seule la moitié du copolymère soit chargée, toutes les chaînes subissent une répulsion électrostatique nette et leur comportement s'apparente à celui d'un polyélectrolyte ordinaire. Dans le cas d'un mélange, seule une fraction de polymère subit une telle répulsion. Pour illustrer très clairement la différence, nous avons reproduit la figure (2.5).<sup>21a</sup> Celle-ci illustre les

variations de  $\frac{S_T}{\phi Z}$  pour un mélange d'homopolymères chargé et neutre où le paramètre

de charge  $f_a$  est fixé à  $\frac{1}{10}$  et la composition du polymère neutre varie de 0 ( $x = 1$ ,

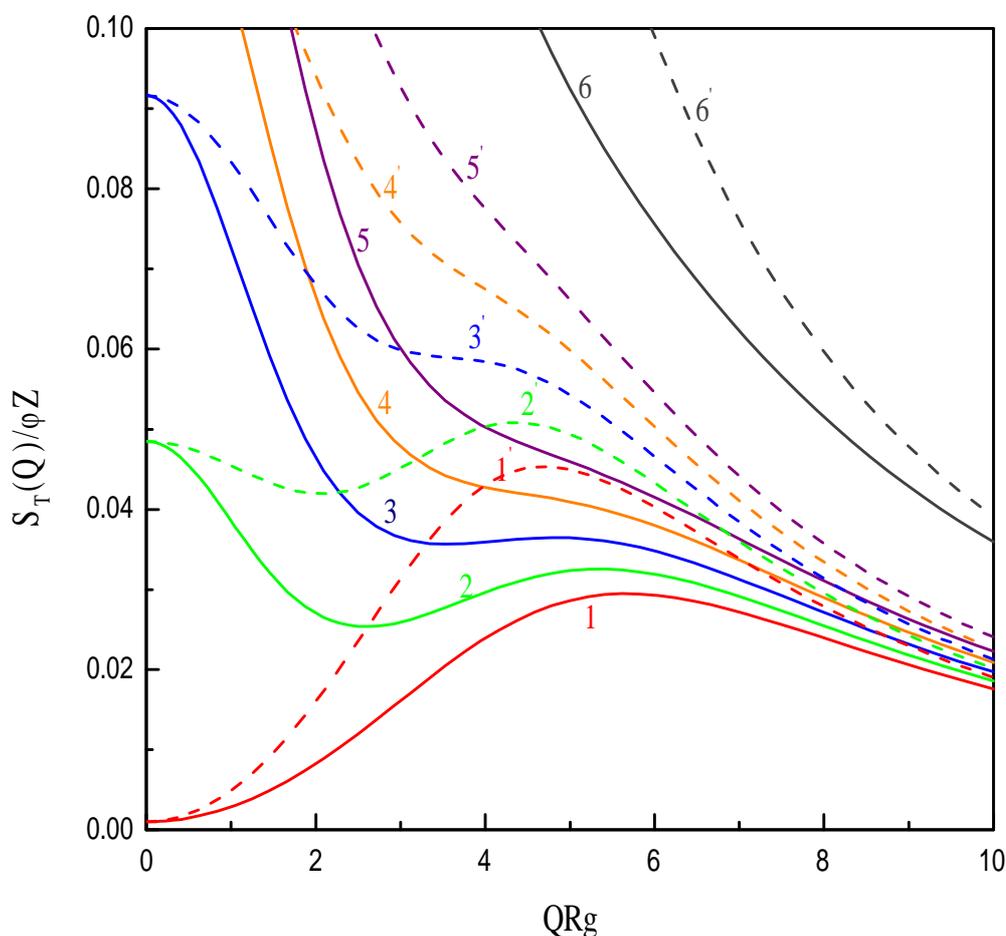
système de polyion isolé) à 50% ( $x = \frac{1}{2}$ ). On observe que le pic de  $S_T(Q)$  tend

rapidement à s'effondrer dès qu'une petite quantité (5%) de polymère neutre est introduite dans la solution. La courbe 6 correspond à 50% de chaînes neutres et met en évidence une variation de  $S_T(Q)$  qui décroît de façon monotone en fonction de  $Q$

comme dans le cas des polymères neutres. La figure (2.4) révèle que les deux espèces de copolymères (linéaires et cycliques) ont un comportement qualitativement similaire.

La fonction de diffusion des chaînes linéaires est plus importante que celle de leurs homologues cycliques dans le domaine de Guinier ( $QR_g < 1$ ) et s'amointrit dans le

domaine des valeurs de  $Q$  les plus élevés; ceci résulte de la différence d'architecture des deux types de polyélectrolytes. Ce comportement est observé pour toutes les courbes



**Fig 2.5.** Variations de la quantité  $\frac{S_T(Q)}{\phi_Z}$ , en fonction de  $QR_g$ , pour un mélange d'homopolymères linéaires et cycliques chargé ( $f_a = 0.1$ ) et neutre ( $f_b = 0$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $x$  en monomères chargés, avec  $v\phi_Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de bas en haut, les séries de courbes correspondent respectivement à  $x = 1$  (polyion isolé), 0.95, 0.9, 0.85, 0.8 et 0.5.

sauf dans la limite neutre et pour  $x=0.95$  où la diffusion des copolymères cycliques est plus intense que celle de leurs homologues linéaires dans tout le domaine de  $Q$ .

L'équation (2.27) montre que la variation de  $S_I(Q)$  devrait être déterminée par le facteur  $(P_{1/2} - P_T)$  et, c'est en effet le cas, comme cela est montré par les courbes de la figure (2.6). On observe que la forme qualitative des courbes demeure la même pour toutes les valeurs de  $f_a$ , y compris la limite neutre. Cette remarque ne tient évidemment pas pour le mélange. A cette égard, il est utile de préciser que l'intensité diffusée est moins importante dans le cas des copolymères cycliques; en d'autre termes, la diffusion est plus intense dans le cas de leurs homologues linéaires. Par ailleurs, nous observons que l'écart entre ces deux derniers systèmes devient moins accentué dans le domaine des valeurs de  $Q$  les plus élevées.

### 2.3.2.2. Cas des Copolymères Totalelement Chargés

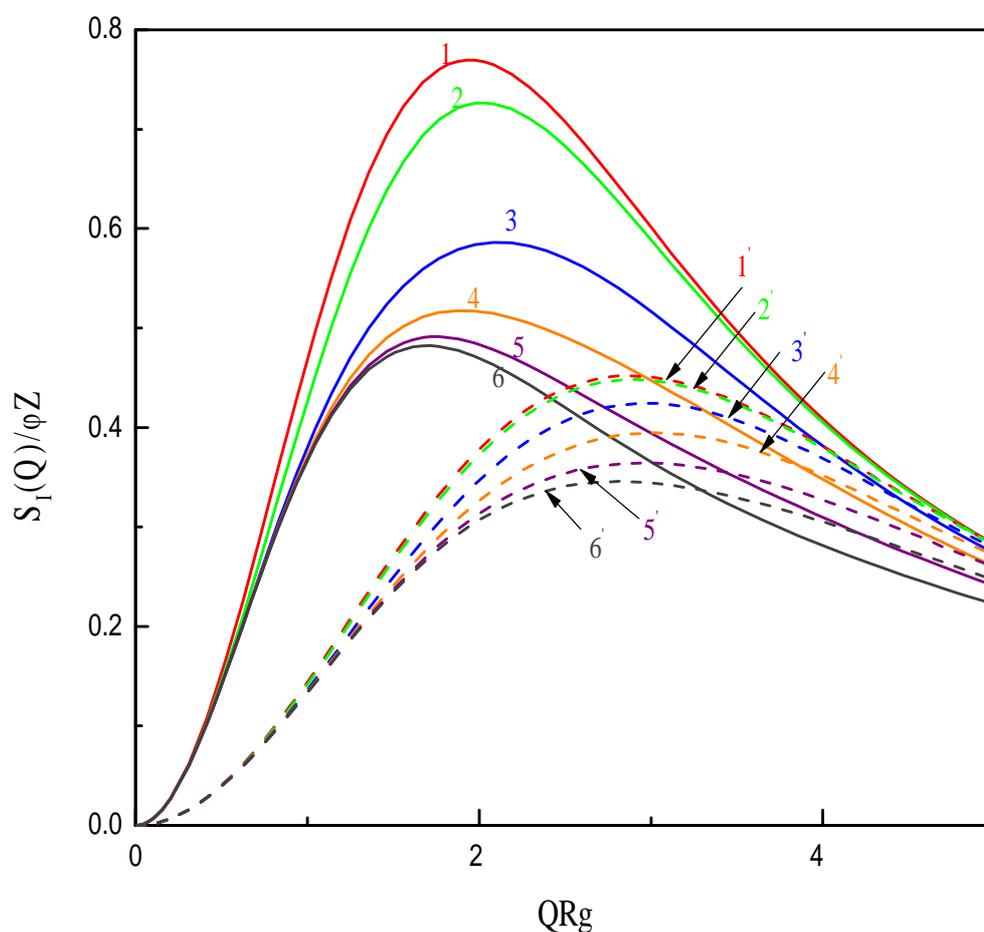
Deux cas peuvent être envisagés suivant que les deux espèces monomériques aient des charges de mêmes signes ( $\mu = +1$ ) ou de signes opposés ( $\mu = -1$ ).

Nous admettons que  $f_a = f_b = f$  parce que cette hypothèse conduit à d'importantes simplifications dans les relations exprimant les facteurs de structure, les caractéristiques essentielles de l'interaction électrostatique demeurant inchangées.

#### a. Monomères de Charges Similaires

Il est aisé de vérifier que les expressions des facteurs de structure sont similaires à celles obtenues dans la limite neutre, mais le paramètre de volume exclu devrait être modifié en prenant en compte sa dépendance avec  $Q$  du fait de la répulsion électrostatique de longue portée. Par conséquent, il doit être remplacé par  $v_{eff}(Q)$ :

$$v_{eff}(Q) = v + \alpha(Q)f^2 \quad (2.30a)$$



**Fig 2.6.** Variations de la quantité  $\frac{S_1(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquencés linéaires et cycliques symétriques partiellement chargés  $f_a \neq 0$  et  $f_b = 0$  et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $f_a$ , avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en trait continu se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $f_a = 0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1.

Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés  
Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

En notant que le dénominateur  $\mathfrak{D}$  peut être factorisé comme suit:

$$\mathfrak{D} = \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \phi Z \cdot (P_{1/2} - P_T) \right] \left\{ 1 + \left[ v_{eff} + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z P_T \right\} \quad (2.30b)$$

Les facteurs de structure,  $S_{aa}(Q)$ ,  $S_T(Q)$  et  $S_I(Q)$ , peuvent se mettre sous les formes suivantes:

$$\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z} = \frac{P_{1/2} - P_T}{1 - \frac{\chi}{2} \phi Z \cdot (P_{1/2} - P_T)} + \frac{P_T}{1 + \left[ v_{eff} + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z P_T} \quad (2.31)$$

$$\frac{S_T}{\phi Z} = \frac{P_T}{1 + \left[ v_{eff} + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z P_T} \quad (2.32)$$

$$\frac{S_I}{4\phi Z} = \frac{P_{1/2} - P_T}{1 - \frac{\chi}{2} \phi Z \cdot (P_{1/2} - P_T)} \quad (2.33)$$

qui montrent que:

$$4S_{aa}(Q) = S_T(Q) + \frac{S_I(Q)}{4} \quad (2.34)$$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

Les facteurs respectifs 4 et 1/4 en avant de  $S_{aa}(Q)$  et de  $S_I(Q)$  résultent naturellement de la normalisation de ces facteurs de structure et du fait que  $x = \frac{1}{2}$ . Ce résultat montre que la variation de  $S_{aa}(Q)$  devrait présenter à la fois les caractéristiques des fonctions  $S_T(Q)$  et  $S_I(Q)$ . Par ailleurs, l'analyse de l'équation (2.33) fait ressortir que  $S_I(Q)$  est indépendant du paramètre de charge  $f$  et le pic correspondant est totalement dû au préfacteur  $(P_{1/2} - P_T)$ . Tout comme dans la limite des copolymères neutres en l'absence de solvant, le pic est d'autant plus apparent que le paramètre d'interaction  $\chi$  est plus important et diverge à la valeur critique

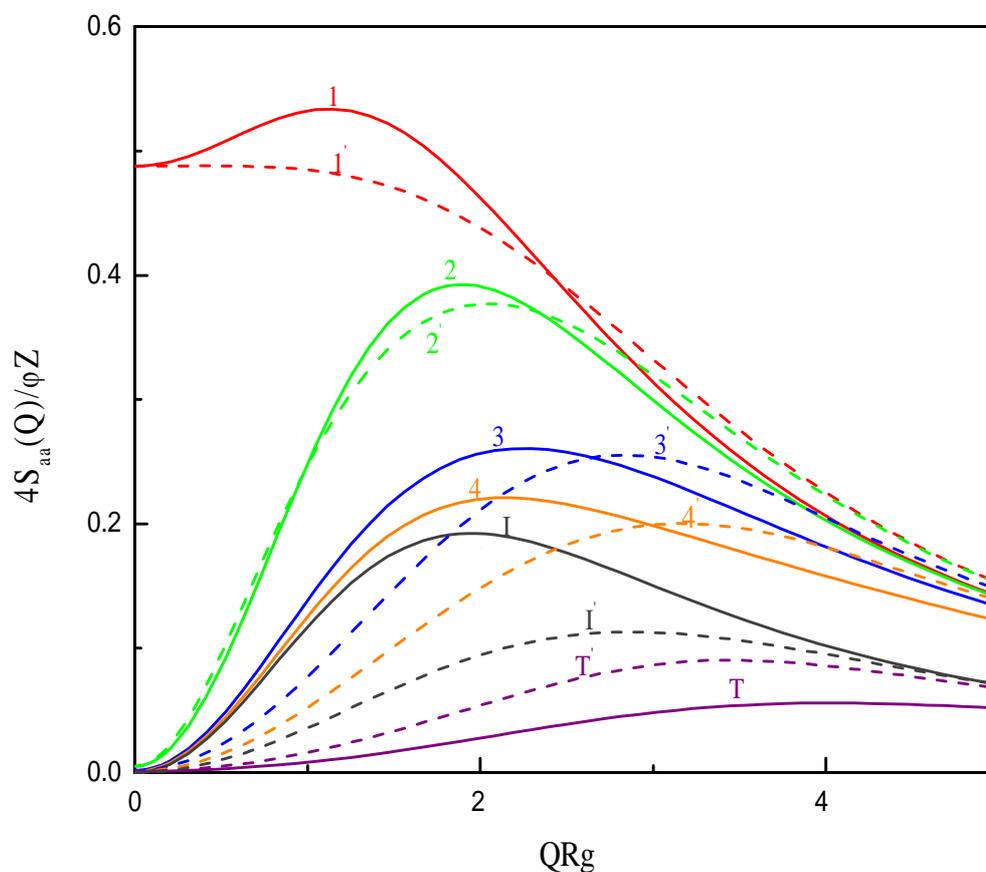
$\left\{ \frac{\phi Z \cdot (P_{1/2}(Q_m) - P_T(Q_m))}{2} \right\}^{-1}$ ,  $Q_m$  étant la position du pic de diffusion. D'autre part, la

variation du facteur de structure total  $S_T(Q)$  est en partie identique à celle observée dans le cas d'un polyion isolé, indépendamment de l'introduction du paramètre d'interaction  $\chi$  qui a un effet secondaire dans la plupart des exemples d'intérêt pratique (sauf lorsque la concentration en sel ajouté est élevée). Pour illustrer ces aspects, nous avons représenté, sur la figure (2.7), les variations de  $\frac{4S_{aa}}{\phi Z}$  en fonction de  $QR_g$  pour

différentes valeurs de  $f$ . A titre de comparaison, nous avons inclus les courbes, dénotées par I et T, qui représentent respectivement les quantités  $\frac{S_I(Q)}{\phi Z}$  et  $\frac{S_T(Q)}{\phi Z}$

pour  $f = \frac{5}{100}$ . On observe que  $\frac{4S_{aa}}{\phi Z}$  décroît drastiquement aux faibles valeurs de  $Q$  du

fait de la répulsion électrostatique (effet de polyélectrolyte). Cette figure montre un pic pour toutes les valeurs du paramètre de charge  $f$  sauf dans la limite neutre des copolymères cycliques. La position du pic se déplace vers les valeurs les plus élevées à mesure que le degré d'ionisation  $f$  augmente. Ce glissement est probablement réduit du fait que la position du pic de  $S_I(Q)$  ne soit pas affectée par la valeur de  $f$ .



**Fig 2.7.** Variations de la quantité  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquencés linéaires et cycliques symétriques chargés  $f_a = f_b = f$ ;  $\mu = +1$  et différentes valeurs du paramètre de charge  $f$ , avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $v\phi Z = 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $f = 0$  (limite neutre), 0.01, 0.03 et 0.05; notons que les couples de courbes  $(T, T')$  et  $(I, I')$  représentent les variations respectives de  $\frac{S_T(Q)}{\phi Z}$  et de  $\frac{S_I(Q)}{4\phi Z}$  pour une valeur fixe de  $f$  ( $f = 0.05$ ).

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

En parcourant la figure de bas en haut, il apparaît que l'intensité diffusée par les copolymères linéaires est plus importante que celle de leurs homologues cycliques pour les faibles valeurs de  $Q$ , à l'exception de la dernière courbe qui illustre les variations du facteur de structure total. Notons aussi que les courbes (4) et (4') correspondent respectivement à la somme de (I, T) et de (I',T') conformément à la relation entre  $S_{aa}$ ,  $S_T$  et  $S_I$  définie par l'équation (2.34). On peut aussi examiner le cas le plus général où  $f_a \neq f_b \neq f$  et  $\mu = +1$ , mais il est aisé de vérifier que seuls des changements mineurs sont obtenus à partir des résultats qui viennent juste d'être évoqués, à l'exception du facteur de structure intermédiaire  $S_I(Q)$  qui devient dépendant de  $f_a$  et de  $f_b$  et les expressions des facteurs de structure sont quelque peu sans intérêt.

### ***$\beta$ . Monomères de Charges Opposées***

Ceci correspond au cas où les espèces du copolymère sont chargées différemment. C'est un exemple particulier de polyampholytes où, au lieu d'être réparties aléatoirement ou en séquences alternées, les charges + et - sont regroupées séparément dans deux séquences (polyanion+polycation). Pour une telle chaîne polyampholyte formée de séquences de même dimensions, on choisit  $f_a = f_b$  et la condition d'électroneutralité est remplie, l'existence des petits ions n'étant pas nécessaire pour remplir cette condition. Cette question n'est probablement pas cruciale pour les propriétés statiques qui feront l'objet d'une discussion et ne s'avère pas importante dans notre description où le rôle des petits ions se limite à remplir la condition d'électroneutralité globale et à écranter les charges. Nous rappellerons que ces derniers ne sont pas assimilés à des constituants diffusant dans le mélange. Leur présence ou leur absence dans les systèmes d'électroneutralité, tels que les solutions de polyampholytes, devraient conduire à différents processus de relaxation. En outre, nous nous sommes bornés à étudier les conditions sous lesquelles les copolymères diffusent dans la solution et ne donnent pas lieu à des micelles ou à des agrégats complexes. En d'autres termes, l'intensité des forces attractives, dues au potentiel électrostatique, est du même ordre de grandeur que celle des forces thermodynamiques répulsives résultant

Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés  
Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

d'un paramètre  $\chi$  positif entre deux espèces de monomères. Dans ces conditions, les facteurs de structure prennent des formes simples. En fait, nous observons que les résultats, obtenus dans la limite neutre, demeurent valables mais il faut remplacer  $\nu$  par  $\nu_{eff}(Q)$  comme il est indiqué dans l'équation (2.30) et  $\chi$  par  $\chi_{eff}(Q)$  comme suit:

$$\chi_{eff}(Q) = \chi + 2\alpha(Q)f^2 \quad (2.35)$$

Ce résultat montre que l'attraction électrostatique entre les deux séquences réduit dramatiquement leur incompatibilité du fait que le paramètre  $\chi$  soit positif. Par conséquent, l'attraction électrostatique de longue portée entre monomères de charges opposées induit un effet compatibilisant substantiel. En outre, on obtient une expression similaire à l'équation (2.34) qui relie les trois facteurs de structure :

$$\frac{4S_{aa}(Q)}{\varphi Z} = \frac{P_{1/2} - P_T}{1 - \frac{\chi_{eff}}{2}\varphi Z \cdot (P_{1/2} - P_T)} + \frac{P_T}{1 + \left[\nu + \frac{\chi}{2}\right]\varphi Z P_T} \quad (2.36)$$

soit:

$$\frac{4S_{aa}(Q)}{\varphi Z} = \frac{S_I(Q)}{4\varphi Z} + \frac{S_T(Q)}{\varphi Z} \quad (2.37)$$

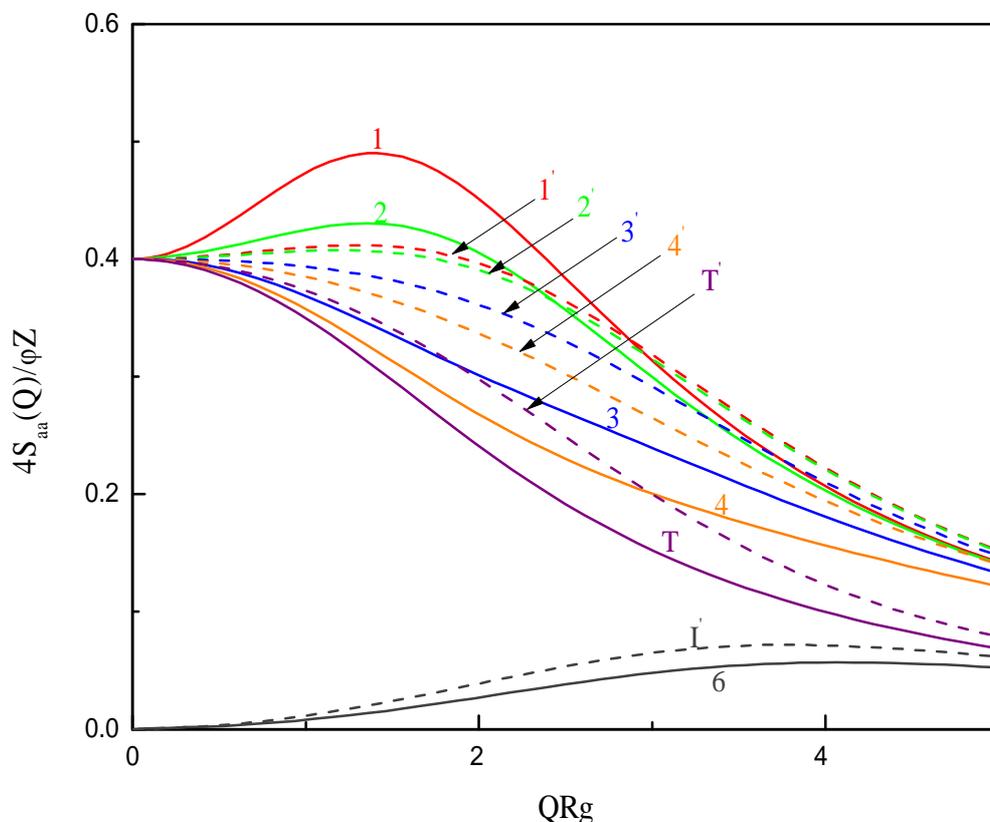
avec une identification évidente des expressions de  $S_I$  et de  $S_T$ . Cependant, à l'opposé du cas des monomères chargés similairement, on trouve que  $S_T(Q)$  est indépendant de  $f$  tandis que  $S_I(Q)$  dépend de  $f$ . Cela signifie que, dans les fluctuations totales de densité monomérique, il se produit une compensation nette entre attractions de monomères chargés différemment et répulsions de monomères de même

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

espèce. Ceci est exprimé par le fait que  $\chi_{eff}(Q) + \frac{1}{2\chi_{eff}(Q)} \equiv \nu + \frac{\chi}{2}$ ;  $S_I(Q)$  décrit les fluctuations dans le paramètre d'ordre qui est proportionnel à la différence des densités monomériques  $(\rho_a - \rho_b)$ , et par suite, on devrait s'attendre à une forte sensibilité aux effets électrostatiques. Ces aspects sont illustrés graphiquement sur la figure (2.8) où nous avons tracé les variations de  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$  en fonction de  $QR_g$  pour différentes valeurs de  $f$ . Nous y avons inclus les couples de courbes (T, T') et (I, I') correspondant respectivement à  $\frac{S_T(Q)}{\phi Z}$  et  $\frac{S_I(Q)}{4\phi Z}$  pour  $f = \frac{5}{100}$ , pour montrer leur contribution relative à  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi N}$  comme il a été indiqué par l'équation (2.37). A cet égard, on note que, à  $Q = 0$ ,  $S_{aa}$ ,  $S_I$  et "à fortiori"  $S_T$  sont indépendants du paramètre de charge  $f$ . Puisque la quantité,  $(P_{1/2} - P_T)$  est toujours nulle à  $Q = 0$ , il est clair que  $S_I$  devient indépendant de  $f$  dans la direction du faisceau incident. L'analyse de cette figure montre que les copolymères linéaires et cycliques ont un comportement qualitativement similaire et le pic disparaît à mesure que le paramètre de charge  $f$  augmente dans le cas des chaînes linéaires. Cependant, la comparaison des courbes I sur les figures (2.7) et (2.8) révèle que la variation de  $S_I(Q)$  est tout-à-fait sensible aux effets électrostatiques. En outre, il est clair que, à travers les courbes 4, I et T tracées pour  $f = \frac{5}{100}$ , la condition exprimée par l'équation (2.37) est satisfaite.

Le cas, où  $f_a \neq f_b \neq 0$  et  $\mu = -1$  peut aussi être examiné assez aisément dans le cadre de ce formalisme, mais cette généralisation conduit à une formule qui présente peu d'intérêt. Pour résumer brièvement ce paragraphe, nous avons étudié les effets de distributions de charge et de la limite neutre pour les copolymères biséquencés symétriques, et observé que cette symétrie introduit des simplifications importantes du fait que les propriétés structurales peuvent être exprimées uniquement en termes de



**Fig 2.8.** Variations de la quantité  $\frac{4S_{aa}(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , pour des copolymères biséquences linéaire et cyclique symétriques neutre et chargé ( $f_a = f_b = f$ ;  $\mu = -1$ ) et différentes valeurs du paramètre de charge  $f$ , avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $v\phi Z = 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $f = 0$  (limite neutre), 0.01, 0.03, 0.05; notons que les couples de courbes  $(T, T')$  et  $(I, I')$  représentent les variations respectives de  $\frac{S_T(Q)}{\phi Z}$  et de  $\frac{S_I(Q)}{4\phi Z}$  pour une valeur fixe de  $f$  ( $f = 0.05$ ).

deux facteurs de forme. Si les deux séquences du copolymère ont des tailles différentes, la symétrie est rompue et, par conséquent, trois facteurs de forme sont nécessaires pour décrire la configuration interne des chaînes, soit  $P_a$ ,  $P_b$  et  $P_T$  qui représentent respectivement les facteurs de forme des séquences A, B et la chaîne totale. Dans ce qui va suivre, nous discuterons les implications de cette dissymétrie et examinerons dans quelle mesure les résultats précédents sont modifiés dans des conditions similaires de distributions de charge.

#### 2.4. Copolymère Biséquencé Non Symétrique en Solution

Les expressions générales des facteurs de structure, pour une composition arbitraire  $x$ , ont été obtenues dans le premier paragraphe. Nous rappelons ici les quantités y afférentes pour notre discussion:

$$\left(x^2 \phi Z\right)^{-1} \mathcal{D}S_{aa} = P_1 + \left[v + \alpha f_b^2\right] (1-x)^2 \phi Z \Delta P \quad (2.38)$$

$$(\phi Z)^{-1} \mathcal{D}S_T = P_T + \left[\alpha.(f_a - \mu f_b)^2 - 2\chi\right] x^2 (1-x)^2 \phi Z \Delta P \quad (2.39)$$

$$(\phi Z)^{-1} \mathcal{D}S_I = P_I + \left[v + 2\chi x (1-x) + \alpha \overline{f^2}\right] \phi Z \Delta P \quad (2.40)$$

avec

$$\overline{f^2} = x^2 f_a^2 + (1-x)^2 f_b^2 + 2\mu x.(1-x) f_a f_b \quad (2.41)$$

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_n + \mathcal{D}_e \quad (2.42a)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_e = & \alpha\varphi Z \{x^2 f_a^2 .P_a + (1-x)^2 f_b^2 .P_b + 2x(1-x)\mu f_a f_b .P_{ab} \\ & + \left[ v (f_a - \mu f_b)^2 - 2\chi\mu f_a f_b \right] \varphi Z x^2 (1-x)^2 \Delta P \} \end{aligned} \quad (2.42b)$$

Notons que  $\mathfrak{D}_n$  ne peut pas être factorisé comme dans le cas symétrique et peut s'écrire comme suit:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_n = & 1 + \frac{\chi}{2} \varphi Z . \left[ P_T - 2x^2 P_a - 2(1-x)^2 P_b \right] \\ & + \left( v + \frac{\chi}{2} \right) \varphi Z . \left[ P_T - 2\chi\varphi Z x^2 .(1-x)^2 \Delta P \right] \end{aligned} \quad (2.42c)$$

Pour des copolymères symétriques, soit  $x = \frac{1}{2}$ ,  $\Delta P = 4.P_T . \left( P_{1/2} - P_T \right)$  et on retrouve l'équation (2.18) sous la forme d'un produit. Les résultats sont plutôt difficiles à analyser dans leurs formes générales. Nous discuterons leur représentation dans quelques cas de distributions de charge en commençant par la limite neutre.

#### 2.4.1. Copolymère Non Symétrique Neutre

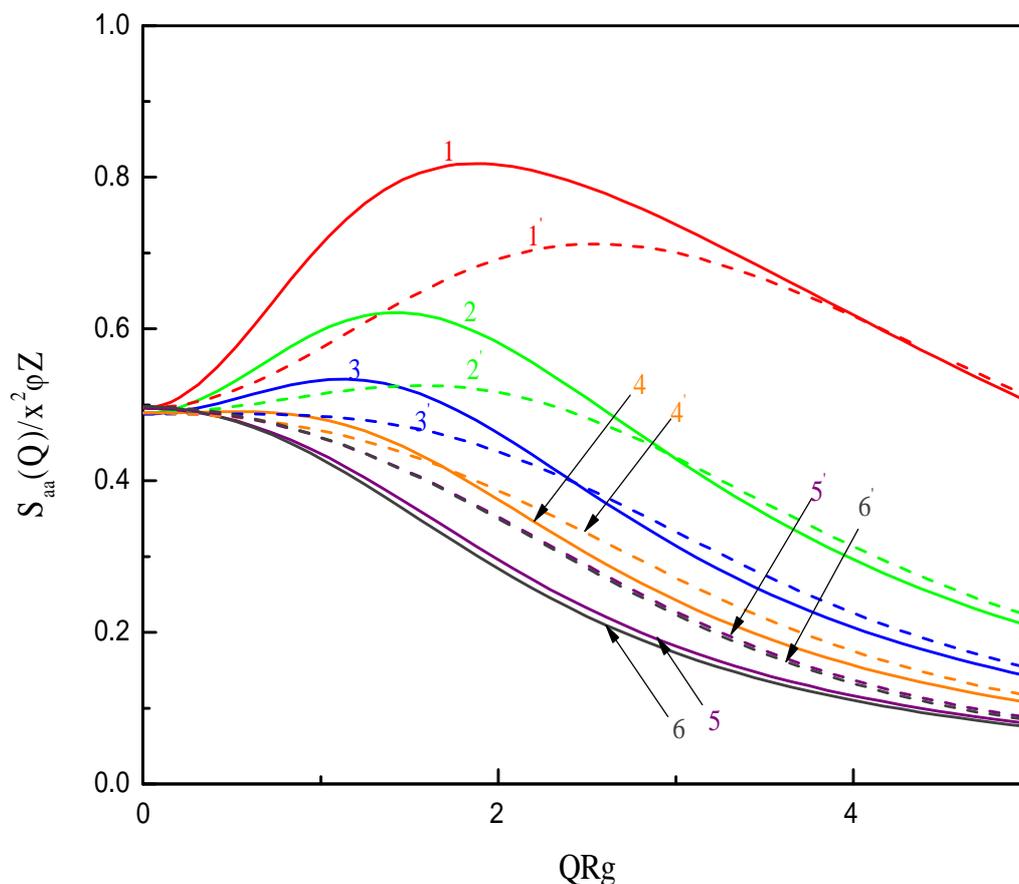
Les résultats s'obtiennent aisément à partir des précédentes équations en posant  $f_a = f_b = 0$ , mais celles-ci présentent encore peu d'intérêt et il n'est pas nécessaire de les réécrire. Il est suffisant de faire quelques remarques. Il convient de souligner en premier lieu que, comme attendu et justifié plus haut,  $S_T(Q)$  est pratiquement indépendant de la composition  $x$ . Le facteur de structure total  $S_T(Q)$  décrit globalement la structure et les interactions des chaînes et non les séquences, comme c'est le cas, par exemple, des quantités  $S_{aa}(Q)$  et  $S_I(Q)$ . Par conséquent, ces dernières doivent être tout-à-fait sensibles à la composition  $x$  et cet aspect nécessite d'être illustré graphiquement. Nous avons tracé les variations respectives de  $\frac{S_{aa}}{(x^2\varphi Z)}$  et  $\frac{S_I}{\varphi Z}$  en fonction de  $QR_g$  pour différentes valeurs de  $x$  sur les figures (2.9) et (2.10). La figure

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

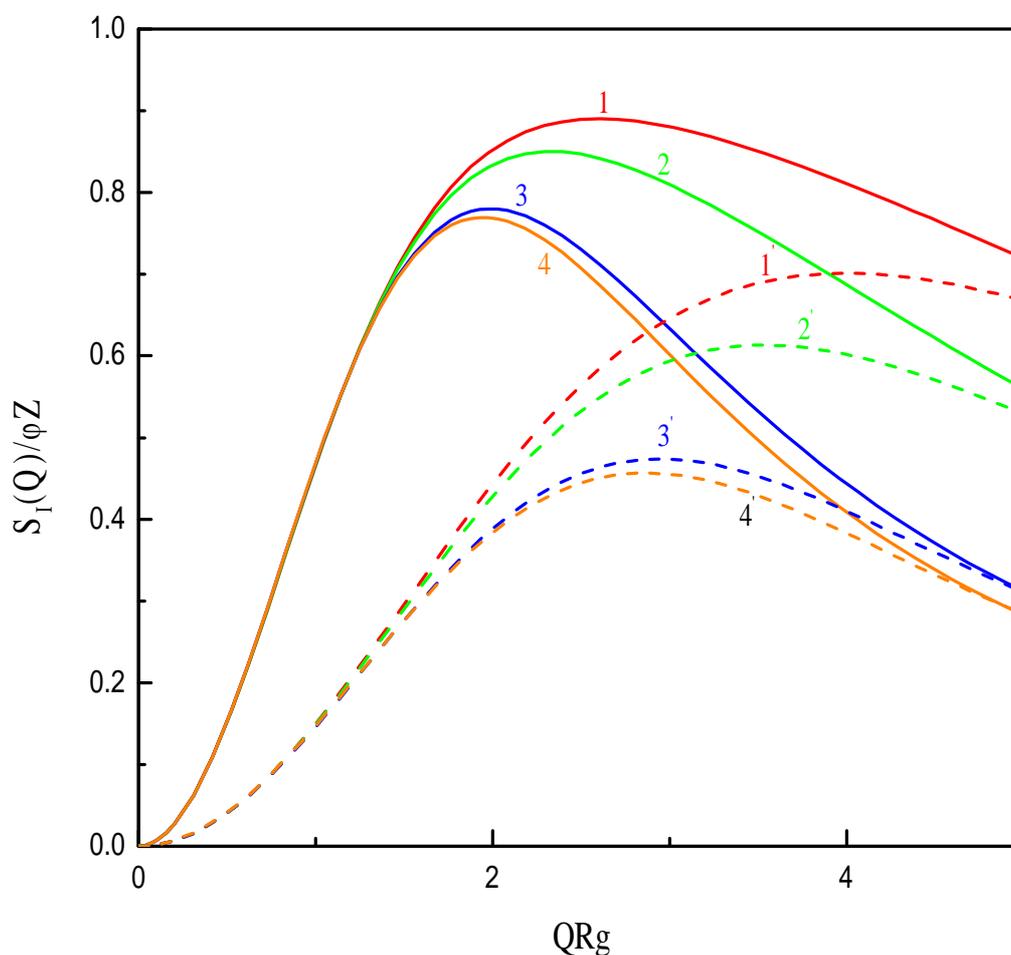
---

(2.9) fait ressortir que le maximum tend à disparaître à mesure que la composition  $x$  augmente. Pour  $\frac{1}{2} < x < 1$ , les courbes sont pratiquement décroissantes. Ceci signifie que la nature homopolymère neutre prédomine, tandis que, pour des valeurs de  $x$  inférieures à  $\frac{1}{2}$ , l'effet copolymère apparaît systématiquement et le pic est d'autant plus prononcé que la composition  $x$  est moins importante. Par ailleurs, dans le domaine des faibles valeurs de  $Q$ , nous observons que, pour des chaînes linéaires, la fonction de diffusion  $\frac{S_{aa}}{(x^2\phi Z)}$  est plus importante quand on la compare à celle de leurs homologues cycliques, à l'exception des deux dernières courbes (5) et (6) qui montre que le signal de diffusion des copolymères cycliques est plus intense dans tout le domaine du vecteur d'onde  $Q$ . La figure (2.10) met en évidence que le pic de  $S_I(Q)$  est le plus prononcé pour  $x = \frac{1}{2}$  et la courbe est pratiquement superposée à  $(P_{\frac{1}{2}} - P_T)$  pour une valeur relativement faible du paramètre d'interaction choisi (c'est-à-dire,  $\chi\phi Z = \frac{1}{2}$ ). De plus, il apparaît une symétrie par rapport à  $x = \frac{1}{2}$  en ce sens que les courbes sont identiques pour  $x$  et  $1-x$ . Lorsque  $x$  diffère de  $\frac{1}{2}$ , le pic s'élargit et sa position se déplace vers les valeurs élevées de  $Q$ . Cette figure montre aussi que les copolymères linéaires et cycliques ont un comportement qualitativement similaire, la seule différence, subsistant dans les courbes de diffusion, réside dans le fait que la diffusion par des chaînes linéaires faiblement chargées est plus importante que celle par leurs homologues cycliques; ceci permet de conclure que l'architecture influe substantiellement sur l'intensité diffusée.

On note que la quantité  $S_I(Q=0)$  est toujours nulle, puisque  $P_a(Q=0) = \Delta P(Q=0) = 0$  en raison de la nature copolymère des chaînes, quel que soit le type d'interaction entre les deux séquences. Cela signifie que la spécificité dans



**Fig 2.9.** Variations de la quantité  $\frac{S_{aa}(Q)}{x^2\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QRg$ , dans le cas de copolymères biséquencés linéaires et cycliques non symétriques neutres et pour différentes valeurs de la composition  $x \equiv \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $x = 0.1, 0.33, 0.5, 0.67, 0.9$  et  $0.95$ .



**Fig 2.10.** Variations de la quantité  $\frac{S_1(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , dans le cas de copolymères biséquencés linéaires et cycliques non symétriques neutres et pour différentes valeurs de la composition  $x \equiv \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $\nu\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{\nu} = 0.1$ . les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $x = 0.95, 0.67, 0.10$  et  $0.5$ .

l'architecture de la chaîne (suivant que nous ayons un homopolymère ou un copolymère de structure linéaire ou cyclique, etc.) devrait être mieux décrite via le facteur de structure intermédiaire  $S_I(Q)$ . En introduisant les effets d'interactions électrostatiques de longue portée, examinons de plus près comment ces observations peuvent être modifiées.

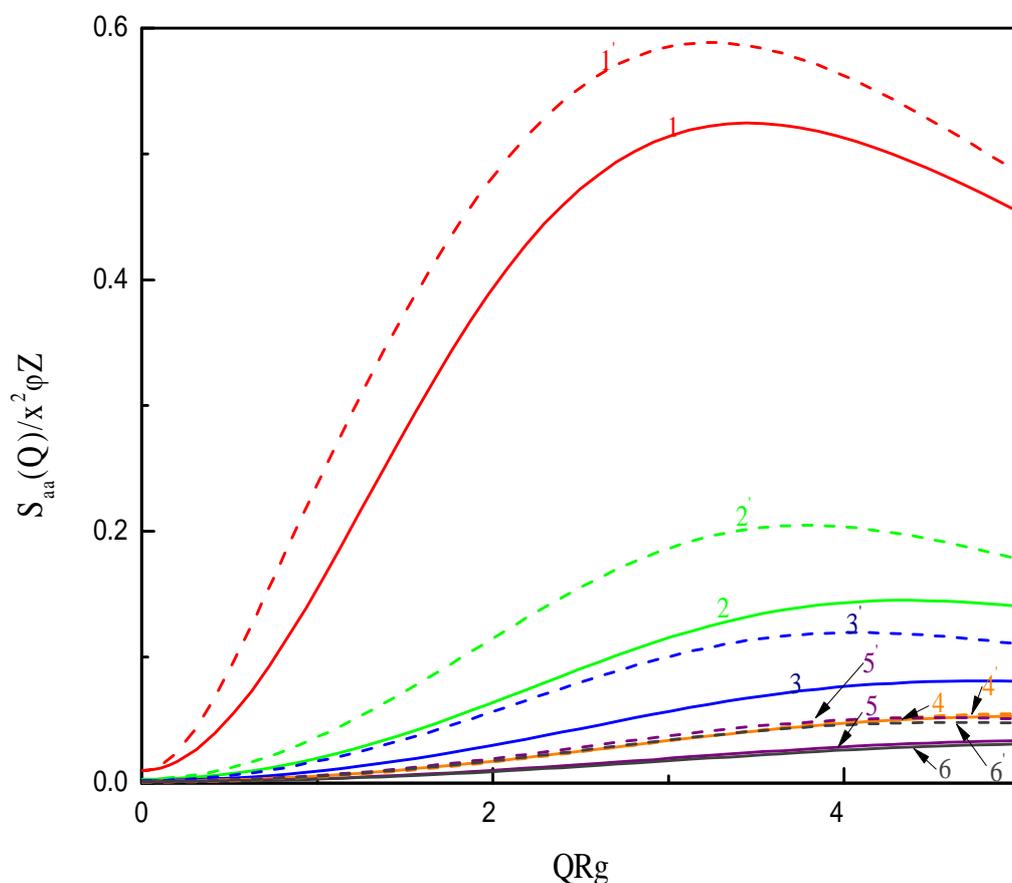
### 2.4.2. Copolymère Non Symétrique Chargé

#### 2.4.2.1. Copolymère Partiellement Chargé ( $f_b = 0$ )

Pour illustrer clairement l'effet de l'interaction électrostatique sur le facteur de structure, il est intéressant d'écrire  $S_{aa}(Q)$  sous sa forme réciproque. En posant  $f_b = 0$  dans l'équation (2.38), on obtient:

$$\frac{x^2 \phi Z}{S_{aa}(Q)} = \left[ \frac{x^2 \phi Z}{S_{aa}(Q)} \right]_n + \alpha(Q) f_a^2 x^2 \phi Z \quad (2.43)$$

Des expressions similaires ont été obtenues précédemment pour les systèmes partiellement chargés; elles montrent toutes que  $S_{aa}(Q)$  subit une chute drastique dans le domaine des faibles valeurs de  $Q$ , en raison de la prédominance des répulsions électrostatiques de longue portée. La figure (2.11), illustrant ce comportement, représente les variations de  $S_{aa}(Q)$  pour différentes valeurs de  $x$ . Notons que, même en présence d'une petite portion de chaînes chargées (10%), l'effet est tout-à-fait important. Comme attendu, lorsque  $x$  tend vers 1, on retrouve un résultat similaire à celui observé pour un système de polyion isolé.<sup>15, 21-23</sup> D'autre part, en posant  $f_b = 0$ , le calcul du facteur de structure total  $S_T(Q)$ , basé sur l'équation (2.39) conduit à:



**Fig 2.11.** Variations de la quantité  $\frac{S_{aa}(Q)}{x^2\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , dans le cas de copolymères biséquenceés linéaires et cycliques non symétriques partiellement chargés ( $f_a \neq 0$  et  $f_b = 0$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $x \equiv \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $x = 0.1, 0.33, 0.5, 0.67, 0.9$  et  $0.95$ .

Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés  
Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

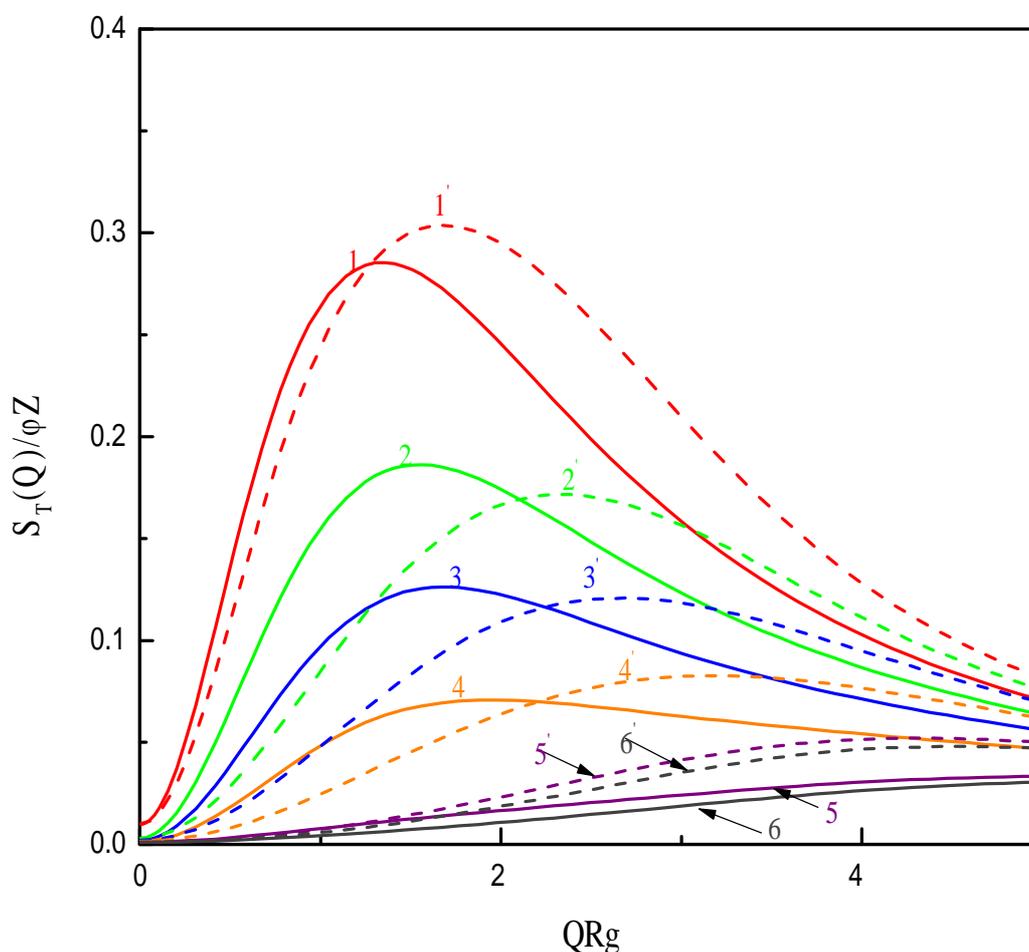
---

$$(\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D} S_T = P_T + (\alpha f^2 - 2\chi) x^2 \cdot (1-x)^2 \varphi Z \Delta P \quad (2.44a)$$

avec

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_n + \alpha f^2 x^2 \cdot \varphi \cdot Z \cdot [P_a + \nu \varphi Z \cdot (1-x)^2 \Delta P] \quad (2.44b)$$

Cette expression est tracée sur la figure (2.12) pour différentes valeurs de  $x$ . Contrairement à la limite neutre, il apparaît que  $S_T(Q)$  dépend fortement de  $x$ . Ceci est raisonnable en ce sens que les chaînes sont partiellement chargées et, de ce point de vue, une forte dissymétrie se manifeste entre les deux séquences conduisant à une forte dépendance avec  $x$ . En comparant les courbes sur les figures (2.11) et (2.12), on observe une similitude particulièrement qualitative au voisinage de  $x = 1$  où  $S_{aa}$  et  $S_T$  devraient coïncider en choisissant des normalisations convenables. L'analyse de la figure (2.11) montre que le pic disparaît à mesure que la composition  $x$  augmente et se déplace légèrement vers le domaine des fortes valeurs de  $Q$ . Par ailleurs, il apparaît que, dans tous les cas, la diffusion par les copolymères cycliques est plus intense, quand on la compare à celle observée dans le cas de leurs homologues linéaires. Par ailleurs, les variations du facteur de structure total  $S_T(Q)$  montrent que l'effet de la répulsion électrostatique prédomine dans le domaine des faibles valeurs de  $Q$ , quelle que soit la taille de la séquence chargée comme cela a été mis en évidence sur la figure (2.11) relative à  $S_{aa}(Q)$ . D'autre part, on observe une transition continue qui évolue du cas où la quasi-totalité des segments est chargée (courbe 6 avec 95% de monomères chargés) vers celui où un grand nombre de monomères est neutre (courbe 1 avec seulement 10% de monomères chargés). Ce fait implique que, dans ce dernier cas, la présence d'une forte teneur en polymère neutre (95%) dans la solution n'est pas suffisante pour éliminer ou neutraliser l'effet de la répulsion électrostatique due à 10% en monomères chargés lorsque ces derniers sont distribués équitablement entre toutes les chaînes. Ceci est en totale



**Fig 2.12.** Variations de la quantité  $\frac{S_T(Q)}{\phi Z}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $QR_g$ , dans le cas de copolymères biséquencés linéaires et cycliques non symétriques neutres et pour différentes valeurs de la composition  $x \equiv \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $\nu\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{\nu} = 0.1$ . les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes linéaires, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues cycliques; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $x = 0.1, 0.33, 0.5, 0.67, 0.9$  et  $0.95$ .

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

contradiction avec le cas d'un mélange binaire d'homopolymères chargé et neutre où nous avons observé que l'addition d'une faible quantité de chaînes neutres suffit pour provoquer un effondrement du maximum mis en évidence par  $S_T(Q)$  (voir figure 2.5).<sup>14a</sup> En outre, la symétrie, par rapport à  $x = \frac{1}{2}$ , observée dans les variations de  $S_T(Q)$  pour un copolymère neutre, n'est pas valide ici du fait que les deux séquences, dont l'une est chargée, présentent une similitude de poids.

Il convient de noter que le pic se décale légèrement vers les valeurs de  $Q$  les plus élevées à mesure que la composition en polymère A augmente et disparaît à une certaine valeur  $x=0.9$  pour les deux types de copolymères. Par ailleurs, au regard des courbes de diffusion, il ressort que la fonction de diffusion des copolymères linéaires est plus importante que celle de leurs homologues cycliques, en raison de leurs différences d'architecture et de densité en segments autour de leur centre de masse.

En posant  $f = 0$  dans l'équation (2.40), la fonction de diffusion intermédiaire  $S_I(Q)$  se déduit aisément à partir de cette dernière:

$$(\phi Z)^{-1} \mathcal{D} S_I = P_I + \left[ v + 2\chi x(1-x) + \alpha x^2 f_a^2 \right] \phi Z \Delta P \quad (2.45)$$

Il est clair que, à  $Q = 0$ ,  $S_I = 0$ , et, par conséquent, un maximum devrait apparaître à un vecteur d'onde  $Q^*$ . Cependant, on ne devrait pas observer une transition continue évoluant du cas où  $x = \frac{95}{100}$  (polyélectrolyte) vers celui où  $x = \frac{1}{10}$  (segment faiblement chargé). Par conséquent, s'agissant de la description des effets électrostatiques dans le cas d'un copolymère non symétrique partiellement chargé, la fonction de diffusion  $S_I$  devient sans intérêt.

**$\alpha$ . Monomères de Charges Similaires** ( $f_a = f_b = f$  ;  $\mu = +1$ )

Quant aux facteurs de structure des copolymères chargés similairement, leurs expressions se déduisent immédiatement en posant  $f_a = f_b = f$  et  $\mu = +1$  dans les équations (2.38) à (2.42); on trouve que, comme cela a été souligné dans des conditions similaires, les résultats peuvent être mis sous les mêmes formes que dans la limite neutre, avec un paramètre de volume exclu modifié  $v_{eff}(Q)$  défini par l'équation (2.30).

$$\left(x^2 \varphi Z\right)^{-1} \mathfrak{D} S_{aa} = P_1 + v_{eff} (1-x)^2 \varphi Z \Delta P \quad (2.46)$$

$$(\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D} S_T = P_T - 2\chi x^2 (1-x)^2 \varphi Z \Delta P \quad (2.47)$$

$$(\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D} S_I = P_I + [v_{eff} + 2\chi x (1-x)] \varphi Z \Delta P \quad (2.48)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathfrak{D} = & 1 + \frac{\chi}{2} \varphi Z \cdot \left[ P_T - 2x^2 P_a - 2(1-x)^2 P_b \right] \\ & + \left( v_{eff} + \frac{\chi}{2} \right) \varphi Z \cdot [P_T - 2\chi \varphi Z x^2 \cdot (1-x)^2 \Delta P] \end{aligned} \quad (2.49)$$

On trouve que la variation de  $S_{aa}(Q)$  en fonction de  $Q$  est similaire à celle observée dans le cas précédent où seule la séquence A est chargée. Ce comportement peut être expliqué par un examen minutieux de l'équation (2.43) exprimant  $S_{aa}(Q)$  dans le cas d'un copolymère partiellement chargé. Cette dernière équation révèle que  $S_{aa}(Q)$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

présente une forme similaire à celle obtenue dans la limite neutre avec un paramètre de volume exclu légèrement modifié quand on le compare à celui exprimé par l'équation (2.30). En effet, cette modification est introduite en substituant dans l'équation (2.43) le terme  $(v + \alpha f^2)$  par la quantité  $(v + \alpha x^2 f^2)$ . Cette faible différence ne devrait pas affecter sensiblement la variation qualitative du facteur de structure  $S_{aa}(Q)$  et constitue par suite une justification de la similitude des deux cas. Cette conclusion s'accorde avec notre précédente observation selon laquelle, dans le domaine des faibles valeurs de  $Q$ , l'effet de la répulsion électrostatique interchaînes prédomine sur la variation de  $S_{aa}(Q)$  quelle que soit la taille de la séquence chargée, même dans le cas où cette dernière représente seulement 10% de la chaîne totale. Par conséquent, les variations de  $S_{aa}(Q)$  en fonction de  $QR_g$  sont qualitativement similaires aux courbes représentées sur la figure (2.11) qu'il n'est pas nécessaire de reproduire ici.

S'agissant de  $S_{aa}(Q)$ , on trouve que sa variation en fonction de  $QR_g$  est tout-à-fait similaire à celle mise en évidence dans le cas d'un copolymère neutre et, en particulier, la symétrie par rapport à  $x = \frac{1}{2}$  est retrouvée. En outre, une transition continue est observée pour les courbes correspondant à une composition  $x$  variant de  $\frac{95}{100}$  à  $\frac{1}{2}$  (notons que des courbes similaires sont retrouvées pour  $x < \frac{1}{2}$ ). Toutes ces observations s'accordent avec les résultats obtenus soit pour un copolymère non symétrique neutre soit pour son homologue symétrique. Pour cette raison, nous n'avons pas reproduit les variations de  $S_{aa}(Q)$  en fonction de  $QR_g$ .

Le facteur de structure total  $S_T(Q)$  est exprimé par l'équation (2.39) dans laquelle on pose  $f_a = f_b = f$  et  $\mu = +1$ . Bien que la composition  $x$  apparaisse dans cette équation et ne puisse pas a priori être simplifiée, on trouve que  $S_T(Q)$  ne dépend pas de la composition du copolymère. Ce comportement est en accord avec la limite neutre, mais il est en opposition avec celui observé pour des chaînes partiellement chargées pour les

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

raisons déjà invoquées précédemment (partie 'a' de ce paragraphe). Dans le présent cas, les charges sont uniformément distribuées entre tous les monomères de la chaîne de manière que le comportement du système s'apparente à celui d'un polyélectrolyte ordinaire en solution. Les variations de  $S_T$  en fonction de  $QR_g$  présentent un pic comme dans la figure (2.12), mais à l'opposé de cette figure,  $S_T$  est indépendant de  $x$ .

### **$\beta$ . Monomères de Charges Opposées ( $f_a = f_b = f$ ; $\mu = -1$ )**

En posant  $f_a = f_b = f$  et  $\mu = -1$  dans les relations (2.38) à (2.42), on peut montrer que les facteurs de structure sont donnés par des équations similaires à celles obtenues dans la limite neutre mais, comme il a été déjà souligné dans le cas symétrique, les paramètres d'interaction (ceux de volume exclu  $v$  et d'interaction  $\chi$ ) devraient être remplacés par  $v_{eff}$  et  $\chi_{eff}$  définis respectivement par les équations (2.30) et (2.35). Il s'ensuit que:

$$\left(x^2 \varphi Z\right)^{-1} \mathfrak{D} S_{aa} = P_a + v_{eff} (1-x)^2 \varphi Z \Delta P \quad (2.50)$$

$$(\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D} S_T = P_T - 2\chi_{eff} x^2 (1-x)^2 \varphi Z \Delta P \quad (2.51)$$

$$(\varphi Z)^{-1} \mathfrak{D} S_I = P_I + [v_{eff} + 2\chi_{eff} x(1-x)] \varphi Z \Delta P \quad (2.52)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathfrak{D} = & 1 + \frac{\chi_{eff}}{2} \varphi Z \cdot \left[ P_T - 2x^2 P_a - 2(1-x)^2 P_b \right] + \\ & \left( v + \frac{\chi}{2} \right) \varphi Z \cdot \left[ P_T - 2\chi_{eff} \varphi Z x^2 (1-x)^2 \Delta P \right] \end{aligned} \quad (2.53)$$

## Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

On peut répéter une analyse similaire comme dans les cas précédents de ce paragraphe et tenter d'identifier les nouvelles caractéristiques dues à l'absence de symétrie du copolymère. Une comparaison entre les courbes correspondantes et celles illustrées sur la figure (2.8) pour  $x = \frac{1}{2}$  révèle que les résultats y afférents s'accordent avec ceux rapportés dans le cas symétrique; en réalité, cette analyse n'a fourni aucune indication importante qui puisse davantage mettre en lumière le comportement physique de notre système.

### ***Références Bibliographiques***

1. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.
2. Negadi, A. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1992**.
3. Negadi, A. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2000**.
4. Hakem, I. F. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1991**.
5. Hakem, I. F. Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **1991**.
6. Benahmed, H. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, **2002**.
7. Farnoux, B. *Ann. Phys. (Paris)* **1978**, 39,77, see also the appendices listed herein; see in particular Daoud, M. et al. *Macromolecules* 1975, 8, 804; see also Daoud, M. *Thesis*, Université de Paris 1977.
8. Jannink, G. and des Cloizeaux, J. "*Polymers in Solution*", *Oxford University Press, Oxford* **1977**.
9. Here we use the terminology for the concentration regardless of the units, i. e. either in  $\text{g}/\text{cm}^3$ , in volume fraction or in number of molecules per unit volum.
10. Benoît, H. and Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 24, 4481.
11. Vilgis, T. A.; Benmouna, M. and Benoît, H. *Macromolecules* **1991**, 24, 4481.
12. Benoît, H; Benmouna, M. and Wu, W. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
13. Akcasu, Z and Tombakuglu, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 607.
14. Benmouna, M. and Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866.
15. Nallet, F; Jannink, G; Hayter, J; Oberthur, R and Picot, C. *J. Phys.(Paris)* **1983**, 44, 87.
16. Duval, M; Picot, C; Benmouna, M and Benoît, H. *J. Phys. (Paris)*. **1988**, 49, 1963.

Etude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Biséquencés  
Linéaires et Cycliques Faiblement Chargés en solution

---

17. Yamakawa, H. "*Modern Theory of Polymer Solution*", Harper & Row, New York **1971**.
18. Odijk, T. J. *Polym. Sci; Polym. Phys. (Paris)*. **1977**, 15, 477.
19. Ould-kaddour, L. *PhD Thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, France*. **1989**.
20. Ould-kaddour, L and Strazielle, C. *Polymer* **1987**, 28, 459.
21. a) Benmouna, M; Vilgis, T. A; Hakem, F and Négadi, A. *Macromolecules*, **1991**, 24, 6418.  
b) Benmouna, M and Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866.
17. Joanny, J. F and Leibler, L. *J. Phys. (Paris)* **1990**, 24, 545.
18. Vilgis, T. A and Borsali, R. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 6857.
19. Rabin, Y and Marko, J. F. *Macromolecules* **1991**, 24, 2134.



*Chapitre 3*

*Discussion des Résultats, Conclusions et  
Perspectives*

Ce travail<sup>1-12</sup> a permis d'étudier différentes propriétés statiques de copolymères faiblement chargés. Les deux cas de copolymères biséquencés symétrique et non symétrique ont été considérés. Dans le cas symétrique, le fait qu'uniquement deux facteurs de forme aient été nécessaires introduit des simplifications importantes qui font que l'interprétation des résultats est tout-à-fait aisée. Dans la limite neutre, on trouve que le facteur de structure total est identique à celui obtenu pour les homopolymères avec un facteur de forme  $P_T$  et un paramètre de volume exclu  $v + \frac{\chi}{2}$ . Le facteur de structure intermédiaire  $S_I$  est identique à celui obtenu pour des systèmes copolymères purs (sans solvant) avec un paramètre d'interaction réduit  $\chi\phi$  (puisque  $\phi < 1$ ). Le facteur de structure partiel  $S_{aa}(Q)$  est essentiellement la somme de  $S_T(Q)$  et de  $S_I(Q)$  et présente par conséquent les caractéristiques des deux. Plusieurs distributions de charge ont été examinées. Dans le cas des copolymères partiellement chargés ( $f_b = 0$ ), les facteurs de structure présentent des caractéristiques similaires à celles observées pour un système de polyion isolé (comportement de polyélectrolyte ordinaire). Ce résultat a été interprété par le fait que toutes les chaînes subissent la même répulsion dû au potentiel électrostatique de longue portée. Les variations de  $S_I$  en fonction de  $Q$  sont, cependant, dominées par les facteurs de structure  $(P_{1/2} - P_T)$  pour les copolymères biséquencés symétriques et  $(P_a$  et  $\Delta P = P_a \cdot P_b - P_{ab}^2)$  pour les copolymères biséquencés non symétriques. Toutes ces quantités tendent vers zéro dans la même direction du faisceau incident ( $Q = 0$ ) et  $S_I(Q)$  présente par conséquent un maximum à une certaine valeur de  $Q$  en toutes circonstances. Dans le cas où les espèces monomériques ont des charges similaires, nous trouvons essentiellement que les résultats des copolymères neutres restent valides avec un paramètre de volume exclu modifié qui devient dépendant de  $Q$  de manière à inclure l'effet de la répulsion électrostatique de longue portée. Si les deux espèces monomériques ont des charges opposées, on trouve encore que les équations, obtenues pour les copolymères neutres, pourraient être utilisées, mais le volume exclu et le paramètre d'interaction devraient être modifiés pour tenir compte de l'interaction de longue portée entre charges au sein des mêmes espèces (répulsion) et entre espèces de

charges opposées (attraction). Une compétition intéressante entre ces deux types d'interaction se produit et plusieurs caractéristiques émergent indiquant soit des effets de compatibilisation soit des effets de ségrégation. Plusieurs cas ont été analysés graphiquement à travers les variations des divers facteurs de structure en fonction du vecteur d'onde  $Q$ . Plusieurs aspects de ces résultats ont été déjà trouvés dans les mélanges d'homopolymères chargés, mais certains d'eux sont spécifiquement dûs à la nature copolymère des chaînes. Cette étude a été principalement focalisée sur ces caractéristiques spécifiques.

Le présent modèle est basé essentiellement sur deux approximations. La première est celle de la phase aléatoire (RPA) qui constitue la relation entre les fonctions de diffusion d'un système total composé d'un mélange de copolymères identiques dans un solvant et les facteurs de forme de chaînes isolées. Cette relation est décrite par la matrice d'interaction qui, dans ce cas, est la somme de la matrice de volume exclu et de celle d'interaction électrostatique de longue portée. Cette dernière est modélisée à travers le potentiel de Debye-Hückel (DH) qui est la seconde approximation utilisée essentiellement ici. En d'autres termes, ces deux approximations sont valides au-dessus de la concentration de recouvrement des polymères où les fluctuations dans cette dernière quantité ne sont pas très fortes et la RPA est connue pour être raisonnable. De plus, l'approximation de DH admet qu'il se produit un écrantage substantiel des interactions électrostatiques entre monomères chargés même en l'absence de sel. Cette condition est aussi remplie dans le régime semi-dilué où les contreions, provenant de l'ionisation du polymère, sont très nombreux du fait de la condition d'électroneutralité qui requiert que la concentration des contreions doit être égale à  $f\phi$ . Avec ces deux approximations, et en gardant à l'esprit que les polymères devraient demeurer faiblement chargés, ce qui signifie que  $f$  doit être relativement faible (c'est-à-dire de l'ordre de 1/10 ou moins), on conclut que l'effet global sur le facteur de forme ne devrait pas être significatif. Ce point a été soulevé précédemment dans ce travail en admettant que les facteurs de forme des séquences et celui de la chaîne totale sont décrits par la fonction de Debye. Néanmoins, il devrait être intéressant d'explorer les prédictions de ce modèle au-delà de ces limites par extrapolation des résultats au

domaine de concentrations au-dessous de celle de recouvrement  $C^*$  qui est définie approximativement par  $\nu \phi^* Z = 2A_2 MC^* \sim 1$ , où  $A_2$  représente le second coefficient du viriel. Pour des polymères neutres, quand la RPA est étendue au régime dilué, on retrouve le résultat connu qui a été obtenu depuis longtemps par Zimm en utilisant l'approximation de simple contact. Puisque l'effet des charges est connu comme étant significatif dans le régime dilué, on peut reformuler certains des précédents résultats en vue de tenir compte de tels effets. Par exemple, on peut utiliser les résultats connus pour les facteurs de forme des chaînes isolées en termes de la longueur de persistance, mais ça devrait être fait avec précaution de manière à préserver une cohérence globale des différentes approximations impliquées dans le modèle.

L'analyse des différents cas, illustrant graphiquement les variations angulaires de divers facteurs de structure, révèle des caractéristiques propres aux homopolymères faiblement chargés en solution, mais certaines d'entre elles sont dues principalement à la nature copolymère des chaînes. Nous avons observé, en particulier, que les fonctions de diffusion d'un copolymère linéaire sont plus importantes quand on les compare à celles de son homologue cyclique; en outre, il apparaît que, la position du pic, lorsqu'il existe, est légèrement décalée vers la zone des fortes valeurs de  $Q$ , d'une part, et ce dernier disparaît à mesure que le paramètre de charge s'élève, d'autre part. A défaut de données expérimentales, en rapport avec les copolymères cycliques faiblement chargés, nos résultats n'ont pas été confrontés à l'expérience. Néanmoins, ce travail devrait constituer une base théorique susceptible d'analyser des mesures de diffusion de rayonnement (lumière, neutrons, etc.) qui seraient obtenues ultérieurement et permettrait de mettre en lumière les effets d'architecture sur les propriétés statiques et dynamiques de diffusion de systèmes polymériques d'architectures différentes.

En substance, le présent travail, ouvre de larges perspectives en ce sens qu'il peut être élargi à d'autres types d'architectures, tels les polymères ramifiés, ainsi qu'à l'étude des effets de charge et de sel sur les propriétés dynamiques de tels systèmes dans le cadre du modèle de Zimm qui, outre les effets de volume exclu, tient compte des interactions hydrodynamiques.

## ***Références Bibliographiques***

1. Benoît, H.; Benmouna, M; Wu, W. L. *Macromolecules* **1999**, 23, 1511.
2. Benmouna, M. and Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866.
3. Joanny, J. F and Leibler, L. *J. Phys. (Paris)* **1990**, 24, 545.
4. Vilgis, T. A and Borsali, R. Mean Field Theory of Concentrated Polyelectrolyte Solution: Statics and Dynamics, accepted for publication in *Phys. Rev. A*
5. a) Benmouna, M; Vilgis, T. A; Hakem, F and Négadi, A. *Macromolecules*, **1991**, 24, 6418.  
b) Benmouna, M and Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866.
6. Vilgis, T. A and 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.; annink, G. and Rodriguer, V.; J. . *Phys. (France)* **1992**, 2, 109.
10. Benmouna, M.; Hakem, F. I.; Vilgis, T. A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 815-820.
11. Benahmed, H. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, 2002.
12. Benahmed, H. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, 2012.

## Résumé

Le travail, présenté par **Mademoiselle Benmessaoud Nouara**, se veut une étude des Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Cycliques Biséquencés en Solution en mettant l'accent à la fois sur les polymères neutres et faiblement Chargés. Il s'articule autour de deux chapitres. **Précédé d'une introduction générale** destinée à passer en revue l'intérêt d'étudier les copolymères 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, **le premier chapitre** décrit les concepts fondamentaux essentiels à la compréhension des propriétés structurales de polyélectrolytes en solution. **Le second chapitre** est consacré à l'étude comparative des propriétés statiques de diffusion des copolymères biséquencés linéaires et cycliques faiblement chargés en solution placés dans différentes conditions de distributions de charge. **Le dernier chapitre** est dévolu à la discussion des résultats, aux conclusions y afférentes et aux perspectives.

**Mots clés :** *copolymère, biséquencé, cyclique, linéaire.*

## Abstract

In this work, some scattering static properties of neutral and weakly charged cyclic diblock copolymers are investigated. This report comprises of two chapters. In addition to a general introduction, the **first chapter** is aimed to present some fundamental concepts and theoretical definitions which enable to understand the structural properties of polyelectrolytes in solution. The **second chapter** compares the scattering static properties of weakly charged linear and cyclic diblock copolymers in solution placed in various conditions of charge distributions. The **last chapter** reviews the discussion of results and some concluding remarks.

**Keywords:** *copolymer, diblock, cyclic, linear.*

## المخلص

العمل المقدم من طرف الأنسة بن مسعود نوارا يهدف إلى دراسة الخصائص الثابتة لانتشار الكوبوليمرات الحلقية ثنائية التسلسل في المحلول من خلال التركيز في نفس الوقت على البوليمرات الغير المشحونة و مثلها الضعيفة الشحنة. يتمحور حول فصلين، مسبقان بمقدمة عامة مخصصة لإظهار فوائد دراسة الكوبوليمرات الحلقية و بعض التطبيقات من تلك التي تثير اهتمام الباحثين و الأسباب التي تحكم اختيار الموضوع. الفصل الأول يحدد المفاهيم الأساسية الهامة لفهم الخواص البنوية للبولي-الكتروليت في المحلول. أما الفصل الثاني فيتمحور حول دراسة مقارنة الخصائص الثابتة لانتشار الكوبوليمرات ثنائية التسلسل الخطية و الحلقية ضعيفة الشحنة في محلول موضوع في مختلف شروط توزيع الشحن. أما فيما يخص الفصل الأخير فهو متعلق بمناقشة النتائج و الاستنتاجات و وجهات النظر المتعلقة بها.

**كلمات مفتاحية:** *كوبوليمر ، ثنائية التسلسل، حلقية، خطية.*