

DOC/ 531.6 - 13/02

+

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID TLEMCEM

Faculté des Sciences
Département de Physique



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

de

DOCTORAT EN PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

PAR

M^{ME} KAZI AOUEL née BOUAYED Yamina

THEME

**Contribution à l'étude des propriétés physiques
des polymères chargés et neutres**

Soutenue le 28 juin 2009 devant le jury composé de :

M ^{elle}	Negadi. Amina	Professeur	UABBT	Présidente
M ^r	Hamzaoui. Saad	Professeur	USTO (Oran)	Examineur
M ^r	Zanoun. Abdelouaheb	Professeur	ENSET (Oran)	Examineur
M ^r	Kameche. Mostafa	Professeur	USTO (Oran)	Examineur
M ^r	Boussaïd. Abdelhak	Maître de Conférences	UABBT	Examineur
M ^r	Benmouna. Mustapha	Professeur	UABBT	Directeur de thèse

BIBLIOTHEQUE SCIENCES



BPST 3738

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID TLEMCEM

Faculté des Sciences
Département de Physique



Inscrit sous le N°:
Date le: 28/06/2009
Code: 3738

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme
de

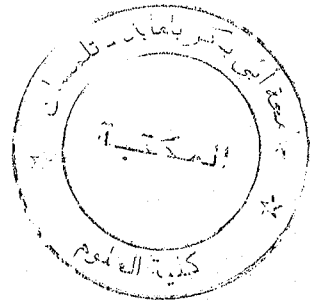
DOCTORAT EN PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

PAR

M^{ME} KAZI AOUEL née BOUAYED Yamina

THEME



**Contribution à l'étude des propriétés physiques
des polymères chargés et neutres**

Soutenue le 28 juin 2009 devant le jury composé de :

M ^{elle}	Negadi. Amina	Professeur	UABBT	Présidente
M ^r	Hamzaoui. Saad	Professeur	USTO (Oran)	Examineur
M ^r	Zanoun. Abdelouaheb	Professeur	ENSET (Oran)	Examineur
M ^r	Kameche. Mostafa	Professeur	USTO (Oran)	Examineur
M ^r	Boussaïd. Abdelhak	Maître de Conférences	UABBT	Examineur
M ^r	Benmouna. Mustapha	Professeur	UABBT	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, sous la direction de Monsieur Benmouna Mustapha, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen. Qu'il puisse trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.

J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec Madame Benmouna Farida, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen au cours de mon Doctorat. Sa gentillesse, sa disponibilité ainsi que la diversité de ses connaissances m'ont permis de travailler avec motivation et entrain. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Mademoiselle NEGADI Amina, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, me fait l'honneur en présidant le jury de cette thèse et en acceptant de porter un regard critique sur le présent travail. A cet égard, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect.

Ma respectueuse reconnaissance va à Monsieur Hamzaoui Saad et Monsieur Kamèche Mustapha, Professeurs à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) qui ont eu l'obligeance de juger le présent travail et de siéger dans le jury en qualité d'examineur.

Je remercie également Monsieur Zanoun Abdelouaheb, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technique (ENSET) d'Oran d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger dans le jury en qualité d'examineur.

Mes vifs remerciements sont adressés à Monsieur Boussaïd Abdelhak, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et d'avoir accepté de le juger.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES	5
CHAPITRE 1. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES ET QUELQUES PROPRIETES STRUCTURALES.....	6
1. 1. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES.....	6
1. 1. 1. Les polyélectrolytes naturels.....	6
1. 1. 2. Les polyélectrolytes synthétiques.....	12
2. 2. QUELQUES PROPRIETES DES POLYELECTROLYTES	19
REFERENCES	26
CHAPITRE 2 : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES, COMPORTEMENT EN PHASE ET STRUCTURES DE CERTAINES SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES.....	27
2. 1. INTRODUCTION AU PROBLEME ET PRESENTATION DE L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE.....	27
2. 2. EFFETS ENTROPIQUES DUS A UNE MASSE FINIE DUPOLYMERE.....	30
2. 3. EFFETS DU FACTEUR DE FORME DU POLYION.....	31
ARTICLE 1.	
ARTICLE 2.	

CHAPITRE 3 : PROPRIETES STRUCTURALES ET TRANSITION MICROPHASE DES DIBLOCS CHARGE/NEUTRE.....	33
3. 1. LES MOLECULES AMPHIPHILES.....	33
3. 2 LES COPOLYMERES A BLOCS.....	39
REFERENCES.....	48
3. 3. TRANSITION MICROPHASE ET STRUCTURE DES COPOLYMERES DIBLOCS CHARGE/NEUTRE.....	49

ARTICLE 3.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	74
---	-----------

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, et dans différents domaines tel que l'industrie alimentaire, la médecine, l'industrie cosmétique ou encore l'industrie pétrolière, l'utilisation des polymères est de plus en plus importante, nous les côtoyons au quotidien sans le savoir : nos salles de bains, nos cuisines, nos placards, nos voitures sont autant d'endroits où ils abondent.

Les polymères sont des molécules composées d'un très grand nombre de maillons élémentaires (motifs) appelés monomères.

La grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale comme par exemple le caoutchouc naturel ou les protéines) ou synthétique (comme par exemple le polystyrène) ou encore modifiés (comme par exemple la pectine et le cas d'un polymère associatif, par exemple des chaînes alkyles de longueur variable greffée sur un chitosane).

En milieu aqueux, certains polymères portent des charges positives ou des charges négatives et deviennent ainsi polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes nous sont familiers au point de se faire oublier. Nous en utilisons à chaque application d'un produit cosmétique, nous les employons pour garder un bébé au sec et nous en mangeons au dessert. La familiarité va plus loin puisque nous sommes partiellement faits de polyélectrolytes. Au delà de notre constitution physiologique, c'est toute notre hérédité qui est en jeu puisque notre code génétique est inscrit sur un polyélectrolyte : l'ADN.

Ces polyélectrolytes sont des macromolécules possédant plusieurs groupements ionisables susceptibles de se dissocier dans l'eau ou dans un solvant polaire, donnant ainsi naissance à des macromolécules chargées (poly-ions) accompagnées de petits ions de charges opposées appelés contreions qui assurent la neutralité électrique du système. Il existe deux types de contreions : Ceux libérés par les macromolécules en s'ionisant en solution et ceux provenant à partir d'un électrolyte (sel) ajouté. Ce dernier induit aussi des ions de même charge que celle portée par le polyion appelé coions. [1, 2]

Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement.

L'existence des charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions moyennes et de courte portée, ce qui confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles.

On peut citer par exemple les propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, utilisées dans la fabrication des mousses alimentaires ou dans la récupération du pétrole, ou encore les propriétés de rétention d'eau des gels, utilisés dans les couches pour bébés. Le champ d'application de ces systèmes est donc très vaste et s'étend encore à des secteurs comme la médecine, la cosmétologie, l'agro-alimentaire ou la papeterie.

Les polyélectrolytes présentent des propriétés d'usage mises à profit dans un grand nombre d'applications. Aussi sont-ils l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels. L'approche physico-chimique est aujourd'hui majoritaire car elle est la plus proche des problèmes, notamment de formulation, posés par les industriels. De manière très simplifiée, on peut dégager deux grands thèmes de la recherche actuelle consacrée aux polyélectrolytes. Ils sont liés aux deux propriétés: polymère hydrosoluble et polymère chargé. Un polyélectrolyte étant naturellement soluble dans l'eau, les chercheurs et les industriels développent des polyélectrolytes amphiphiles. Ces derniers adoptent des comportements associatifs qui leur confèrent des propriétés d'usage intéressantes. Les polyélectrolytes sont également des polymères chargés. Ils interagissent donc fortement avec les objets de charge opposée. Cet aspect fait l'objet d'une recherche vaste et variée, parfois exotique.

Les polyélectrolytes servent ainsi couramment en tant que :

- Agents stabilisants des mousses pour les produits cosmétiques (la crème ne doit pas tomber au fond du pot)
- épaississants et gélifiants des produits alimentaires (on aime que les desserts lactés ou les glaces soient épais et onctueux)
- rhéofluidification des peintures (la peinture est facile à étaler mais elle ne coule pas)
- stabilisants des suspensions colloïdales comme les encres.

Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. L'adsorption successive sur une surface de polyélectrolytes cationiques et anioniques permet la création de multicouches de polyélectrolytes [3, 4, 5, 6, 7].

Cette thèse comporte trois parties. Dans la première partie, nous montrons la richesse des polyélectrolytes à travers leur diversité et leur classification selon plusieurs critères. Nous passons également en revue quelques unes de leurs propriétés spécifiques qui les caractérisent des polymères neutres. Nous mettons en accent que ces spécificités sont liées principalement aux interactions de longue portée provenant des charges électrostatiques.

Dans une deuxième partie, nous présentons la contribution essentielle de cette thèse. Cette contribution considère l'étude de la corrélation entre les propriétés thermodynamiques des comportements en phase et les propriétés structurales des solutions de polyélectrolytes à plusieurs constituants. Cette contribution consiste en une généralisation d'une étude faite par Châtellier et Joanny en introduisant les effets entropiques dus au fait que les polyions ont un nombre fini de monomères. Cette généralisation a permis de mettre en évidence les effets importants des termes entropiques à travers en particulier un déplacement substantiel des diagrammes de phase. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *European Polymer Journal* qui est présentée dans cette partie. Nous avons poursuivi notre travail d'investigations dans la même direction en introduisant toujours les effets entropiques dus à la structure interne du polyion à travers une description quantitative plus précise du facteur de forme du polyélectrolyte. Cette méthode a permis de mettre en évidence ces effets sur les diagrammes de phases et les facteurs de structures. Bien que quantitativement, les conséquences des facteurs de forme sur les corrélations entre les propriétés thermodynamiques et structurales ne sont pas aussi importants que celles de la longueur du polyion, il y a néanmoins des effets non négligeables qui ont été montrés dans une deuxième publication au même journal et qui est présenté dans ce chapitre.

La troisième partie de cette thèse étudie le cas des polyélectrolytes formés de deux blocs, un neutre et l'autre chargé. Ces systèmes s'apparentent aux molécules amphiphiles dont les propriétés caractéristiques sont passées en vue brièvement au début de cette partie. Nous présentons également une contribution particulière dans ce chapitre en discutant les propriétés structurales d'une manière systématique des copolymères diblocs chargé/neutre. Cette contribution a fait l'objet d'une publication dans *Macromolécules*.

Enfin, cette thèse est clôturée par une conclusion générale, qui résume les principales contributions de cette thèse et donne des perspectives de poursuivre ce travail de recherche.

REFERENCES

- [1] Damien Baigl, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2003.
Laurianne Vagharchakian, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2003.
- [2] Alberts, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts et Walter. Essential cell biology. Garland Publishing, USA, 1998.
- [3] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis and H. Mohwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2202, 1998.
- [4] M. Castelnovo and J.-F. Joanny, *Langmuir*, **16**, 7524, 2000.
- [5] R. V. Klitzling and R. Steitz, Internal structure of polyelectrolyte multilayers, paru dans Handbook of polyelectrolytes and their applications, Vol. 1, page 313, Stevenson Ranch, CA, USA, 2002.
- [6] A. Diaspro, D. Silvano, S. Krol, O. Cavalleri and A. Gliozzi, *Langmuir*, **18**, 5047, 2002.
- [7] X. Jiang and P. T. Hammond, *Langmuir*, **16**, 8501, 2000.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1

CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES ET QUELQUES PROPRIETES PARTICULIERES

1. 1. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES

Il existe une grande variété de polyélectrolytes de telle sorte que les scientifiques et les industriels ont introduit un classement en différentes catégories selon :

- leur origine (naturelle ou synthétique),
- leur rigidité ou flexibilité, la nature de la charge,
- l'interaction avec le solvant (hydrophobe, hydrophile, dissociés ou sous forme de paires d'ions).

On peut classer les différents polyélectrolytes en fonction de leur origine ; naturelle ou synthétique.

1. 1. 1. LES POLYELECTROLYTES NATURELS

Les organismes vivants sont constitués essentiellement de macromolécules formées de longues chaînes d'atomes qui adoptent, en se repliant, une structure spatiale bien définie. La fonction biologique de chaque macromolécule est étroitement liée à sa structure, d'où l'intérêt de déterminer celle-ci. Depuis les années 50, l'importance des relations structure-fonction a largement encouragé le développement de méthodes de détermination de structures moléculaires.

Il existe trois grandes familles de bio polymères : les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques.

Les polysaccharides représentent le groupe le plus important des polymères naturels, ce sont des macromolécules, soit des polymères constitués de quelques centaines à quelques milliers de monosaccharides unis par des liaisons glucosidiques. Il existe des polysaccharides neutres comme l'amidon, la cellulose et le glycogène (réserve de glucose dans le foie et les muscles). En milieu aqueux, certains polysaccharides portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi polyélectrolytes.

Les alginates sont des polysaccharides extraits des algues brunes, ils peuvent également être produits par voie bactérienne. C'est un copolymère formé de deux unités sacchariques de base (acide α -L-guluronique, G et β -D-mannuronique, M) dont le rapport M/G dépend de l'algue de départ.

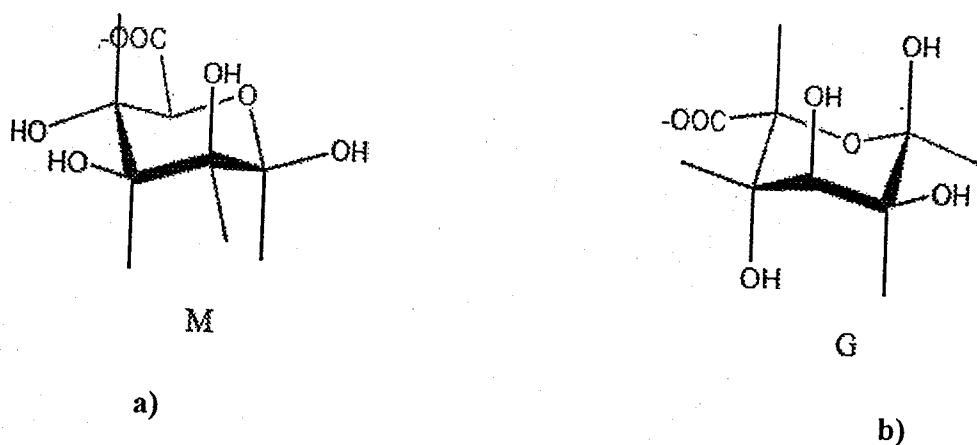


Figure 1. 1: Structure chimique de l'alginate,
a) B-D-mannuronate, b) α -L-guluronate

Les alginates sont utilisés comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants de produits industriels les plus variés depuis les gelées alimentaires, les produits de beauté, jusqu'aux peintures et aux encres d'imprimerie.

L'acide hyaluronique ou hyaluronate est un polysaccharide linéaire composé d'un enchaînement d'unités disaccharides composées d'acides glucuronique et de N-acétyl-glucosaminé reliées par une liaison β -1,4.

C'est l'un des principaux composants de la matrice extracellulaire, du liquide synovial des articulations. L'immuno-neutralité de cet acide fait de lui un excellent matériau de construction des biomatériaux employés dans la médecine des tissus et dans les systèmes de libération des médicaments.

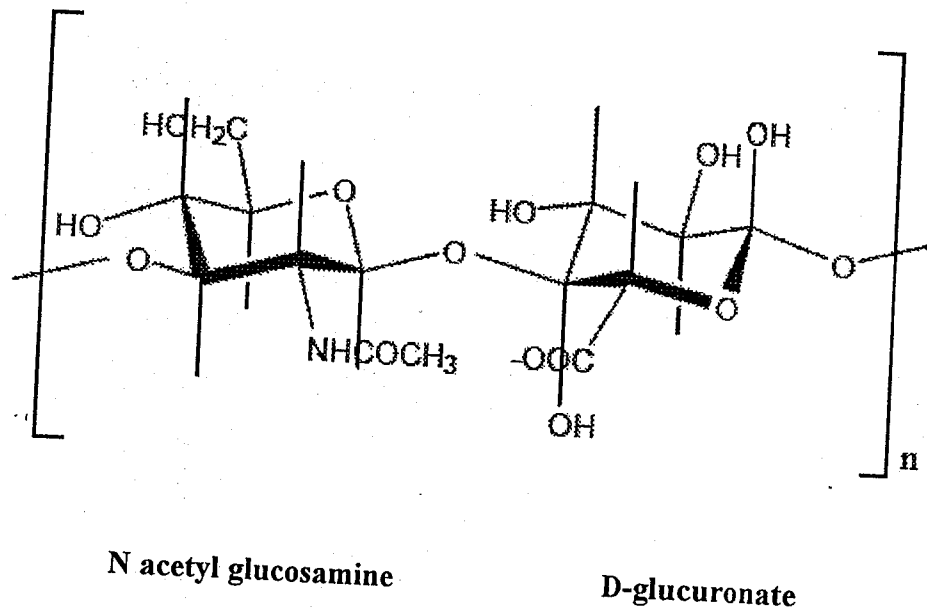


Figure 1. 2: Structure chimique de l'acide hyaluronique.

Ces deux polyélectrolytes sont anioniques : les charges sont portées par des groupements carboxylates ($pka \approx 5$)

Il existe aussi les polysaccharides cationiques tels que le chitosane. Ce dernier est peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (reines des termites) ou encore dans les parois cellulaires de certains champignons (zygomycètes).

La présence de groupements fonctionnels hydroxyles (OH) et amines (NH_2) facilement substituables permet de modifier les propriétés de la molécule et donc son comportement en solution.

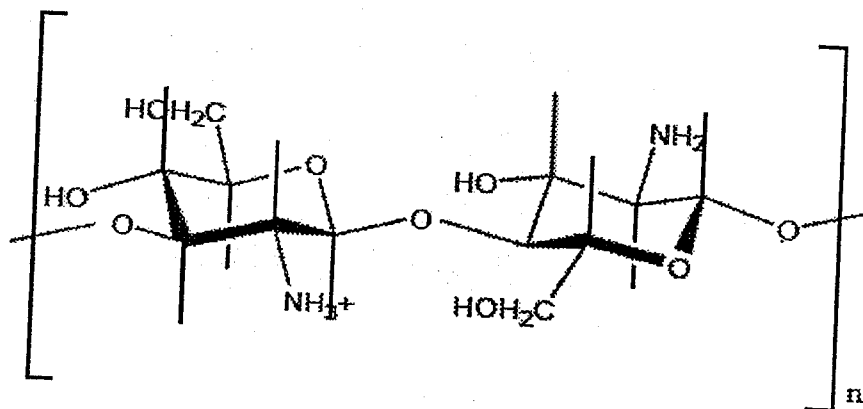


Figure 1. 3: Structure chimique du chitosane.

Les protéines sont les principaux constituants des cellules ; elles représentent plus de 50% de leur masse sèche totale. Leur synthèse est donc fondamentale à l'entretien, la croissance et le développement des cellules.

Les protéines sont des polymères dont les unités monomériques (appelés aussi résidus) sont les acides aminés unis par des liaisons peptidiques (Fig 1.4). La conformation (c'est-à-dire le repliement) qu'adopte une protéine au sein de la cellule est appelée conformation native.

C'est cette conformation unique qui lui assure ses propriétés spécifiques : fonctions enzymatiques et mécaniques, stabilité thermique etc.

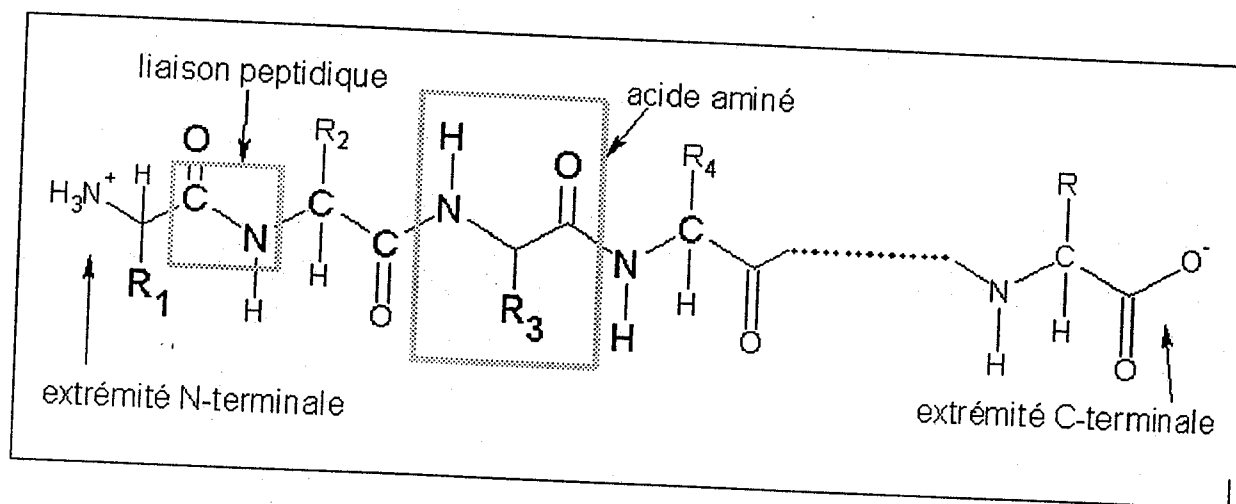


Figure 1. 4 : Formule développée d'une protéine de n acides aminés.

Les R_i désignent les différentes chaînes latérales des résidus.

Les protéines sont les constituants essentiels de nombreux tissus vivants, végétaux ou animaux (enzymes, hormone, protéines globulaires comme l'hémoglobine, l'héparine, les protéines du plasma). Le caractère polyélectrolyte de certaines protéines est fondamental. Il peut leur permettre soit de s'adsorber sur des surfaces de charge opposée, soit de servir de substrat chargé comme dans le cas des histones.

De par leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques et par conséquent jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie.

Les acides nucléiques présents dans toutes les cellules vivantes sont d'une grande importance en biologie. De nombreux chercheurs travaillent à les isoler et à étudier leurs propriétés physico-chimiques. L'acide nucléique présent dans le noyau de la cellule (ADN) a été peut être le plus étudié à cause de sa présence dans les chromosomes et du fait qu'il soit porteur de gènes. L'ADN est un polyélectrolyte anionique fortement chargé formé par une double hélice. Chaque hélice est formée par un grand nombre de nucléotides (sucre + base + groupement

orthophosphorique). Une distance de 3.4 Å sépare deux groupes nucléotides. La longueur totale d'ADN du génome humain est de 1.8 m. Il y a deux groupements phosphate par paire de base soit 2 charges pour 0.34 nm de tour d'hélice [1, 2, 3, 4].

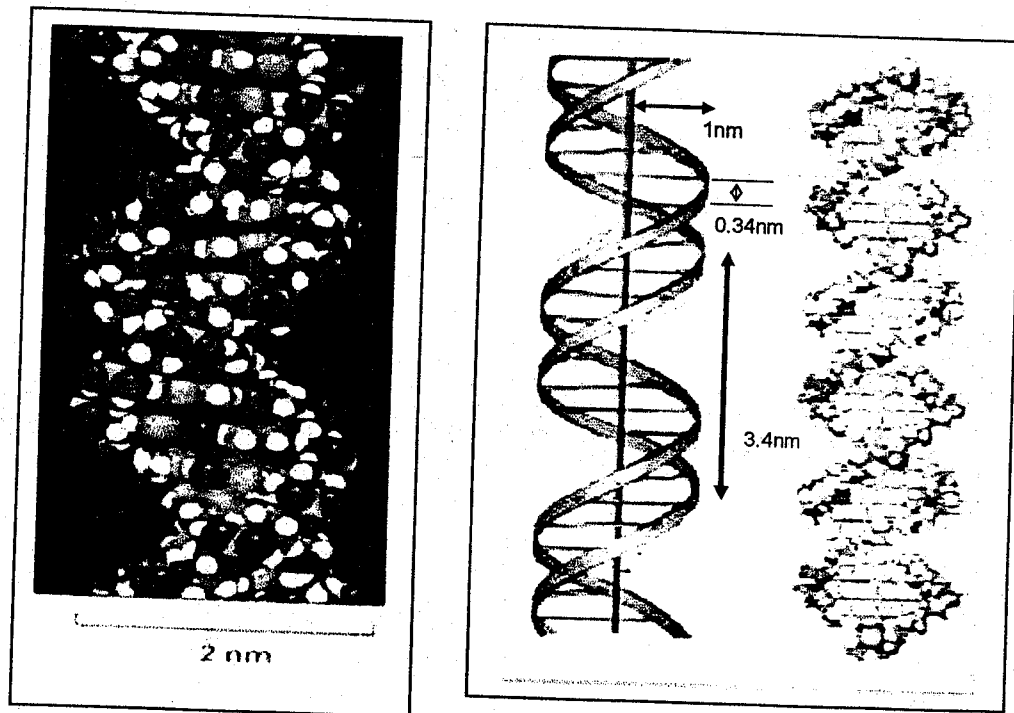
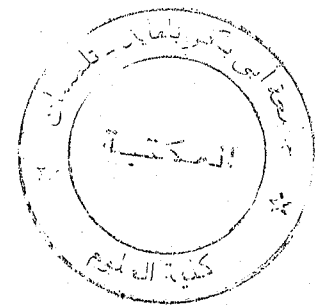


Figure 1. 5: Schéma représentatif de la double hélice d'ADN



1. 1. 2. LES POLYELECTROLYTES SYNTHETIQUES

Les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Par ailleurs, leur structure chimique est souvent très complexe et peu régulière (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la majorité des polyélectrolytes utilisés sont des polyélectrolytes synthétiques.

Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé.

Les polymères synthétiques peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité des monomères. Néanmoins les polymères naturels restent irremplaçables pour des applications spécifiques. En effet leur origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité.

Aujourd'hui, les polymères synthétiques sont fabriqués d'une manière prédominante, soit par polymérisation, polycondensation ou par polyaddition.

Selon la nature des charges portées par les monomères le long de la chaîne du polyélectrolyte, nous distinguerons ainsi:

Des polyélectrolytes anioniques : si l'enchaînement des monomères ionisables le long de la chaîne se fait par les parties chargées négativement, ces polyélectrolytes se dissocient pour former des polyanions (polyacides), et des contreions de charges positives.

Des polyélectrolytes cationiques dans le cas contraire et ils se dissocient pour former des polycations (polybases) et des contre ions de charges négatives.

Nous citons comme exemple le poly (4-vinyl-N-alkyl-pyridinium) (Fig. 1. 6).

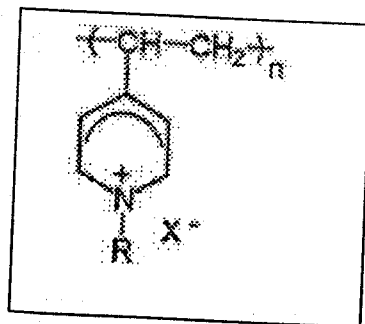


Figure 1. 6 : Structure chimique du poly (4-vinyl-N-alkyl-pyridinium)

Les polyampholytes qui contiennent à la fois des groupes acides et basiques et par conséquent possèdent des charges positives et négatives.

Nous citerons comme exemple le copolymère acide maléique/diallyamine

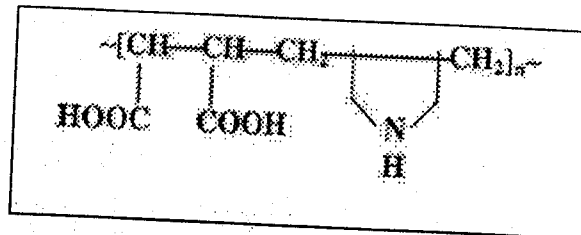


Figure 1. 7 : Structure chimique du copolymère acide maléique/diallyamine

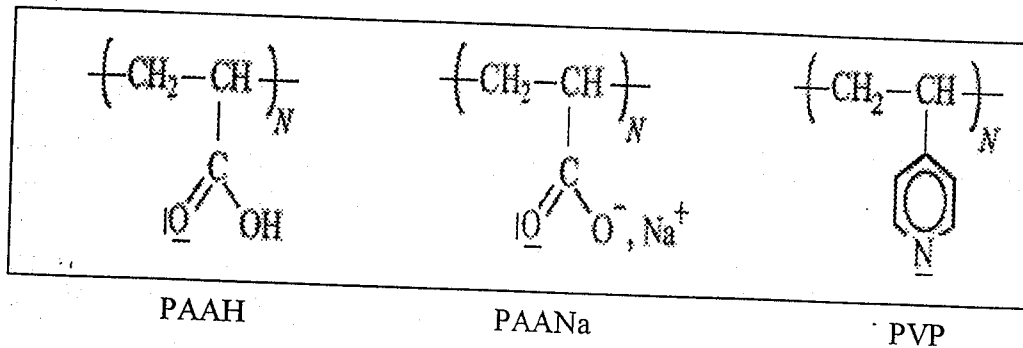
Deux paramètres suffisent à décrire un polyélectrolyte: la longueur de la chaîne : N (nombre de monomères par chaîne) et le taux de charge, f ($0 < f \leq 1$).

- ✓ Lorsque f est faible, la présence de monomères ionisables, éventuellement dissociés, constitue une faible perturbation par rapport au cas neutre. Forces de Van der Waals et électrostatiques sont en compétition. On parle de polyélectrolyte faiblement chargé.
- ✓ Lorsque le taux de charge f est suffisamment important pour que les forces d'origine électrostatique soient prépondérantes, on parle alors de polyélectrolyte fortement chargé.

Les polyélectrolytes dits "gelés" (ou "quenched" en anglais) ont des groupements ionisables du type acide fort ou base forte et qui ont des taux de charge fixes indépendamment des conditions extérieures ; c'est le cas du poly (styrène sulfonate). Les polyélectrolytes "recuits" (ou "annealed") ont quand à eux une distribution de charges qui varie en fonction des conditions extérieures. Dans ces systèmes, la localisation des charges ainsi que leur nombre varient en fonction de la géométrie du système, la concentration en polymère le pH et la force ionique du solvant; c'est le cas du poly (acrylamide).

Exemples de :

a. Polyélectrolytes faibles :



b. Polyélectrolytes forts :

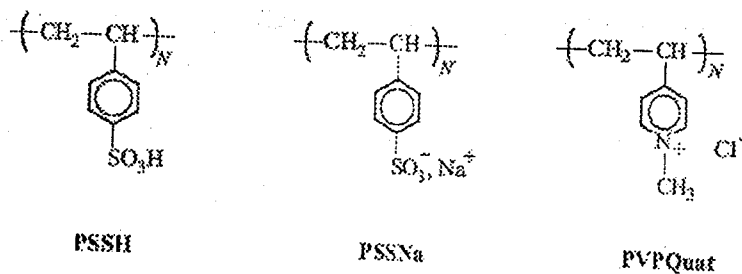


Figure 1. 8 : Exemples de polyélectrolytes faibles et de polyélectrolytes forts.

Sachant que l'eau est le solvant le plus courant des polyélectrolytes, on distingue trois classes de polyélectrolytes: polyélectrolyte hydrophile, hydrophobe et amphiphile.

Un polyélectrolyte est dit hydrophile, lorsqu'il est en bon solvant dans l'eau, éventuellement en solvant θ .

Par exemple : L'AMAMPS est un copolymère composé de l'enchaînement aléatoire de monomères acrylamide neutres et de monomères ionisables acrylamidopropanesulfonate de sodium.

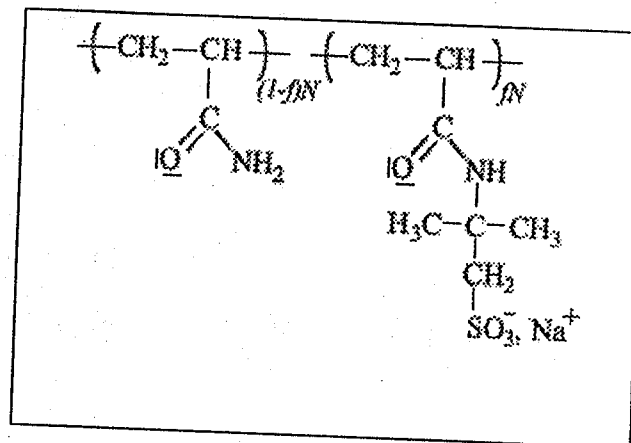


Figure 1. 9 : Structure chimique de l'Acrylamidopropanesulfonate de sodium (AMAMPS).

Un polyélectrolyte est dit hydrophobe lorsque son squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau.

Par exemple : Le polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa) partiellement sulfoné qui peut être considéré comme une molécule de polystyrène sur laquelle ont été greffés des groupes sulfonates de sodium.

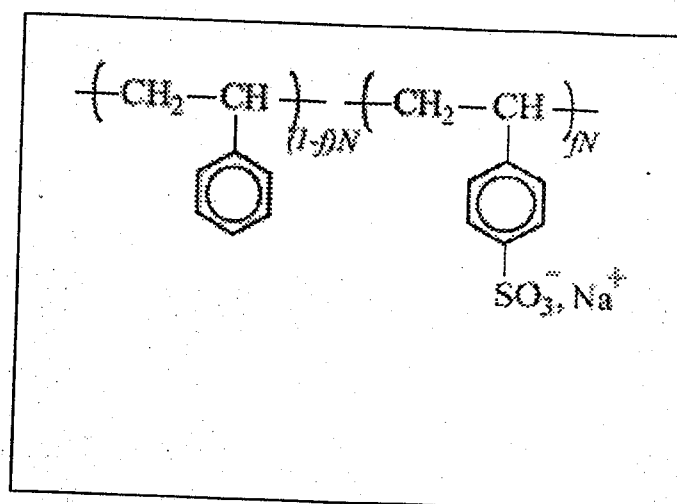


Figure 1. 10 : Structure chimique du PSSNa partiellement sulfoné

Les polyélectrolytes amphiphiles sont généralement composés de deux sous-unités bien distinctes : une ou plusieurs portions polyélectrolyte associées à des portions neutres hydrophobes (Fig. 1. 11). Lorsque ces sous-unités s'enchaînent sous forme de bloc, on parle de copolymère à blocs. Lorsque des chaînes hydrophobes sont greffées sur un squelette de polyélectrolyte, on parle de polyélectrolyte modifié hydrophobe (hydrophobically modified polyélectrolyte en anglais, noté souvent HMP). Dans les deux cas, les parties hydrophobes s'associent par "effet hydrophobe" de manière, grossièrement, à diminuer l'aire des parties hydrophobes en contact avec l'eau.

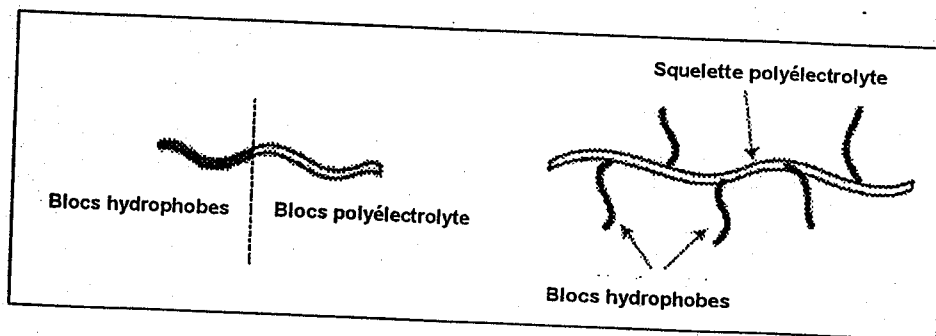


Figure 1. 11 : Structure schématique de deux grands types de polyélectrolytes amphiphiles : polyélectrolyte dibloc et polyélectrolyte modifié hydrophobe (HMP).

L'intérêt croissant porté aux copolymères à blocs dans les domaines de la recherche scientifique et de l'application industrielle contemporaines est lié à leur structure moléculaire particulière qui leur attribue des propriétés uniques.

Ils possèdent des comportements mécaniques particuliers et leur nature amphiphile leur confère des propriétés très intéressantes en mélange avec d'autres espèces. Ainsi leur spécificité leur ont ouvert les voies de nombreuses applications industrielles dans des secteurs très variés (adhésifs, alliage de polymères...) dans lesquelles ils peuvent être utilisés soit comme additif, soit comme élément constitutif principal du matériau.

Les plus courants sont des copolymères à deux blocs, appelés di-blocs. Un polyélectrolyte constitue un bloc, une chaîne neutre hydrophobe constitue le second (Fig 1.11).

Les copolymères à blocs peuvent former en solution aqueuse de nombreuses structures par auto-association des parties neutres qui se trouvent en mauvais solvant.

Les assemblages se font au fur et à mesure qu'on augmente la fraction en monomère: micelle puis cylindre avec un cœur hydrophobe et enfin phase lamellaire. Ils persistent même à grande dilution.[5]

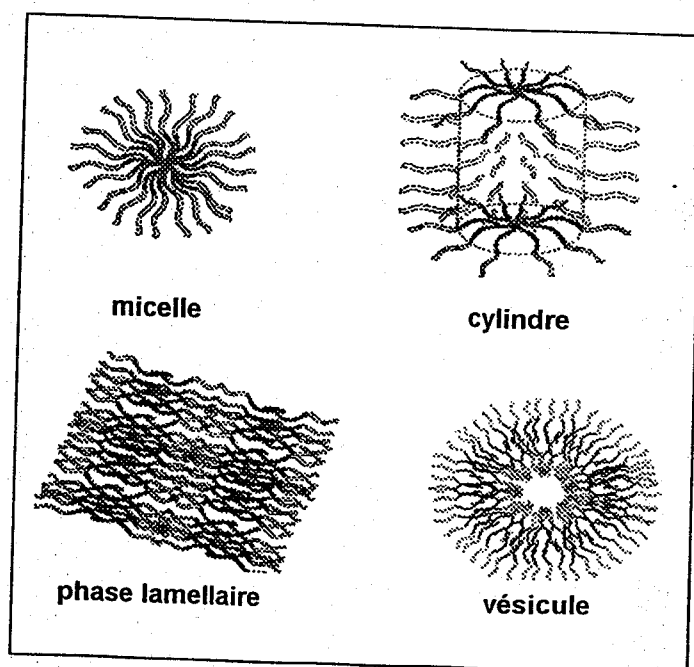


Figure 1. 12 : Les polyélectrolytes diblocs hydrophobes sont constitués d'un bloc polyélectrolyte et d'un bloc hydrophobe neutre. Ils forment en solution des assemblages supramoléculaires variés micelles, cylindres, phases lamellaires et vésicules.

On peut représenter un polyélectrolyte modifié hydrophobe comme une chaîne de polyélectrolyte à laquelle pendent des chaînons hydrophobes (Fig 1.11). C'est pourquoi on les nomme également polyélectrolytes en peigne.

A basse concentration, les associations hydrophobes sont intramoléculaires et conduisent à un repliement de la chaîne. A concentration suffisamment élevée, les associations hydrophobes sont intermoléculaires et conduisent à la formation de gels physiques, les chaînons hydrophobes servant de pont entre les chaînes de polyélectrolytes.

Les principales applications mettent en jeu des HMP pour lesquels la chaîne de polyélectrolyte est un polymère naturel, souvent un polysaccharide. On peut ainsi former des gels biocompatibles ou biodégradables. Les applications médicales sont considérables et vont de la vectorisation à la fabrication de substituts biocompatibles.

1. 2. QUELQUES PROPRIETES DES POLYELECTROLYTES

La nature des polyélectrolytes met en évidence l'existence de deux interactions fondamentales :

- interaction électrostatique entre les charges, portées par le polymère et libre en solution,
- interaction monomère-monomère à courte portée et de connectivité à grande échelle.

La première, à longue portée, est décrite par les lois de l'électrostatique en solution. La seconde est spécifique à la physique des polymères neutres. Depuis plus de 50 ans, industriels et chercheurs, expérimentateurs et théoriciens, chimistes et physiciens, tachent de comprendre la délicate balance qui régit la physique des polyélectrolytes.

La complexité de ces systèmes provient essentiellement du nombre important des forces mises en jeu (forces électrostatiques, forces de Van der Waals...) ainsi qu'aux différents processus conséquents.

L'étude de la dynamique des solutions de polyélectrolyte par exemple est influencée par les forces électrostatiques, les forces hydrodynamiques, dépendant de la forme de la macromolécule qui, elle-même change de configuration. En première approximation, les interactions électrostatiques constituent la clé pour la compréhension des solutions ioniques. Par exemple la stabilité des particules colloïdales dispersées dans un solvant peut-être expliquée en considérant la compétition entre les forces électrostatiques répulsives et les interactions de van der Waals. Ces interactions sont d'une importance fondamentale dans la compréhension des systèmes biologiques tels que les membranes et les protéines en contact avec des réservoirs d'électrolytes. De plus, les interactions non écrantées entre les charges portées par le macroion tendent à lui procurer une rigidité accrue. Une autre caractéristique des ions en solution est due à l'effet entropique ; l'effet de température étant de contrôler les propriétés d'équilibre.

Des traitements théoriques ont été menés dans le but de comprendre le comportement des solutions de polyelectrolytes qui parfois sont inhabituels. Pour cela des études simples dans lesquelles des modèles se basant sur plusieurs approximations ont été abordées. La plupart de ces travaux théoriques se basent sur la théorie de Debye-Hückel qui ne tient compte que des interactions électrostatiques. D'autre part, la majeure partie de ces travaux considère :

- le solvant comme un continuum négligeant ainsi les effets de solvation spécifiques
- la conformation de la macromolécule figée (sphérique, cylindrique, plan....)

- les interactions entre une seule macromolécule et les ions présents dans la solution, les interactions intermoléculaires sont négligées.

La plupart des travaux montre que le haut potentiel créé par le polyion impose une distribution bien particulière des ions de la solution et plus particulièrement des contreions. [6]. Ce potentiel est souvent déterminé dans le contexte de la théorie de Debye-Hückel relative aux solutions des électrolytes. La dissymétrie de taille et de charge n'a pas empêché cependant les chercheurs à étendre cette théorie aux solutions de polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes font intervenir des propriétés électrostatiques dues à la présence des charges le long de la chaîne.

Le taux de charge représente le rapport entre la taille d'un monomère, a , et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne, b : $f = a/b$

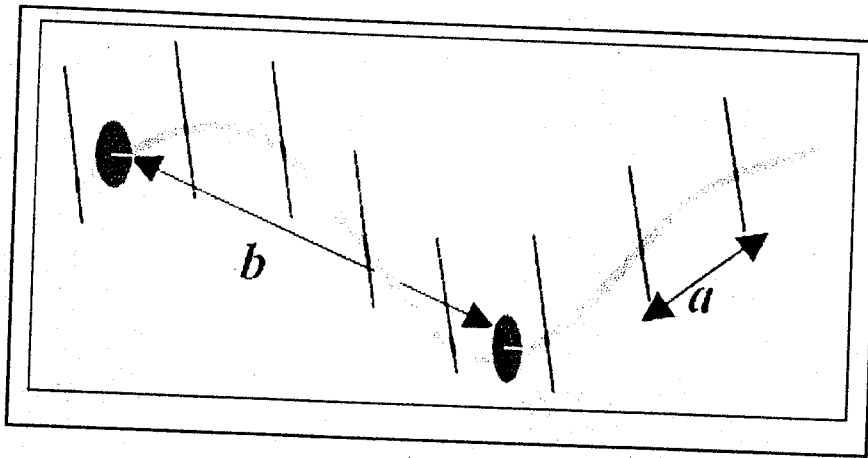


Figure 1. 13 : Représentation schématique d'une chaîne de polyélectrolyte

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

Le potentiel de paires entre deux particules i et j séparées de r s'identifie au potentiel coulombien à grande distance :

$$V_{i,j}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad r \rightarrow \infty \quad (1.1)$$

Z_i est la charge (en unité e) de la particule i ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$), ϵ la constante diélectrique relative du solvant et e étant la charge de l'électron ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$).

La comparaison de ce potentiel avec l'énergie thermique $k_B T$ donne :

$$\beta V_{i,j}(r) = Z_i Z_j \frac{l_B}{r} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{et} \quad r \rightarrow \infty \quad (1.2)$$

Deux ions monovalents séparés de $r = l_B$ ressentent une attraction ou une répulsion égale à $k_B T$.

k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$), T est la température absolue (K),

l_B est la longueur de Bjerrum [7], qui est définie comme la distance à laquelle l'énergie d'interaction de deux charges élémentaires vaut l'énergie d'agitation thermique $k_B T$. Elle caractérise l'intensité des interactions électrostatiques dans le solvant et elle est donnée par :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \quad (1.3)$$

Dans l'eau pure, à la température ambiante ($T = 298 \text{K}$), la longueur de Bjerrum est égale à $7,1 \text{\AA}$.

La notion d'"écranage" électrostatique pour les systèmes chargés tels que les polyélectrolytes a été décrite par dans le modèle de "Debye-Hückel". Le point de départ du modèle proposé par Debye et Hückel est de placer un ion ponctuel i à l'origine et de calculer le potentiel électrostatique $\psi_i(r)$ tout autour. Si cet ion était seul dans la solution, on aurait :

$$\psi_i(r) = \frac{Z_i(r)e}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (1.4)$$

avec Z_i la charge (en unité e) de la particule i et ϵ la permittivité du milieu. ϵ_0 représente la permittivité du vide.

Dans le cas de la présence d'autres ions le potentiel sera moins intense que ce potentiel direct. En effet, la présence de l'ion central i va modifier l'environnement ionique : les ions de signe opposé à i vont être attirés alors que les ions de même signe vont être repoussés. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\Delta\psi_i(r) = \frac{-\rho_e(r)}{\epsilon_0\epsilon} = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon} \sum_j Z_j n_j(r) \quad (1.5)$$

avec $\rho_e(r)$ la densité volumique de charge à la distance r du polyion, $n_j(r)$ étant la densité locale de l'espèce j . Par définition, $n_j(r) = \rho_j g_{ij}(r)$. La somme porte sur toutes les espèces présentes en solution. Debye et Hückel ont utilisé l'approximation suivante:

$$g_{i,j}(r) = e^{-\frac{Z_j e \psi_i(r)}{k_B T}} \quad (1.6)$$

en considérant la condition $\psi_i(\infty) = 0$ (potentiel complètement "écranté" à l'infini). Cette approximation de type "champ moyen" néglige l'effet de l'introduction de la particule j en r sur les ions voisins. Les équations (1.2 et 1.4) nous conduisent à l'équation de Poisson-Boltzmann écrite comme suite:

$$\Delta\phi_i(r) = -4\pi l_B \sum_j \rho_j Z_j e^{-Z_j \phi(r)} \quad \text{où} \quad \phi(r) = \frac{e\psi_i}{k_B T} \quad (1.7)$$

avec ϕ_i le potentiel sans dimension (en unité $k_B T/e \approx 25\text{mV}$).

En linéarisant les facteurs exponentiels, l'équation (1.7) devient:

$$\Delta\phi_i(r) = \kappa^2 \phi_i(r) \quad (1.8)$$

Equation dite de Poisson-Boltzmann linéarisée ou Debye-Hückel, où la constante κ est définie par :

$$\kappa = \sqrt{4\pi l_B \sum_j \rho_j Z_j^2} \quad (1.9)$$

La solution de l'équation de Debye-Hückel est donc :

$$\varphi_i(r) = \frac{Z_i l_B}{r} e^{-\kappa r} \quad (1.10)$$

À grande distance, le potentiel coulombien direct dû à l'ion central est donc fortement affaibli par la présence de l'environnement ionique. Le potentiel décroît comme $e^{-\kappa r}/r$ au lieu de $1/r$. Ce phénomène propre aux systèmes chargés (polyélectrolytes) est appelé écrantage électrostatique. $\kappa^{-1} = \lambda_D$, est appelée longueur d'écran de Debye [8,9]. Elle représente la distance au delà de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Elle représente de façon simplifiée le nuage de petits ions autour d'un polyion qui, sans être attachés chimiquement demeurent proches du polyion par suite du puit profond de potentiel attractif créé par de nombreuses charges portées par le polyion.

En absence du sel, les petits ions (contreions) sont dus à l'ionisation du polyélectrolyte. Pour satisfaire l'électroneutralité, le polyion doit contenir autant de charges que les petits ions se trouvant en solution mais de signe opposés. Dans beaucoup de cas on ajoute un sel pour diminuer les interactions électrostatiques et par conséquent, l'écran est dû essentiellement au sel ajouté. L'électrolyte (sel) contient autant de charges positives que de charges négatives. Celles qui ont le même signe que les contreions participent à l'écran et donc à la longueur d'onde.

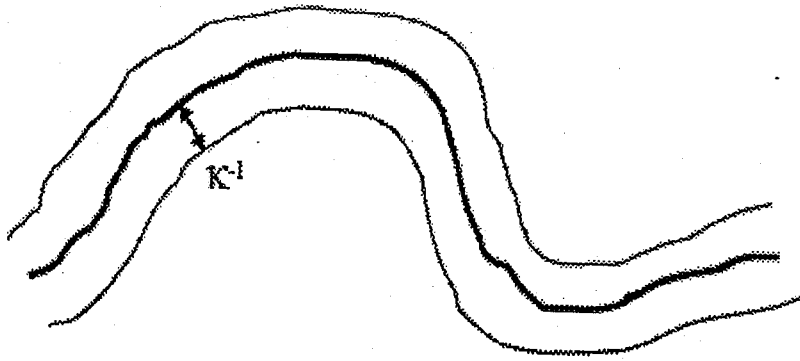


Figure 1. 14 : Représentation schématique de la longueur d'écran κ^{-1} .

Dans toutes les théories, la longueur d'onde est reliée à la concentration des contreions c'est à dire à la force ionique. En absence du sel ajouté, la force ionique est faible et les effets électrostatiques sont importants.

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_B I)^{-1/2} \quad (1.11)$$

La force ionique I est donnée par l'expression [10]

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j c_j Z_j^2 \quad (1.12)$$

où ρ_j , c_j , Z_j , désignent respectivement le nombre des différentes espèces ioniques présentes dans la solution, leurs concentrations et valences.

Dans le cas des solutions diluées, on peut simplifier la relation (1. 9) et écrire :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B C_f \quad (1.13)$$

C_f est la concentration des ions monovalents libres, $C_f = C + 2 C_s$ avec C la concentration en monomère et C_s la concentration en sel ajouté dans le cas où le paramètre de charge ζ est inférieur à 1 et $C_f = C/\zeta + 2 C_s$ si ζ est supérieur à 1.

Le paramètre de charge est défini par Manning [11,12] comme le rapport entre la longueur de Bjerrum l_B et la distance b entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère.

$$\zeta = \frac{l_B}{b} \quad (1.14)$$

où b est la distance curviligne entre deux charges consécutives.

Lorsque $\zeta > 1$ et supérieur à une valeur seuil, ζ_{Manning} , une partie des contreions restera proche du polyion, et va être totalement liée à celui-ci, (bloquée à une distance finie): il s'agit d'effets de condensation.

REFERENCES

- [1] Alberts, Bray, Johnson, Lewis, Raff, Roberts et Walter. *Essential Cell Biology*, Garland Publishing, USA, 1998.
- [2] Bloom and Fawcett, *A Textbook of Histology*, Chapman and Hall, USA.???
- [3] R. R. Netz et J.-F. Joanny, *Macromolecules*, **32**, 9026, 1999.
- [4] K. K. Kunze et R. R. Netz, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4389, 2000.
- [5] M. R. Tant, K. A. Mauritz et G. L. Wilkes, éditeurs. *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Chapman and Hall: London, 1997.
- [6] W.B. Russel, *Journal of Polymer Science*.**20**, 1233, 1982.
- [7] J.W. Verveij, J.T.G Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, New York, 1948.
- [8] D.L Chapman. *Phil.Mag.*, **25**, 475, 1913.
- [9] B. Derjaguin, Al. Landau, *Acta Phys.-Chim. USSR*, **14**, 633, 1941.
- [10] J.M., Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G., de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3rd Edition, Prentice-Hall inc., New Jersey, 1999.
- [11] G. S. Manning, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. I. Colligative properties", *J. of Chem. Phys.* 1969, **51**: 924 - 933
- [12] G. S. Manning, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. II. Self - Diffusion of the Small Ions", *J. of Chem. Phys.* 1969, **51**: 934 - 938

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES, COMPORTEMENT EN PHASE ET STRUCTURES DE CERTAINES SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES

2. 1. INTRODUCTION AU PROBLEME ET PRESENTATION DE L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE

Ce chapitre présente une étude de propriétés thermodynamiques, de certains comportements en phase et des structures particulières trouvées dans les solutions de polyélectrolytes. Les systèmes considérés se composent de plusieurs constituants dont des poly-ions portant fN charges, N étant le nombre de monomères le long de la chaîne et f la fraction de charge de chaque monomère (f étant inférieur à 1).

Les propriétés thermodynamiques et en particulier les diagrammes de phase de ces systèmes seront établis à l'aide de leurs corrélations avec les propriétés structurales. Les diagrammes sont formés des lignes de transition micro- phase et macro- phase. Ce travail fait suite à celui publié par Châtelier et Joanny en introduisant les effets entropiques du poly- ion qui ont été ignorés par ces auteurs puisqu'ils n'ont considéré que la limite de chaînes infiniment longues.

La variable r indique la position dans l'espace de l'échantillon. Souvent il est plus commode de considérer la transformée de Fourier des fonctions spatiales avec q la variable réciproque de r qui

n'est autre que le vecteur d'onde des fonctions de diffusion ou facteur de structure accessible expérimentalement par diffusion de lumière, neutrons ou Rayons X.

On considère ici les polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant. Une généralisation de l'Approximation dite de Phase Aléatoire ou RPA (Random Phase Approximation) aux polymères est utilisée contrairement à la méthode employée par Châtelier et Joanny basée sur la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie libre. Ce travail est non seulement une généralisation de celui de Châtelier et Joanny en incluant les effets entropiques du polyion, mais il montre également que la matrice des facteurs de structure peut être obtenue par une voie rapide et facile à comprendre.

La matrice des facteurs de structure du mélange de la solution de polyélectrolyte à plusieurs constituants est déterminée en utilisant une généralisation de la formule de Zimm écrite sous une forme matricielle. Cette procédure peut être aussi formulée dans le cadre de la RPA (Random Phase Approximation). Ce formalisme s'exprime en fonction de $S(q)$ et $S_0(q)$, respectivement les matrices des facteurs de structure partiels en présence et en absence d'interaction, V représente la matrice d'interaction. La différence entre $S(q)$ et $S_0(q)$ vient du fait que les moyennes se calculent en présence d'interactions dans le premier cas, et sans interactions dans le dernier. $S_0(q)$ contient essentiellement des termes entropiques et donc les effets de la taille de la chaîne exprimés par le

facteur de forme $P(q)$. L'approximation $P^{-1}(q) \cong \frac{q^2 Na^2}{12}$ utilisée par Châtelier et Joanny n'est

valable que dans la limite où la longueur de chaîne est infinie (i.e. $N \rightarrow \infty$) ou plus exactement

dans un domaine de vecteur d'onde où q est très supérieur à $\sqrt{\frac{12}{Na^2}}$. Pour des valeurs de q plus

faibles, des expressions plus réalistes du facteur de forme doivent être utilisées.

Pour obtenir V l'interaction entre les particules est écrite par la somme d'une interaction non électrostatique fonction de la température et d'une interaction électrostatique de longue portée. L'interaction de volume exclu entre monomères s'exprime en termes du second coefficient de viriel (positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant et nul en solvant θ) et du troisième coefficient de viriel (positif et contribue à stabiliser le système dans les conditions de solvant θ ou mauvais solvant).

Le facteur de structure monomère – monomère se met sous la forme

n'est autre que le vecteur d'onde des fonctions de diffusion ou facteur de structure accessible expérimentalement par diffusion de lumière, neutrons ou Rayons X.

On considère ici les polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant. Une généralisation de l'Approximation dite de Phase Aléatoire ou RPA (Random Phase Approximation) aux polymères est utilisée contrairement à la méthode employée par Châtelier et Joanny basée sur la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie libre. Ce travail est non seulement une généralisation de celui de Châtelier et Joanny en incluant les effets entropiques du polyion, mais il montre également que la matrice des facteurs de structure peut être obtenue par une voie rapide et facile à comprendre.

La matrice des facteurs de structure du mélange de la solution de polyélectrolyte à plusieurs constituants est déterminée en utilisant une généralisation de la formule de Zimm écrite sous une forme matricielle. Cette procédure peut être aussi formulée dans le cadre de la RPA (Random Phase Approximation). Ce formalisme s'exprime en fonction de $S(q)$ et $S_0(q)$, respectivement les matrices des facteurs de structure partiels en présence et en absence d'interaction, V représente la matrice d'interaction. La différence entre $S(q)$ et $S_0(q)$ vient du fait que les moyennes se calculent en présence d'interactions dans le premier cas, et sans interactions dans le dernier. $S_0(q)$ contient essentiellement des termes entropiques et donc les effets de la taille de la chaîne exprimés par le

facteur de forme $P(q)$. L'approximation $P^{-1}(q) \cong \frac{q^2 Na^2}{12}$ utilisée par Châtelier et Joanny n'est

valable que dans la limite où la longueur de chaîne est infinie (i.e. $N \rightarrow \infty$) ou plus exactement

dans un domaine de vecteur d'onde où q est très supérieur à $\sqrt{\frac{12}{Na^2}}$. Pour des valeurs de q plus

faibles, des expressions plus réalistes du facteur de forme doivent être utilisées.

Pour obtenir V l'interaction entre les particules est écrite par la somme d'une interaction non électrostatique fonction de la température et d'une interaction électrostatique de longue portée. L'interaction de volume exclu entre monomères s'exprime en termes du second coefficient de viriel (positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant et nul en solvant thêta) et du troisième coefficient de viriel (positif et contribue à stabiliser le système dans les conditions de solvant thêta ou mauvais solvant).

Le facteur de structure monomère – monomère se met sous la forme

$$\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{1}{\kappa^2 \Pi(q)} + \frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (2.1)$$

Dans le modèle de Châtelier et Joanny, cette expression s'écrit

$$\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (2.2)$$

Cette approximation n'est valable que dans la limite où le vecteur d'onde q est très supérieur à $\sqrt{\frac{12}{Na^2}}$ pour laquelle le facteur de forme s'écrit $P(q) = \frac{2}{q^2 R_g^2}$. On montre que $S_{mm}(q)$ admet un

maximum si $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} > 1$. Le diagramme de phases en coordonnées $\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}$ et $\frac{q^{*2}}{\kappa^2}$ comprend les lignes de transition miro- et macrophase. Ces lignes sont obtenues en égalant le dénominateur de l'équation (2.2) à zéro. Ceci donne

$$\frac{12v\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = 1 - 2 \frac{q^{*2}}{\kappa^2} \quad (2.3)$$

Dans la région où $\frac{q^{*2}}{\kappa^2} < 1$ le facteur de structure partiel monomère-monomère admet un maximum à un vecteur d'onde nul (i.e. $q_m = 0$). Dans ce cas, la limite de stabilité correspond à une transition macro- phase induite par l'interaction polymère-solvant v . Cette limite est atteinte quand le dénominateur de l'équation (2.2) s'annule à $q = 0$, i.e.

$$\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -\left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4 \quad (2.4)$$

La hauteur du pic du facteur de structure augmente avec $\frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}$ tandis que sa position q_m en est indépendante. Le pic diverge dans la région instable. La ligne discontinue correspondant à $\frac{q^*}{\kappa} = 1$ dans le diagramme représente une séparation entre la région où le maximum est à $q = 0$ (macro- phase) et l'autre où le maximum est à q_m fini (microphase).

2. 2. EFFETS ENTROPIQUES DUS A UNE MASSE FINIE DU POLYMERE

Les résultats précédents restent qualitativement les mêmes lorsque la longueur du poly- ion est finie. Mais les effets entropiques donnent lieu à un déplacement important des lignes de transition et donc du diagramme de phase. Le déplacement est d'autant plus important que la chaîne est courte. Pour montrer cela, nous avons modélisé le facteur de forme du polyion selon

l'approximation d'Edwards où $P(q) = \frac{1}{1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}}$ et le facteur de structure devient

$$\frac{S_{mm}(q)}{12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2} = \frac{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)}{\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{2}{R_g^2 \kappa^2} + \frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12\nu\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^4} \quad (2.5)$$

La position du maximum de $S_{mm}(q)/(12\bar{\phi}/\kappa^2 a^2)$ ne change pas mais le diagramme se déplace vers les basses températures quand la longueur de la chaîne diminue à concentration de polymère et de sel ajouté fixes. Ceci veut dire que le domaine de stabilité augmente pour une chaîne plus courte. Le point de Lifshitz à l'intersection des deux lignes macro et micro- phase se déplace vers les basses températures. Si le polyélectrolyte a une longueur finie, dans les mêmes conditions de température, degré d'ionisation et force ionique, le facteur de structure a un pic moins prononcé

pour une longueur de chaîne plus petite et les lignes de transition se déplacent vers le bas élargissant le domaine de stabilité du système.

Les détails de ce travail sont présentés dans la publication 1 où nous avons examiné les différents facteurs de structure du système étudié en mettant l'accent sur les effets de la masse du polymère représentée par son degré de polymérisation N . Nous avons surtout examiné le facteur de structure monomère - monomère et étudié sa variation avec le vecteur d'onde q dans les différentes régions du diagramme de phase. Nous avons essayé d'établir la corrélation entre les propriétés structurales et le comportement thermodynamique près des lignes de transition micro et macro - phase.

2. 3. EFFETS DU FACTEUR DE FORME DU POLYION

Dans cette partie nous mettons l'accent sur l'architecture du polyion en modélisant le facteur de forme non seulement à l'aide de l'approximation dite d'Edwards mais en regardant de plus près la variation de $P(q)$ dans un large domaine du vecteur d'onde correspondant aux conditions expérimentales. Une représentation quantitative améliorée est donnée par l'expression suivante

$$P(q) = \frac{1}{1 + 0.75386 \frac{u}{2} + 0.02804 \frac{u^2}{4}} \quad (2. 6)$$

valable sur l'intervalle et u entre 0 et 20.

Dans l'analyse de la partie précédente $\alpha = 1$ et $\beta = 0$ et on avait trouvé que q_m était indépendant de N . Dans le cas présent, il y a une légère dépendance près de $q_m^*/\kappa^2 = 2$ sur le diagramme de phases. On obtient un déplacement vers le bas des lignes de transition à mesure que la masse diminue et le décalage à gauche du point de Lifshitz dû au facteur de forme de la chaîne. Ce déplacement du point de Lifshitz est suivi d'un redressement de la ligne de transition micro-phase. Comme il se doit, l'architecture interne de la chaîne influe sur la ligne de transition micro-phase seulement puisque la transition macro-phase agit aux faibles valeurs de q où le facteur de forme tend vers 1 indépendamment de l'approximation utilisée. Nous remarquons cependant que la forme améliorée de $P(q)$ déplace la ligne de transition micro-phase dans le sens opposé à celui

provenant de la taille de la chaîne avec une amplitude croissante à mesure que f augmente. Ceci s'explique puisque l'instabilité vis-à-vis de la transition micro-phase est plus rapide quand la charge moyenne portée par le monomère augmente. Quelque soit l'approximation utilisée pour le facteur de forme, le point de Lifshitz se déplace vers le bas, c'est-à-dire les plus faibles valeurs de ν quand la masse du polymère diminue. La position de ce point est donc plus sensible à la masse et au paramètre de volume exclu qu'à la charge du monomère. Toutes ces observations sont confirmées par le comportement du pic de diffusion montré par le facteur de structure au voisinage de la ligne de transition micro-phase et du point de Lifshitz.

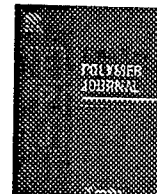
A mesure que l'on s'approche de la ligne de transition, le pic de diffusion devient plus aigu et son amplitude tend vers l'infini. La position du maximum q_m est indépendante de ν et augmente avec

f selon l'équation $\frac{q_m}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{q^*}{\kappa}\right)^2 - 1}$. Cependant, quand l'approximation améliorée du facteur de

forme est utilisée, il y a des changements qualitatifs sur $S_{mm}(q)$. Le pic est beaucoup plus marqué puisque son amplitude est plus élevée et sa position q_m tend à augmenter. En tenant compte de l'architecture de la chaîne avec plus de précision, on se rapproche de la ligne de transition micro-phase qu'on atteint à une valeur de ν plus grande, c'est-à-dire une température plus élevée. La prise en compte de la structure interne de la chaîne avec plus de précision peut donc induire une modification qualitative puisqu'on peut avoir une transition microphase alors qu'une forme moins précise de $P(q)$ donnerait plutôt une transition macro-phase dans les mêmes conditions de charge, de température et de force ionique.

Pour résumer, on peut dire qu'une prise en compte précise du facteur de forme interne de la chaîne a une influence significative sur les lignes de transition et la position du point de Lifshitz à la rencontre des lignes de transition micro- et macrophase. Cette étude est destinée à illustrer ces aspects à travers une corrélation entre la courbe du facteur de structure partiel du monomère $S_{mm}(q)$ et le diagramme de phase. Ces aspects sont discutés en détail dans la publication 2.

ARTICLE 1



On the phase behavior and structural properties of polyelectrolyte solutions

F. Benmouna*, A. Bouayed-Kazi, A. Boussaid, M. Benmouna

University Aboubakr Belkaid, Faculty of Sciences, Macromolecular Research Laboratory, BP 119 Chetouane, Tlemcen, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 July 2007

Received in revised form 19 February 2008

Accepted 21 November 2008

Available online 3 December 2008

Keywords:

Polyelectrolyte

Poor solvent

Phase diagram

Structure factors

Debye–Hückel

RPA

ABSTRACT

Correlations between structural properties and phase behavior of polyelectrolyte solutions were discussed along the line of the work reported by Châtellier and Joanny [Joanny JF, Châtellier X. *J Phys France II* 1996;6:1669]. A multicomponent system made of polyions, salt ions and counterions was considered under poor solvent conditions. Unlike this reference, partial structure factors were derived from the celebrated Zimm's formula written in the matrix form including the effects of finite chain length. These effects were found to generate significant shifts in phase diagrams and qualitative changes in structural properties. The presence of a charged solid surface was briefly discussed. Here also, the phase diagram was found to shift with an increasing amount as the polyion chain length decreased.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polyelectrolytes were for a long time a subject of intensive investigation due to their fundamental interest and practical applications in a variety of domains covering biology, health care, drug design, nutrition, agriculture, paper and many other industrial activities.

In spite of substantial advances made in understanding their properties in bulk and near charged surfaces, still much remains to be known and this explains the continuing interest on polyelectrolyte systems under various aspects. Recently Vagharchakian et al. [1] reported an experimental study of the adsorption of a weak flexible polyelectrolyte at a soft charged surface consisting of a Langmuir film of amphiphilic molecules. They identified various adsorption regimes depending on the surface charge density and the degree of ionization of the polymer. Krishnaswamy et al. [2] investigated with small angle X-ray diffraction the structure of polyelectrolyte complexes using biological and synthetic polymers. They discussed the nature and dimensionality of ordered

structures formed with different complexes and the specificity in polyelectrolyte surfactant interactions. Shafir and Andelman [3] proposed a theoretical study of the phase behavior of charged surfactant layer in contact with semi-dilute solutions of oppositely charged polyelectrolytes. Different phase behaviors were found depending on the type and strength of interactions between polyions and charged surfaces. These properties were sensitive to the system parameters and the balance of repulsive and attractive interactions.

There are many other papers reported in the literature of polyelectrolytes in last years and it is beyond the scope of this paper to review them all. We intend to focus more on the work of Châtellier and Joanny [4] where a Debye–Hückel theory of polyelectrolyte solutions in bulk and in contact with charged surfaces was developed. The competition between long-range electrostatic interactions and short-range bare interactions including the case of non solvent conditions was analyzed. These authors investigated analytically with detail bulk properties and the case where a charged surface was introduced as a weak perturbation to the system. Since their investigation was limited to the case of an infinitely long chain, we intend in the present paper to re-examine their calculations by introducing

* Corresponding author. Tel.: +213 75151175.

E-mail address: fbenmouna@email.com (F. Benmouna).

the effects of finite chain length of the polymer. We rederive their phase diagrams in the bulk and near charged surfaces and show that qualitative and quantitative changes could take place as chain length decreases. Our analysis is kept at the same level of approximation as in Ref. [4] but we use a different scheme to derive the matrix of partial structure factors describing the structural properties of the multicomponent polyelectrolyte solution. The presence of a charged surface is briefly examined in the weak perturbation limit considering as in Ref. [4] the linearized Poisson–Boltzmann equation in the Debye–Hückel approximation [5,6].

This paper is organized as follows. In Section 2, the multicomponent system is defined with the relevant parameters and the matrix of structure factors derived including the effects of chain length. In Section 3, phase diagrams are constructed and changes due to the finite chain length discussed. Plots of partial structure factors versus scattering wave vector are shown to highlight the correlation between structural properties and the phase behavior. In Section 4, the characteristic lengths for the monomer concentration profiles near the surface are given taking into account the finite chain length effects. In Section 5, some concluding remarks are given.

2. The matrix of structure factors

In Ref. [4], the matrix of structure factors for similar systems was derived from a second order expansion of the free energy functional [3–5,7]. Another way of obtaining this result consists of using the Random Phase Approximation (RPA) [8–11] method which is equivalent to writing the celebrated Zimm's formula in matrix form. The free energy functional expansion and the RPA are equivalent methods for obtaining the partial structure factors of a multicomponent system in the mean field approximation and are sufficient for the purpose of the present work.

Following Ref. [4], we consider a ternary mixture made of polyions, counterions and salt ions with mean concentrations $\bar{\phi}$, $\bar{\phi}_i$ and \bar{n} , respectively. If f is the fraction of charged monomers per chain, the overall electroneutrality condition requires that $f\bar{\phi} + \bar{n} = \bar{\phi}_i$ but this condition could be violated locally due to charges fluctuations $\delta\phi(r) = \phi(r) - \bar{\phi}$, $\delta n(r) = n(r) - \bar{n}$ and $\delta\phi_i(r) = \phi_i(r) - \bar{\phi}_i$. The analysis is confined to weak fluctuations where $\delta\phi$'s remained small compared to mean values. All interacting charges in the medium were assumed monovalent and the number of elementary charged within a chain was denoted Nf with $f < 1$ and N the degree of polymerization.

The RPA argument along with Zimm's formula yield the following matrix equation [10–12]

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

q is the amplitude of the scattering wave vector [9]. $S(q)$ and $S_0(q)$ represent matrices of partial structure factors in the interacting and non interacting systems, respectively and V describes the interactions between all particles in the medium. Since $S_0(q)$ is related to structural properties in the non interacting system, its components are made of entropic terms only expressing intra-particle correlations and concentrations

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

This result contains the main difference with the approximation made in Ref. [4] when describing the intra-particle correlations via the chain form factor $P(q)$. While an explicit form of $P(q)$ is used here, in Ref. [4] the analysis was confined to the infinite chain limit where $P(q)$ could be approximated by $P^{-1}(q) \cong (q^2 Na^2)/12$, where a is the monomer length. This means that the first term in the matrix $S_0(q)$ is simply $(12\bar{\phi})/(q^2 a^2)$. This approximation is valid only in the wave vector range where q is much higher than $\sqrt{6/(Na^2)}$. For smaller q 's, this approximation fails and a more realistic expression of the form factor should be used. To illustrate this point, Fig. 1 shows the form factors in three cases: the limit used in [4] (curve α), the expression used here (curve β) and the Debye form factor (curve γ). While curve α (Ref. [4]) diverges as one approaches the region of $q = 0$, curves β and γ go correctly to 1 and show only a slight difference in the rest of the q domain. Therefore, the form β was more appropriate and led not only to an important simplification in the mathematics but also allowed us to make a direct contact with the results of Ref. [4]. With these considerations, the inverse structure matrix in the non interacting system becomes

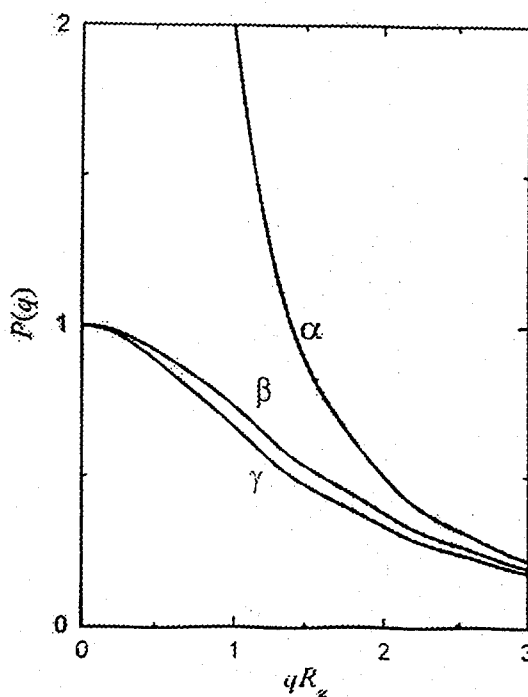


Fig. 1. Form factors of Gaussian chains as function of qR_g for 3 different cases. (α) $P(q) = (2)/(q^2 R_g^2)$ (limit of Ref. [4]); (β) $P(q) = (2)/(q^2 R_g^2) (e^{-q^2 R_g^2} + q^2 R_g^2 - 1)$ (Debye function); (γ) $P(q) = (1)/(1 + (q^2 R_g^2)/2)$ (approximate form, see Ref. [13]) q 's are normalized with respect to the radius of gyration given by $R_g^2 = (Na^2)/6$ where N is the degree of polymerization and a the monomer length. Note that first and last approximations simply correspond to high and small qR_g limits of Debye function, respectively.

$$S_0^{-1}(q) = \frac{a^2}{12\bar{\phi}q^2} \begin{pmatrix} q^4 + \frac{12q^2}{Na^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{12q^2\bar{\phi}}{na^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{12q^2\bar{\phi}}{\phi_1 a^2} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Only the second term in the upper part of this matrix was missing in Ref. [4] and contains explicitly the effects of chain length via N .

To complete the RPA model, the interaction matrix V must be specified. For this, we assumed that the inter-particle interactions could be written as sums of bare interactions which are functions of temperature and long-range electrostatic interactions. However, since all small ions in the solution (i.e. counterions and salt ions) were assumed to be structureless, the bare excluded volume interactions were present only among monomers. Following Ref. [4], excluded volume was expressed via the bare interaction parameter \bar{v} which included contributions from the second and third virial coefficients. The second virial coefficient is positive for good solvents, negative for poor solvents and zero for theta solvents while the third virial coefficient is positive to ensure stability of the system under theta and poor solvent conditions. This means that only the first element in the interaction matrix exhibits the effects of bare interactions while all other elements of the matrix describe charge-charge interactions. Finally, for the three-component system under consideration, the interaction matrix became

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

l_B is the Bjerrum's length $l_B = e^2/4\pi\epsilon k_B T$, e the electron charge, ϵ the solvent dielectric constant, k_B Boltzmann's constant and T the absolute temperature. For water at 20 °C, l_B is about 7 Å. Combining Eqs. (1)–(4) leads to

$$S^{-1}(q) = \frac{a^2}{12\bar{\phi}q^2} \begin{pmatrix} \frac{12q^2}{Na^2} + q^{-4} & \frac{q^{-4}}{f} & -\frac{q^{-4}}{f} \\ \frac{q^{-4}}{f} & \frac{12q^2\bar{\phi}}{na^2} + \frac{q^{-4}}{f^2} & -\frac{q^{-4}}{f} \\ -\frac{q^{-4}}{f} & -\frac{q^{-4}}{f} & \frac{12q^2\bar{\phi}}{\phi_1 a^2} + \frac{q^{-4}}{f^2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

The characteristic wave vector q^* is defined by $q^{-4} = (48\pi l_B \bar{\phi} f^2)/a^2$. It is interesting to note that the main difference with [4] (see Eq. (7) of this reference) is inherent in the first element since for infinitely long chains, the term inversely proportional to N vanishes. Our aim is to show that the contribution of this term may become significant under certain conditions when N is finite.

3. Correlations between phase behavior and structural properties

3.1. The monomer structure factor

Structural properties of the system were obtained from the partial structure factors after inversion of the matrix in Eq. (5). A straightforward calculation led to the results and the monomer partial structure factor $S_{mm}(q)$ was found as

$$S_{mm}(q) = \frac{12\bar{\phi}q^2 + \kappa^2}{a^2 D(q)} \quad (6)$$

The denominator $D(q)$ is

$$D(q) = (q^2 + \kappa^2) \left(q^2 + \frac{12}{Na^2} + \frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{a^2} \right) + q^{-4} \quad (7)$$

κ is the inverse Debye–Hückel screening length $\kappa^2 = 4\pi l_B (\bar{\phi}_i + \bar{n})$. This result differs from the one reported in Ref. [4] (see Eq. (8) of this reference) only by the term $12/Na^2$ which is zero in the infinitely long chain limit. The impact of this term on the phase diagram was quite significant. To illustrate this point we plotted the variation of $(12\bar{v}\bar{\phi})/(\kappa^2 a^2)$ against $(q^2)/\kappa^2$ adopting the same coordinate system as in Ref. [4]. If $\bar{\phi}$ and κ are fixed, then these coordinates would correspond to temperature (or \bar{v}) versus degree of ionization (or f). Fig. 2 shows the phase diagrams for 3 different chain lengths including the limit $N \rightarrow \infty$ reported in [4]. The whole diagram shifted downward increasingly as chain length decreased inducing drastic changes in the phase behavior. These changes become obvious when comparing the $N = \infty$ and $N = 600$ cases and establishing correlation with the structural properties. First, note that the derivative of Eq. (6) vanishes at a finite wave vector q_m independent of chain length N , $q_m = \sqrt{q^2 - \kappa^2}$ which means that $S_{mm}(q)$ admits a peak in the region $q^* > \kappa$. This peak diverges upon crossing the line of instability a' defined by

$$\frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} = -2 \frac{q^2}{\kappa^2} + 1 - \frac{12}{Na^2 \kappa^2} \quad (8)$$

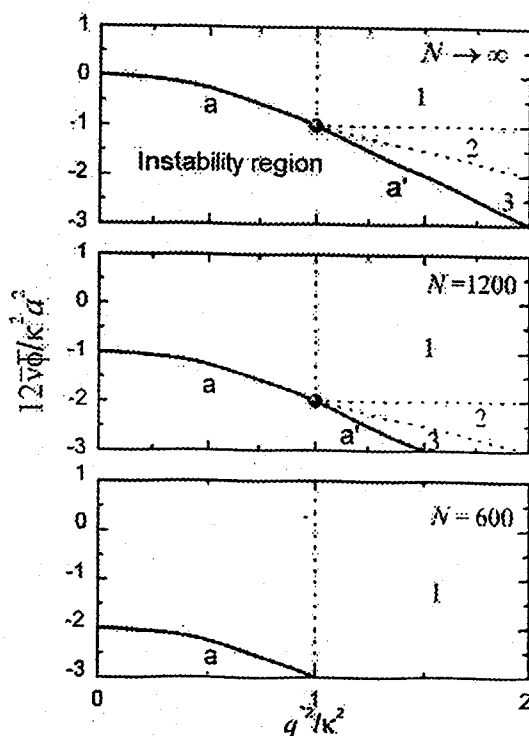


Fig. 2. Phase diagram in the coordinates system $(12\bar{v}\bar{\phi})/(\kappa^2 a^2)$ versus $(q^2)/\kappa^2$ (see Ref. [4]) for different chain lengths of the polymer. From top to bottom $N = \infty$ (limit of Ref. [4]), $N = 1200$, $N = 600$ ($\kappa a = 0.1$).

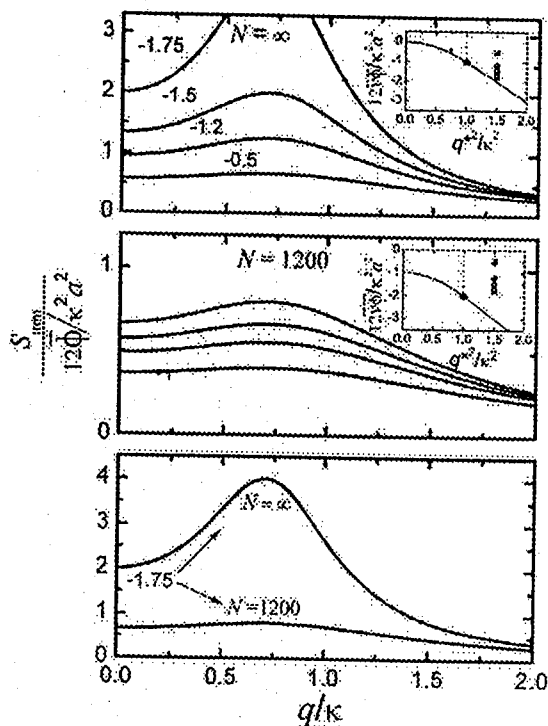


Fig. 3. Normalized monomer structure factor $S_{mm}(q)/(12\bar{\phi}/a^2\kappa^2)$ versus q/κ for $N \rightarrow \infty$ (Ref. [4]) and $N = 1200$. Inset in the top figure shows the phase diagram with dots representing the location where the calculations of $S_{mm}(q)$ were made. These dots correspond to $q^2/\kappa^2 = 1.5$ and $(12\bar{\phi}\bar{\nu})/(\kappa^2 a^2) = -0.5, -1.2, -1.5$ and -1.75 , from top to bottom. The last figure compares $S_{mm}(q)$ for $N \rightarrow \infty$ and $N = 1200$ with $(12\bar{\phi}\bar{\nu})/(\kappa^2 a^2) = -1.75$.

The last term in the right hand side (RHS) of this equation produced a significant shift downward of the line a' for finite chain lengths. This kind of instability is due to a micro-phase separation and the emergence of an ordered structure of characteristic length q_m^{-1} as already discussed in Ref. [4].

Fig. 3 shows the variations of $S_{mm}(q)$ under the conditions of $(q^2)/\kappa^2 = 1.5$ and different values of the parameter $(12\bar{\phi}\bar{\nu})/(\kappa^2 a^2)$ corresponding to the symbols indicated in the figure inset. In this representation, the structure factor of infinitely long chain reached the line a' prematurely and diverged rapidly. For a finite chain length under similar conditions of temperature, degree of ionization and ionic strength, the structure factor had a much weaker peak as a result of the shift of instability line a' . This means that chain ends effects stabilize the system towards micro-phase separation with an increasing amount as the chain became shorter.

In region $q^* < \kappa$, the monomer structure factor admits a maximum at zero wave vector (i.e. $q_m = 0$) and the system undergoes a macrophase separation when approaching the limit of instability. This instability is driven by the polymer-solvent interaction $\bar{\nu}$ according to the equation of line a

$$\frac{12\bar{\phi}\bar{\nu}}{\kappa^2 a^2} = -\left(\frac{q^* 2}{\kappa^2}\right)^2 - \frac{12}{Na^2 \kappa^2} \quad (9)$$

The two lines (a) and (a') meet at the Lifshitz point whose abscissa is independent of N (i.e. $q^* = \kappa$) while its ordinate shifts downward as N decreases.

3.2. The monomer-counterion structure factor

The partial structure factors involving the monomer and appearing either in the first row or first column of matrix $S(q)$ all admit a peak at a non zero wave vector q_{mi} . One of them is the monomer-counterion structure factor obtained as

$$S_{mc} = \frac{\bar{\phi}_1 q^4}{f} \frac{1}{D(q)} \quad (10)$$

The derivative of this quantity is zero if the wave vector satisfies the condition

$$q_{mi} = \sqrt{-\frac{1}{2} \left(\kappa^2 + \frac{12}{Na^2} + \frac{12\bar{\nu}\bar{\phi}}{a^2} \right)} \quad (11)$$

which is real only if the following condition is fulfilled

$$\frac{12\bar{\phi}\bar{\nu}}{\kappa^2 a^2} < -\left(1 + \frac{12}{N\kappa^2 a^2}\right) \quad (12)$$

This equation defines region 2 in the phase diagram. Obviously, this region also undergoes a shift downward due to chain end effects and the presence of the second term in the RHS of the equation. Plots giving the variation of $S_{mc}(q)$ vs. q are shown in Fig. 4 under similar conditions as those of Fig. 3. The presence of the N -dependent term enhanced stability since otherwise for an infinite chain system, the line of instability (a) would have been reached prematurely. The maximum at q_{mi} lowers down as N decreases.

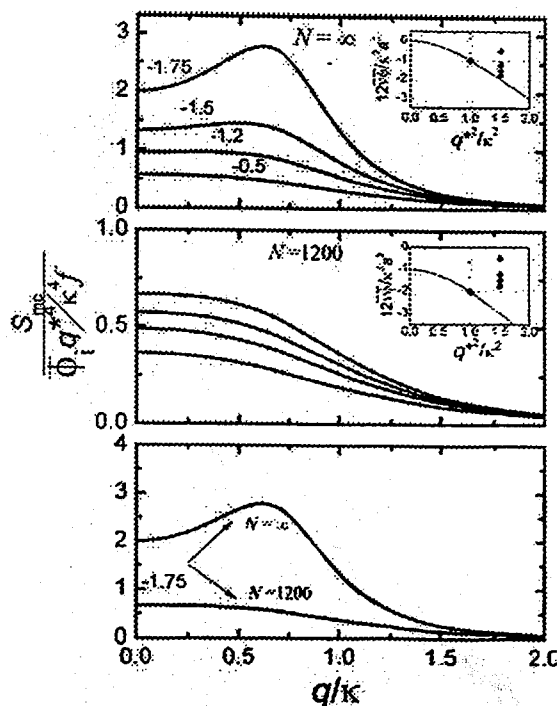


Fig. 4. Same as Fig. 3 for the monomer-counterion structure factor $S_{mc}(q)/(\bar{\phi}_1 q^4/f\kappa^2)$.

3.3. The salt-counterion structure factor

Consistent observations were made for the other components of the matrix $S(q)$ involving salt and counterions components. For example, the salt-counterion term was found as

$$S_{sc}(q) = \frac{4\pi l_B \bar{n} \bar{\phi}_i \left(q^2 + \frac{12}{Na^2} + \frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{a^2} \right)}{a^3 D(q)} \quad (13)$$

A solution obtained by equating to zero the derivative of this quantity with respect to is

$$q_{ms} = \sqrt{-\left(q^2 + \frac{12}{Na^2} + \frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{a^2} \right)} \quad (14)$$

which is real only under the following condition

$$\frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{\kappa^2 a^2} < -\left(\frac{q^2}{\kappa^2} + \frac{12}{Na^2 \kappa^2} \right) \quad (15)$$

This equation defines region 3 of the diagram in Fig. 2. Plots of this structure factor are not shown here to avoid redundancy. Such plots would not bring more information on the correlation between structural properties and phase behavior for such multicomponent polyelectrolyte systems.

4. Phase behavior in the presence of a charged surface

Following [4], the phase behavior of the same system is examined in the presence of a charged surface that produces only weak perturbations. In Ref. [4], the total free energy was minimized taking into account the surface adsorption term. Results of this minimization were simply the Poisson–Boltzmann equation (in its linearized Debye–Hückel form) and the concentration profile near the surface. By solving analytically the sets of coupled equations, the new phase diagram was deduced. The aim of the present work is to check whether the polyion finite chain length introduces similar changes to the phase diagram as in the bulk system. Keeping the same level of description and assuming that charged particles interact via Debye–Hückel potentials, two characteristic lengths λ and ξ were found to describe the concentration profile near the surface (see Eqs. (15) and (16) of Ref. [4]). These lengths are simply solutions of the fourth order algebraic equation $D(q) = 0$.

$$\lambda^{-2} = -\frac{\gamma}{4} + \frac{\sqrt{\delta}}{2} \quad (16)$$

$$\xi^{-2} = +\frac{\gamma}{4} + \frac{\sqrt{\delta}}{2} \quad (17)$$

Finite chain length terms are present in the quantities γ and δ

$$\gamma = \kappa^2 + \frac{12\bar{v}\bar{\phi}}{a^2} + \frac{12}{Na^2}, \quad \delta = q^4 + \frac{12\bar{v}\bar{\phi}\kappa^2}{a^2} + \frac{12\kappa^2}{Na^2} \quad (18)$$

It was shown in [4] that the concentration profiles exhibited damped oscillations from the surface with a period λ and damping distance ξ . But this was the case only in regions 3 and 4 of Fig. 5. The limiting line b corresponds to

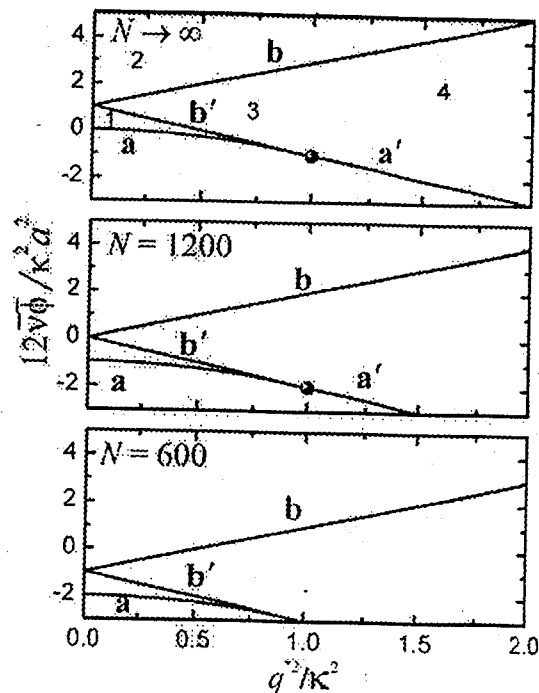


Fig. 5. The same as Fig. 2 in the presence of a charged surface. The upper figure gives the phase diagram of Ref. [4] while the others illustrate its shift downward when chain lengths are 1200 and 600, respectively.

$\lambda^{-1} = 0$ or $\gamma = 2\sqrt{\delta}$ and line a' to $\xi^{-1} = 0$ or $\gamma = -2\sqrt{\delta}$. Differences with our results came from the terms inversely proportional to N in the RHS of Eq. (18). These terms induced a similar shift in the phase diagram as in the bulk case. This shift is clearly seen in Fig. 5 where the limits $N = \infty$, $N = 1200$ and 600 are represented.

Following [4], an apparent excluded volume \bar{v}_a is introduced including bare interaction $\bar{v} + (1)/(N\bar{\phi})$ and electrostatic contribution $v_e = (q^4 a^2)/(12\bar{\phi}) = (4\pi l_B f^2)/\kappa^2$. Line a in the digra corresponds to the limit where we have

$$\bar{v}_a = \bar{v} + \frac{1}{N\bar{\phi}} + v_e = 0 \quad (19)$$

The N -dependent term stabilizes the system by enhancing the bare interaction parameter.

We could go further in this analysis and write the concentration profiles near the surface but these were already given explicitly in Ref. [4] and there is no need to dwell more on this question. Our aim was just to point out that the chain length finiteness could change the phase behavior significantly and try to convince that under certain circumstances it is necessary to take these changes into account.

5. Conclusion

Finite chain length effects may have a significant impact on the phase behavior and structural properties of polyelectrolyte solutions in the bulk and near charged surfaces. The aim of this paper was to include these effects as a generalization to the work of Ref. [4]. It was shown that the phase diagrams underwent increasingly larger shifts when

polyelectrolyte chain lengths decreased. Partial structure factors of polyions and small ions exhibited peaks at finite wave vectors whose heights and positions were sensitive to chain lengths. Ignoring these effects could lead to erroneous results concerning the structural properties and the phase behavior of such systems. These predictions should be validated by comparison with experimental data under similar conditions as those invoked in each situation. Many experimental investigations combining essentially small angle neutron scattering and selective deuteration of polyions and counterions were reported in the literature, but we are not aware of cases considering poor solvent conditions and exploring both temperature and charge parameter effects. This work may be viewed as an incentive for experimentalists to fill in this gap. Nevertheless, more work is under progress along these lines including experimental considerations that could fit with the analysis presented here.

References

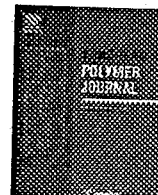
- [1] Vagharchakian L, Desbat B, Hénon S. *J Phys Chem B* 2006;110:22197.
- [2] Krishnaswamy R, Mitra P, Raghunathan VA, Sood AK. *Eur Phys Lett* 2003;62:362.
- [3] Shafir A, Andelman D. *Phys Rev E* 2006;74:021803.
- [4] Joanny JF, Châtelier X. *J Phys France II* 1996;6:1669.
- [5] Joanny JF, Leibler L. *J Phys France* 1990;51:545.
- [6] Grimson MJ, Benmouna M, Benoit H. *J Chem Soc Faraday Trans 1* 1988;84:1563.
- [7] Borue VY, Erukhimovich IY. *Macromolecules* 1988;21:3240.
- [8] de Gennes PG. *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca: Cornell University Press; 1979.
- [9] Higgins J, Benoit H. *Neutron scattering and polymers*. Oxford: Oxford University Press; 1994.
- [10] Benmouna M, Bouayed A. *Macromolecules* 1992;25:5318.
- [11] Akcasu Z. In: Brown W, editor. *Dynamic light scattering*. Oxford: Oxford University Press; 1993.
- [12] Yamakawa H. *Introduction to polymer solutions*. Chicago: Harper and Row; 1970.
- [13] Doi M, Edwards SF. *Theory of polymer dynamics*. Oxford: Oxford University Press; 1986.

ARTICLE 2



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj

A study of correlations between structural properties and phase behaviour of polyelectrolyte systems: Effects of size and chain form factor

F. Benmouna*, Y. Bouayed-Kazi, M. Benmouna

Macromolecular Research Laboratory, Faculty of Sciences, University Aboubakr Belkaid, Chetouane, Tlemcen BP119, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 March 2008

Received in revised form 27 December 2008

Accepted 16 January 2009

Available online 24 February 2009

Keywords:

Polyelectrolytes

Debye Hückel

RPA

Form factor

Micro-phase transition

Lifshitz point

ABSTRACT

This paper presents a correlation study of structural properties and phase behaviour of polyelectrolyte solutions in the presence of added salt. A three-component system (polyion, salt and counterions) is considered with partial structure factors derived from the Random Phase Approximation according to an analysis equivalent to writing the celebrated Zimm's formula in matrix form. Instability lines of micro and macro-phase separations are obtained from the q -dependence of the polyion structure factor. This work incorporates the effects of chain length with an improved description of the internal polyion form factor as an extension of the results reported in [Joanny JF, Châtelier X. *J Phys France II* 1996;6:1669]. The enhanced translational entropy gained by polyions as their chain length decreased, induced a shift of the lines of instability to lower temperatures hence an improved stability towards phase separation. The theoretical form factor used to describe the internal structure of polyion had a strong influence on the peak position of the structure factor which in turn correlated to the micro-phase instability and Lifshitz point at the junction of micro and macro-phase transition lines. This aspect was developed here by comparing predictions of the above reference with those obtained using an improved version of the form factor. A brief comparison with existing data was made and routes for improving the theoretical modelling were indicated.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In Ref. [1], Châtelier and Joanny reported a theoretical study describing the correlation between structural properties and phase behaviour in multi-component polyelectrolyte solutions under poor solvent conditions. This study was based on an expansion of the free energy functional in the mean field limit and a Debye–Hückel approximation for the long range electrostatic interactions between ionic species present in the system. However, it was limited to the case of infinitely long polyelectrolyte neglecting entropic contributions due to finite chain length.

According to Ref. [1], phase separation takes place as a result of interplay between entropy and enthalpy effects present in the free energy formulation. Systems containing long chains are characterized by low entropies and may undergo phase separation under the influence of a slight incompatibility. The critical parameter for phase separation is roughly inversely proportional to chain length and the gain of entropy at a shorter chain promotes stability of the system. This is true for polymers in general and remains valid for polyelectrolytes. The additional feature in the latter case is that electrostatic charges carried by polyions enhance the stability towards phase separation under poor solvent conditions.

In a recent paper [2], effects of finite chain length were found to bear a strong influence on the correlation between scattering properties and phase behaviour of multi-component polyelectrolyte systems. In particular, the partial struc-

* Corresponding author. Tel.: +213 (0) 7 75 15 11 75.
E-mail address: fbenmouna@email.com (F. Benmouna).

ture factor describing polyion concentration fluctuations was sensitive to chain length in the relevant range of wave vector where a maximum was observed. In the present work, we focus more on the impact of the chain internal structure and evaluate the effects of the model form factor on the above mentioned correlation.

2. Polyion partial structure factor

The multi-component system under consideration consisted of polyions, salt cations and counterions and RPA (random phase approximation) was used to deduce partial structure factors. This approximation was first introduced by de Gennes to polymer systems [3]. Using a self consistent field calculation, de Gennes derived partial structure factors of polymer blends as responses to weak perturbations in the linear limit. Châtelier, Joanny and others [4,5] obtained similar results by expanding the functional free energy in terms of Fourier components of the concentration fluctuations while Benoit and Benmouna [6] used a diagrammatic technique summing up a series of single and multiple contact terms.

It was shown that RPA turned out simply in writing Zimm's celebrated formula in matrix form

$$\sum^{-1}(q) = \sum_0^{-1}(q) + V \quad (1)$$

where $\sum(q)$ and $\sum_0(q)$ are the matrices of structure factors in interacting and non interacting systems, respectively and V is the interaction matrix. We do not show explicit forms of these matrices since they were already given in Ref. [2], and we shall need essentially the final result for the monomer structure factor $S(q)$

$$\frac{S(q)}{12\bar{\phi}/a^2} = \frac{(\kappa^2 + q^2)}{(\kappa^2 + q^2)\left(\frac{1}{\Pi(q)} + \frac{12\bar{\phi}v}{a^2}\right) + q^4} \quad (2)$$

The Debye screening length κ^{-1} , the wave vector q^* and the Bjerrum length l_B are defined by:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B (f\bar{\phi} + \bar{\phi}_{\text{salt}}), \quad q^* = \frac{48\pi l_B \bar{\phi} f^2}{a^2}, \quad l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \quad (3)$$

In these expressions, a is the monomer length, $\bar{\phi}$ the polymer volume fraction, q the amplitude of scattering wave vector, $k_B T$ the thermal energy, v the effective monomer excluded volume parameter, ϵ the dielectric constant, e the electron charge and f the charge fraction per monomer.

Châtelier and Joanny assumed that v was a sum of two terms, one describing binary interactions (second virial coefficient) and the other representing three-body interactions (third virial coefficient). The former was either positive or negative depending on the solvent quality whether good or poor, respectively. Under poor solvent conditions, chain collapse would drive the system towards instability. But if the third virial coefficient was positive, the solvent quality improved and the system showed enhanced stability. The quantity $\Pi(q)$ was related to the chain form factor $P(q)$ and radius of gyration R_g as

$$\Pi(q) = \frac{R_g^2}{2} P(q) \quad (4)$$

It is this quantity which we would like to focus on in an attempt to extend the correlative studies of structural properties and phase behaviour reported in Refs. [1,2].

3. Models of form factor $P(q)$

Authors of Ref. [1] adopted the limit of infinitely long gaussian chains by writing

$$P^{-1}(q) = \frac{q^2 R_g^2}{2}, \quad \Pi^{-1}(q) = q^2 \quad (5)$$

In Ref. [2], the so-called Edwards' approximation was used

$$P^{-1}(q) = 1 + \frac{q^2 R_g^2}{2}, \quad \Pi^{-1}(q) = q^2 + \frac{2}{R_g^2} \quad (6)$$

It was shown that entropic terms due to finite chain length induced significant shifts in the phase diagram and displacements of the lines of stability towards macro and micro-phase separation. Positions of Lifshitz points at the junction of these lines were increasingly shifted as the polyion became shorter.

In the present work, the analysis was pushed further in an attempt to evaluate the impact of the model for $P(q)$ on the correlation between structure factor and micro-phase separation in the range of q relevant to neutrons and X-rays scattering. Model refinement of $P(q)$ was based on the following representation:

$$P^{-1}(q) = 1 + \alpha \frac{q^2 R_g^2}{2} + \beta \left(\frac{q^2 R_g^2}{2} \right)^2, \quad \alpha = 0.89 \quad \beta = 0.008 \quad (7)$$

Advantages in using this representation instead of Debye function were to keep the analytical manipulations simpler. For example, differentiating $S(q)$ with respect to q using the complete Debye function would be intractable analytically with practically no gain in numerical accuracy. To highlight differences between these models, Fig. 1a shows plots of $P(q)$ in the relevant range of q covering the region where monomer structure factor admitted a peak. In this case, Debye function and the improved approximation of Eq. (7) were practically superimposed while the limit of Ref. [1] was clearly different. Errors made with different models are given in Fig. 1b. The curve labelled $N \rightarrow \infty$ shows large errors in the relevant q range, while other curves exhibit comparatively small errors. In particular, the improved form was quite good and departed from the exact form with only few percents. The Edwards' approximation adopted in Ref. [2] (Eq. (6) here) also carried minor errors.

Choosing suitable experimental conditions such as the zero average contrast [7] made it possible to extract from the scattering signal, the single chain form factor even in a concentration range where substantial chain overlap took place. Assessment of the difference between Eqs. (6) and (7) requires high experimental accuracy but the sharp increase predicted by Eq. (5) in the small q range should be easily observable within experimental errors. We will come back to this question for more details in Section 5.

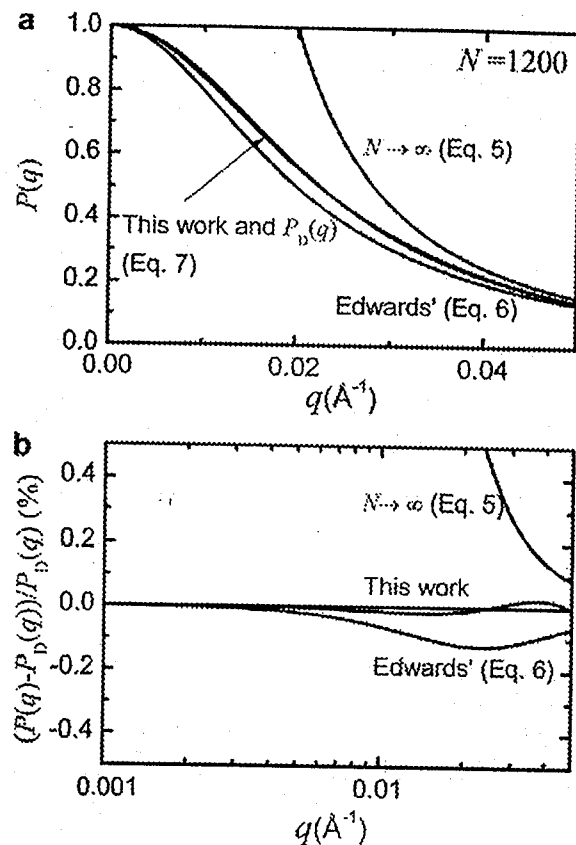


Fig. 1. (a) Polyion form factor $P(q)$ of a Gaussian chain for different chain lengths N : upper curve $N \rightarrow \infty$ (Eq. (5)); middle curve $N = 1200$, improved $P(q)$ (Eq. (7)) and Debye function $P_D(q)$; lower curve $N = 1200$, Edwards' approximation (Eq. (6)). (b) Relative error $[P(q) - P_D(q)]/P_D(q)$ for $P(q)$ in Eqs. (6) and (7). $P_D(q) = \frac{1}{q} (e^{-u} + u - 1)$, $u = q^2 \lambda_D^2$.

In the following section, effects of these approximations on the correlation between monomer structure factor and system phase behaviour will be discussed. We will focus on the micro-phase separation line and conditions near the Lifshitz point.

4. Structural properties and phase behaviour

The peak of monomer structure factor $S(q)$ at a finite wave vector q_m may be attributed to an ordered structure with a characteristic length $2\pi/q_m$. Difference with a Bragg diffraction peak reminiscent of a crystalline order resides in its sharpness. Here the scattering peak was broad but under the conditions of micro-phase transition, it went to infinity. The system became unstable due to enhanced local composition fluctuations generating mesophases. If instabilities show up at $q_m = 0$, then the system undergoes a macro-phase transition. Interfacial conditions at the junction between micro and macro-phase transition lines define a Lifshitz point in the phase diagram.

4.1. The phase diagram

Fig. 2 gives the phase diagram in lumped coordinates system following Refs. [1,2]. To explain the link between

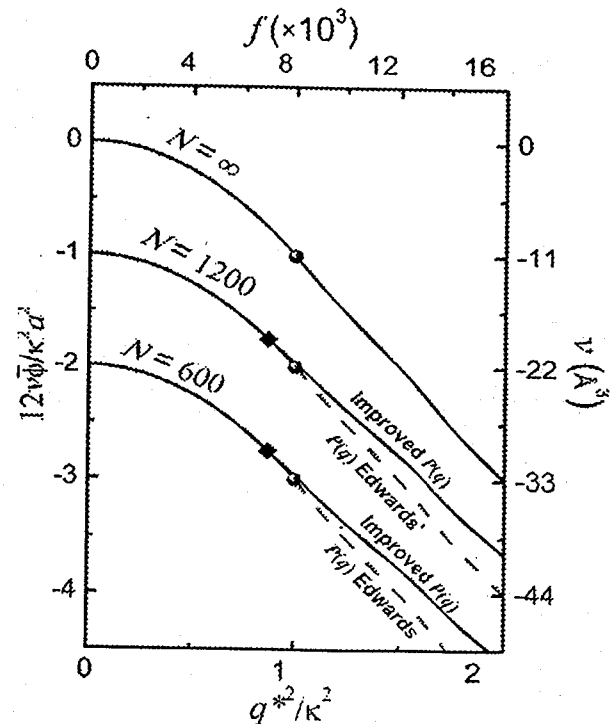


Fig. 2. Phase diagram in lumped coordinates system $12v\phi/\kappa^2 a^2$ versus q^2/κ^2 showing the lines of micro (to the right of Lifshitz points) and macro-phase separation (to the left) obtained for three values of N . Thick dots and filled diamonds were the Lifshitz points when structural properties were calculated using the Edwards' approximation (Eq. (6)) and the improved version (Eq. (7)), respectively. Lumped coordinates correspond to the apparent excluded volume v versus degree of ionisation f for $\phi_s = 10^{-4}$ and $\phi = 5 \times 10^{-4}$ (i.e., $\kappa^{-1} = 44 \text{ \AA}$, $\kappa a = 10^{-1}$).

phase diagrams and structural properties, we recall that this figure was obtained from Eq. (2) giving the monomer structure factor in terms of q and system parameters. The onset of instability was defined by the conditions under which its denominator vanished either at $q = 0$ for the macro-phase separation (line on the left hand side of Lifshitz point) or at $q = q_m$ for the micro-phase separation (line on the right hand side of this point). For a given salt concentration, κ was constant and used as scaling parameter. Curves composing the phase diagram in Fig. 2 were drawn according to Eq. (8) either at $q = 0$ or $q = q_m$ as explained above.

$$\left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{1}{\kappa^2 \Pi(q)} + \frac{12v\phi}{\kappa^2 a^2}\right) + \left(\frac{q}{\kappa}\right)^4 = 0 \quad (8)$$

The lumped coordinates system representing $\frac{12v\phi}{\kappa^2 a^2}$ versus $\left(\frac{q}{\kappa}\right)^2$ first suggested in Ref. [1] were also appropriate for the purpose of the present work.

At a given salt concentration, these coordinates represent the apparent excluded volume v (or temperature) versus charge parameter f (or monomer degree of ionization). Three different situations were considered to highlight the strong shift of transition lines to lower temperatures when small values of N (or polyion mass) were used and more moderate to the left upward with a refined numerical description of internal structure of polyion (see Eq. (7))

for $P(q)$). To distinguish between these situations, thick dots and diamonds were used to refer to positions of the Lifshitz point at the junction of macro and micro-phase separation lines. Shift in this position accompanied with a rotation upward of the line of micro-phase separation was found when an improved $P(q)$ was used in the expression of the monomer structure factor. Displacement of the micro-phase separation was more pronounced for higher monomer ionization. However, since the macro-phase separation was obtained from the divergence of $S(q)$ at $q = 0$ where $P(q=0) = 1$, models for the latter quantity were irrelevant to any correlation between structure and phase behaviour of the system under consideration. Numerical examples adopted in Ref. [1] corresponded to parameters characterizing systems of infinitely long polyion chains. However, this might not be the case under practical conditions leading to erroneous interpretations of the structural properties and phase behaviour of the system. What we see here is that the entropy deficit induced when N goes to infinity could lead to the prediction of premature instabilities upon cooling. Then, since those instabilities were related to structural properties of the system, possible errors made in assuming infinite N could be eventually detected by measuring the monomer structure factor with small angle neutron scattering.

These features were indeed corroborated by the peaks of $S(q)$ in the vicinity of the instability line for micro-phase

separation and the Lifshitz point as we will see in the following section.

4.2. Structural properties

Fig. 3 shows plots of the normalized $S(q)$ keeping f constant and changing ν under the conditions indicated by diamonds in the vicinity of micro-phase transition. These plots were made according to models of $P(q)$ given by the Edwards' approximation and its improved version in Eq. (7). The lower curves of $S(q)$ corresponded to the upper diamond and showed a neat peak. Therefore, use of Edwards' approximation led to underestimating local fluctuations since the peak height was much weaker than with Eq. (7). As temperature cooled down, this behaviour amplified to a degree that experimental evidence should be easy to implement.

Similar results were consistently found for different sizes of the polyion as indicated in Fig. 4. At a given salt concentration (or fixed κ), the line representing q_m^2 versus q^2 shifted upward by nearly 50% when using Eq. (7) instead of (6) and this shift should be accessible within experimental errors.

These results were corroborated by the plots of $S(q)$ in the figure inset. Peak positions were indicated by thick dots as guides for the eye to see the shifts when $P(q)$ was

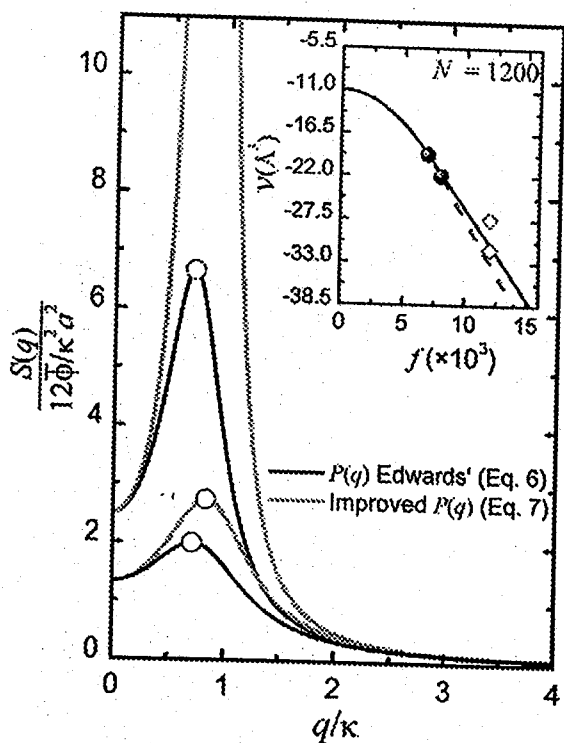


Fig. 3. Polyion normalized structure factor versus q/k calculated in the vicinity of the line of micro-phase transition (diamonds in figure inset). Upper pair of curves corresponds to the conditions near this line (lower diamond). For each pair, the lower curve was obtained using the Edwards' approximation (Eq. (6)) while the upper curve was calculated using the improved version (Eq. (7)). The results are shown here for $N = 1200$ but similar results were obtained for $N = 600$.

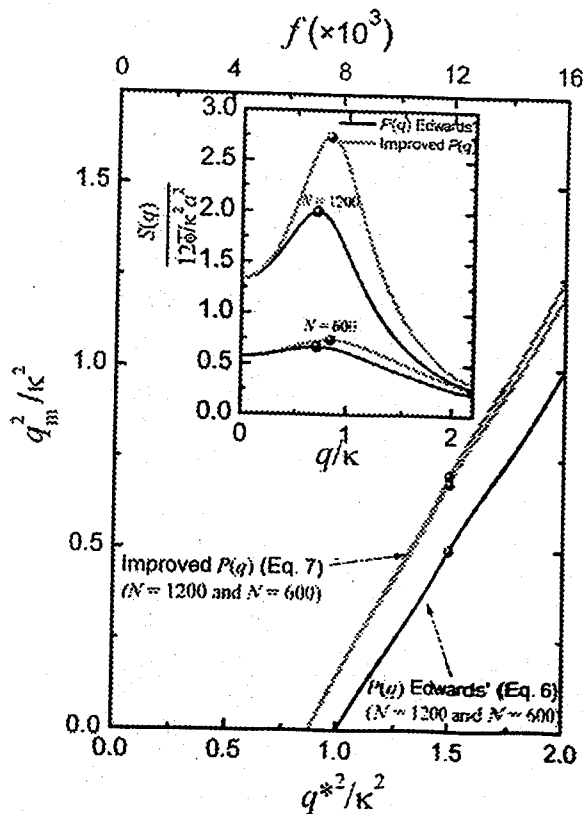


Fig. 4. Variation of q_m^2/k^2 in terms of q^2/k^2 in three cases. The lower line was calculated using the Edwards' approximation and was independent of N . The upper lines were obtained using the improved version (Eq. (7)) and showed a weak dependence on N . Plots of the polyion structure factor in figure inset illustrate the shifts of the peak position q_m .

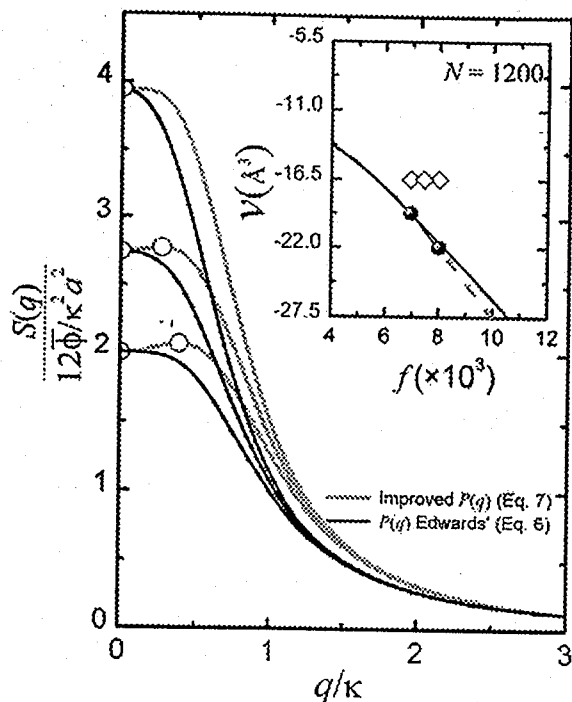


Fig. 5. The same as Fig. 3 in the vicinity of Lifshitz point. Curves of the normalized $S(q)$ were calculated under the conditions of diamonds shown in the figure inset. Using Edwards' approximation, the peak was found at $q_m = 0$ while with the improved version, the peak was at finite q_m .

improved and N decreased. Lifshitz points were also shifted when Eq. (7) was used instead of Eq. (6). To see the consequences of such shifts on structural properties, Fig. 5 gives $S(q)$ plots under the conditions of the three diamonds shown in the figure inset. These plots illustrated the effects of changing the $P(q)$ representation in the vicinity of Lifshitz point. The lower pair of curves corresponded to the conditions indicated by diamonds on the diagram. While the representation in Eq. (6) led to a maximum at zero q , the one in Eq. (7) led to a peak at finite $q = q_m$. This means that if the system indeed exhibited a micro-phase transition, then its structural properties could be modelled by a formalism using Eq. (7) to describe the polyion form factor. The results are shown in Fig. 5 for $N = 1200$ but they remain valid for other values.

Clearly, it should be possible to give experimental evidence to these features using small angle neutron scattering. There are published data in the literature giving direct access to the form factor $P(q)$ but most of them were dedicated to a characterization of the local rigidity and contribution of long range electrostatic interaction to the persistence length for highly charged polyelectrolytes [9]. It is our hope that observations made here could trigger some interest among experimentalists to explore the scattering properties of weakly charged flexible polymers under poor solvent conditions in the vicinity of instability lines. The so-called zero average contrast condition which was designed to give direct access to the form factor appears to be the appropriate solution for this problem.

Note that for a given monomer concentration $\bar{\phi}$ and ionic strength (or κ), q^* becomes proportional to f and at low salt concentration, q^* would coincide with the wave vector q_m while $2\pi/q^*$ would be the characteristic length of a mesophase structure.

In conclusion one finds that by lowering N , the whole phase diagram including macro- and micro-phase separation lines and Lifshitz point shifted to lower temperatures. Improving the description of internal chain structure, essentially moved the line of micro-phase separation and this movement was rationalized by noting that the macro-phase transition was related to the structural properties at $q = 0$ where $P(q)$ was normalized to 1.

5. Comparison with experiments

As pointed out earlier, a number of experimental studies of structural properties of polyelectrolyte solutions were reported in the literature using either small angle neutron scattering (SANS) [7–9], X-rays [10,11] or static light scattering [12–14]. They all agreed upon existence of a scattering peak at finite wave vector q_m but some controversial issues were raised concerning the power law $q_m \sim \bar{\phi}^x$. Most experiments gave an exponent $x = 1/2$ but under certain conditions $x = 1/3$ or even $1/4$. This question was also raised in the context of a correlation between phase behaviour and structural properties [15,16]. A simple qualitative argument showed that in cylindrical geometry the exponent should be $1/2$ while in spherical geometry, it should be $1/3$. A similar argument suggested to split the structure factor $S(q)$ into two parts, one describing the small q behaviour or inter-particle correlations while the other dominating in the high q region and much more sensitive to intra-chain structure. This qualitative picture led to writing asymptotically Eq. (2) for flexible polyions as

$$S_{mm}(q) \sim \frac{\bar{\phi}}{q^4} q^2 + \frac{\bar{\phi}}{q^2} \quad (9)$$

which admitted a maximum at q_m satisfying the scaling behaviour

$$q_m \sim \bar{\phi}^{1/4} f^{1/2} \text{ (flexible chain)} \quad (10)$$

If polyion were locally rigid, then the last term in Eq. (9) would be $\frac{\bar{\phi}}{q}$ instead of $\frac{\bar{\phi}}{q^2}$ and the scaling of q_m would become

$$q_m \approx \bar{\phi}^{1/3} f^{2/3} \text{ (rigid chain)} \quad (11)$$

Hence the local structure of polyion bears a strong influence upon scaling behaviour of q_m . It appears from data reported in the literature that $1/2$ scaling ($q_m \approx \bar{\phi}^{1/2}$) would apply to dilute solutions while $1/3$ scaling would be good in the semi-dilute regime.

Fig. 4 shows that the refinement of $P(q)$ in going from Eqs. (6), (7) did not lead to noticeable changes in the scaling behaviour of q_m but its amplitude was substantially increased to the extent that it should become possible to identify experimentally.

With regards to added salt, it was clear that long range electrostatic interactions were increasingly screened with

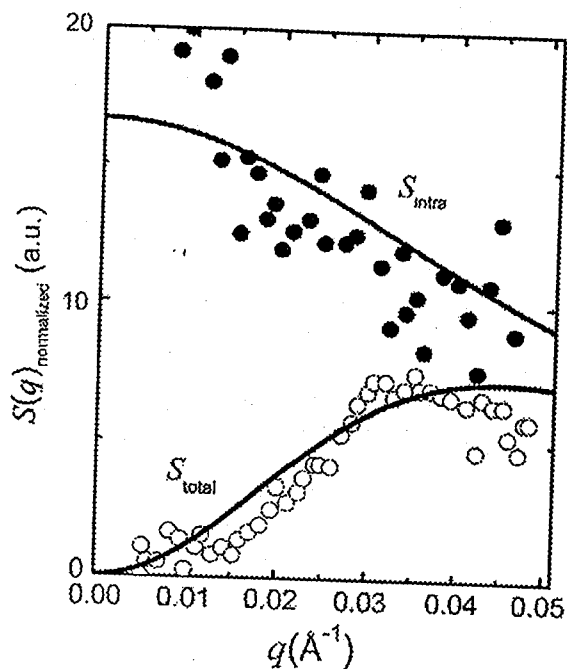


Fig. 6. Comparison of experimental data (adapted from Ref. [8]: SANS of NaPSS in a mixture of ordinary and deuterated water) and theoretical predictions. Lower curve represents the total scattering signal or normalized $S(q)$ and upper curve the intra-chain contribution. The relative agreement may be fortuitous but encouraging for analyzing separately intra- and inter-chain contributions to the scattering signal to deduce $P(q)$.

the ionic strength of the solution. This meant that the scattering peak broadened and $S(q=0)$, a quantity proportional to the isothermal compressibility went up. These trends were confirmed by experiments and theoretical calculations [17,18].

On the other hand, SANS combined with chemical labeling via deuteration gave a direct access to intra- and inter-chain scattering signals separately. This technique offered the unique opportunity to measure the form factor with a high accuracy. But most studies reported in the literature were dedicated to strongly charged polyelectrolytes whereby chain stiffness was significantly enhanced by electrostatic interactions.

Although this aspect was beyond the scope of the present work, we found it useful to warren a quantitative comparison between theory and experiments. Fig. 6 represents separately the total scattering signal and the signal coming from intra-chain structure. Data were adapted from Ref. [8] and represented by symbols. They were put together with theoretical lines not to claim good agreement but to send a message to experimentalists for more efforts to explore

these features in order to learn more on the physical properties of weakly charged multi component polyelectrolyte systems and help improving the theoretical modelling. The fact that theory and experiments were not far from each other was somehow fortuitous since conditions of the experiments and theoretical assumptions were not completely consistent. A similar presumably reasonable agreement was also reported in Ref. [19].

6. Conclusion

Structural properties and phase behaviour of polyelectrolyte solutions were described based on a combination of the RPA and Debye-Hückel approximation along the lines of the work reported in Refs. [1,2]. Theoretical transition lines for macro- and micro-phase separation were calculated for a finite polyion chain length and an improved description of its internal structure. Enhancement of translational entropy concomitant to a lower chain length led to significant shifts to lower temperatures of the instability conditions. Using a more refined version of $P(q)$ in the monomer structure factor, it was found that the line of micro-phase separation underwent a rotation upward around the Lifshitz point. A too crude description of structural properties of the system would lead to erroneous predictions of its phase behaviour. A brief comparison with experiments was presented to pave the way for more efforts to a better understanding of the properties of multi-components polyelectrolyte systems.

References

- [1] Joanny JF, Châtelier X. *J Phys France II* 1996;6:1669.
- [2] Benmouna F, Kazi-Bouayed Y, Boussaid A, Benmouna M. *Eur Poly J* 2009;45:846.
- [3] de Gennes PG. *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca: Cornell University Press; 1979.
- [4] Borue VY, Erulchimovich IV. *Macromolecules* 1988;21:3240.
- [5] Joanny JF, Leibler L. *J. Phys. France* 1990;51:545.
- [6] Benoit H, Benmouna M. *Polymer* 1984;25:1059.
- [7] Higgins J, Benoit H. *Neutron scattering and polymers*. Oxford: Clarendon Press; 1994.
- [8] Nierlich M, Boué F, Lapp A, Oberthur R. *J Phys* 1985;4:649.
- [9] Boué F, Cousin F, Gummel J, Oberdisse J, Carrot G, El Harrek A. *C R Phys* 2007;8:821.
- [10] Tomsic M, Rogac MB, Jamnik A. *Acta Chim Slov* 2001;48:333.
- [11] Essafi W, Lafuma F, Williams CE. *Eur Phys B Condens Matter Complex Syst* 1999;12:261.
- [12] Wang L, Bloomfield VA. *Macromolecules* 1991;24:5791.
- [13] Norwood DP, Benmouna M, Reed WF. *Macromolecules* 1996;29:4293.
- [14] Drifford M, Dalbiez JP. *J Phys Chem* 1984;88:5368.
- [15] Braun O, Boué F, Candau F. *Eur Phys J E7* 2002;15:141.
- [16] Prabhu VM, Muthukumar M, Wignall GD, Melnichenko YB. *J Chem Phys* 2003;119:4085.
- [17] Nishida K, Kaji K, Kanaya T, Shibano T. *Macromolecules* 2002;35:4084.
- [18] Schossler F, Moussaid A, Munch JP, Candau SJ. *J Phys II* 1991;1(10):1197.
- [19] Benmouna M, Hakem F, Vilgis TA. *CRAS Ser II* 1996;322:29.

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3

PROPRIETES STRUCTURALES ET TRANSITION MICROPHASE DES DIBLOCS CHARGE/NEUTRE

3. 1. LES MOLECULES AMPHIPHILES

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux molécules de type amphiphiles.

La problématique des émulsions et de leur stabilisation est un enjeu important pour de nombreuses applications que ce soit dans le domaine des industries alimentaires, cosmétiques, pétrolières ou autres. Pour réaliser cette stabilisation des additifs tensioactifs sont ajoutés, ils peuvent être moléculaires ou macromoléculaires. Ces derniers présentent des avantages certains et sont nommés systèmes amphiphiles.

Les polymères amphiphiles forment une classe importante de macromolécules par leur aptitude à développer en milieu aqueux des associations intramoléculaires. Il se forme ainsi des nano-domaines hydrophobes capables d'incorporer des espèces chimiques quasi insolubles dans l'eau.

Ces substances lorsqu'elles sont dissoutes dans un solvant, tendent à se concentrer naturellement à la surface ou à l'interface, elles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, lorsqu'elles se trouvent à une interface eau-air.

Ce qui modifie l'énergie de l'interface. Pour cette raison, les molécules amphiphiles sont aussi appelées tensioactifs ou surfactants. D'une manière générale, ces molécules servent à contrôler la tension interfaciale, à émulsionner et à stabiliser les systèmes colloïdaux.

La formation d'agrégats de molécules amphiphiles est à l'origine de l'utilisation des amphiphiles dans une grande variété d'applications : extraction et récupération du pétrole, libération contrôlée de médicaments, détergence (savon, détergents), l'industrie cosmétique (émulsions)...

La structure d'une molécule amphiphile est très importante dans la détermination de la taille et de la forme des agrégats formés par ces molécules.

Les molécules amphiphiles présentent un caractère double, elles sont des molécules constituées de deux parties distinctes de nature différentes : une première partie hydrophile, c'est-à-dire qui possède une grande affinité pour l'eau (due au caractère fortement polaire ou ionique de cette partie) et que l'on nomme généralement tête polaire. Et d'une autre partie, cherchant à éviter tout contact avec un solvant polaire, elle est qualifiée de queue hydrophobe. Elle est en fait constituée d'une ou de plusieurs longues chaînes carbonées. La partie hydrophile peut être chargée négativement (acide gras, sulfate, phosphatidylsérine...), positivement neutre ou zwitterionique. Il existe une grande variété de molécules amphiphiles : les acides gras, les phospholipides, des copolymères à blocs (Fig. 3.1).

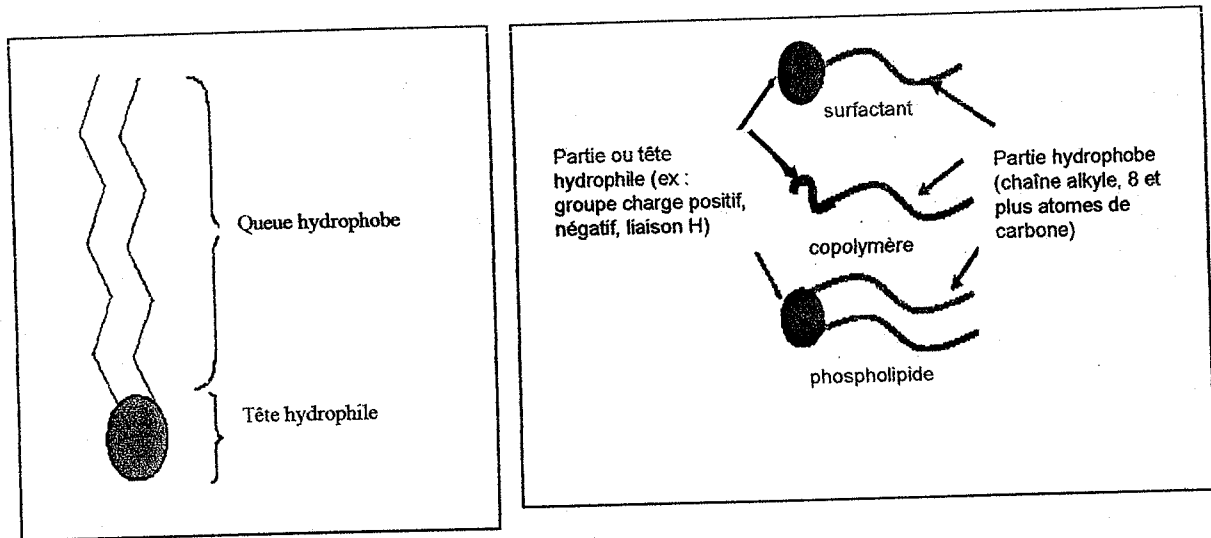


Figure 3. 1 : Représentation d'une molécule amphiphile.

Il existe plusieurs familles de molécules amphiphiles ; citons par exemple les acides gras et les phospholipides (Fig 3.1). Elles sont présentes sous forme synthétique dans les détergents et les produits cosmétiques. On les trouve également sous forme naturelle dans les systèmes biologiques tels que les protéines, les membranes constituées de bicouches phospholipidiques...

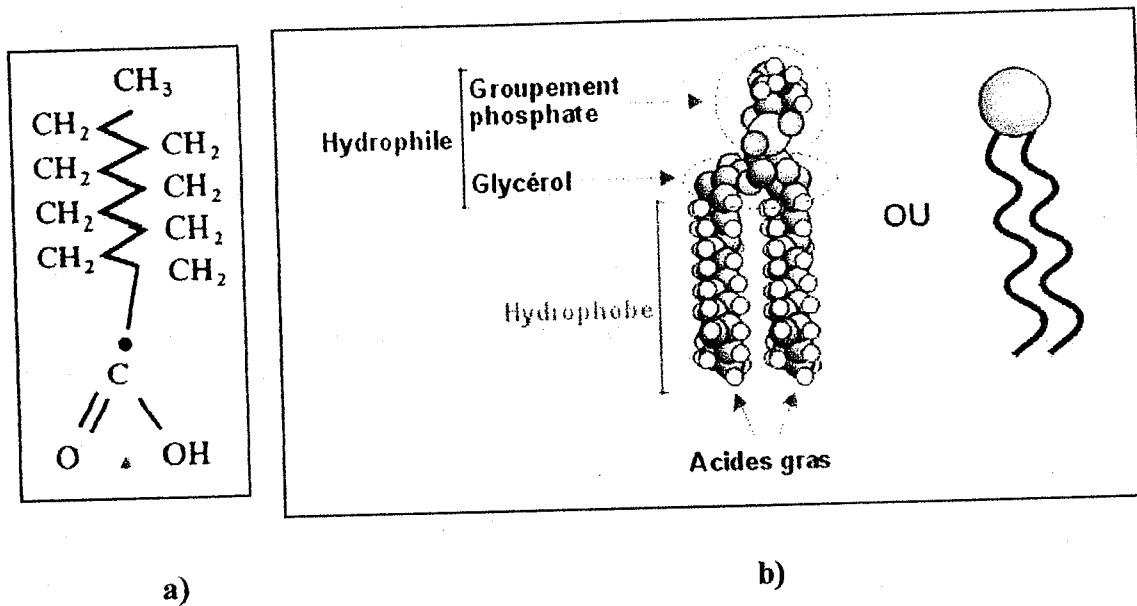


Figure 3. 2 : Exemples de molécules amphiphiles. a) un acide gras, b) un phospholipide.

Les acides gras sont des molécules formées d'un groupement COOH (la tête polaire) et d'une chaîne carbonée saturée et non ramifiée, (la chaîne aliphatique de la molécule).

On peut noter que la solubilité des acides gras varie suivant plusieurs paramètres: la longueur de la chaîne aliphatique (la solubilité diminuant quand la longueur augmente), la valeur du pH de la sous-phase, la température...

Les lipides, et plus précisément les phospholipides font parti des molécules amphiphiles naturelles. La plupart de ces phospholipides sont constitués de deux chaînes d'acides gras estérifiant les fonctions alcool du glycérol en positions 1 et 2. Les groupes polaires fixés sur le phosphate estérifient la position 3 du glycérol (Fig. 3. 2b). Cela conduit aux diverses classes des glycérophospholipides. Ces molécules sont un constituant majeur des cellules vivantes, dont ils séparent le milieu intra du milieu extracellulaire par la formation d'une membrane, et peuvent représenter jusqu'à 60% des phospholipides des membranes naturelles.

Les protéines sont des macromolécules amphiphiles considérées à la fois comme agents émulsifiants et moussants car elles sont rapidement adsorbées aux interfaces lors de leur création et comme des agents stabilisants car elles permettent aussi une stabilisation sur le long terme des systèmes dispersés. Depuis les années 1980 de nombreux travaux ont été effectués afin de mettre en évidence les propriétés interfaciales d'un grand nombre de protéines animales et de quelques protéines végétales et de caractériser le rôle de paramètres technologiques importants comme la température, la pression, le pH...

Dans un solvant (l'eau par exemple), les parties hydrophiles et les parties hydrophobes des molécules amphiphiles se comportent différemment. Les parties hydrophobes tendent à s'arranger aussi près que possible d'elles-mêmes afin de minimiser le contact avec le solvant. Et les parties hydrophiles tendent à se séparer le plus possible l'une de l'autre, ceci est dû aux forces d'interaction habituellement répulsives pour les parties hydrophiles et attractives pour les parties hydrophobes.

Selon l'amplitude de ces forces, différentes structures d'auto-assemblages sont possibles :

- ✓ Si les interactions entre les parties polaires sont relativement fortes par rapport à celles des parties non polaires il y a formation de micelles (Fig. 3. 3A et B).
- ✓ Si les interactions entre les parties polaires sont relativement faibles par rapport à celles des parties non polaires il y a formation de bicouches (Fig 3. 3C), qui peuvent se renfermer pour former des vésicules (Fig. 3. 3D).
- ✓ Si la molécule amphiphile se trouve dans un solvant non polaire, les structures formées sont des structures inversées (Fig. 3. 3 E)

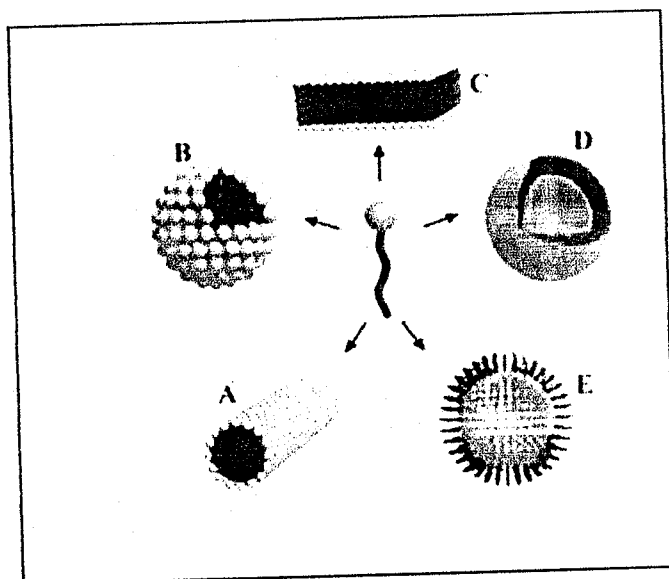


Figure 3. 3 : Différentes structures résultant d'auto-assemblage des molécules amphiphiles.
A) micelle cylindrique, B) micelle, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

La stabilité et la forme des agrégats formés dépendent de la forme et de la concentration des molécules amphiphiles. En effet au dessous d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules restent dispersées dans la solution, à cette concentration des micelles peuvent être formées et en augmentant la concentration, les formes des structures peuvent changer.

Parmi les facteurs qui influent aussi sur la forme et la taille de ces structures, nous citerons aussi : la force ionique, la nature et le nombre de chaînons hydrophobes, le pH...

3. 2. LES COPOLYMERES A BLOCS

L'intérêt croissant porté aux copolymères à blocs dans les domaines de la recherche scientifique et industrielle (biotechnologie, stabilisation colloïdale....) est lié à leur structure moléculaire particulière qui leur attribue des propriétés uniques. Ils possèdent des propriétés mécaniques particulières et leur nature amphiphile leur confère des propriétés intéressantes en mélange avec d'autres espèces. Ainsi leurs spécificités leur ont ouvert les voies à plusieurs domaines d'applications industrielles.

Les copolymères à blocs se définissent comme étant des macromolécules constituées de plusieurs séquences de polymères de nature chimique différente. Lorsque le copolymère est constitué de deux chaînes A et B, liées par des liaisons covalentes, on parle de dibloc AB, trois tribloc, s'il est constitué de trois blocs A, B et C, le copolymère sera un tribloc ABC....

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe aux copolymères diblocs. Leur architecture moléculaire simple est obtenue par la jonction des bouts de chaînes du bloc A à ceux des chaînes du bloc B (Fig. 3.4); une telle configuration est connue comme un dibloc de copolymère A-B. Des molécules plus complexes peuvent être réalisées en reliant deux ou plusieurs diblocs de copolymères conduisant à la formation de blocs copolymères $(A-B)_n$ (Fig. 3. 5).

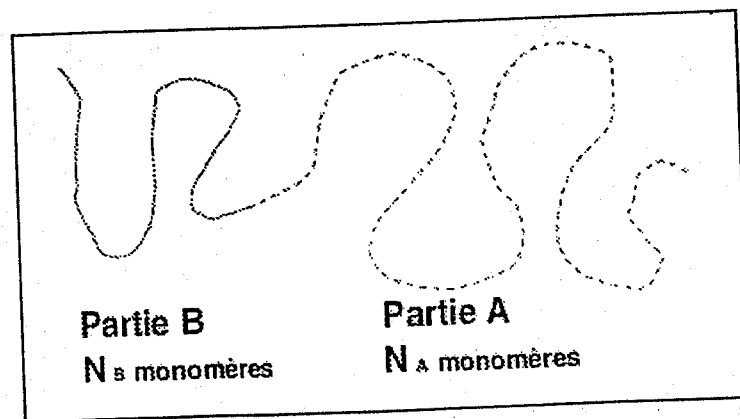


Figure 3. 4 : Schéma représentatif d'un copolymère dibloc A-B

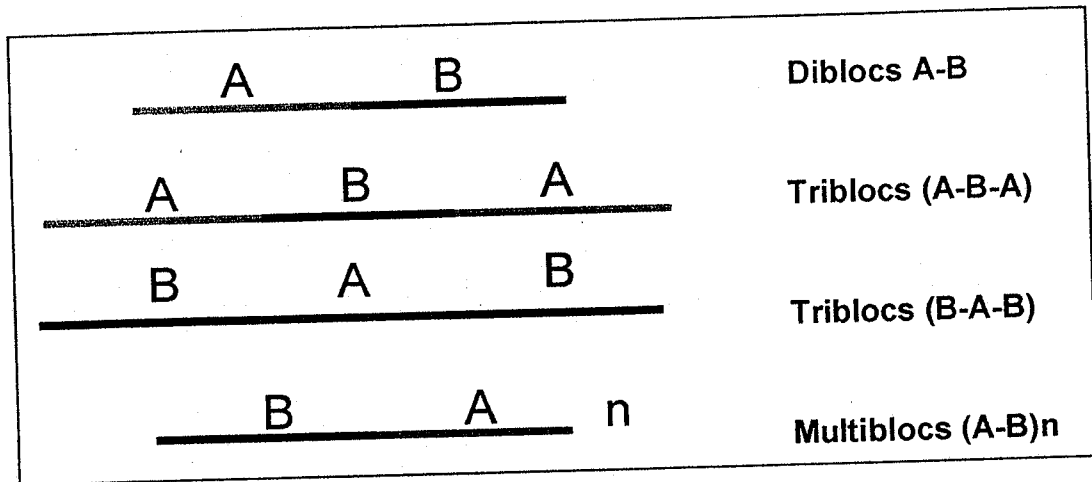


Figure 3. 5: Les différentes architectures des copolymères à blocs avec deux types de monomères A et B

D'une manière générale le mélange de deux homopolymères A et B immiscibles conduit à une séparation macrophase sous l'action des forces répulsives donnant lieu à une coexistence de deux phases, une phase riche en homopolymère A et l'autre riche en homopolymère B. Si ces 2 polymères sont liés par des liaisons covalentes, ils forment un dibloc. La jonction des blocs ne modifiant pas leur répulsion thermodynamique, elle va seulement restreindre la séparation de phase à l'échelle nanoscopique et conduire à des domaines de taille nanoscopiques. On parle alors de séparation microphase.

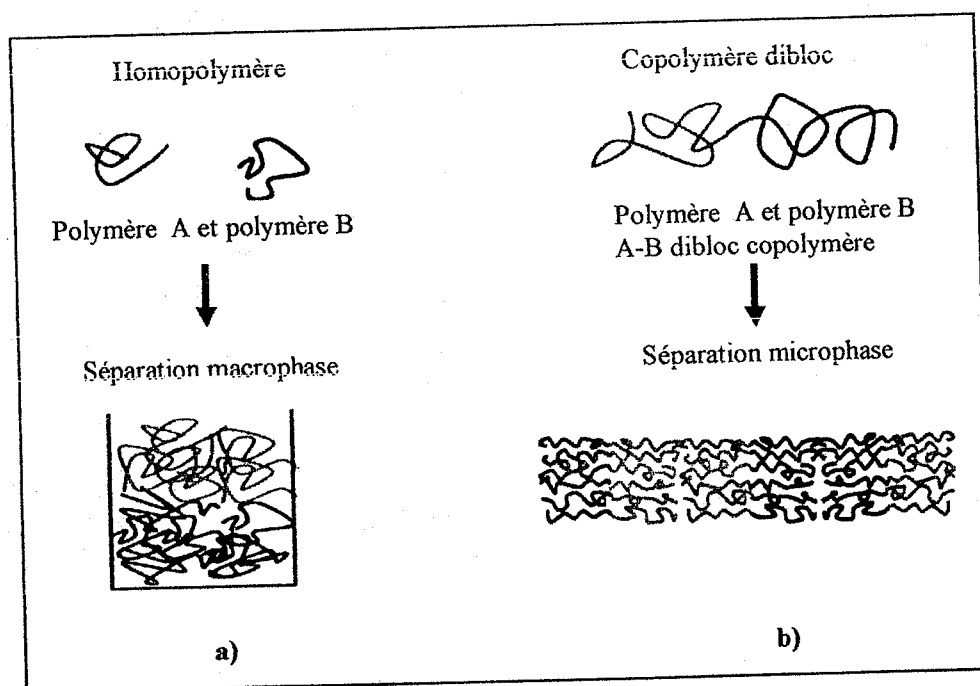


Figure 3. 6 : a) Séparation macrophase pour un mélange de 2 homopolymères. b) Séparation microphase pour un dibloc copolymère formant une structure lamellaire multicouche. La taille des domaines est typiquement de l'ordre de 10 à 100 nm.

Deux contributions sont à l'origine de cet état séparation de phase :

- La contribution enthalpique qui se traduit par le paramètre d'interaction χ entre les deux motifs A et B.
- La contribution entropique, qui est inversement proportionnelle au nombre total de motifs de répétition N . Le produit χN définit alors le pouvoir de ségrégation du système.

Selon la composition des blocs A et B, on peut avoir soit un copolymère AB symétrique (les compositions des blocs A et B sont identiques), soit un copolymère dissymétrique (il y a une dissymétrie dans la longueur des deux blocs).

Pour un copolymère dibloc AB symétrique, la localisation du point de jonction à l'interface de domaines microségrégués et l'étirement des chaînes perpendiculairement à cette interface conduit à une morphologie lamellaire.

L'introduction d'une dissymétrie dans la longueur des blocs pour le cas des copolymères dissymétriques va créer de nouvelles morphologies. En effet, si l'on considère un copolymère dont le bloc A est plus long que le bloc B, conserver une interface plane conduit également à étirer les deux blocs. Or plus le bloc A est long, plus les contraintes entropiques pour l'étirer sont grandes. L'interface va donc se courber afin d'autoriser plus de conformations aux blocs A et limiter ces contraintes.

Les différents microdomaines s'organisent de manière régulière pour former des structures périodiques, ce qui constitue la spécificité majeure des copolymères à blocs (Fig. 3. 7).

En effet c'est cette organisation qui donne aux copolymères des propriétés intéressantes qui sont déjà utilisées industriellement depuis plusieurs années pour produire des élastomères ou encore des adhésifs.

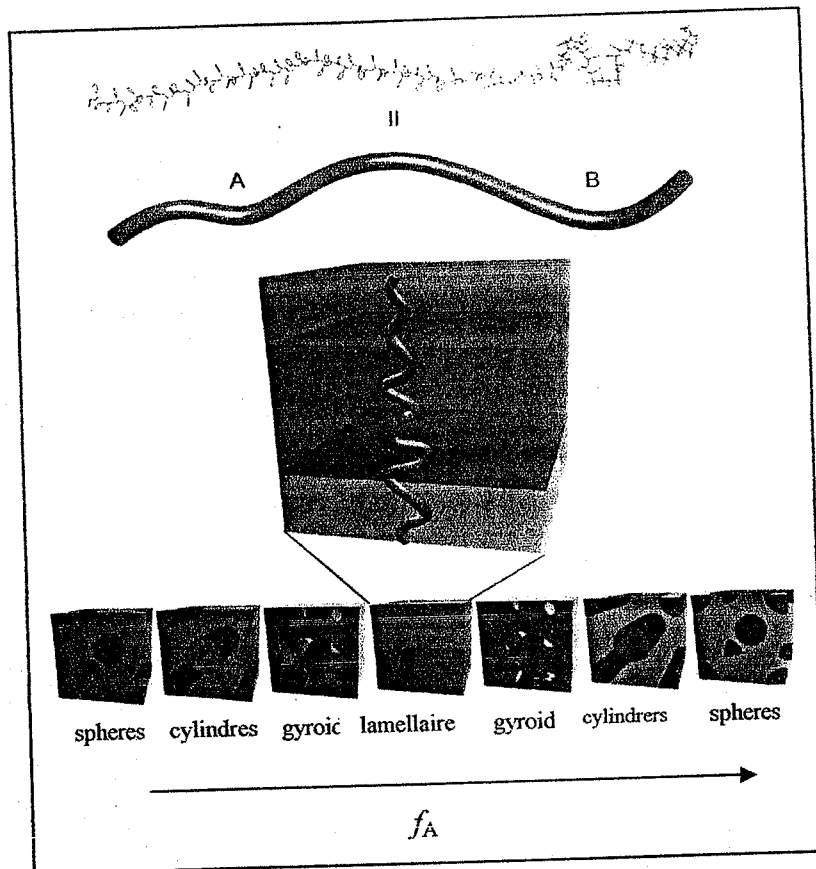


Figure 3. 7: Différentes morphologies observées pour les copolymères diblocs A-B : sphère, cylindre, gyroïde, lamellaire.

D'après différentes théories énoncées [1, 2], la morphologie d'un copolymère dibloc dépend de :

- ✓ La composition du copolymère caractérisée par la fraction volumique f_i .
- ✓ La nature chimique des blocs qui définit leur miscibilité relative qui est illustrée par le paramètre de Flory-Huggins χ (paramètre inversement proportionnel à la température), qui prend en compte l'énergie d'interaction entre deux blocs.

- ✓ La masse molaire globale traduite par le degré de polymérisation de chacun des blocs, paramètre qui introduit la contribution de l'entropie de la configuration.

Le diagramme de phase obtenu théoriquement [3,4] pour un copolymère dibloc symétrique est représenté sur la Figure 3. 8. Cette figure représente χN en fonction de la composition f en espèce A ($f_A = N_A/N$ avec $N = N_A + N_B$, ne pas confondre avec le paramètre de charge f utilisé dans le chapitre 2). Ce diagramme montre les différentes structures microphases obtenues selon les valeurs de χN et de f . La valeur de χN nécessaire pour obtenir la séparation microphase est supérieure à 10. Dans le cas d'un mélange de 2 homopolymères la séparation macrophase a lieu à partir de $\chi N = 2$.

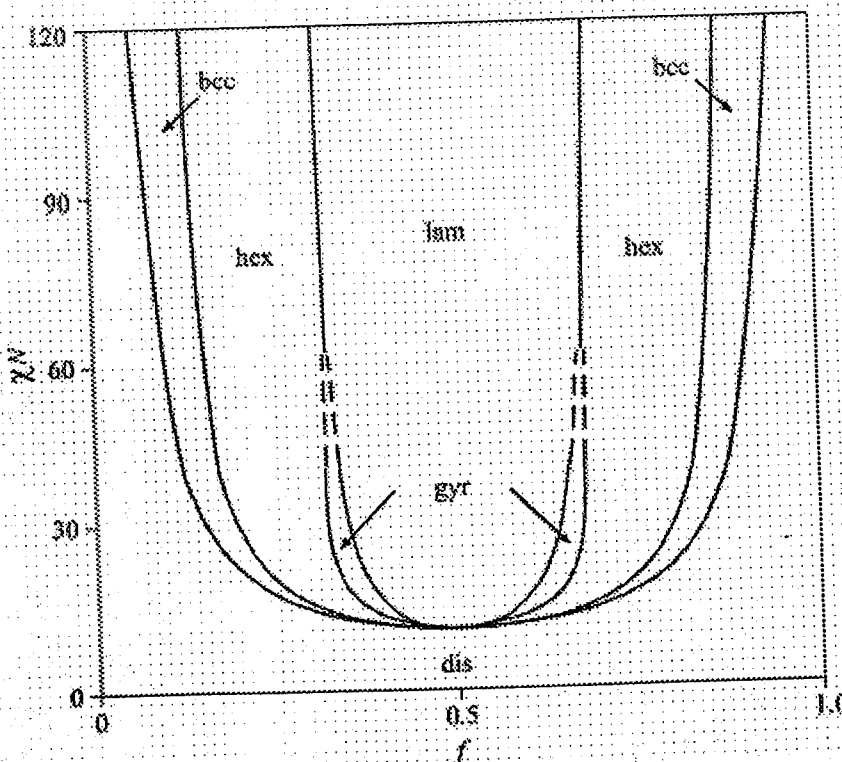


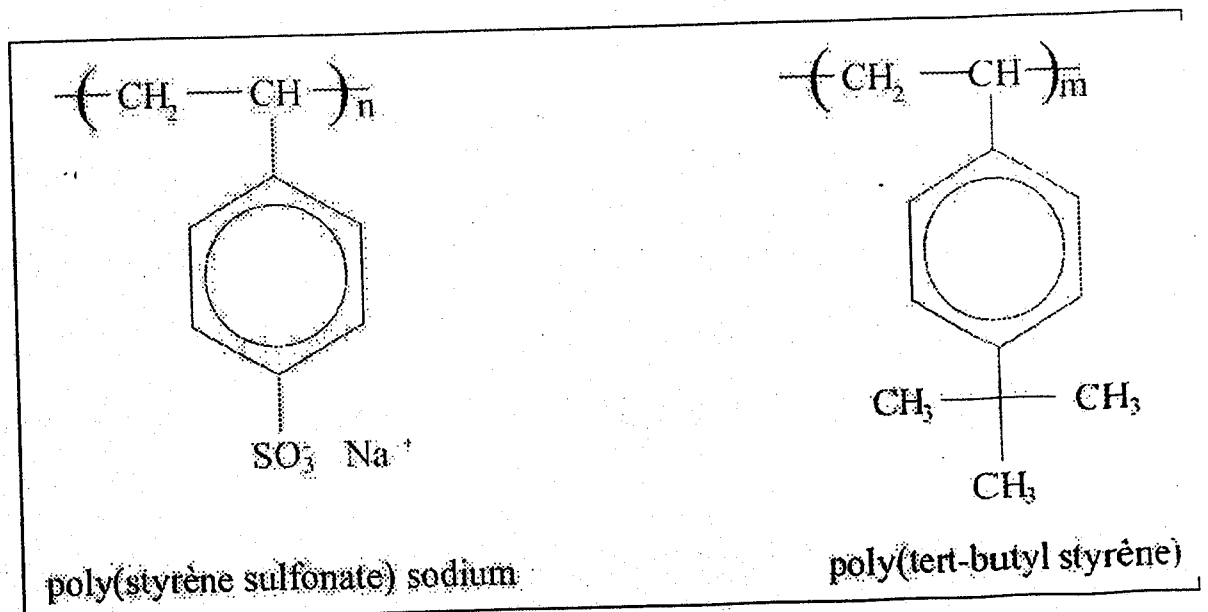
Figure 3. 8 : Diagramme de phase d'un copolymère dibloc symétrique, calculé à l'aide d'un modèle de champ moyen [3, 4], avec l'illustration des morphologies obtenues à l'équilibre. Les régions de stabilité des phases désordonnées (dis), lamellaires (lam), gyroïdes (gyr) hexagonales (hex) et cubique centrées (bcc) sont indiquées sur le diagramme de phase

Quand les copolymères diblocs sont dissous dans des solvants sélectifs (i.e. un solvant thermodynamiquement bon pour un bloc et mauvais pour l'autre) ils peuvent former des micelles analogues à celles des molécules d'agents tensioactifs. Lorsque la concentration du copolymère est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC); les chaînes sont dispersées dans le solvant sélectif. Le bloc A est gonflé par le solvant et le bloc B, insoluble, s'agrège sur lui-même. Au dessus de la CMC, les copolymères vont se mettre sous forme de micelles dans le mélange, constituées d'un cœur composé des blocs non miscibles et d'une écorce formée par une partie des blocs miscibles dans le solvant. Ces micelles ont été sujet à plusieurs recherches et elles présentent des applications importantes dans des processus biologiques et industriels tel que le transport des médicaments. Des micelles de copolymères diblocs ont été étudiées au moyen de diverses techniques, telle que la diffusion de la lumière, SAXS (Small-Angle X-Ray Scattering), et SANS (Small-Angle Neutron Scattering).

Les copolymères diblocs chargés-neutres sont de substances formées de deux polymères distincts (les deux "blocs") liés chimiquement. Un des deux blocs est chargé et soluble dans l'eau (formant un polyion ou polyélectrolyte), tandis que l'autre est neutre et hydrophobe, d'où le caractère amphiphile.

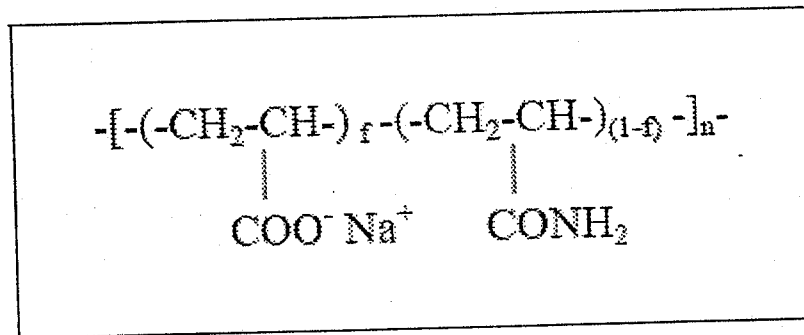
Nous citons comme exemples de copolymères chargés-neutres :

- Le copolymère composé du bloc fortement chargé ou hydrophile, le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSSA) et du bloc neutre ou hydrophobe le poly(tert-butylstyrene) (PtBS)



copolymère poly(acide acrylate de sodium -co- acrylamide); ou (poly(AANa -co- AM)).

Sa formule est:



où la partie correspondant à l'acide acrylate de sodium (AANa) est chargée, et va donc se dissocier dans l'eau, tandis que celle correspondant à l'acrylamide (AM) est considérée comme neutre.

En présence d'une surface hydrophobe dans la solution aqueuse, les copolymères diblocs chargés-neutres peuvent venir s'adsorber spontanément sur la surface grâce à la partie neutre qui est en mauvais solvant. Les copolymères dissymétriques avec une courte partie neutre et une longue partie chargée seront très hydrosoluble.

En solution (l'eau par exemple), ces copolymères s'auto-associent par leurs parties neutres. Le type de structure formée dépendra de la longueur respective des deux blocs, ainsi que du taux de charge de la partie chargée. Un copolymère symétrique a tendance à être peu hydrosoluble, par contre un copolymère dissymétrique, de partie neutre plus courte sera très hydrosoluble.

Des structures de forme sphérique, cylindrique ou bien lamellaire peuvent être observées. Netz [5] a proposé un diagramme de phase en fonction de la longueur des deux parties, Forster et ses collaborateurs [6] ont exploré ce diagramme de phase par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, leurs résultats montrent notamment, qu'il existe des architectures où diverses morphologies coexistent dans la solution.

Lorsque la partie polyelectrolyte est fortement chargée et que la partie neutre est suffisamment courte, les expériences ont montré que ces copolymères forment des micelles sphériques. [7, 8, 9, 10, 11, 12]

Les copolymères diblocs chargés-neutres sont d'un intérêt considérable pour toute l'industrie des émulsions et des suspensions dans lesquelles ils sont utilisés pour leurs propriétés physicochimiques très facilement ajustables. Ainsi pour le même type de copolymère, on peut non seulement ajuster la longueur de la partie neutre et la longueur de la partie chargée, mais aussi le poids moléculaire total et le taux de charge de la partie électrolyte.

Les molécules amphiphiles sous forme de copolymères diblocs permettent la construction des systèmes présentant des nanostructures sous la forme de particules stables en solution ayant un noyau dur entouré d'une enveloppe molle. Ils offrent un grand domaine d'application en modulant le caractère hydrophile/hydrophobe des 2 blocs. Cette modulation est obtenue en adaptant la valeur de paramètres tels que le pH de la solution, la force ionique et la température. Des applications possibles couvrent les domaines de thérapie génique en santé, d'émulsifiant en industrie alimentaire, de flocculant dans le traitement des eaux usées et dans la mise au point de papier de haute qualité.

REFERENCES

- [1] D.J. Meier, Theory of Block Copolymers. I. Domain Formation in A-B Block Copolymers, *J. of Polym. Sci.: Part B: Polymers Physics*, **34**, 1821-1838, 1996.
- [2] E. Helfand, Block copolymers theory.III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure, *Macromolecules*, **8**(4), 552-556, 1975.
- [3] M. W. Matsen and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660, 1994.
- [4] M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091, 1996.
- [5] R.R, Micellar Morphologies of Charged Dibloc Copolymers, *Europhys.Lett.*, **47**, 391, 1999
- [6] S. Forster, N. Hermdorf, W. Leube, H. Schrablegger, M. Regenbrecht, S. Akari, P. Lindner, C. Bottcher, Fusion of Charged Block Copolymer Micelle Into Toroid Networks, *J. Phys. Chem.***103**, 6657, 1999
- [7] D. Kisseřow, K. Procharzka, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk, S. Webber, Time-Resolved Fluorescence Studies of the Chain Dynamics of Naphtalene-Labeled Polystyrene-Block-Poly (Metacrylic Acid) Micelles in Aqueous Media, *Macromolecules*, **25**, 454, 1992.
- [8] I. Astafieva, X.F. Zhang, A. Eisenberg, Critical Micellization Phenomena in Block Polyelectrolyte Solutions, *Macromolecules*, **26**, 7339, 1993.
- [9] L. Zhang, R.J. Barlow, A. Eisenberg, Scaling Relations and Coronal Dimensions in Aqueous Polyelectrolyte Micelles, *Macromolecules*, **28**, 6055, 1995.
- [10] I. Astafieva, K. Khougaz, A. Eisenberg, Micellization in Block Polyelectrolyte Solutions. 2. Fluorescence Study of Critical Micelle Concentration as a Function of Soluble Block Length and Salt Concentration, *Macromolecule*, **28**, 7127, 1995.
- [11] K. Khougaz, I. Astafieva, A. Eisenberg, Micellization in Block Polyelectrolyte. 3. Static Light Scattering Characterization, *Macromolecules*, **28**, 7135, 1995.
- [12] P. Guenoun, H.T. Davis, M. Tirrell, J.W. Mays, Aqueous Micelle Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes, *Macromolecules*, **29**, 3965, 1996.

3. 3. PROPRIETES STRUCTURALES ET TRANSITION MICROPHASE DES DIBLOC CHARGE/NEUTRE

3. 3. 1. PROPRIETES STRUCTURALES

La transition microphase (TMP) dans le fondu de polymère pour les copolymères neutres a été un sujet très étudié dans la littérature [1,6]. Les copolymères en présence d'un solvant de faible masse moléculaire, ont reçu une modeste attention. Quelques tentatives ont été faites pour l'étude du comportement de ces systèmes dans une région de phase désordonnée, [7,9] d'autres ont mis au point les effets de solvation préférentielle d'un bloc conduisant à la formation des micelles. [10,11] Rabin et Marko [12] ont publié une note sur la TMP d'un dibloc de copolymère formé d'un bloc neutre et d'un bloc faiblement chargé en absence de solvant. Ils ont utilisé une généralisation du modèle de Flory-Huggins [13] déjà appliqué par d'autres auteurs [14,15] pour étudier des comportements de phases des mélanges d'homopolymères contenant des espèces faiblement chargées. Dans ce chapitre nous allons étudier la stabilité et la TMP des copolymères faiblement chargés en présence d'un solvant de faible masse moléculaire. Les propriétés de diffusion de ce système dans une région de phase désordonnée ont été étudiées dans la référence [16]. Nous continuons ici l'étude de la stabilité proche de la TMP. Le Formalisme matriciel présenté ci dessous peut être appliqué aux diblocs de copolymères linéaires ou ramifiés. Dans notre cas, seuls les diblocs de copolymères linéaires sont considérés.

L'équation donnant l'inverse de la matrice de structure totale du système en interaction $S^{-1}(q)$ est la somme de l'inverse de la matrice de structure du système sans interactions, $S_0^{-1}(q)$ et de la matrice d'interaction. Pour les polymères neutres, la matrice d'interaction est représentée par le volume exclu v et pour les systèmes faiblement chargés, elle est la somme du volume exclu v et $\alpha(q)F$ tel que:

$$S^{-1}(q) = S_0^{-1}(q) + v + \alpha(q)F \quad (3. 1)$$

Pour les diblocs copolymères la matrice de structure sans interaction $S_0(q)$ est :

$$S_0(q) = \phi N \begin{pmatrix} x^2 P_1(q) & x(1-x) P_{12}(q) \\ x(1-x) P_{12}(q) & (1-x)^2 P_2(q) \end{pmatrix} \quad (3. 2)$$

où q est l'amplitude du vecteur d'onde diffusé, $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, (λ est la longueur d'onde de la radiation incidente et θ est l'angle de diffusion), ϕ est la concentration totale du polymère, N est le degré de polymérisation, x est la composition des monomères 1 par chaîne, $P_1(q)$ et $P_2(q)$ sont les facteurs de forme des blocs 1 et 2, $P_{12}(q)$ est le terme d'interférence intramoléculaire et $P_T(q)$ est le facteur de forme total :

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

Les paramètres du volume exclu v_{ii} sont exprimés en fonction de la concentration de solvant ϕ_s et des paramètres d'interaction de Flory-Huggins χ_{ij} :

$$v_{ii} = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{is} \quad (3. 4a)$$

$$v_{ij} = \frac{1}{\phi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \quad (i \neq j) \quad (3. 4b)$$

Nous supposons ici que les volumes molaires des monomères \tilde{v}_i et \tilde{v}_j , et celui du solvant \tilde{v}_s sont égaux à l'unité; une approximation similaire est habituellement utilisée dans le modèle de réseau de Flory-Huggins en posant $\tilde{v}_i = \tilde{v}_j = \tilde{v}_s =$ volume d'un site du réseau. Les interactions de courte portée du volume exclu sont ajoutées comme le montre l'équation (3.1) avec les termes électrostatiques de longue portée dépendant de q . Ces derniers termes sont donnés par l'approximation de Debye-Hückel tel que :

$$\alpha(q) = \frac{4\pi l_B}{q^2 + \kappa^2} \quad (3. 5a)$$

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \{ [xf_1 + (1-x)f_2] \phi + \phi_{sel} \} \quad (3. 5b)$$

l_B est la longueur de Bjerrum (i.e $l_B = \frac{e^2}{\epsilon k T}$, e est la charge de l'électron, ϵ est la constante diélectrique, k la constante de Boltzmann et T la température absolue) $l_B = 7\text{Å}$ pour l'eau à 25°C, ϕ_{sel} est la concentration du sel ajouté et κ^{-1} est la longueur de Debye-Hückel. Les concentrations sont représentées par ϕ sans tenir compte de leurs unités (g/cm^3 , nbre de particules/ cm^3 ou fraction volumique). Les éléments de la matrice F sont définis par :

$$F_{ii} = f_i^2 \quad (i = 1, 2) \quad (3. 6a)$$

$$F_{12} = \epsilon f_1 f_2 \quad (3. 6b)$$

$\epsilon = +1$ si les charges sur les monomères 1 et 2 sont de même signe et -1 dans le cas contraire. Le premier terme de l'équation (3. 5b) représente la concentration des contreions du bloc 1. L'expression de la longueur d'écran donnée dans l'équation (3.5b) est déduite de la condition d'électroneutralité; $f_1 e$ et $f_2 e$ sont des charges portées par les monomères 1 et 2 respectivement. Puisque nous traitons des polymères faiblement chargés, $f_i \ll 1$ ($i = 1, 2$) et f_i^{-1} peut être aussi définie comme le nombre de monomères entre deux charges successives. Ce modèle est utilisé pour l'étude des propriétés de diffusion des copolymères diblocs en solution comme une fonction du vecteur d'onde q , de la concentration du polymère ϕ , et de la concentration du sel ϕ_{sel} dans différentes conditions de distribution de charge. Dans notre cas nous voulons mettre l'accent sur les propriétés du système proche de la TMP. Nous nous intéresserons en particulier au paramètre critique pour la TMP χ_m qui marque la divergence de l'intensité diffusée au vecteur d'onde q_m . Il y a deux différences importantes entre les copolymères chargés et les mélanges d'homopolymères faiblement chargés correspondants. La première est l'absence de la transition de phase à $q = 0$ pour les copolymères puisque les deux blocs sont chimiquement liés, et dans une telle limite ($q = 0$), la nature de la chaîne du

copolymère devient sans effet. La seconde différence est que la TMP peut avoir lieu dans le système de copolymère neutre. Cependant, pour les homopolymères, la présence d'un pic et la possibilité d'une TMP est conditionnée par la présence des interactions électrostatiques. À cause de ces différences, il est utile de commencer par une discussion brève sur le système de copolymère dibloc neutre.

3.3.2. COPOLYMERE DIBLOC NEUTRE

Nous examinons en premier le cas d'un dibloc symétrique avec la composition $x = 1/2$. Nous n'avons besoin que de deux facteurs de structure pour caractériser les propriétés de structure de la solution puisque $P_1(q) = P_2(q) = P_{1/2}(q)$. En combinant l'équation (3.1) avec l'équation (3.6) et en posant $f_1 = f_2 = 0$, on obtient:

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + v\phi NP_T(q)(P_{1/2}(q) - P_T(q))}{[1 + (v + (\chi/2))\phi NP_T(q)](1 - (\chi/2)\phi N(P_{1/2}(q) - P_T(q)))} \quad (3.7)$$

où pour simplifier mais sans perdre la généralisation, on suppose que les paramètres d'interaction polymer-solvant χ_{1s} et χ_{2s} sont égaux à χ_{ps} et que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est représenté par χ , on obtient:

$$v_{11} = v_{22} = v = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{ps} \quad (3.8a)$$

$$v_{12} = v + \chi = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{ps} + \chi \quad (3.8b)$$

Il est intéressant d'écrire l'équation (3.7) comme suit:

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{S_T(q)}{\phi N} + \frac{4S_I(q)}{\phi N} \quad (3.9)$$

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

$$S_T(q) = \frac{\phi N P_T(q)}{1 + (\nu + (\chi/2)) \phi N P_T(q)} \quad (3. 10a)$$

Cette quantité représente la corrélation spatiale des fluctuations totales de concentration

$$S_T(q) = \langle \rho_T(q) \rho_T(-q) \rangle \quad (3. 10b)$$

$\rho_T(q)$ étant la concentration totale du polymère

$$\rho_T(q) = \rho_1(q) + \rho_2(q) \quad (3. 10)$$

et le symbole $\langle \dots \rangle$ représente l'ensemble moyen. Le second terme de l'équation (3. 9) est le facteur de structure qu'on mesurerait si les incréments des indices de réfraction des deux blocs étaient égaux mais avaient des signes opposés [8,16]. Dans cette condition optique θ aussi appelée condition de contraste moyen nul, on a :

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

$S_I(q)$ représente les corrélations statiques des fluctuations de composition. Si $\rho_I(q)$ est la quantité :

$$\rho_I(q) = \left[\frac{\rho_1(q)}{1-x} - \frac{\rho_2(q)}{x} \right] = 2[\rho_1(q) - \rho_2(q)] \quad (3. 11b)$$

$S_I(q)$ est défini comme :

$$S_I(q) = \langle \rho_I(q) \rho_I(-q) \rangle \quad (3.11c)$$

Le résultat dans l'équation (3.9) montre que le signal diffusé $S_{11}(q)$ est la somme des signaux dus aux fluctuations de composition et de la concentration et que ces deux signaux sont découplés. Ce découplage semble être une propriété générale des systèmes symétriques. Les fluctuations de composition qui apparaissent dans l'équation (3.11a) représentent le résultat obtenu dans un système de copolymère pur (état de fondu) avec un paramètre d'interaction apparent $\chi\phi$. La limite du fondu de polymère dans l'équation (3.9) peut être obtenue en posant : $v \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$, et conduit à :

$$S(q) = S_{11}(q) = S_I(q) \quad \text{et} \quad S_T(q) = 0 \quad (\text{fondu de polymère}) \quad (3.12)$$

$S(q)$ a un maximum à $q_m = \frac{2}{R_g}$ où R_g représente le rayon de giration total alors que le maximum de $S_{11}(q)$ dépend de la concentration ϕ . Les équations (3.9) et (3.11a) montrent que $S_{11}(q)$ et $S_I(q)$ divergent si le paramètre χ atteint la valeur limite χ_m donnée par :

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N [P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \quad (3.13)$$

$N\chi_m$ est approximativement égale à 10 dans la limite du fondu de polymère ($\phi = 1$) et $\frac{10}{\phi}$ dans une solution de fraction volumique totale ϕ . Pour comprendre l'importance du marquage sur le comportement en phase, on remarque que si les deux blocs ont approximativement les mêmes indices de réfraction, on mesure $S_T(q)$ qui reflète le comportement des homopolymères neutres qui ne montrent pas de TMP. Si l'indice de réfraction du solvant est intermédiaire entre ceux des deux polymères de façon que les incréments des indices de réfraction soient égaux et de signes opposés, on observe un maximum à toutes les concentrations incluant la limite infiniment diluée (chaîne isolée). Le paramètre d'interaction a une valeur de seuil χ_m au de là de laquelle le facteur de structure devient négatif et le système subit une TMP. Le début de cette transition a lieu à χ_m qui est inversement proportionnelle à la concentration ϕ , comme

le montre l'équation (3. 13). Pour une solution infiniment diluée, cette valeur n'est pas atteinte (infinie) et bien que $S_{11}(q)$ présente un pic bien défini, son amplitude reste finie. Quand la concentration augmente, χ_m diminue et atteint sa plus petite valeur dans le fondu de polymère où $\chi_m = 2/N(P_{1/2} - P_T)_m \approx 10/N$. Dans cette limite une légère incompatibilité entre les deux blocs est suffisante pour avoir une TMP. Si l'un des deux blocs (bloc 2 par exemple) a le même indice de réfraction que le solvant, on observe que le signal $S_{11}(q)$ a un pic moins prononcé à cause de la contribution des fluctuations de la concentration totale du polymère donnée par le premier terme de l'équation (3. 9). Les graphes représentant les variations de $S_{11}(q)$ en fonction de q sont donnés dans la référence [16]. Ils montrent que le pic devient plus prononcé et sa position q_m se déplace vers des valeurs supérieures quand la concentration augmente. La contribution de $S_T(q)$ tend à dominer la dépendance de $S_{11}(q)$ en q , comme le montre l'équation (3. 9). Le paramètre critique pour la TMP est alors approximativement défini par l'équation (3. 13). Ces observations ne sont pas spécifiques aux copolymères symétriques. Des observations similaires peuvent être faites pour les diblocs copolymères dissymétriques. Nous considérons ici la limite du fondu obtenue en posant $\phi_s \rightarrow 0$ ou $v \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$. Le résultat est $S_{11}(q) = S_I(q) = S(q)$ et $S_T(q) = 0$

avec

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi N x^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (3. 14)$$

Le paramètre critique de la TMP est immédiatement déduit par cette expression comme :

$$\chi_m = \frac{P_T(q_m)}{2N x^2(1-x)^2 [P_1(q_m)P_2(q_m) - P_{12}^2(q_m)]} \quad (3. 15)$$

La position du maximum q_m peut être obtenue comme une fonction de x en dérivant l'équation (3. 14) par rapport à q et en trouvant q_m pour lequel la dérivée est égale à zéro. On peut aussi lire le maximum et sa position q_m à partir des graphes de $S(q)$ en fonction de q . De plus la diffusion limite à angle nul, qui sera référée ci-après comme une limite thermodynamique, de $S_{11}(q=0)$ pour les copolymères dissymétriques a la forme suivante :

$$S_{11}(q=0) = \frac{\phi N}{4[1 + (\nu + (\chi/2))\phi N]} \quad (3.16)$$

Dans les conditions de bon solvant $S_{11}(q=0)$ est toujours positif et $S_T(q=0)$ est toujours nul de telle manière que la nature du copolymère est complètement perdue. Les chaînes se comportent comme des points de particules identiques dans un bon solvant, et leur comportement constitue une des différences importantes entre les copolymères et les mélanges d'homopolymères. En particulier, aucune séparation de phase n'a lieu dans les solutions de copolymères dans la limite thermodynamique ($q=0$).

3.3.3. COPOLYMERES DIBLOC PARTIELLEMENT CHARGES

La TMP dans les copolymères diblocs partiellement chargés a été considérée par Rabin et Marko [12] en utilisant le modèle de réseau de Flory-Huggins et en étudiant le cas de copolymères purs en absence de solvant. On va examiner le même problème mais en présence d'un solvant de faible masse moléculaire et en utilisant le même formalisme décrit au début de ce chapitre. La présence de solvant introduit d'autres propriétés qui n'apparaissent pas dans l'état de fondu de polymère. Ces nouvelles propriétés sont de nature thermodynamique,

tel que le paramètre du volume exclu $\nu = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{ps}$ et le paramètre d'interaction apparent

réduit $\chi\phi$, ou de nature structurale puisqu'on peut définir plusieurs facteurs de structure comme $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$, $S_T(q)$, et $S_I(q)$. Tous ces facteurs de structure sont directement accessibles par des techniques de diffusion avec le choix d'un solvant approprié.

Nous allons considérer les copolymères diblocs symétriques où le bloc 1 est chargé et le bloc 2 est neutre. Le facteur de structure partiel correspondant au bloc chargé $S_{11}(q)$ est connu comme : [16]

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + \nu\phi NP_T(q)[P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{D(q)} \quad (3.17a)$$

où le dénominateur $D(q)$ est :

$$D(q) = D_{\text{neutre}}(q) + \alpha(q) f_1^2 \frac{\phi N}{4} \{P_{1/2}(q) + v \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\} \quad (3.17b)$$

$$D_{\text{neutre}}(q) = \left[1 + \left(v + \frac{\chi}{2} \right) \phi N P_T(q) \right] \times \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \quad (3.17c)$$

$\alpha(q)$ est défini par l'équation (3. 5a) et la longueur de Debye-Hückel est donnée par :

$$\kappa^2 = 2\pi l_B \left(\frac{1}{2} \phi f_1 + \phi_{\text{sel}} \right) \quad (3.17d)$$

On note que les fluctuations de la concentration et de la composition ne sont plus liées (de manière) puisque l'équation (3.17a) ne peut pas être écrite comme une somme de $S_T(q)$ et de $S_I(q)$ comme dans la limite neutre (voir l'équation (3.9)). La symétrie est brisée par l'introduction des charges. L'équation (3. 17a) peut être écrite sous la forme réciproque comme suit :

$$\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} = \left[\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} \right]_{\text{neutre}} + \frac{1}{4} \alpha(q) f_1^2 \phi N \quad (3.18)$$

La première contribution dans cette équation peut être obtenue à partir de l'équation (3. 9). Les variations de $S_{11}(q)$ en fonction de q pour plusieurs valeurs de f_1 [16] montrent une tendance similaire à celle des solutions de polyélectrolytes ordinaires. La position du pic q_m se décale vers des valeurs supérieures quand la concentration du polymère augmente et vers des petites valeurs quand la concentration en sel augmente. Ce comportement est aussi observé dans les systèmes polyions simples théoriquement [17,18] et expérimentalement [19,21]. La distribution de charge le long de la chaîne ne semble pas jouer un rôle crucial tant que ces charges sont de même signe et que la condition de polyélectrolyte faiblement chargé exprimée par $f_1 \ll 1$ est respectée. Dans la limite thermodynamique (i.e. $q = 0$), on obtient :

$$\frac{4S_{11}(q \rightarrow 0)}{\phi N} = D^{-1}(q = 0) \quad (3.19a)$$

avec

$$D(q=0) = 1 + \left[\nu + \frac{\chi}{2} + \frac{f_1^2}{2(f_1\phi + 2\phi_{sel})} \right] \phi N \quad (3.19b)$$

et dans la limite du fondu, $D^{-1}(q=0)$ est nul. Cela signifie que dans les conditions de bon solvant, la diffusion à l'angle nul est petite et ne peut diverger, excluant la possibilité d'une transition de phase. Une conclusion similaire est obtenue dans la limite neutre et montre clairement une différence importante avec les mélanges d'homopolymères. Les variations de q_m avec ϕ_s et f_1 sont cohérentes avec les résultats de Rabin et Marko [12] mais avec des taux de variations plus lents pour les solutions et pour des faibles concentrations du polymère. La présence de solvant de faible masse moléculaire réduit la perte d'entropie des contreions qui semblent être la source majeure de la TMP, aussi expliquée par Rabin et Marko pour les copolymères [12] et par Khokhlov et Nyrkova pour les homopolymères.[14] Le solvant fournit un milieu large où les contreions peuvent se libérer, produisant un excès d'entropie qui n'existait pas dans l'état de fondu. La limite du fondu de polymère peut facilement être obtenue par l'équation (3.17a) en posant $\nu \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$:

$$\frac{4S_{11}(q)}{N} = \frac{P_{1/2} - P_T}{1 - (1/2) \left[\chi - (\alpha(q)/2) f_1^2 \right] N (P_{1/2} - P_T)} \quad (3.20a)$$

Il est parfois plus commode d'écrire cette équation sous la forme réciproque:

$$\frac{1}{4S_{11}(q)} = \frac{1}{N(P_{1/2} - P_T)} - \frac{\chi}{2} + \frac{1}{4} \alpha(q) f_1^2 \quad (3.20b)$$

Ce résultat est identique à celui reporté par Rabin et Marko [12]. Le paramètre critique pour la TMP peut être obtenu par l'équation de la spinodale généralisée :

$$D(q = q_m) = 0 \quad (3.21)$$

qui définit la frontière entre la zone d'instabilité $D(q = q_m) < 0$ et la zone de stabilité $D(q = q_m) > 0$. Nous considérons la diffusion au vecteur d'onde particulier q_m car l'intensité est maximale en ce point et alors les fluctuations sont à leur maximum. C'est le mode qui gouverne la transition des conditions stables vers les conditions instables. Nous supposons, bien sûr que tous les modes avec un vecteur d'onde différent de q_m sont stables et décroissent plus rapidement que le temps durant lequel la variation de $S(q)$ en fonction de q est observée. Dans la limite du fondu de polymère, on obtient immédiatement de l'équation (3.20a)

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutre}) + \frac{1}{2} \alpha(q_m) f_1^2 \quad (3.22a)$$

avec

$$\chi_m(\text{neutre}) = \frac{2}{N[P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \quad (3.22b)$$

$$\alpha(q_m) = \frac{1}{q_m^2 + \kappa^2} \quad (3.22c)$$

Ce résultat montre une augmentation importante du paramètre critique auquel une TMP peut avoir lieu. Il représente une amélioration substantielle de la compatibilité entre les deux espèces similaires à celle observée dans les mélanges d'homopolymères chargés et neutres [14]. χ_m pour les solutions est quelque peu plus compliqué et devrait être calculé à partir de la condition de stabilité exigeant que $D(q)$ défini par l'équation (3.17b) est supérieur ou égal à zéro. La dernière condition à $q = q_m$ conduit à :

$$D(q = q_m) = \left[1 - \frac{\chi_m}{2} \phi N (P_{1/2m} - P_{Tm}) \right] \left[1 + \left(v + \frac{\chi_m}{2} \right) \phi N P_{Tm} \right] + \alpha_m f_1^2 \frac{\phi N}{4} [P_{1/2m} - v \phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})] \quad (3.23)$$

où l'indice m indique que la quantité est évaluée à $q = q_m$. Le paramètre critique χ_m peut immédiatement être déduit de cette équation comme :

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1/2m}}{\phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})} + v + \alpha_m f_1^2 \right]^{1/2} \left[\frac{P_{1/2m}}{\phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})} + v \right]^{1/2} + \frac{2P_{Tm} - P_{1/2m}}{\phi N P_{Tm} (P_{1/2m} - P_{Tm})} - v \quad (3.24)$$

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

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N (P_{1/2m} - P_{Tm})} + \frac{\alpha_m f_1^2}{2} \quad (3.25)$$

Ce résultat reproduit la limite du fondu de polymère imposant simplement $\phi = 1$. Le facteur de structure total est :

$$S_T(q) = S_{11}(q) + S_{22}(q) + 2S_{12}(q)$$

Une différence importante avec les mélanges d'homopolymères chargés et neutres correspondant est l'écrantage fort des interactions électrostatiques par les homopolymères neutres. Une petite quantité de polymère neutre est suffisante pour écranter presque la totalité des forces de Coulomb et pour supprimer le pic de $S_T(q)$. Dans le cas des copolymères le pic de $S_T(q)$ apparaît encore pour les petites valeurs de f_1 . $S_T(q)$ peut être mesuré directement en partant par un homopolymère (ex polystyrène) et en supposant que seulement la moitié de la chaîne est sulfonée (ex NaPSS-PSS). On suppose aussi que l'introduction des charges (sulfonation) ne change pas les propriétés de diffusion (longueur de diffusion ou indice de réfraction). L'expression de $S_T(q)$, incluant une incompatibilité thermodynamique estimée aussi pour le cas des copolymères formés avec différents monomères, est :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q) \left\{ 1 - (1/2) \left[\chi - (\alpha(q) f_1^2 / 2) \right] \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\}}{D(q)} \quad (3.26)$$

où $D(q)$ est donné par l'équation (3.17c). On note que $S_T(q=0) = 4S_{11}(q=0)$ comme il peut être montré dans les équations (3.17a) et (3.26) :

$$4S_{11}(q=0) = S_T(q=0) = \frac{\phi N}{1 + \left[v + (\chi/2) + \left(f_1^2 / (2(\phi f_1 + 2\phi_{sel})) \right) \right] \phi N} \quad (3.27)$$

(Voir aussi l'équation (3.19)). Les variations de $S_T(q)$ en fonction de q ont été déjà données dans la référence [16] pour plusieurs valeurs de f_1 . Le comportement de $S_{11}(q)$ et $S_T(q)$ avec les paramètres f_1 , ϕ , et ϕ_{sel} est qualitativement similaire. La position du maximum q_m augmente d'abord avec f_1 et prend ensuite rapidement une valeur constante. Le paramètre critique pour la TMP a la même expression que dans les équations (3.24) et (3.25). Cette expression implique la valeur de q_m qui dépend du facteur de structure considéré. Cela signifie que la TMP peut être observée dans un cas et pas dans les autres. Une telle distinction n'est possible que dans la limite du fondu de polymère où il n'y a que le facteur de structure $S(q)$. Dans le cas de la solution, on peut aussi introduire le facteur de structure pour les fluctuations de composition $S_1(q)$ qui présente en général les mêmes tendances que ceux du facteur de structure dans le fondu de polymère pour des raisons qui sont claires puisque dans le fondu de polymère nous avons seulement les fluctuations de composition. Puisqu'un bloc est chargé et l'autre est neutre ; $S_{11}(q) \neq S_{22}(q)$ et $S_1(q)$ est donné par :

$$S_1(q) = 4[S_{11}(q) + S_{22}(q) - 2S_{12}(q)] \quad (3.28)$$

On trouve [16]

$$\frac{4S_1(q)}{\phi N} = \frac{[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \left\{ 1 + \left[v + \chi/2 + (\alpha(q)/4) f_1^2 \right] \phi N P_T(q) \right\}}{D(q)} \quad (3.29)$$

où le dénominateur est donné par l'équation (3.17c). Il a été observé [16] que q_m augmente en premier lieu, puis diminue quand le paramètre de charge f_1 augmente. Ce comportement

inhabituel sera pris en compte quand on examine la TMP dans les conditions où $S_1(q)$ est observé. Ce dernier facteur de structure est une quantité particulièrement commode pour l'étude de la TMP quand on est intéressé par les fluctuations de composition pour des concentrations où on a une limite de fondu de polymère infiniment diluée. La valeur correcte de q_m sera substituée dans les équations (3. 24a) ou (3. 25) pour obtenir le paramètre critique pour la TMP. Une autre observation intéressante peut être faite concernant la relation entre les fluctuations de concentration et de composition. En comparant les équations (3. 17a), (3. 26), et (3. 29), on observe que $S_{11}(q)$ ne peut pas être écrite comme une somme de $S_T(q)$ et de $S_1(q)$ indépendamment comme dans le cas des copolymères symétriques. Ceci implique que la symétrie est brisée et qu'il y a une forte compétition entre la fluctuation dans la concentration totale et dans la composition.

3. 3. 4. COPOLYMERES PARTIELLEMENT CHARGES DISSYMETRIQUES

Dans ce cas, le bloc chargé a une composition en monomères qui n'est pas nécessairement égale à $\frac{1}{2}$. On a besoin de trois facteurs de forme $P_1(q)$, $P_2(q)$, et $P_T(q)$ pour décrire les propriétés structurales du système. Le facteur de structure partiel est écrit comme [16]

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2\phi N} = \frac{P_1(q) + v(1-x)^2\phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (3. 30a)$$

où le dénominateur $D(q)$ est :

$$D(q) = D(q)_{\text{neutre}} + \alpha(q) f_1^2 x^2 \phi N \left\{ P_1(q) + v\phi N(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \right\} \quad (3. 30b)$$

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

$$D(q)_{\text{neutre}} = 1 + v\phi NP_T(q) + 2\chi x(1-x)\phi NP_{12}(q) - \chi(\chi + 2v)x^2(1-x)^2\phi^2 N^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (3. 30c)$$

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

$$\kappa^2 = 4\pi l_B (xf_1\phi + \phi_{sel}) \quad (3.30d)$$

La variation de $S_{11}(q)$ avec le vecteur d'onde q et la composition x est donnée dans la référence [16]. Elle montre que le pic de $S_{11}(q)$ est décalé vers les valeurs élevées quand x augmente de 0.1 à 0.9. Ce comportement est attendu puisque quand $x \rightarrow 1$ il faut retrouver la limite du polyion seul pour lequel q_m^{-1} serait très petite comme celui des polyélectrolytes partiellement chargés. La condition de stabilité exige que le dénominateur $D(q)$ reste positif. Le paramètre critique de la TMP est obtenu par la spinodale généralisée à $q = q_m$ qui donne la solution suivante :

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1m}}{\phi N (1-x)^2 \Delta P_m} + v \right]^{1/2} \times \left(\frac{P_{2m}}{\phi N x^2 \Delta P_m} + v + \alpha_m f_1^2 \right)^{1/2} + \frac{P_{12m}}{\phi N x (1-x) \Delta P_m} - v \quad (3.31)$$

où nous avons introduit la quantité $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2$ par commodité. La limite à forte concentration de l'équation (3.31) a donné le résultat approché :

$$\chi_m \approx \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2\phi N(P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} + \frac{\alpha_m f_1^2}{2} \quad (3.32)$$

Dans le cas symétrique où $x = 1/2$, on trouve $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2 = 4P_{Tm}(P_{1/2m} - P_{Tm})$ et l'équation (3.25) est retrouvée. En prenant la limite du fondu de polymère de l'équation (3.30a) on obtient :

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2[\chi - (1/2)\alpha(q)f_1^2]x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (3.33)$$

Le paramètre critique pour la TMP dans le système de copolymère pur où un bloc est chargé, est immédiatement obtenu par cette équation. Il a la même forme que l'équation (3.32), mais ϕ sera remplacée par 1 à cause de l'hypothèse d'incompressibilité. Le second terme de

l'équation (3.32) décrit l'amélioration de la compatibilité due aux interactions de charge. Il représente une contribution significative qui stabilisera le système de la formation de complexes micellaires. Le facteur de structure total est obtenu comme suit :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{\left\{ P_T(q) - 2 \left[\chi - (\alpha(q)/2) f_1^2 \right] x^2 (1-x)^2 \phi N \left[P_1(q) P_2(q) - P_{12}^2(q) \right] \right\}}{D(q)} \quad (3.34)$$

où $D(q)$ est donné par l'équation (3.30).

$S_T(q)$ reflète les propriétés de la chaîne entière bien que le dibloc soit fortement asymétrique.

La variation qualitative de $S_T(q)$ en fonction de q est similaire au cas du système de polyion seul. Cependant, il est évident que quand $x \rightarrow 0$, la position du maximum q_m se déplace rapidement vers zéro. De plus, on peut considérer le facteur de structure pour les fluctuations de composition $S_I(q)$ qui est défini par :

$$S_I(q) = \frac{S_{11}(q)}{x^2} + \frac{S_{22}(q)}{(1-x)^2} - \frac{2S_{12}(q)}{x(1-x)}$$

Cette fonction a un maximum à q_m qui est assez sensible à x . Cette sensibilité de la fonction de diffusion avec q_m doit être prise en compte pour calculer le paramètre critique de la TMP donné par les équations (3.31) ou (3.32).

3.3.5. COPOLYMERES DIBLOCS PORTANT DES CHARGES DE SIGNES OPPOSEES

Nous allons considérer un dibloc copolymère symétrique où le bloc 1 a quelques charges positives et le bloc 2 a quelques charges négatives (ou vice versa). Nous supposons en premier que les propriétés structurales et thermodynamiques restent les mêmes comme avant et en particulier $P_1(q) = P_2(q) = P_{1/2}(q)$ et $v_{11} = v_{22} = v_{12} - \chi = v$. Pour conserver la symétrie de la chaîne nous prenons aussi $f_1 = f_2 = f$. Le nombre de charges sur la chaîne est supposé être petit mais pas assez petit pour inclure la formation des micelles ou d'agrégats. Il a été montré [16] que les facteurs de structures pour ce système ont les mêmes expressions que dans le cas neutre avec les paramètres d'interaction modifiés. Ces interactions sont répulsives

pour les blocs similaires et attractives pour les blocs différents. Les modifications sont introduites via les paramètres effectives $v_{\text{eff}}(q)$ et $\chi_{\text{eff}}(q)$ lesquels sont donnés par :

$$v_{\text{eff}}(q) = v + \alpha(q) f^2 \quad (3.35)$$

$$\chi_{\text{eff}}(q) = \chi - 2\alpha(q) f^2 \quad (3.36)$$

où $\alpha(q)$ est défini dans l'équation (3.5a) et la longueur d'écran de Debye-Huckel κ^{-1} est

$$\kappa^2 = 4\pi l_B (f\phi + \phi_{\text{sel}}) \quad (3.37)$$

En se rappelant du résultat dans la limite neutre (voir l'équation (3.9)), on peut écrire immédiatement le facteur de structure $S_{11}(q)$ comme :

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{4S_I(q)}{\phi N} + \frac{S_T(q)}{\phi N} \quad (3.38a)$$

avec

$$\frac{4S_I(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) - P_T(q)}{1 - (1/2)\chi_{\text{eff}}(q)\phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.38b)$$

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q)}{1 + (v + \chi/2)\phi N P_T(q)} \quad (3.38c)$$

On observe que le découplage entre les fluctuations de concentration dont l'espace des corrélations sont exprimés par $S_T(q)$ et les fluctuations de composition donnant lieu à la fonction de corrélation $S_I(q)$ est encore valable dans ce cas bien que les charges sur les deux blocs sont de signes différents. La seconde observation concerne la fonction de corrélation $S_I(q)$ qui est extrêmement sensible à l'interaction électrostatique entre les deux blocs et

montre une amélioration substantielle de la compatibilité. Cette propriété pourrait être utile pour la stabilité des systèmes micellaires formés qui sont rencontrés par exemple dans les systèmes faits de copolymères dans des solvants sélectifs. Une autre observation intéressante est que le facteur de structure totale $S_T(q)$ ne dépend pas des interactions électrostatiques à cause d'une compensation entre la répulsion type volume exclu et l'attraction entre espèces puisque $v + \frac{\chi}{2} \equiv v_{\text{eff}}(q) + \frac{1}{2}\chi_{\text{eff}}(q)$. Cela signifie que si on pouvait mesurer directement $S_T(q)$, on obtiendrait un résultat qui est caractéristique pour les systèmes neutres. Ce qui est raisonnable tant que la charge totale par chaîne s'annule. Dans la limite thermodynamique ($q = 0$), le premier terme de l'équation (3.38a), qui reflète la nature du copolymère, est nul et on obtient un résultat qui est indépendant des interactions électrostatiques.

$$S_{11}(q=0) = \frac{\phi N}{4[1 + (v + (\chi/2))\phi N]} \quad (3.38d)$$

Pour les copolymères diblocs neutres et symétriques ($f = 0$), la variation de $S_{11}(q)$ en fonction de q montre un pic au vecteur d'onde q_m . Si on distribuait quelques charges sur la chaîne de telle façon qu'il y ait une charge $+fe$ par monomères du type 1 et $-fe$ par monomères du type 2, avec $f \ll 1$, la charge totale par chaîne s'annule, néanmoins une variation de $S_{11}(q)$ complètement différente de la limite neutre ($f = 0$) est obtenue. Le pic disparaît et la variation de $S_{11}(q)$ est dominée par la contribution de $S_T(q)$ comme si le système était constitué d'homopolymères. La raison physique de ce comportement vient de l'amélioration de la compatibilité entre les deux blocs qui compense non seulement la répulsion thermodynamique due au paramètre thermodynamique χ mais semble aussi éliminer les propriétés structurales du copolymère. Dans la limite du fondu de polymère, nous avons $v \rightarrow \infty$ et $\phi = 1$ et nous obtenons immédiatement à partir des équations (3.38) $S_{11}(q) = S_I(q) = S_T(q)$ avec

$$S(q) = \frac{N}{4} \frac{P_{1/2}(q) - P_T(q)}{1 - [(\chi/2) - \alpha(q)f^2]N[P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.39)$$

Cette fonction admet un maximum qui peut diverger et même devenir négatif si la condition de stabilité n'est pas respectée. La spinodale généralisée définit le paramètre χ_m auquel la TMP a lieu :

$$\chi_m = \frac{2}{N(P_{1/2m} - P_{Tm})} + 2\alpha_m(q) f^2 \quad (3.40)$$

où l'indice m montre que la quantité sera évaluée au vecteur d'onde q_m où $S(q)$ est maximal. Ce résultat montre que χ_m est substantiellement augmenté en présence des interactions électrostatiques.

3. 3. 6. COPOLYMERES DIBLOCS DISSYMETRIQUES

Nous supposons que la composition du bloc n'est pas nécessairement $\frac{1}{2}$, $f_1 = f_2 = f$ et les charges sur les deux blocs ont des signes différents. Dans ce cas, malgré le fait que le copolymère n'est pas symétrique et les charges sur les deux blocs ne s'annulent pas, on montre que les résultats de la limite neutre restent toujours valables et on doit seulement remplacer ν et χ par ν_{eff} et χ_{eff} comme le montrent les équations (3. 35) et (3. 36).

$S_{11}(q)$ peut donc être écrit comme :

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2\phi N} = \frac{P_1(q) + \nu_{\text{eff}}(q)(1-x)^2 \phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (3.41)$$

où le dénominateur $D(q)$ est donné par :

$$D(q) = 1 + \nu_{\text{eff}}(q)\phi NP_T(q) + 2\chi_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi NP_{12}(q) - \chi_{\text{eff}}(q)(\chi + 2\nu)x^2(1-x)^2\phi^2 N^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (3. 42)$$

C'est un résultat un peu plus compliqué que dans le cas symétrique, et en particulier, il ne

peut pas être mis sous la forme d'une somme de $S_T(q)$ et de $S_I(q)$ puisque les fluctuations de concentration et de composition sont couplées. Le facteur de structure total $S_T(q)$ peut être écrit immédiatement de la limite neutre comme :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q) - 2\chi_{\text{eff}}(q)\phi N x^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (3.43)$$

ainsi que la fonction de corrélation pour les fluctuations de composition $S_I(q)$

$$\frac{S_I(q)}{\phi N} = \frac{P_I(q) + [\nu_{\text{eff}}(q) + 2\chi_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]]}{D(q)} \quad (3.44a)$$

où $P_I(q)$ est défini par :

$$P_I(q) = P_1(q) + P_2(q) - 2P_{12}(q) \quad (3.44b)$$

La condition de stabilité est commune à ces trois facteurs de structure et est exprimée par l'inégalité $D(q) > 0$. La ligne de la spinodale généralisée définit le paramètre critique χ_m pour la TMP. Elle a l'équation suivante :

$$D(q = q_m) = 0 \quad (3.45a)$$

où

$$-\chi_{\text{eff}}^2(q)x^2(1-x)^2\phi^2N^2\Delta P_m + 2\chi_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi N [P_{12m}(q) - \nu_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi N\Delta P_m] + 1 + \nu_{\text{eff}}(q)\phi NP_{Tm}(q) \quad (3.45b)$$

où ΔP_m a été défini précédemment. La solution explicite de cette équation est triviale mais longue. Nous reproduisons seulement ses limites pour des concentrations élevées correspondants à $\nu\phi NP_{Tm} \gg 1$

$$\chi_m = \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2 \phi N (P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} + 2\alpha_m(q) f^2 \quad (3.46)$$

Ce résultat illustre clairement une large augmentation de χ_m due à l'interaction électrostatique de longue portée entre les deux espèces. Les limites du fondu de polymère du facteur de structure mentionné précédemment sont immédiatement obtenues en posant $v \rightarrow \infty$ et $\phi = 1$. Comme prévu, on trouve que $S_T \rightarrow 0$ et $S_{11}(q) = S_I(q) = S(q)$ tel que :

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi_{\text{eff}}(q)x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (3.47a)$$

Dans la forme réciproque on a l'équation standard [17, 22, 23]:

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{P_T(q)}{Nx^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} - 2\chi_{\text{eff}}(q) \quad (3.47b)$$

Le paramètre critique pour la TMP est le même que dans l'équation (3.46) avec $\phi = 1$, puisque le solvant est absent dans ce système.

3.3.7. DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous avons discuté quelques propriétés de la TMP et la stabilité des copolymères faiblement chargés en solution et dans le fondu de polymère. Ces propriétés sont discutées dans plusieurs conditions de distribution de charges, force ionique, concentration et composition du polymère. L'importance des conditions de contraste, qui déterminent les fonctions de diffusion considérées et dans une certaine mesure le type de la TMP, est soulignée. Pour les copolymères diblocs symétriques, des équations simples sont calculés ; et dans les cas où la symétrie est conservée, un découplage total entre les fluctuations de composition et concentration est observé. C'est le cas de la limite neutre et pour le cas des copolymères portant des charges de signes opposés. Si la symétrie est brisée, un couplage fort entre les fluctuations de composition et concentration peut avoir lieu et les formules sont un peu plus compliquées. En particulier, on ne peut pas écrire la fonction de diffusion $S_{11}(q)$ comme une somme des contributions de $S_T(q)$ et $S_I(q)$. Cependant, dans le régime de forte concentration, il a été possible de calculer, des expressions simples pour le paramètre critique χ_m au dessus duquel une TMP peut avoir lieu. Ces expressions peuvent être résumées comme suit:

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutre}) + \frac{\alpha_m}{2} (f_1 - \varepsilon f_2)^2 \quad (3.48a)$$

où

$$\alpha_m = \frac{1}{q_m^2 + \kappa^2} \quad (3.48b)$$

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \{ [x f_1 + (1-x) f_2] \phi + \phi_{sel} \} \quad (3.48c)$$

Le paramètre critique neutre $\chi_{ms}(\text{neutre})$ est :

$$\chi_m(\text{neutre}) = \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2 \phi N [P_{1m} P_{2m} - P_{12m}^2]} \quad (3.48d)$$

ε est le paramètre du signe des charges sur les deux blocs. Pour les copolymères partiellement chargés, où le bloc 2 est neutre ($f_2 = 0$), on a :

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutre}) + \frac{\alpha_m}{2} f_1^2 \quad (3.49)$$

Ces résultats montrent une augmentation substantielle de χ_m à cause des interactions électrostatiques, et donc la TMP sera retardée à cause de l'augmentation de la compatibilité entre les deux espèces. Pour les blocs portant des charges de signes opposés, cette compatibilité est augmentée par un facteur de 4 et on trouve :

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutre}) + 2\alpha_m f^2 \quad (3.50)$$

où nous avons $f_1 = f_2 = f$. Si les nombres de charges sont grands, on peut observer une transition de phase d'une nature différente avec la formation de complexes micellaires.

Nous n'avons pas considéré ici, le cas où les charges sur les deux blocs sont de même signe $\varepsilon = +1$. On note à partir de l'équation (3.48a) que l'augmentation de χ_m est petite et disparaît si $f_1 = f_2$. Dans ce cas l'interaction entre les deux espèces est entièrement contrôlée par le paramètre thermodynamique χ , qui à son tour, contrôle la TMP comme dans la limite neutre. Un autre exemple de copolymères faiblement chargés qui peut montrer des propriétés intéressantes, est obtenu quand les charges sont distribuées aléatoirement le long des chaînes. On peut considérer plusieurs possibilités :

- i) Un copolymère statistique réel où les monomères 1 et 2 portant les charges f_1e et f_2e sont aléatoirement distribués (ce cas peut être décrit approximativement en supposant un système de polyion seul en solution où chaque unité de monomères porte une charge effective $\frac{1}{2}(f_1 + \varepsilon f_2)e$. Ceci englobe tous les cas possibles : le monomère 2 est neutre ($f_2 = 0$), les monomères 1 et 2 sont soit le même signe ($\varepsilon = +1$) ou de signes opposés ($\varepsilon = -1$).
- ii) Un copolymère dibloc constitué de deux espèces de monomères avec un paramètre χ fini et d'indice de réfraction différent, supposant que les charges sont distribuées

aléatoirement le long de la chaîne (le système sera considéré structuralement, optiquement et thermodynamiquement comme un copolymère ordinaire). Cependant, électrostatiquement, ce système se comporte comme un polyélectrolyte ordinaire et le formalisme surmentionné peut certainement s'appliquer très bien à cette situation. Nous n'avons pas accordé une grande importance à la limite thermodynamique $q = 0$ car les chaînes se comportent comme des points diffusants et perdent complètement leur nature de copolymère. Dans cette limite, le système est essentiellement sensible à la quantité du solvant et la seule séparation de phase possible est la séparation de phase triviale polymère-solvant qui n'est pas intéressante dans notre cas).

La validité de ces résultats dépend de deux approximations :

- i) L'approximation du champ moyen, ou plus précisément l'approximation Random Phase (RPA) peut s'interrompre si le système subit de fortes fluctuations. Il est intéressant de noter que quand l'équation (3. 1) est appliquée aux mélanges d'homopolymères en solution, on trouve dans la limite $q = 0$ le résultat trouvé il y a longtemps par Stockmeyer [24] par une approche mécanique statistique pure. Ce résultat est la base pour décrire le comportement de phase des mélanges de polymères utilisant différentes techniques et en particulier, la méthode de diffusion de lumière. Leur extension à une valeur finie de q a été faite par la référence [25]. Il est vrai que l'addition de solvant de faible masse moléculaire augmente les effets de fluctuations locales de concentration et la question concernant la validité de ce modèle peut être soulevée. Des données importantes pour plusieurs mélanges ternaires obtenus par diffusion de lumière [26, 27] ont révélé que ce modèle reste valable dans un large intervalle de concentration, à l'exception du voisinage immédiat du point critique où des déviations sont observées. De plus ce modèle prédit que les effets des interactions de séparation locale sont fortement réduits en présence de solvant, suite à l'augmentation substantielle de l'entropie dans le mélange. Ce point est clair dans nos discussions puisque le paramètre critique pour la séparation microphase, qui dans les limites neutres, de concentrations élevées, est représentée par $\chi_m(\text{neutre})$, est trouvée être inversement proportionnelle à la fraction volumique du polymère ϕ .
- ii) L'approximation de Debye-Huckel pour les interactions électrostatiques entre monomères chargés est valable si les fluctuations dues à ces interactions sont négligeables et si un phénomène d'écrantage substantiel prend place. Cela signifie que le nombre de charges à l'intérieur du volume d'écrantage κ^{-3} sera très supérieur à 1 même quand aucun sel n'est

ajouté. Une telle condition est retrouvée dans les régimes de polymères semi dilués et concentrés où les contreions dus à l'ionisation du polymère existent en grand nombre à cause de la condition d'électroneutralité.

Les conditions de validité de l'approximation du champ moyen et de l'approximation de Debye-Hückel pour les solutions de polyélectrolytes faiblement chargés sont discutées dans la référence [14], où les auteurs appliquent le modèle de réseau de Flory-Huggins pour trouver la condition de stabilité. En particulier, il est montré que la quantité κ^2 dans la définition de $\alpha(q)$ (voir l'équation (3.5a)), qui décrit l'effet d'écrantage électrostatique vient directement de la contribution de l'entropie des petits ions libres, par le polyélectrolyte lui-même et par le sel ajouté, et deux à la fois comme le montre l'équation (3.5b). Puisque notre étude est limitée aux polyélectrolytes faiblement chargés, il serait possible de trouver des mélanges appropriés avec un solvant organique ayant une constante diélectrique suffisamment forte (t.q THF) pour dissoudre les composants chargés et neutres.

ARTICLE 3

Microphase separation transition of weakly charged copolymers in solution

M. Benmouna, and Y. Bouayed

Macromolecules, 1992, 25 (20), 5318-5325 • DOI: 10.1021/ma00046a033 • Publication Date (Web): 01 May 2002

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on April 20, 2009

More About This Article

The permalink <http://dx.doi.org/10.1021/ma00046a033> provides access to:

- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article



ACS Publications
High quality. High impact.

Macromolecules is published by the American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street
N.W., Washington, DC 20036

Microphase Separation Transition of Weakly Charged Copolymers in Solution

M. Benmouna* and Y. Bouayed

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Postfach 3148, W-6500 Mainz, Germany

Received March 23, 1992; Revised Manuscript Received June 15, 1992

ABSTRACT: The microphase separation transition for neutral and weakly charged diblock copolymers in solution is investigated. The critical parameter for microphase transition is calculated as a function of the numbers of charges and the polymer and the salt concentrations. It is found that χ_{ms} increases substantially either when one block is charged and the other neutral or when both blocks carry charges of opposite signs. Cases of symmetric and nonsymmetric diblocks are considered.

Introduction and General Equations

The microphase separation transition (MST) in bulk of neutral copolymers is a well-documented subject in the literature.¹⁻⁶ The case of copolymers in the presence of a low molecular weight solvent has received only modest attention. Few attempts were made to understand the behavior of these systems in the disordered one-phase region,⁷⁻⁹ and others focused on the effects of preferential solvation of one block leading to the formation of micelles.^{10,11} Recently, Rabin and Marko¹² published a note on the MST of a diblock copolymer made of a neutral block and a weakly charged block in the absence of solvent. Their description uses a generalization of the Flory-Huggins¹³ model which was already applied by others^{14,15} to study the phase behavior of mixtures of homopolymers containing weakly charged species. Here, we examine the problem of stability and MST of weakly charged copolymers in the presence of a low molecular weight solvent. The scattering properties of this system in the disordered one-phase region were studied elsewhere,¹⁶ and the present work is an attempt to extend this study to the problem of stability near the conditions of MST. The matrix formalism presented below can be applied to linear or branched copolymers but only linear diblock copolymers will be considered here. The starting equation gives the inverse total structure matrix in the interacting system $S^{-1}(q)$ as a sum of the inverse bare structure matrix in the noninteracting system $S_0^{-1}(q)$ and the interaction matrix. For neutral polymers, the latter quantity is the usual excluded volume matrix ϑ and for weakly charged systems, it is the sum of ϑ and $\alpha(q)F$ such that

$$S^{-1}(q) = S_0^{-1}(q) + \vartheta + \alpha(q)F \quad (1)$$

For diblock copolymers, the bare structure matrix $S_0(q)$ is

$$S_0(q) = \phi N \begin{bmatrix} x^2 P_1(q) & x(1-x)P_{12}(q) \\ x(1-x)P_{12}(q) & (1-x)^2 P_2(q) \end{bmatrix} \quad (2)$$

where q is the amplitude of the scattering wave vector, $q = 4\pi/\lambda \sin(\Theta/2)$ (λ the wavelength of the incident radiation, and Θ the scattering angle), ϕ is the total polymer concentration, N is the total degree of polymerization, x is the composition of monomers 1 per chain, $P_1(q)$ and $P_2(q)$ are the form factors of blocks 1 and 2, $P_{12}(q)$ is the intramolecular interference term, and $P_T(q)$ is the total

form factor:

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

The excluded volume parameters ϑ_{ij} are expressed in terms of the solvent concentration ϕ_s and the Flory-Huggins interaction parameters χ_{ij} as follows:

$$\vartheta_{ii} = 1/\phi_s - 2\chi_{is} \quad (4a)$$

$$\vartheta_{ij} = 1/\phi_s - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \quad (i \neq j) \quad (4b)$$

Here, we have assumed that the molar volumes of the monomers, ϑ_i and ϑ_j , and of the solvent molecules, ϑ_s , are equal to unity; a similar approximation is usually made in the Flory-Huggins lattice model by taking $\vartheta_i = \vartheta_j = \vartheta_s =$ volume of a lattice site. The short-range excluded volume interactions are supplemented as shown by eq 1 with long-range q -dependent electrostatic terms. The latter are modeled using the Debye-Hückel approximation in such a way that

$$\alpha(q) = \frac{4\pi l}{q^2 + K^2} \quad (5a)$$

$$K^2 = 4\pi l \{ [x f_1 + (1-x) f_2] \phi + \phi_{\text{salt}} \} \quad (5b)$$

where l is the Bjerrum length (i.e. $l = e^2/\epsilon kT$, e is the electron charge, ϵ the dielectric constant, k the Boltzmann constant, and T the absolute temperature), $l = 7 \text{ \AA}$ for water at 25 °C, ϕ_{salt} is the concentration of added salt, and K^{-1} is the Debye-Hückel screening length. We should point out that the concentrations are denoted by the symbol ϕ regardless of their units (g/cm^3 , number of particles/ cm^3 , or volume fractions) and particular care is required in numerical applications. The elements of the matrix F are defined by

$$F_{ii} = f_i^2 \quad (i = 1, 2) \quad (6a)$$

$$F_{12} = \epsilon f_1 f_2 \quad (6b)$$

$\epsilon = +1$ if the charges on monomers 1 and 2 have the same sign and -1 otherwise. The first term on the right-hand side (rhs) of eq 5b represents the concentration of counterions emitted by block 1, the second corresponds to those of block 2, and the concentration of added salt ϕ_{salt} should not be confused with the solvent concentration ϕ_s . The expression of the screening length in eq 5b is written by using the electroneutrality condition; $f_1 e$ and $f_2 e$ are the charges carried by monomers 1 and 2 respectively; since

* Permanent address: The University of Tlemcen, Institut of Sciences, Physics Department, Tlemcen BP 119, Algeria.

we are dealing with weakly charged polymers, $f_i \ll 1$ ($i = 1, 2$), and f_i^{-1} may also be defined as the number of monomers between two successive charges. This model was used to investigate the scattering properties of diblock copolymers in solution as a function of the wave vector q , the polymer concentration ϕ , and the salt concentration ϕ_{salt} in various conditions of charge distribution. Here, we would like to focus our attention on the properties of the system near the MST. We shall pay particular attention to the critical parameter for MST χ_m at which the scattering intensity diverges at the wave vector q_m . There are two important differences between weakly charged copolymers and the corresponding mixtures of weakly charged homopolymers. The first is the absence of phase transition at $q = 0$ for copolymers since the two blocks are chemically bound, and in such a limit ($q = 0$) the copolymer nature of the chain becomes irrelevant. The second difference is that the MST can take place in the neutral copolymer system whereas, for homopolymers, the emergence of a peak and the possibility of MST is conditioned by the presence of electrostatic interactions. Because of these distinctions it would be useful to start with a brief discussion of the neutral diblock copolymer system.

Neutral Diblock Copolymer

Let us first examine the case of a symmetric diblock with the composition $x = 1/2$. Only two form factors are needed to characterize the static structure properties of the solution since $P_1(q) = P_2(q) = P_{1/2}(q)$. Combining eq 1 with (6) and letting $f_1 = f_2 = 0$ yields

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + \vartheta \phi N P_T(q) (P_{1/2}(q) - P_T(q))}{\left[1 + \left(\vartheta + \frac{\chi}{2}\right) \phi N P_T(q)\right] \left[1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2} - P_T(q)]\right]} \quad (7)$$

where, for simplicity but without loss of generality, it was assumed that the polymer-solvent interaction parameters χ_{1S} and χ_{2S} are equal to χ_{PS} , and the polymer-polymer Flory-Huggins interaction parameter is denoted by χ . This yields

$$\vartheta_{11} = \vartheta_{22} = \vartheta = 1/\phi_s - 2\chi_{PS} \quad (8a)$$

$$\vartheta_{12} = \vartheta + \chi = 1/\phi_s - 2\chi_{PS} + \chi \quad (8b)$$

It is interesting to write eq 7 as follows:

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{S_T(q)}{\phi N} + \frac{4S_I(q)}{\phi N} \quad (9)$$

where $S_T(q)$ is the structure factor one would obtain if the indices of refraction or scattering lengths of the two blocks are equal:

$$S_T(q) = \frac{\phi N P_T(q)}{1 + \left(\vartheta + \frac{\chi}{2}\right) \phi N P_T(q)} \quad (10a)$$

This quantity represents the spatial correlation of the total concentration fluctuations

$$\langle S_T(q) \rangle = \langle \rho_T(q) \rho_T(-q) \rangle \quad (10b)$$

$\rho_T(q)$ being the total polymer concentration

$$\rho_T(q) = \rho_1(q) + \rho_2(q) \quad (10c)$$

and the symbol $\langle \dots \rangle$ denotes the ensemble average. The

second term on the rhs of eq 9 is the structure factor one would measure if the increments of the refractive indices of the two blocks are equal but have opposite signs.^{9,16} In this so-called optical θ condition or zero average contrast condition, one has

$$\frac{4S_I(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) - P(q)}{1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (11a)$$

$S_I(q)$ represents the static correlations of composition fluctuations, namely if $\rho_I(q)$ is the quantity

$$\rho_I(q) = \left[\frac{\rho_1(q)}{1-x} - \frac{\rho_2(q)}{x} \right] = 2[\rho_1(q) - \rho_2(q)] \quad (11b)$$

then $S_I(q)$ is defined as

$$S_I(q) = \langle \rho_I(q) \rho_I(-q) \rangle \quad (11c)$$

The result in eq 9 shows that the scattering signal $S_{11}(q)$ is the sum of the signals due to concentration and composition fluctuations and that there is no coupling between these two variables. This decoupling seems to be a general property of symmetrical systems. The composition fluctuations as expressed by eq 11a represent the result one would obtain in a pure copolymer system (bulk state) with a reduced apparent interaction parameter $\chi\phi$. The bulk limit of eq 9, which can be obtained by letting $\vartheta \rightarrow \infty$ and $\phi \rightarrow 1$, yields

$$S(q) = S_{11}(q) = S_I(q) \quad \text{and} \quad S_T(q) = 0 \quad (\text{bulk}) \quad (12)$$

$S(q)$ has a maximum at $q_m \approx 2/R_g$ where R_g represents the total radius of gyration whereas the maximum of $S_{11}(q)$ depends on the concentration ϕ . Equations 9 and 11a show that $S_{11}(q)$ and $S_I(q)$ diverge if the parameter χ reaches the limiting value χ_m which is given by

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N [P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \quad (13)$$

$N\chi_m$ is approximately equal to 10 in the bulk limit ($\phi = 1$) and $10/\phi$ in solution at the total volume fraction ϕ . To understand the importance of labeling on the phase behavior, one notes that if the two blocks have approximately the same index of refraction, one measures $S_T(q)$ which reflects the behavior of a neutral homopolymer and hence has no possibility of showing an MST. If the index of refraction of solvent is intermediate between those of the two polymers in such a way that their increments of the refractive indices are equal but have opposite signs, one observes a maximum at all concentrations including the infinite dilute limit (single chain). The interaction parameter has a threshold value χ_m beyond which the structure factor becomes negative and the system undergoes an MST. The onset of this transition takes place at χ_m which is inversely proportional to the concentration ϕ , as shown by eq 13. For an infinitely dilute solution, this value is out of reach (infinite) and, although $S_{11}(q)$ presents a well-defined peak, its amplitude remains finite. When the concentration increases, χ_m decreases and reaches its smallest value in the bulk where $\chi_m = 2/N(P_{1/2} - P_T)_m \approx 10/N$. In this limit, a slight incompatibility between the two blocks is sufficient to induce an MST. If one of the blocks (say block 2) is isorefractive with the solvent, one observes that the signal $S_{11}(q)$ has a less pronounced peak because of the contribution of the total polymer concentration fluctuations given by the first term on the rhs of eq 9. The plots of $S_{11}(q)$ versus q are given elsewhere.¹⁶ They show that the peak becomes more pronounced and its position q_m shifts to higher values when the concen-

tration increases. The contribution of $S_T(q)$ tends to dominate the q dependence of $S_{11}(q)$, as shown by eq 9. Hence the critical parameter for MST is approximately defined by eq 13. These observations are, of course, not specific to symmetric copolymers. Similar observations can be made for nonsymmetrical diblocks. Since the variations of $S_{11}(q)$ were studied elsewhere¹⁶ for arbitrary values of x , we content ourselves here with giving the bulk limit which is obtained by letting $\phi_s \rightarrow 0$ or $\vartheta \rightarrow \infty$ and $\phi = 1$: The result reads $S_{11}(q) = S_1(q) = S(q)$ and $S_T(q) = 0$ with

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi N x^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (14)$$

The critical parameter for MST is immediately deduced from this expression as

$$x_m = \frac{P_T(q_m)}{2N x^2(1-x)^2 [P_1(q_m)P_2(q_m) - P_{12}^2(q_m)]} \quad (15)$$

The location of the maximum q_m can be obtained as a function of x by differentiating eq 14 with respect to q and finding q_m for which the derivative is zero. One can also read the maximum and its location q_m from the plots of $S(q)$ versus q . Furthermore, the zero scattering angle limit, which will be referred to hereafter as the thermodynamic limit, of $S_{11}(q=0)$ for nonsymmetrical copolymers has the following form:

$$S_{11}(q=0) = \frac{\phi N}{4 \left[1 + \left(\vartheta + \frac{\chi}{2} \right) \phi N \right]} \quad (16)$$

In good solvent conditions $S_{11}(q=0)$ is always positive and $S_1(q=0)$ is always zero in such a way that the copolymer nature is completely lost. The chains behave as identical pointlike particles in a good solvent, and this behavior constitutes one of the essential differences between copolymers and mixtures of homopolymers. In particular, it shows that no phase separation can take place in copolymer solutions in the thermodynamic limit ($q = 0$).

Partially Charged Diblock Copolymers

The MST in partially charged diblock copolymers has been addressed by Rabin and Marko¹² by using the Flory-Huggins lattice model and considering the case of pure copolymers in the absence of solvent. Here, we examine a similar problem in the presence of a low molecular weight solvent, using the formalism described in the first part of this paper. The presence of solvent introduces additional properties which do not arise in the bulk state. These new properties are either of a thermodynamic nature, such as the excluded volume parameter $\vartheta = 1/\phi_s - 2\chi_{PS}$ and the reduced apparent interaction parameter $\chi\phi$, or of a structural nature since one can define several structure factors such as $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$, $S_T(q)$, and $S_1(q)$. All these structure factors are directly accessible by scattering techniques with appropriate choices of the solvent. Let us first consider the case of a symmetric diblock copolymer, where block 1 is charged and block 2 is neutral. The partial structure factor corresponding to the charged block $S_{11}(q)$ is known as¹⁶

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + \vartheta \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{D(q)} \quad (17a)$$

where the denominator $D(q)$ is

$$D(q) = D_{\text{neutral}}(q) + \alpha(q) f_1^2 \frac{\phi N}{4} [P_{1/2}(q) + \vartheta \phi N P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]] \quad (17b)$$

$$D_{\text{neutral}}(q) = \left[1 + \left(\vartheta + \frac{\chi}{2} \right) \phi N P_T(q) \right] \times \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \quad (17c)$$

$\alpha(q)$ is defined by eq 5a and the Debye-Hückel screening length is given by

$$K^2 = 2\pi l \left(\frac{1}{2} \phi f_1 + \phi_{\text{salt}} \right) \quad (17d)$$

One notes that the decoupling between concentration and composition fluctuations is lost since eq 17a cannot be written as a sum of $S_T(q)$ and $S_1(q)$ as in the neutral limit (see eq 9) and the symmetry is broken by the charging procedure. Equation 17a can be written in the reciprocal form as follows:

$$\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} = \left[\frac{\phi N}{4S_{11}(q)} \right]_{\text{neutral}} + \frac{1}{4} \alpha(q) f_1^2 \phi N \quad (18)$$

The first contribution in the rhs of this equation can be obtained from eq 9. The variations of $S_{11}(q)$ versus q for several values of f_1 ¹⁶ show a trend similar to that in ordinary polyelectrolyte solutions. The position of the peak q_m shifts to higher values when the polymer concentration ϕ increases and to smaller values when the salt concentration ϕ_{salt} increases. This behavior was also observed in single polyion systems both theoretically^{17,18} and experimentally¹⁹⁻²¹ and therefore it is not necessary to develop a detailed discussion about this subject. We only mention that the charge distribution along the chain does not seem to play a crucial role as long as these charges are of the same sign and the condition of weakly charged polyelectrolytes expressed by $f_1 \ll 1$ is fulfilled. In the thermodynamic limit (i.e. $q = 0$) one obtains

$$\frac{4S_{11}(q=0)}{\phi N} = D^{-1}(q=0) \quad (19a)$$

with

$$D(q=0) = 1 + \left[\vartheta + \frac{\chi}{2} + \frac{f_1^2}{2(f_1\phi + 2\phi_{\text{salt}})} \right] \phi N \quad (19b)$$

and in the bulk limit $D^{-1}(q=0)$ is zero. This means that in good solvent conditions the scattering at zero angle is small and cannot diverge, ruling out the possibility of a phase transition. A similar conclusion was reached in the neutral limit and makes clear the important difference with the mixtures of homopolymers. The variations of q_m with ϕ , and f_1 are consistent with the results of Rabin and Marko¹² but with much slower rates for solutions and for smaller polymer concentrations. The presence of a low molecular weight solvent reduces the loss of entropy of counterions which seems to be the major source of the MST, as explained by Rabin and Marko for copolymers¹² and Khokhlov and Nyrkova for homopolymers.¹⁴ The solvent provides a large medium where counterions can escape, producing a relative excess of entropy which does not exist in the bulk state. The bulk limit can easily be obtained from eq 17a by letting $\vartheta \rightarrow \infty$ and $\phi = 1$:

$$\frac{4S(q)}{N} = \frac{P_{1/2} - P_T}{1 - \frac{1}{2} \left[\chi - \frac{\alpha(q)}{2} f_1^2 \right] N (P_{1/2} - P_T)} \quad (20a)$$

In the reciprocal form, which is perhaps more appealing,

one has

$$\frac{1}{4S_{11}(q)} = \frac{1}{N(P_{1/2} - P_T)} - \frac{\chi}{2} + \frac{1}{4}\alpha(q)f_1^2 \quad (20b)$$

This result is identical with the one reported by Rabin and Marko,¹² but the notations are quite different. The critical parameter for MST can be obtained from the generalized spinodale equation:

$$D(q=q_m) = 0 \quad (21)$$

which defines the border line between the zone of instability $D(q=q_m) < 0$ and the zone of stability $D(q=q_m) > 0$. We consider the scattering at the particular wave vector q_m because the intensity is maximum at this point and hence the fluctuations are at their strongest. This is the mode that governs the transition from stable to unstable conditions. We assume, of course, that all modes with a wave vector different from q_m are stable and decay much faster than the time during which the variation of $S(q)$ versus q is observed. In the bulk limit, one obtains immediately from eq 20a

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutral}) + \frac{1}{2}\alpha(q_m)f_1^2 \quad (22a)$$

with

$$\chi_m(\text{neutral}) = \frac{2}{N[P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \quad (22b)$$

$$\alpha(q_m) = \frac{1}{q_m^2 + K^2} \quad (22c)$$

This result shows the important increase of the critical parameter at which an MST can take place. It denotes a substantial enhancement of compatibility between the two species similar to the one observed in mixtures of charged and neutral homopolymers.¹⁴ The χ_m for solutions is somewhat more involved and should be calculated from the stability condition requiring that $D(q)$ defined by eq 17b is positive or zero. The latter condition yields at $q = q_m$

$$D(q=q_m) = \left[1 - \frac{\chi_m}{2}\phi N(P_{1/2m} - P_{Tm}) \right] \times \left[1 + \left(\vartheta + \frac{\chi_m}{2} \right) \phi NP_{Tm} \right] + \alpha_m f_1^2 \frac{2\phi N}{4} [P_{1/2m} + \vartheta \phi NP_{Tm}(P_{1/2m} - P_{Tm})] = 0 \quad (23)$$

where the subscript m means that the quantity is evaluated at $q = q_m$. The critical parameter χ_m can be deduced immediately from this equation as follows:

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1/2m}}{\phi NP_{Tm}(P_{1/2} - P_{Tm})} + \vartheta + \alpha_m f_1^2 \right]^{1/2} \times \left[\frac{P_{1/2m}}{\phi NP_{Tm}(P_{1/2} - P_{Tm})} + \vartheta \right]^{1/2} + \frac{2P_{Tm} - P_{1/2m}}{\phi NP_{Tm}(P_{1/2} - P_{Tm})} - \vartheta \quad (24)$$

In the high-concentration regime where $\vartheta \phi NP_{Tm}$ is very large as compared to 1, one can get an approximate form of the parameter χ_m , which is relatively simple:

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N(P_{1/2m} - P_{Tm})} + \frac{\alpha_m f_1^2}{2} \quad (25)$$

This result reproduces the bulk limit by simply putting

$\phi = 1$. Let us now examine the total structure factor

$$S_T(q) = S_{11}(q) + S_{22}(q) + 2S_{12}(q)$$

An important difference with the corresponding mixture of charged and neutral homopolymers is the strong screening of electrostatic interactions by the neutral homopolymers. A small amount of neutral polymer is sufficient to screen out almost totally the Coulomb forces and to remove the peak of $S_T(q)$. In the copolymer case, the peak of $S_T(q)$ appears even for small values of f_1 . $S_T(q)$ could be measured directly by starting from a homopolymer (e.g. polystyrene) and by assuming that only half of the chain is sulfonated (e.g. NaPSS-PSS). One also assumes that the charging procedure (sulfonation) does not change the scattering properties (scattering length or index of refraction) significantly. The expression of $S_T(q)$, including a thermodynamic incompatibility to account also for the case of copolymers built with different monomers, is

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\chi - \frac{\alpha(q)f_1^2}{2} \right] \phi N [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\}}{D(q)} \quad (26)$$

where $D(q)$ is given by eq 17c. First, one notes that $S_T(q=0) = 4S_{11}(q=0)$ as it can be shown from eqs 17a and 26:

$$4S_{11}(q=0) = S_T(q=0) = \frac{\phi N}{1 + \left[\vartheta + \frac{\chi}{2} + \frac{f_1^2}{2(\phi f_1 + 2\phi_{\text{salt}})} \right] \phi N} \quad (27)$$

(see also eq 19). The variations of $S_T(q)$ versus q was given before¹⁶ for several values of f_1 . The behavior of $S_{11}(q)$ and $S_T(q)$ with the parameters f_1 , ϕ , and ϕ_{salt} are found to be qualitatively similar. The position of the maximum q_m first increases with f_1 and levels off quickly to a constant value. The critical parameter for MST has the same expression as in eqs 24 and 25 but one should keep in mind that this expression involves the value of q_m which depends on the structure factor under consideration. This means that the MST could be observed in one case and not in the others. Such a distinction is not possible in the bulk limit where there is only one structure factor $S(q)$. In the solution problem, one can also introduce the structure factor for composition fluctuations $S_I(q)$, which in general presents trends similar to those of the bulk structure factor for reasons that are clear since in the bulk limit we have only composition fluctuations. Since one block is charged and the other neutral, $S_{11}(q) \neq S_{22}(q)$ and $S_I(q)$ is given by

$$S_I(q) = 4[S_{11}(q) + S_{22}(q) - 2S_{12}(q)] \quad (28)$$

One finds¹⁶

$$\frac{4S_I(q)}{\phi N} = \frac{[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \left\{ 1 + \left[\vartheta + \frac{\chi}{2} + \frac{\alpha(q)f_1^2}{4} \right] \phi NP_T(q) \right\}}{D(q)} \quad (29)$$

where the denominator is given by eq 17c. It was observed¹⁶ that q_m first increases and then decreases when the charges parameter f_1 increases. This unusual behavior should be taken into account when one examines the MST in the conditions where $S_I(q)$ is observed. The latter

structure factor is a particularly convenient quantity for studying the MST when one is interested in the composition fluctuations for concentrations ranging from infinitely dilute to the bulk limit. The correct value of q_m should be substituted into eq 24a or 25 to obtain the critical parameter for MST. Another interesting observation can be made concerning the coupling between concentration and composition fluctuations. By comparing eqs 17a, 26, and 29, one observes that $S_{11}(q)$ cannot be written as a sum of contributions from $S_T(q)$ and $S_I(q)$ independently, as was the case for neutral symmetric copolymers. This implies that the symmetry is broken and there is a strong complex between the fluctuation in total concentration and in composition.

Nonsymmetrical Partially Charged Copolymer

Here, the charged block has a composition of monomers which is not necessarily $1/2$. One needs three form factors $P_1(q)$, $P_2(q)$, and $P_T(q)$ to describe the structural properties of the system. The partial structure factor $S_{11}(q)$ is found as¹⁶

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2\phi N} = \frac{P_1(q) + \vartheta(1-x)^2\phi N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (30a)$$

where the denominator $D(q)$ is

$$D(q) = D_{\text{neutral}}(q) + \alpha(q)f_1^2x^2\phi N\{P_1(q) + \vartheta\phi N(1-x)^2[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]\} \quad (30b)$$

and $D_{\text{neutral}}(q)$ is given by

$$D_{\text{neutral}}(q) = 1 + \vartheta\phi NP_T(q) + 2\chi x(1-x)\phi NP_{12}(q) - \chi(\chi + 2\vartheta)x^2(1-x)^2\phi^2N^2[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (30c)$$

In this case, the screening length K^{-1} is given by

$$K^2 = 4\pi l(xf_1\phi + \phi_{\text{alt}}) \quad (30d)$$

The variation of $S_{11}(q)$ with the wave vector q and the composition x was given in ref 16. It shows that the peak of $S_{11}(q)$ shifts to higher values when x increases from 0.1 to 0.9. This behavior is expected since when $x \rightarrow 1$, one must recover the single polyion limit for which q_m^{-1} should be the smallest as compared to partially charged polyelectrolytes. The condition of stability requires that the denominator $D(q)$ remains positive. The critical parameter for MST is obtained from the generalized spinodal at $q = q_m$, which yields the following solution:

$$x_m = \left[\frac{P_{1m}}{\phi N(1-x)^2\Delta P_m} + \vartheta \right]^{1/2} \times \left(\frac{P_{2m}}{\phi Nx^2\Delta P_m} + \vartheta + \alpha_m f_1^2 \right)^{1/2} + \frac{P_{12m}}{\phi Nx(1-x)\Delta P_m} - \vartheta \quad (31)$$

where we have introduced the quantity $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2$ for convenience. The high-concentration limit of eq 31a yields the approximate result

$$x_m \approx \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2\phi N(P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} + \frac{\alpha_m f_1^2}{2} \quad (32)$$

In the symmetric case where $x = 1/2$, one finds $P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2 = 4P_{Tm}(P_{1/2m} - P_{Tm})$ and eq 25 is recovered. Taking

the bulk limit of eq 30a yields

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\left[\chi - \frac{1}{2}\alpha(q)f_1^2\right]x^2(1-x)^2N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (33)$$

The critical parameter for MST in the pure copolymer system, where one block is charged, is immediately obtained from this equation. It has the same form as eq 32, but ϕ should be replaced by 1 because of the incompressibility assumption. The second term in the rhs of eq 32 describes the enhancement of compatibility due to charge interactions. It represents a significant contribution which would stabilize the system against the formation of micellar complexes. The total structure factor $S_T(q)$ is obtained as follows:¹⁶

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{\left\{ P_T(q) - 2\left[\chi - \frac{\alpha(q)}{2}f_1^2\right]x^2(1-x)^2\phi N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \right\}}{D(q)} \quad (34)$$

Where $D(q)$ is given by eq 30. $S_T(q)$ reflects the properties of the chain as a whole in spite of the fact that the diblock is strongly asymmetric. The qualitative variation of $S_T(q)$ versus q is similar to the case of a single polyion system. However, one expects that when $x \rightarrow 0$, the position of the maximum q_m moves quickly to zero. Furthermore, one can consider the structure factor for composition fluctuations $S_I(q)$ which is defined by

$$S_I(q) = \frac{S_{11}(q)}{x^2} + \frac{S_{22}(q)}{(1-x)^2} - \frac{2S_{12}(q)}{x(1-x)}$$

This function has a maximum at q_m , which is quite sensitive to x . This sensitivity of the scattering function with q_m must be taken into account to calculate the critical parameter for MST as given by eq 31 or 32.

Diblock Copolymers Having Charges of Opposite Signs

Let us consider a symmetric diblock copolymer where block 1 has few positive charges and block 2 has few negative charges (or vice versa). We first assume that the structural and thermodynamic properties remain the same as before and in particular $P_1(q) = P_2(q) = P_{1/2}(q)$ and $\vartheta_{11} = \vartheta_{22} = \vartheta_{12} - \chi = \vartheta$. To preserve the symmetry, we also let $f_1 = f_2 = f$. The number of charges on the chain is assumed to be small and not enough to induce micelles or aggregates. It was shown¹⁶ that the structure factors for this system have the same expressions as in the neutral case with modified interaction parameters. The excluded volume parameters ϑ and the Flory-Huggins parameter χ should both be modified to incorporate the effect of long-range electrostatic interactions. These interactions are repulsive for similar blocks and attractive for different blocks. The modifications are introduced via the effective parameters $\vartheta_{\text{eff}}(q)$ and $\chi_{\text{eff}}(q)$ which are given by

$$\vartheta_{\text{eff}}(q) = \vartheta + \alpha(q)f^2 \quad (35)$$

$$\chi_{\text{eff}}(q) = \chi - 2\alpha(q)f^2 \quad (36)$$

where $\alpha(q)$ is defined in eq 5a and the Debye-Hückel

screening length K^{-1} is

$$K^2 = 4\pi l(f\phi + \phi_{\text{salt}}) \quad (37)$$

Recalling the result in the neutral limit (see eq 9), one can immediately write the partial structure factor $S_{11}(q)$ as

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{4S_1(q)}{\phi N} + \frac{S_T(q)}{\phi N} \quad (38a)$$

with

$$\frac{4S_1(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) - P_T(q)}{1 - \frac{1}{2}\chi_{\text{eff}}(q)\phi N[P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (38b)$$

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q)}{1 + \left(\vartheta + \frac{\chi}{2}\right)\phi N P_T(q)} \quad (38c)$$

One observes that the decoupling between concentration fluctuations whose space correlations are expressed by $S_T(q)$ and composition fluctuations giving rise to the correlation function $S_1(q)$ is still valid in this case in spite of the fact that the charges on both blocks have different signs. The second observation is that the correlation function $S_1(q)$ is extremely sensitive to the electrostatic attraction between the two blocks and shows a substantial enhancement of compatibility. This property may be useful for the stabilization of micellar forming systems which are encountered for example in systems made of copolymers in selective solvents. Another interesting observation is that the total structure factor $S_T(q)$ does not depend on the electrostatic interactions because of a subtle compensation between excluded volume repulsion and interspecies attraction since $\vartheta + \chi/2 \equiv \vartheta_{\text{eff}}(q) + 1/2\chi_{\text{eff}}(q)$. This means that if one could measure $S_T(q)$ directly, one would obtain a result which is characteristic of a neutral system. This is perhaps reasonable as long as the total charge per chain adds up to zero. In the thermodynamic limit ($q = 0$), the first term in eq 38a, which reflects the copolymer nature, is exactly zero and one obtains a result which is independent of electrostatic interactions:

$$S_{11}(q=0) = \frac{\phi N}{4[1 + (\vartheta + \chi/2)\phi N]} \quad (38d)$$

For symmetrical neutral diblock copolymers ($f = 0$), the variation of $S_{11}(q)$ versus q shows a peak at a wave vector q_m . If one distributes few charges on the chain in such a way that there is a charge $+fe$ per monomer of type 1 and $-fe$ per monomer of type 2, with $f \ll 1$, the overall charge per chain adds up to zero but, nevertheless, a completely different variation of $S_{11}(q)$ from the neutral limit ($f = 0$) is obtained. The peak disappears and the variation of $S_{11}(q)$ is dominated by the contribution of $S_T(q)$ as if the system were made of homopolymers. The physical reason of this behavior originates from the enhancement of compatibility between the two blocks which compensates not only for the thermodynamic repulsion due to the thermodynamic parameter χ but seems to eliminate the structural properties of the copolymer as well. In the bulk limit, we let $\vartheta \rightarrow \infty$ and $\phi = 1$ and obtain immediately from eqs 38 $S_{11}(q) = S_1(q) = S(q)$ with

$$S(q) = \frac{N}{4} \frac{P_{1/2}(q) - P_T(q)}{1 - \left[\frac{\chi}{2} - \alpha(q)f^2\right]N[P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (39)$$

This function admits a maximum which can diverge and

even become negative if the condition of stability is not fulfilled. The generalized spinodal defines the parameter χ_m at which the MST takes place:

$$\chi_m = \frac{2}{N(P_{1/2m} - P_{Tm})} + 2\alpha_m f^2 \quad (40)$$

where the subscript m means that the quantity should be evaluated at the wave vector q_m where $S(q)$ is maximum. This result shows that χ_m is substantially increased in the presence of electrostatic interactions.

Nonsymmetric Diblock Copolymer

We shall assume that the composition of the diblock is not necessarily $1/2$, $f_1 = f_2 = f$, and the charges on the two blocks have different signs. In this case, in spite of the fact that the copolymer is not symmetric and the charges on both blocks do not add up to zero, one finds that the results of the neutral limit remain still valid and one needs only to change ϑ and χ to $\vartheta_{\text{eff}}(q)$ and $\chi_{\text{eff}}(q)$ as indicated in eqs 35 and 36. Therefore, $S_{11}(q)$ can be written as

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2\phi N} = \frac{P_1(q) + \vartheta_{\text{eff}}(q)(1-x)^2\phi N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (41)$$

where the denominator $D(q)$ is given by

$$D(q) = 1 + \vartheta_{\text{eff}}(q)\phi N P_T(q) + 2\chi_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi N P_{12}(q) - \chi_{\text{eff}}(q)(\chi + 2\vartheta)x^2(1-x)^2\phi^2 N^2[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (42)$$

This is a somewhat more complicated results than in the symmetrical case, and in particular, it cannot be put in the form of a sum of $S_T(q)$ and $S_1(q)$ since the concentration and composition fluctuations are coupled. The total structure factor $S_T(q)$ can also be written immediately from the neutral limit as

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{P_T(q) - 2\chi_{\text{eff}}(q)\phi N x^2(1-x)^2[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (43)$$

as well as the correlation function for composition fluctuations $S_1(q)$:

$$\frac{S_1(q)}{\phi N} = \frac{P_1(q) + [\vartheta_{\text{eff}}(q) + 2\chi_{\text{eff}}x(1-x)]\phi N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (44a)$$

where $P_1(q)$ is defined by

$$P_1(q) = P_1(q) + P_2(q) - 2P_{12}(q) \quad (44b)$$

The stability condition is common to these three structure factors and is expressed by the inequality $D(q) > 0$. The generalized spinodal line defines the critical parameter χ_m for MST. It has the following equation:

$$D(q=q_m) = 0 \quad (45a)$$

or

$$-\chi_{\text{eff}}^2(q)x^2(1-x)^2\phi^2 N^2 \Delta P_m + 2\chi_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi N[P_{12m} - \vartheta_{\text{eff}}(q)x(1-x)\phi N \Delta P_m] + 1 + \vartheta_{\text{eff}}(q)\phi N P_{Tm}(q) = 0 \quad (45b)$$

where ΔP_m has been defined previously. The explicit solution of this equation is trivial but lengthy. We reproduce only its limit for high concentration correspond-

ing to $\vartheta \phi NP_{Tm} \gg 1$:

$$\chi_m = \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2 \phi N(P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} + 2\alpha_m f^2 \quad (46)$$

This result illustrates clearly the large increase of χ_m due to the long-range electrostatic attraction between the two species. The bulk limits of the above structure factor are immediately obtained by letting $\vartheta \rightarrow \infty$ and $\phi = 1$. As expected, one finds that $S_T \rightarrow 0$ and $S_{11}(q) = S_1(q) = S(q)$ such that

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T - 2\chi_{\text{eff}}(q)x^2(1-x)^2 N[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (47a)$$

In the reciprocal form one has the standard equation:^{17,22,23}

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{P_T(q)}{Nx^2(1-x)^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} - 2\chi_{\text{eff}}(q) \quad (47b)$$

The critical parameter for MST is the same as in eq 46 with $\phi = 1$, since the solvent is absent from this system.

Discussions and Conclusions

In this paper, we have discussed some properties of MST and the stability of weakly charged copolymers in solution and in bulk. These properties are discussed in several conditions of charge distributions, ionic strength, and polymer concentration and composition. The importance of the contrast conditions, which determine the scattering functions under consideration and to some extent the type of MST, was underlined. For symmetrical diblock copolymers, simple equations were derived and, in the cases where the symmetry is conserved, a total decoupling between concentration and composition fluctuations is observed. This was the case in the neutral limit and for copolymers having charges of opposite signs. If the symmetry is broken, a strong coupling between composition and concentration fluctuations takes place and the formulas are somewhat more involved. In particular, one cannot write the scattering function $S_{11}(q)$ as a sum of contributions from $S_T(q)$ and $S_1(q)$. However, in the high-concentration regime, it was possible to derive simple expressions for the critical parameter χ_m above which an MST can take place. These expressions can be summarized as follows:

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutral}) + \frac{\alpha_m}{2}(f_1 - \epsilon f_2)^2 \quad (48a)$$

where

$$\alpha_m = \frac{1}{q_m^2 + K^2} \quad (48b)$$

$$K^2 = 4\pi l \{ [x f_1 + (1-x) f_2] \phi + \phi_{\text{salt}} \} \quad (48c)$$

The neutral critical parameter χ_m (neutral) is

$$\chi_m(\text{neutral}) = \frac{P_{Tm}}{2x^2(1-x)^2 \phi N(P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} \quad (48d)$$

ϵ is the sign parameter of the charges on the two blocks. For partially charged copolymers, where block 2 is neutral ($f_2 = 0$), one has

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutral}) + \frac{\alpha_m}{2} f_1^2 \quad (49)$$

These results show a substantial increase of χ_m because

of the electrostatic interactions and, hence the MST should be delayed because of enhanced compatibility of the two species. For blocks carrying charges of opposite signs, this enhancement is further increased by a factor 4 and one finds

$$\chi_m = \chi_m(\text{neutral}) + 2\alpha_m f^2 \quad (50)$$

where we have let $f_1 = f_2 = f$. If the numbers of charges are high, one may observe a phase transition of a different nature related with the formation of micellar complexes. We have not considered here the case where charges on both blocks have the same sign $\epsilon = +1$. One notes from eq 48a that the increase of χ_m is small and vanishes if $f_1 = f_2$. In this case, the interaction between the two species is controlled entirely by the thermodynamic parameter χ , which in turn controls the MST at it does in the neutral limit. Another example of weakly charged copolymers, which may show interesting properties, is obtained when charges are distributed randomly along the chains. One may consider several possibilities: (i) a real statistical copolymer where monomers 1 and 2 carrying charges $f_1 e$ and $f_2 e$ are randomly distributed (This case can be described approximately by assuming a single polyion system in solution where each monomer unit carries an effective charge $1/2(f_1 + \epsilon f_2)e$. This encompasses all possible cases where monomer 2 is neutral ($f_2 = 0$) or where monomers 1 and 2 carry charges either of the same sign ($\epsilon = +1$) or opposite signs ($\epsilon = -1$)); (ii) a diblock copolymer made of two monomer species with a finite χ parameter and different indices of refraction, assuming that the charges are distributed randomly along the chain (This system should structurally, optically, and thermodynamically be considered as an ordinary copolymer. Electrostatically, however, the system behaves as an ordinary polyelectrolyte and the above formalism can certainly accommodate this situation as well. We have not attached a larger attention to the thermodynamic limit at $q = 0$ because the chains behave as scattering points and lose their copolymer nature completely. In this limit, the system is essentially sensitive to the quality of solvent and the only phase separation possible is the trivial polymer solvent phase separation which is not of interest here).

The validity of these results relies on two approximations: (i) The mean field approximation or, more precisely, the random phase approximation may break down if the system undergoes strong fluctuations. In this respect it is worth noting that when eq 1 is applied to mixtures of homopolymers in solution, one finds in the $q = 0$ limit the result which was obtained a long time ago by Stockmayer²⁴ from a pure statistical mechanical approach. This result was the basis for describing the phase behavior of polymer mixtures using different techniques and, in particular, the light-scattering method. Its extension to a finite value of q was made relatively recently.²⁵ It is true that the addition of a low molecular weight solvent enhances the effects of local concentration fluctuations and a legitimate question concerning the validity of this model may be raised. Extensive data for several ternary mixtures obtained by light scattering^{26,27} have revealed that this model remains valid in a wide range of concentrations, except in the immediate vicinity of the critical point where deviations are observed. Furthermore, this model predicts that the effects of local demixing interactions are strongly reduced in the presence of solvent as a result of a substantial increase of the entropy of mixing. This point is made clear in our discussions since the critical parameter for microphase separation, which in the high-concentration and neutral limits is denoted $\chi_m(\text{neutral})$, is found to be

inversely proportional to the polymer volume fraction ϕ . (ii) The Debye-Hückel approximation for the electrostatic interactions between charged monomers is valid if the fluctuations due to these interactions are negligible and if a substantial screening phenomenon takes place. This means that the number of charges within the screening volume K^{-3} should be much larger than one even when no salt is added. Such a condition is met in the semidilute and concentrated polymer regimes where the counterions due to the ionization of the polymer exist in a large number because of the electroneutrality requirement.

The conditions of validity of the mean field approximation and the Debye-Hückel approximation for weakly charged polyelectrolytes in solution are discussed in ref 14, where the authors apply the Flory-Huggins lattice model to derive the condition of stability for homopolymers. In particular, it is shown that the quantity K^2 in the definition of $\alpha(q)$ (see eq 5a of this paper), which describes the effect of electrostatic screening, comes directly from the entropy contribution of small free ions, both from the polyelectrolyte itself and from the added salt, as shown by eq 5b. Preliminary tests of these approximations are encouraging,^{14,28} since data reported on zinc sulfonated polystyrene/poly(ethylacrylate-co-4-vinylpyridine)/tetrahydrofuran seem to fit quite well into a model based on these approximations. Because our investigation is limited to weakly charged polyelectrolytes, it should be possible to find appropriate mixtures with an organic solvent having a sufficiently high dielectric constant (such as THF) which can dissolve both the neutral and the charged components.

Acknowledgment. M.B. thanks Professor E. W. Fischer for his kind invitation to the Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) where this research has been accomplished.

References and Notes

- (1) Leibler, L. *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
- (2) Bates, F. S.; Fredrickson, G. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525.
- (3) Fried, H.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 8349.
- (4) (a) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* 1976, 9, 876. (b) Fredrickson, G.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 697.
- (5) (a) Semenov, A. N. *Sov. Phys. JETP* 1985, 61, 733. (b) Brazorkii, S. A. *Sov. Phys. JETP* 1975, 41, 85.
- (6) (a) Hashimoto, T. In *Current Topics in Polymer Science*; Ottenbrite, R. M., Utracki, L. A., Inoue, S., Eds.; Hanser: Munich, 1987; Vol. II, p 199. (b) Brown, R. A.; Masters, A. J.; Price, C.; Yuan, X. F. In *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G., Berington, J. C., Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1989; Vol. II.
- (7) Benoit, H.; Benmouna, M.; Wu, W. *Macromolecules* 1990, 23, 1511.
- (8) Duval, M.; Picot, C.; Benmouna, M.; Benoit, H. *J. Phys. (Fr.)* 1988, 49, 1963.
- (9) Ionescu, M. L.; Picot, C.; Duval, M.; Duplessix, R.; Benoit, H.; Cotton, J. P. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 1019.
- (10) Minchau, B.; Dünweg, B.; Binder, K. *Polym. Commun.* 1990, 31, 348.
- (11) (a) Wheeler, L. M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 1989, 22, 3399. (b) Johner, A.; Joanny, J. F. *Macromolecules* 1990, 23, 5299.
- (12) (a) Rabin, I.; Marko, J. F. *Macromolecules* 1991, 24, 2134. (b) Marko, J. F.; Rabin, I. *Macromolecules* 1992, 25, 1503.
- (13) Flory, P. J. *Introduction to Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1956.
- (14) (a) Khokhlov, A. R.; Nyrkova, I. A. *Macromolecules* 1992, 25, 1493. (b) Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R.; Kramarenko, Ye Yu. *Polym. Sci. USSR* 1990, 32, 852.
- (15) Borue, V.; Erukhimovich, I. *Macromolecules* 1988, 21, 3240; 1990, 23, 3625; *Sov. Phys.—Dokl. (Engl. Transl.)* 1986, 31, 146.
- (16) Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; François, J. *Die Makromol. Chem., Theor. Simulat.* 1991, 1, 3.
- (17) de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- (18) (a) Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F.; Negadi, A. *Macromolecules* 1991, 24, 6418. (b) Genz, U.; Benmouna, M.; Klein, R. *Macromolecules* 1991, 24, 6413.
- (19) Nallet, F.; Jannick, G.; Hayter, J. B.; Oberthür, R.; Picot, C. *J. Phys., Colloq.* 1983, 44, 87.
- (20) Nierlich, M.; Williams, C. F.; Boue, F.; Cotton, J. P.; Daoud, M.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Picot, C.; Moan, M.; Wolff, C.; Rinaudo, M.; de Gennes, P. G. *J. Phys. (Fr.)* 1979, 40, 701.
- (21) Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 5368.
- (22) Vilgis, T. A.; Benmouna, M.; Benoit, H. *Macromolecules* 1991, 24, 4482.
- (23) Leibler, L.; Benoit, H. *Polymer* 1981, 22, 195.
- (24) Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 58.
- (25) Benoit, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* 1984, 17, 535.
- (26) (a) Ould-Kaddour, L. Ph.D. Thesis, University Louis Pasteur Strasbourg, 1988. (b) Ould-Kaddour, L.; Strazielle, C. *Polymer* 1987, 28, 459. (c) Benoit, H.; Benmouna, M.; Strazielle, C.; Lapp, A.; Ould-Kaddour, L. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1991, 48, 315.
- (27) Aven, M. R.; Cohen, C. *Macromolecules* 1990, 23, 476.
- (28) Wang, J.; Khokhlov, A.; Peiffer, G. D.; Chu, B. *Macromolecules* 1992, 25, 2566.

CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse porte sur les propriétés structurales et thermodynamiques des solutions de polyélectrolytes. Les charges sont distribuées uniformément le long de la chaîne, polymères ou sur une partie seulement dans le cas des copolymères diblocs chargé/neutre de type amphiphile.

Après une introduction générale dans laquelle la problématique du sujet abordé a été posée sur la définition des polyélectrolytes, leur importance sur les plans théoriques et expérimentaux, leurs nombreuses applications dans les domaines de la santé, biologie, environnement et dans différents systèmes industriels.

Nous avons passé en revue rapidement au chapitre 1 quelques propriétés particulières des polyélectrolytes qui ne sont pas trouvées dans les polymères neutres. Ceci nous a permis de présenter directement la contribution de ce travail au chapitre 2. Cette partie consiste en l'étude des corrélations entre les propriétés thermodynamiques (diagramme de phase) et structurales. Elle représente une généralisation d'un travail publié par Chatellier et Joanny en introduisant les effets entropiques dus à des longueurs finies de polyions. Nous avons montré que ces effets étaient importants parce qu'ils donnaient lieu à des déplacements significatifs des diagrammes de phases. En les négligeant, on risquait d'avoir une interprétation erronée des résultats expérimentaux. Nous avons poursuivi cette étude plus dans les détails de l'architecture interne des polyions. Ceci a abouti à des corrections significatives des corrélations structure/propriétés thermodynamiques à travers des exemples numériques précis. Ces généralisations ont donné lieu à deux publications dans *European Polymer Journal*.

Le chapitre 3 est une autre contribution qui porte sur les polyélectrolytes en diblocs chargé/neutre. Ce sont des macromolécules de type amphiphile dont la partie chargée est soluble dans un solvant polaire comme l'eau et la partie neutre ne l'est pas. De ce fait, ces molécules ont tendance à former des agrégats de structures différentes en fonction de la symétrie des blocs, des charges et de la longueur des parties hydrophiles. Ainsi ces macromolécules ont retenu une attention particulière des chercheurs et pour la richesse de leurs propriétés du point de vue fondamental et pour les nombreuses applications notamment dans le domaine biologique. Nous avons abordé ce problème d'un point de vue particulier en mettant l'accent sur les propriétés structurales obtenues par diffusion de radiation (lumière, rayons X ou neutrons) en corrélant ces propriétés avec les transitions de micro et macrophases. Cette contribution a fait l'objet d'une publication dans *Macromolecules*, il y a plusieurs années déjà. Malgré cela le problème reste toujours d'actualité et nous avons l'intention de le considérer sur plusieurs aspects dans les perspectives de continuation de ce travail. Par exemple, il reste encore à élucider la question, si les copolymères diblocs chargé/neutre présentent exactement les mêmes comportements que les molécules amphiphiles qui forment l'élément de base des membranes biologiques. Est-ce que les mêmes structures sont obtenues indépendamment de la symétrie et la taille des blocs chargé/neutre ? Cette question est très intéressante et devrait être examinée comme perspective de ce travail. Nous avons également l'intention d'étudier les propriétés dynamiques décrivant le mouvement des molécules dans une solution de polyélectrolytes et les différentes relaxations dynamiques.



RESUME

Les polyélectrolytes sont des macromolécules chargées. Dans un solvant polaire comme l'eau, le polymère s'ionise et les charges dissociées donne au système le caractère multi - constituant formé d'un mélange de poly-ions, de contre-ions et de co-ions en présence d'un sel ajouté. Les interactions électrostatiques de longue portée confèrent à ces systèmes des propriétés spécifiques. Les macromolécules chargées existent sous forme naturelle ou synthétique. La compréhension de leur comportement dans des environnements différents est importante parce qu'elle permet de d'améliorer leurs performances dans de nombreux domaines industriels, de biologie et de santé. Le but de cette thèse est de considérer certaines de ces propriétés particulières en mettant l'accent sur les effets de paramètres comme la masse moléculaire et l'architecture du polymère. La concentration, le taux de charge et la force ionique sont également des paramètres importants à prendre en compte. Cette thèse est articulée autour de 3 chapitres: Le chapitre 1 donne une idée sur les propriétés particulières des polyélectrolytes qu'on ne retrouve pas dans les systèmes neutres équivalents. Le chapitre 2 est une contribution montrant les corrélations entre les propriétés structurales et le comportement en phases des solutions de polyélectrolytes à plusieurs constituants. Ce chapitre focalise l'attention sur les effets de la masse moléculaire du poly-ion et de son architecture à travers le facteur de forme. On montre comment le facteur de forme du polymère influe sur la corrélation structure-propriétés thermodynamiques. Au chapitre 3, on considère le cas des molécules amphiphiles de type copolymère di- bloc chargé / neutre. Cette thèse est clôturée par une conclusion résumant les principaux résultats et montrant les perspectives de poursuite de ce travail.

Mots clés : polyélectrolyte, facteur de structure, diagramme de phase, RPA, amphiphile, copolymère dibloc.

ABSTRACT

Polyelectrolytes are made of charged macromolecules. In a polar solvent, these molecules dissociate into mixtures of polyions, counterions and coions in the presence of salt. Long range electrostatic interactions give them specific properties. Polyelectrolytes exist as natural or synthetic systems and a systematic study is important because it allows for an understanding and improvement of their performances in numerous applications including industrial domains, biology and health care systems. The aim of this report is to consider these properties focusing on effects of certain parameters such as molecular weight and concentration of polyion, degree of ionization, and the concentration of added salt. This report contains 3 chapters. The first chapter gives an idea about the specific properties of polyelectrolytes which are not found in natural polymers.. Chapter 2 is a contribution that shows correlations between structural and phase properties for multicomponents solutions of polyelectrolytes. Chapter 3 discusses the case of dibloc copolymers and amphiphilic molecules showing how the form factor of the polymer influences the correlation between structure and thermodynamic properties.. This thesis has also a general introduction and a final conclusion with prospects for the future.

Keywords: Polyelectrolyte, structure factor, phase diagram, RPA, amphiphile, dibloc copolymer.

المخلص

البولي الكتروليت هم جزيئات كبيرة مشحونة . تفصل الشحنات في محلول قطبي ويتشكل نظام من خليط البوليين والكوتين والكوتين الناتج عن إضافة الملح . تفضي التفاعلات الالكتروستاتيكية طويلة المدى على خصائص معينة. تتواجد هذه البولي الكتروليت على شكل طبيعي أو اصطناعي. الدراسة المفصلة لهذه الأنظمة مهمة جدا لأنها تساعدنا على فهم وتحسين نتائجها في عدة مجالات اصطناعية. بيولوجية وصحية. إن الهدف من هذه الرسالة هو تفحص بعض هذه الخصائص الجزئية مع الوقوف على التأثيرات الثابتة كالكتلة المولية, تركيز اللدائن, نسبة الشحن و تركيز الملح المضاف. هذه الرسالة مفصلة إلى ثلاث محاور . يعطي المحور الأول فكرة عن الخصائص الجزئية البولي الكتروليت. التي لا يمكن إيجادها في الأنظمة المكافئة الحيادية , المحور الثاني يساهم في توضيح العلاقة بين الخصائص البنوية والضمنية في الطور لمحاليل البولي الكتروليت متعدد المكونات. هو يركز الانتباه إلى تأثيرات الكتلة المولية ونسبة الشحن للبولي الكتروليت. اما في المحور الثالث نعتبر حالة الجزيئات الامفيغيلية من نوع كوبوليمار دي جزئين مشحون/ معتدل. تنتهي الرسالة بخاتمة ملخصة لأهم النتائج واحتمالات مواصلة هذا العمل.

الكلمات المفتاحية : البولي الكتروليت , العامل الشكلي, رسم تخطيطي للحالة, مراقبة للحالة المحتملة, امفيغيل, كوموليمار دي

جزئين.