



Structure et rhéologie du poly(acide méthacrylique) en régime semi-dilué : organisation sous cisaillement et en température

Clément Robin

► To cite this version:

Clément Robin. Structure et rhéologie du poly(acide méthacrylique) en régime semi-dilué : organisation sous cisaillement et en température. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1152 . tel-01546022

HAL Id: tel-01546022

<https://pastel.hal.science/tel-01546022>

Submitted on 23 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 531 : Sciences, ingénieries et environnement

Thèse de doctorat

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université Paris-Est

Spécialité doctorale Sciences des matériaux

présentée par

Clément ROBIN

Structure et rhéologie du poly(acide méthacrylique) en
régime semi-dilué : organisation sous cisaillement et en
température

COMPOSITION DU JURY

M. Michel CLOITRE	Rapporteur
Mme Laurence RAMOS	Rapporteur
M. Ilias ILIOPOULOS	Examineur
M. Jérôme COMBET	Examineur
M. Guillaume OVARLEZ	Directeur de thèse
Mme Catherine AMIEL	Co-directrice de thèse
Mme Clémence LE COEUR	Co-encadrante de thèse

M Cédric LORTHIOIR	Co-encadrant de thèse
M Abdoulaye FALL	Co-encadrant de thèse



Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
Équipe Systèmes Polymères Complexes (SPC)
UMR CNRS 7182 F-94320 Thiais



Laboratoire Navier (ENPC-CNRS-IFSTTAR)
Équipe Rhéophysique
UMR CNRS 8205 F-77420 Champs-sur-Marne

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier l'ensemble des mes encadrants qui ont grandement contribué à l'élaboration de ce manuscrit et au très bon déroulement de ces trois années.

Tout d'abord, je remercie grandement mon directeur de thèse Guillaume Ovarlez, pour sa bonne humeur, son soutien scientifique et la liberté qu'il m'a accordé sur l'ensemble des projets de ce travail. Je garderai un très bon souvenir de nos nombreux échanges et discussions notamment autour d'une bonne bière, sous le soleil Bordelais.

Je remercie également Clémence Le Cœur qui m'a encadré durant ces trois années. Je me souviendrai de son entrain à voir aboutir les projets scientifiques et de son amour de la science. Sans oublier les nombreuses heures passées sur les spectromètres de diffusion aux petits angles à essayer d'élucider le fameux mystère du polymère qui disparaît. Enfin, n'oublions pas que la Basse-Normandie est et restera la vraie et unique Normandie, bien plus verdoyante et accueillante que la Haute-Normandie et son atmosphère grisâtre et polluée. Un bon normand est un bas-normand. Un très grand merci également à Cédric Lorthioir qui aura notamment réussi à me réconcilier avec la RMN, ce qui n'était à priori pas une mince affaire. Je lui exprime également ma profonde gratitude pour son regard toujours avisé sur les expériences menées durant ces trois années, sa vision critique et toujours juste des résultats ainsi que la relecture de ce mémoire.

Je remercie également Catherine Amiel, pour sa gentillesse et sa disponibilité. De par sa très large culture scientifique, elle aura toujours su trouver de nouvelles pistes à explorer pour étoffer ce travail.

Un grand merci également à Abdoulaye Fall qui était toujours disponible pour discuter et qui m'a accueilli dans son laboratoire et a grandement contribué au développement de mes connaissances en rhéologie.

Merci également aux étudiants qui ont accepté de travailler sur mon sujet. Azad Erman qui j'en suis certain va prendre la suite de ce travail avec succès et Thibaud Porte pour avoir enduré cette terrible nuit au synchrotron à ouvrir, faire la ronde, écouter le son strident de l'alarme et fermer la porte du spectromètre toutes les trois minutes. Je désire également remercier monsieur Ilias Iliopoulos pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je désire exprimer ma sincère reconnaissance à monsieur Michel Cloitre et madame Laurence Ramos qui ont accepté d'examiner ce travail et également à monsieur Jérôme Combet pour m'avoir transmis des corrections qui auront permis d'améliorer ce manuscrit.

Je tiens à remercier les membres de l'ICMPE et plus particulièrement Véronique Wintgens pour ses nombreux conseils judicieux au sein du laboratoire, Christine Gaillet toujours disponible pour résoudre les problèmes du quotidien, Séna Hamadi pour les différentes analyses et Marcelle Ammour qui s'est toujours occupée avec gentillesse et rapidité des papiers administratifs. Merci également à Solo Randriamahefa, Julien Babinot, Gisèle Volet, Benjamin Le Droumaguet, Blandine Brissault, Nicolas Boisseau, Jean-Yves Duot et Léon Preira.

Un grand merci aux personnes ayant participé aux différentes expériences de diffusion : Fabrice Cousin (« TAManip elle marche »), Didier Lairez, Javier Perez et Lionel Porcar. Merci également à Nicolas Sanson pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je ne saurais oublier mon collègue de bureau et ami Iurii Antoniuk, avec lequel j'ai passé de très bons moments durant ses trois années et qui a apporté toute sa bonne humeur au quotidien. Les fous rires à se remémorer les scènes cultes du septième art, nos discussions plus sérieuses de l'actualité et les tentatives plus ou moins fructueuses pour m'apprendre quelques mots d'ukrainien ou de russe resteront de très bons souvenirs.

Un petit mot également pour mes acolytes de la salle : Jambon et son amour inconditionné de l'aviron Bayonnais, Champa le fragile, Todema le danseur fou et Martin le squatteur toujours prêts à rigoler. Je n'oublie pas également mes compagnons d'Antony Metro 92 avec lesquels j'ai passé des moments mémorables à la chasse à l'ours notamment durant la période de rédaction.

Enfin, je remercie ma femme Sarah qui m'a soutenu et m'a supporté durant ces trois années et qui chaque jour me comble de bonheur.

Table des matières

Introduction	1
1 Comportement des polyélectrolytes en solution	5
1 Polyélectrolytes en solutions diluées	7
1.1 Lois d'échelle d'une chaîne polymère neutre solvatée	7
1.1.1 Chaîne idéale	7
1.1.2 Chaîne réelle	7
1.1.3 Théorie de Flory	8
1.2 Régime dilué de polyélectrolyte	9
1.2.1 Potentiel d'un polyélectrolyte	9
1.2.2 Modèle de Flory appliqué aux polyélectrolytes	10
1.2.3 Notion de blob électrostatique	10
1.3 Influence du sel et des contre-ions	11
1.3.1 Écrantage des interactions électrostatiques	11
1.3.2 Cas d'une chaîne très chargée : modèle d'Oosawa-Manning	13
1.4 Modèle du polyélectrolyte en mauvais solvant	14
1.4.1 De la chaîne neutre...	15
1.4.2 ...à la chaîne chargée	16
1.4.3 Vers un modèle unifié ?	19
2 Régimes semi-dilué et concentré de polyélectrolyte	19
2.1 Régime semi-dilué de polyélectrolytes	19
2.1.1 Longueur de corrélation	20
2.1.2 Cellule de Katchalsky	20
2.1.3 Influence du sel	21
2.2 Régime concentré	22
2.2.1 ...de polymère en solution	22
2.2.2 ...de polyélectrolytes	23
2.2.3 Pic de diffusion	24
2.3 Cas du mauvais solvant	24
2.3.1 Régime semi-dilué de collier de perles	25
2.3.2 Régimes du collier et de la perle	25
3 Le poly(acide méthacrylique) : un polyélectrolyte classique ?	26
3.1 Le PMAA : un polyacide	27
3.1.1 Généralités sur les polyacides	27
3.1.2 Potentiel électrostatique	28
3.1.3 Cas particulier du poly(acide méthacrylique)	29
3.2 Quel modèle pour le PMAA ?	30
3.2.1 Polyélectrolytes "quenched" et "annealed"	30
3.2.2 Potentiel chimique d'un polyélectrolyte "annealed"	31
3.2.3 Séparation de phase ?	32
3.2.4 Le PMAA : polyélectrolyte à charges "annealed"	32

2	Le poly(acide méthacrylique) en régimes dilué et semi-dilué	35
1	Mise en évidence de la transition du poly(acide méthacrylique) par titration	37
1.1	Titrage potentiométrique dans l'eau légère	37
1.1.1	Méthode expérimentale	38
1.1.2	Méthode de calcul	38
1.1.3	Résultats expérimentaux	39
1.2	Solutions de PMAA dans l'eau lourde	40
1.2.1	Modifications expérimentales	40
1.2.2	Équivalence entre le pK_{ap} et le pK_D ?	41
2	Viscosité de solutions de PMAA dans le régime dilué	42
2.1	Les différentes viscosités	42
2.2	Viscosité dans le régime polymère neutre	43
2.2.1	Théorie sur la viscosité : loi d'Einstein-Batchelor	43
2.2.2	Lois constitutives	44
2.2.3	Viscosité du PMAA dans le régime globulaire	45
2.3	Viscosité dans le régime polyélectrolyte	48
2.3.1	Régime dilué de polyélectrolyte ?	48
2.3.2	Viscosité de solutions semi-diluées	49
2.3.3	Viscosité du PMAA dans le régime polyélectrolyte	49
3	Étude des solutions de PMAA par diffusion aux petits angles	52
3.1	Diffusion de neutrons aux petits angles	52
3.1.1	Disparition du signal	52
3.1.2	Utilisation du TMA comme contre-ion révélateur	53
3.1.3	Condensation de Manning	55
3.1.4	Pic polyélectrolyte	55
3.2	Diffusion de rayons X aux petits angles	56
3.2.1	Aspect général des courbes de diffusion	56
3.2.2	Détermination du rayon de giration	57
3.2.3	Étude du pic polyélectrolyte	59
3.2.4	Étude du contraste : comparatif TMAOH-NaOH	61
3.3	Comparaison SAXS-SANS	63
3.3.1	Densités de longueur de diffusion	63
3.3.2	Facteurs de contraste	64
4	Conclusion	65
3	Étude rhéologique de solutions de PMAA en régime semi-dilué	67
1	Rhéoépaississement de solutions de polymères	69
1.1	Les polymères associatifs	69
1.1.1	Différentes architectures de polymères associatifs	69
1.1.2	Comportement rhéologique des polymères téléchéliques	70
1.1.3	Comportement rhéologique des polymères en peigne	71
1.1.4	L'hypothèse du polymère en mauvais solvant	72
1.2	Caractère antithixotrope de solutions de PMAA	72
1.2.1	Formation d'un gel de PMAA au repos	72
1.2.2	Formation d'un gel de PMAA sous cisaillement	73
1.2.3	Vers une étude rhéologique complète...	74
2	Unexpected rheological behavior of concentrated PMAA aqueous solutions	74
2.1	Introduction	75
2.2	Experimental section	76
2.2.1	Materials	76
2.2.2	Rheological measurements	77
2.3	Results	77
2.3.1	Linear rheology of neutral PMAA	77
2.3.2	Temperature effect on the linear rheology of neutral PMAA	82

	2.3.3	Shear induced gelation of neutral PMAA	83
	2.3.4	Influence of the ionization degree of PMAA	84
	2.4	Discussion	88
	2.5	Conclusion	90
	2.6	Supporting information	91
3		RhéoSANS et Perspectives	91
	3.1	Montage expérimental	92
	3.2	Résultats	93
	3.3	Conclusion	95
4		Étude de la LCST du poly(acide méthacrylique)	97
1		La LCST dans la littérature : théorie et exemples	99
	1.1	Théorie sur la transition de phase	99
	1.1.1	Théorie de Flory-Huggins	99
	1.1.2	Diagramme de phase	102
	1.1.3	UCST et LCST	103
	1.2	Polymères à LCST	104
	1.3	La balance hydrophile/hydrophobe	105
	1.4	Le cas du PNIPAM	105
	1.4.1	Interactions au niveau moléculaire pour $T < T_{LCST}$	105
	1.4.2	La transition de phase du PNIPAM	106
	1.4.3	Changement de dimension à l'échelle de la chaîne	106
	1.4.4	Les liaisons hydrogène	106
	1.4.5	Paramètres influençant la LCST	107
2		Le PMAA un polymère à LCST ?	107
	2.1	La LCST du PMAA au sein de la littérature	107
	2.2	Détermination de la température de point de trouble du PMAA par turbidimétrie	108
	2.2.1	Dispositif expérimental	108
	2.2.2	Préparation des solutions	108
	2.2.3	Comparatif H_2O/D_2O	109
	2.2.4	Influence de la vitesse de chauffe	109
	2.3	Étude de la transition de phase dans D_2O	110
	2.3.1	Construction du diagramme de phase	110
	2.3.2	Réversibilité du phénomène	111
3		Étude de la LCST du PMAA par diffusion de neutrons aux petits angles	112
	3.1	Théorie sur la diffusion pour des solutions semi-diluées	112
	3.1.1	Longueur de corrélation et intensité diffusée	112
	3.1.2	Régime semi-dilué à température ambiante	113
	3.1.3	Intensité diffusée au delà du point de trouble	115
	3.2	Cinétique de transition de phase	116
	3.2.1	Mesures à $T_{PdT}+1$ °C	117
	3.2.2	Mesures à $T_{PdT}+10$ °C	118
	3.2.3	Ajustement des courbes $I(q)$ et discussion des résultats	119
	3.3	Influence de la concentration	123
	3.3.1	Évolution de la longueur de corrélation	123
	3.3.2	Évolution temporelle de la surface spécifique	124
	3.4	Discussion	125
4		Étude de la LCST du PMAA par RMN	125
	4.1	Paramètres expérimentaux	126
	4.1.1	Choix du cadre de l'étude	126
	4.1.2	Séquence CPMG	126
	4.1.3	Protocole	127
	4.2	Système à température ambiante	127
	4.2.1	Signal de relaxation transverse de l'eau seule à 29 °C (température réelle)	127

4.2.2	Solution à 298 K de PMAA	128
4.3	Comportement au-delà du point de trouble	129
4.3.1	Saut de température à $T = T_{PdT}$	130
4.3.2	Analyse dans le temps	132
4.3.3	Cinétique	133
5	Propriétés viscoélastiques durant la transition de phase	133
5.1	Étude rhéologique au cours de la transition dans D_2O	134
5.1.1	Montage expérimental	134
5.1.2	Cinétique de formation du gel	135
5.2	Influence du ratio D_2O/H_2O	135
5.2.1	Mesures en transmittance	136
5.2.2	Comparatif avec la rhéologie	137
5.2.3	Étude temporelle	138
6	Conclusion	139
5	Interactions PMAA-nanoparticules de silice en solution	140
1	Nanocomposites polymère-particule	142
1.1	Généralités sur les nanocomposites	142
1.1.1	Les différents types de charges	143
1.1.2	Interactions matrice-charge	143
1.1.3	Élaboration des nanocomposites	143
1.1.4	Cas particulier des nanoparticules de silice	144
1.2	Système PMAA-Ludox en solutions aqueuses	144
1.2.1	Caractérisation des particules nues	145
1.2.2	Diffusion de rayons X aux petits angles	148
1.2.3	Interactions PMAA-Ludox LS	151
2	Renforcement des interactions PMAA/charge	153
2.1	Modifications chimiques des nanoparticules	154
2.1.1	Réactifs de silanisation	154
2.1.2	Protocoles expérimentaux	154
2.2	Caractérisation des nanoparticules greffées	155
2.2.1	Analyse par RMN ^{13}C et ^{29}Si à l'état solide	156
2.2.2	Potentiel zêta	157
2.2.3	Diffusion de rayons X aux petits angles	158
2.3	Adsorption	161
2.3.1	Influence de l'agent greffé	161
2.3.2	Influence de la masse molaire du polymère	162
3	Stabilité des solutions PMAA/nanoparticules de silice	162
3.1	Préparation des nanocomposites en solution	163
3.2	Étude des systèmes PMAA/Ludox LS par diffusion de rayons X aux petits angles	163
3.3	Étude des systèmes PMAA/nanoparticules SAQ2 par diffusion de rayons X aux petits angles	164
4	Conclusion	166
	Conclusions et perspectives	168
Annexe A	Diffusion aux petits angles	172
1	Principes de la diffusion aux petits angles	172
1.1	Rayonnement et ondes	172
1.2	Fonction de distribution des hétérogénéités et contraste	174
1.2.1	Diffusion de neutrons et incompressibilité	174
1.2.2	Diffusion de rayons X	174
1.2.3	Diffusion de lumière	175
2	Immersion au sein de la diffusion de neutrons	175
2.1	Section efficace différentielle de diffusion	175
2.1.1	Diffusion par un atome	175

	2.1.2	Diffusion par n atomes	176
	2.1.3	Approximation statique	176
2.2		Diffusion cohérente et incohérente	176
	2.2.1	Interaction neutron-noyau	176
	2.2.2	Interactions de N molécules contenant n atomes	177
	2.2.3	Facteur de forme et facteur de structure	177
2.3		Exploitation des résultats	178
	2.3.1	Système d'objets indépendants	178
	2.3.2	Système d'objets interagissants	179
3		Montages expérimentaux et traitements des signaux	181
	3.1	Diffusion de neutrons	181
	3.1.1	Le spectromètre	181
	3.1.2	Traitement de données	182
	3.2	Diffusion de rayons X	183
	3.2.1	Le spectromètre SWING	183
	3.2.2	Traitement des données	183
Annexe B Rhéologie			185
1		Grandeurs rhéologiques usuelles	185
	1.1	Vitesse et taux de cisaillement	185
	1.2	Viscosité dynamique et contrainte	186
	1.3	Contraintes normales	186
2		Rhéométrie	186
	2.1	Géométrie cône-plan	187
	2.2	Géométrie plan-plan	187
	2.3	Géométrie de Couette	188
3		Lois de comportement	189
	3.1	Viscoélasticité et modules	189
	3.1.1	Modules élastique et visqueux	189
	3.1.2	Modèle de Maxwell	190
	3.2	Comportements non linéaire	192
	3.2.1	Antithixotropie	193
	3.2.2	Anisotropie des contraintes normales	193
	3.3	Loi de Cox-Merz	193
Annexe C RMN et phénomènes de relaxation			195
1		Introduction à la RMN	195
	1.1	Interaction avec un champ magnétique	195
	1.1.1	Magnétisme nucléaire	195
	1.1.2	Action d'un champ magnétique	196
	1.2	Mise en résonance	196
	1.2.1	Aimantation macroscopique	197
	1.2.2	Anisotropie de déplacement chimique	198
	1.2.3	Couplage spin-spin	198
2		Dynamique et relaxation	200
	2.1	La relaxation en RMN	200
	2.1.1	Équations de Bloch	200
	2.1.2	Introduction de T_1 et T_2	201
	2.1.3	Équations de Bloch	201
	2.2	Mesures expérimentales et séquences d'impulsions	202
	2.2.1	Écho de Hahn et mesure du T_2	202
	2.2.2	Mesure du T_1	203
	2.2.3	Mécanismes de relaxation	204

Introduction

Les polyélectrolytes sont des polymères dont le motif de répétition contient un ou plusieurs groupements ionisables. En solution, ces groupements se dissocient et entraînent l'apparition de charges sur le squelette de la macromolécule. Les interactions électrostatiques entre les groupements chargés sont en grande partie à l'origine de la grande diversité de leurs propriétés physico-chimiques. Cette grande diversité fait des polyélectrolytes un sujet d'étude très vaste dans de nombreux domaines tels que la biologie, la chimie ou encore la physique. Du fait des interactions électrostatiques, qui se manifestent à longue portée, interactions introduites par les charges, le comportement en solution des polyélectrolytes est très différent de celui observé pour les polymères neutres. Les polyacides qui possèdent une ou plusieurs fonctions acides au sein de son motif de répétition, constituent une sous-classe de la famille des polyélectrolytes. En solution aqueuse, l'une de leur particularité est de présenter un taux de charge relié au pH.

Le poly(acide méthacrylique) (PMAA) en solution aqueuse est un polyacide, sa conformation dépend de son taux d'ionisation. A pH acide, i.e. à faible taux d'ionisation, la chaîne de PMAA adopte une conformation très compacte, appelée globule. En revanche, au delà d'un taux d'ionisation critique, la macromolécule de PMAA est très étendue. Le PMAA en solution est donc un polymère stimulant par le changement du pH. A l'échelle moléculaire, la transition est attribuée à la structure particulière du motif de répétition du PMAA. Les interactions attractives entre les différents groupements méthyle de la chaîne couplées à la présence de liaisons hydrogène entre les groupements acides sont responsables de la conformation très compacte de la chaîne à faible taux d'ionisation. L'augmentation du pH induit l'ionisation des groupements acides en groupements carboxylates porteurs de charges négatives et entraîne une augmentation de l'énergie électrostatique répulsive associée au globule. Au-delà d'un taux d'ionisation critique, l'énergie électrostatique devient trop élevée pour pouvoir être compensée par l'énergie de maintien du globule. Une transition abrupte se produit alors et la chaîne de PMAA adopte une conformation très étendue semblable à celle adoptée par un polyélectrolyte classique à fort taux de charges.

Au-delà d'une concentration critique, les solutions aqueuses de poly(acide méthacrylique) forment des gels physiques. L'augmentation de la concentration provoque l'apparition d'interactions inter-chaînes induites à la fois par les interactions attractives entre groupements méthyle et les liaisons hydrogène. La conformation très compacte adoptée par le PMAA lui confère également un comportement antithixotrope en solutions aqueuses suffisamment concentrées. Soumis à un cisaillement constant, la viscosité d'une telle solution augmente fortement et très rapidement. Ce comportement semble dépendre du taux d'ionisation du polyélectrolyte. D'un point de vue fondamental, la compréhension d'un tel phénomène pourrait permettre de maîtriser le comportement rhéologique des solutions de PMAA. Par ailleurs, le PMAA en solution aqueuse est reporté comme un polymère possédant une température critique inférieure de solubilité (LCST) lorsque le taux d'ionisation est proche de zéro. Dans la littérature, cette caractéristique est communément admise bien que la température de LCST ne soit pas clairement renseignée. Le PMAA en solution aqueuse est donc un polyélectrolyte stimulant, sensible à la valeur du pH, à la concentration mais aussi à la température. A noter que le poly(acide acrylique) (PAA), dont le motif du monomère ne diffère du PMAA que par l'absence du groupement méthyle, ne présente ni de caractère antithixotrope ni de LCST.

Aucune étude détaillée ne présente l'influence du taux d'ionisation et de la concentration sur le caractère antithixotrope du PMAA. Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'établir des liens entre l'organisation locale des chaînes de PMAA à l'échelle macromoléculaire, et leur comportement rhéologique à l'échelle macroscopique. Il s'agira de comprendre, d'expliquer et, éventuellement, de prévoir les propriétés rhéologiques des solutions de PMAA. De même, le caractère LCST du PMAA n'a pas été étudié, à notre connaissance, sur la base d'approches visant à relier structure locale et propriétés macroscopiques. La finalité de ce travail est donc d'étudier les solutions de PMAA dans le régime semi-dilué sous cisaillement et en température à la fois d'un point de vue rhéologique

mais aussi d'un point de vue structural. L'intérêt de cette approche est d'une part de caractériser le comportement macroscopique des solutions de PMAA en modifiant de nombreuses conditions expérimentales, et d'autre part, d'envisager un mécanisme à l'échelle nanométrique permettant d'expliquer l'évolution de comportement. Pour ce faire, les solutions de PMAA sont caractérisées par rhéologie et leur structure est étudiée par diffusion de rayonnement (neutrons, rayons-X) aux petits angles et RMN notamment.

Ce manuscrit débutera par une synthèse bibliographique permettant de définir les caractéristiques des solutions de polyélectrolyte. Les principaux modèles physiques et approches théoriques décrivant le comportement d'une chaîne polyélectrolyte en fonction de la qualité du solvant, la concentration et le taux de charges de la macromolécule seront décrits. Une attention particulière sera apportée au comportement du PMAA en solution aqueuse.

Le chapitre 2 s'intéressera aux caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses de PMAA dans les régimes dilué et semi-dilué. Le comportement rhéologique de ces solutions sera abordé par l'intermédiaire d'une étude détaillée de leur viscosité. Des expériences de diffusion de rayonnement aux petits angles (neutrons, rayons-X) des solutions de PMAA seront mises en œuvre afin d'établir la relation entre la structure des solutions et leur comportement rhéologique.

Au cours du chapitre 3, le comportement rhéologique de solutions aqueuses de PMAA en régime semi-dilué sera étudié en détail, à la fois dans les domaines linéaires et non-linéaires. L'objectif de ce chapitre sera de déterminer les caractéristiques macroscopiques du comportement antithixotrope des solutions de PMAA.

Le chapitre 4 sera dédié à l'étude de la température critique inférieure de solubilité des solutions aqueuses de PMAA. L'utilisation combinée de méthodes expérimentales telles que la RMN ou la diffusion de neutrons aux petits angles permettra de proposer un mécanisme à l'échelle nanométrique pour cette transition de phase.

Le dernier chapitre de ce manuscrit s'intéressera aux interactions du PMAA avec des nanoparticules de silice. Les particules de silice seront modifiées chimiquement et caractérisées par diffusion aux petits angles. Les interactions seront caractérisées par des expériences d'adsorption. Ce chapitre s'inscrit dans un objectif d'ouverture de ce travail à de prochains travaux consacrés aux nanocomposites PMAA/silice et à leur évolution au cours du séchage.

Enfin, les principaux résultats ainsi que les perspectives à ce travail seront résumés dans la conclusion.

Le choix a été fait de présenter les principes généraux des différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse en annexe.

Comportement des polyélectrolytes en solution

1	Polyélectrolytes en solutions diluées	7
1.1	Lois d'échelle d'une chaîne polymère neutre solvatée	7
1.1.1	Chaîne idéale	7
1.1.2	Chaîne réelle	7
1.1.3	Théorie de Flory	8
1.2	Régime dilué de polyélectrolyte	9
1.2.1	Potentiel d'un polyélectrolyte	9
1.2.2	Modèle de Flory appliqué aux polyélectrolytes	10
1.2.3	Notion de blob électrostatique	10
1.3	Influence du sel et des contre-ions	11
1.3.1	Écrantage des interactions électrostatiques	11
1.3.2	Cas d'une chaîne très chargée : modèle d'Oosawa-Manning	13
1.4	Modèle du polyélectrolyte en mauvais solvant	14
1.4.1	De la chaîne neutre...	15
1.4.2	...à la chaîne chargée	16
1.4.3	Vers un modèle unifié ?	19
2	Régimes semi-dilué et concentré de polyélectrolyte	19
2.1	Régime semi-dilué de polyélectrolytes	19
2.1.1	Longueur de corrélation	20
2.1.2	Cellule de Katchalsky	20
2.1.3	Influence du sel	21
2.2	Régime concentré	22
2.2.1	...de polymère en solution	22
2.2.2	...de polyélectrolytes	23
2.2.3	Pic de diffusion	24
2.3	Cas du mauvais solvant	24
2.3.1	Régime semi-dilué de collier de perles	25
2.3.2	Régimes du collier et de la perle	25
3	Le poly(acide méthacrylique) : un polyélectrolyte classique ?	26
3.1	Le PMAA : un polyacide	27
3.1.1	Généralités sur les polyacides	27
3.1.2	Potentiel électrostatique	28
3.1.3	Cas particulier du poly(acide méthacrylique)	29
3.2	Quel modèle pour le PMAA ?	30
3.2.1	Polyélectrolytes "quenched" et "annealed"	30
3.2.2	Potentiel chimique d'un polyélectrolyte "annealed"	31
3.2.3	Séparation de phase ?	32
3.2.4	Le PMAA : polyélectrolyte à charges "annealed"	32

1 Polyélectrolytes en solutions diluées

Un polyélectrolyte est une macromolécule dont le squelette chimique comporte des groupements ionisables. En solvant polaire, les groupements ionisables se dissocient et entraînent l'apparition de charges sur la chaîne polymère ainsi que la libération de contre-ions en solution. Les protéines, le poly(styrène sulfonate) de sodium ou les polyacides font partie des polyélectrolytes les plus connus et les plus largement étudiés. Les interactions électrostatiques entre charges sont à l'origine de la grande diversité de leurs propriétés physico-chimiques. Le comportement en solution des polyélectrolytes est très différent de celui observé pour les polymères neutres du fait des interactions de Coulomb de longue portée introduites par les charges. De nombreux ouvrages très complets au sujet des polyélectrolytes sont disponibles pour le lecteur cherchant des informations complètes et détaillées¹⁻³. Ce chapitre a pour objectif de résumer les principales caractéristiques physico-chimiques des polyélectrolytes. Le cas particulier des polyélectrolytes en mauvais solvant sera abordé afin d'expliquer le comportement du poly(acide méthacrylique) en solution aqueuse. Enfin les lois d'échelles liées aux régimes semi-dilué et concentré seront détaillées.

1.1 Lois d'échelle d'une chaîne polymère neutre solvatée

Les propriétés physiques d'une solution de polymères sont étroitement liées à la conformation adoptée par les macromolécules. Au sein du régime dilué, la conformation d'une macromolécule dépend essentiellement des interactions de type monomère-monomère et monomère-solvant. Afin d'établir un ensemble de lois physiques régissant la conformation d'une macromolécule, des modèles plus ou moins simplifiés ont été élaborés. Le cas le plus simple revient à considérer une chaîne dite idéale. Dans cette approche, un monomère ne peut pas interagir avec un autre monomère situé plus loin sur la même chaîne. Néanmoins, ce cas idéal ne s'applique pas aux chaînes réelles qui interagissent à la fois avec elles-mêmes mais aussi avec le solvant. Les poids relatifs de ces forces en solution déterminent si le solvant peut être qualifié de bon, theta ou mauvais.

1.1.1 Chaîne idéale

Une chaîne idéale est définie par l'absence d'interactions monomère-monomère lorsque ceux-ci se situent loin l'un de l'autre sur la même chaîne. Cependant, il existe une corrélation locale entre les liaisons de deux monomères consécutifs ou suffisamment proches le long de la chaîne. Cette corrélation traduit une certaine rigidité qui peut être notamment reliée à l'encombrement stérique du monomère. De nombreux modèles permettent de calculer la moyenne quadratique de la distance bout à bout d'une macromolécule. L'ouvrage de Rubinstein et Colby⁴ offre une description très étoffée de ces derniers, pour le lecteur à la recherche d'informations supplémentaires. Un modèle connu sous le nom de "equivalent freely jointed chain" offre une description simplifiée de la chaîne polymère idéale. La chaîne est composée de N segments équivalents de longueur b , autrement appelés segments de Kuhn. La moyenne quadratique de la distance bout à bout $\langle R^2 \rangle$ s'écrit alors :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \quad (1.1)$$

La chaîne de Kuhn est constituée de N monomères de Kuhn de longueur caractéristique b . Ce modèle établit une correspondance entre la longueur d'un segment et la taille d'un monomère ainsi qu'entre le nombre de segments et le degré de polymérisation. Le rayon de giration R_g d'une chaîne idéale de Kuhn s'écrit :

$$R_g^2 = \frac{Nb^2}{6} \quad (1.2)$$

1.1.2 Chaîne réelle

Dans le cadre de la chaîne idéale, les interactions entre monomères distants de plusieurs liaisons sont négligées. Cependant lorsqu'elles sont non nulles, ces interactions déterminent la conformation adoptée par la chaîne. L'interaction à deux corps aussi appelée interaction de volume exclu permet de quantifier l'attraction ou la répulsion

1. BARRAT, J.-L.; JOANNY, F. in *Advances in Chemical Physics*, PRIGOGINE, I., RICE, S. A., eds.; John Wiley & Sons, Inc. : 1996, p. 1-66.

2. OOSAWA, F., *Polyelectrolytes*, en; M. Dekker : 1971.

3. DAUTZENBERG, H.; PHILIPP, B., *Polyelectrolytes : Formation, Characterization, and Application*, en; Hanser Publishers : 1994.

4. RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H., *Polymer Physics*; Oxford University Press : 2003.

entre monomères. Ce volume est calculé à partir de l'intégrale de la distribution de la probabilité de trouver deux monomères à une certaine distance l'un de l'autre lorsque ces deux derniers sont placés dans un solvant. Si deux monomères s'attirent, le volume exclu v est négatif. Au contraire, en cas de répulsion v est positif. Le cas de la chaîne idéale correspond à un volume exclu nul. Un segment de Kuhn pouvant être assimilé à un cylindre de longueur d et de diamètre d , le volume exclu de ce monomère v_c s'écrit :

$$v_c \approx b^2 d \quad (1.3)$$

Un monomère sphérique possède un volume exclu égal à b^3 . En comparant les valeurs prises par le volume exclu suivant la nature des interactions mises en jeu avec cette valeur limite, il est possible de discriminer la qualité du solvant.

- i) $0 < v < b^2 d$, les interactions monomère-solvant sont favorisées par rapport aux interactions monomère-monomère. Le volume exclu est alors positif et le solvant est qualifié de bon solvant pour la chaîne polymère.
- ii) $v = 0$, le cas de la chaîne idéale qui correspond à une compensation des interactions attractives et répulsives entre monomères. Le solvant est dit theta.
- iii) $-b^2 d < v < 0$, des interactions attractives entre monomères entraîne un volume exclu négatif. Le solvant est qualifié de pauvre ou mauvais pour la chaîne polymère.

Il convient de noter que la qualité d'un solvant évolue avec la température pour un polymère donné, la température θ servant alors de référence. Au dessus de cette température, le polymère sera considéré en bon solvant tandis que pour des températures inférieures il sera en mauvais solvant. A noter que cette description ne s'applique pas au cas des polymères possédant une température critique inférieure de solubilité (LCST).

1.1.3 Théorie de Flory

La conformation d'une chaîne réelle est déterminée par la balance entre l'énergie d'attraction ou de répulsion monomère-monomère et le changement d'entropie dû à la déformation de la chaîne idéale. La théorie de Flory⁵ permet d'établir des lois d'échelles simplifiées régissant la taille d'une chaîne suivant la nature de son environnement. Le succès de cette théorie s'appuie sur une providentielle compensation d'erreurs. Néanmoins, la simplicité des conclusions ainsi que les nombreux accords avec de nombreux résultats expérimentaux et théoriques ont rendu cette théorie célèbre et plus qu'utile dans le monde des polymères.

1.1.3.1 Bon solvant

En bon solvant, les monomères interagissent préférentiellement avec les molécules de solvant plutôt que les autres monomères. La chaîne est alors dite gonflée par le solvant et il faut s'attendre à obtenir une distance bout à bout R supérieure à celle de la chaîne idéale. Le volume occupé par la chaîne est approximé à R^3 . Afin de quantifier l'énergie libre F associée à cette chaîne, il convient de prendre en compte une partie dite énergétique F_{ene} et une partie entropique F_{ent} :

$$F = F_{ene} + F_{ent} \quad (1.4)$$

Le volume exclu est positif et le coût énergétique correspondant à l'exclusion d'un monomère de ce volume est égal à kT par monomère. Sachant que la probabilité pour qu'un monomère se situe dans le volume exclu d'un autre monomère est égale à la densité de monomère au sein du volume occupé par la chaîne multiplié par le volume exclu, il vient :

$$F_{ene} \approx kT v \frac{N^2}{R^3} \quad (1.5)$$

La contribution entropique est l'énergie nécessaire pour étirer une chaîne idéale jusqu'à sa distance bout à bout :

$$F_{ent} \approx kT \frac{R^2}{Nb^2} \quad (1.6)$$

5. FLORY, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*; The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University; Cornell University Press : Ithaca, NY, 1953.

Finalement l'énergie libre totale de la chaîne s'écrit :

$$F \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right) \quad (1.7)$$

La minimisation de cette énergie libre donne accès au rayon bout à bout idéal de la chaîne R_F :

$$R_F \approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5} \quad (1.8)$$

1.1.3.2 Mauvais solvant

En mauvais solvant, les interactions monomère-monomère sont favorisées et le terme de volume exclu est négatif. Le raisonnement établi en bon solvant ne peut alors s'appliquer car il aboutirait à un rayon nul ce qui n'a pas de sens physique. Afin d'empêcher cet effondrement de la chaîne sur elle-même, il faut ajouter un terme stabilisateur correspondant à la contribution à l'énergie des interactions entre monomères F_{int} . Ces dernières s'expriment comme une expansion du viriel en puissance de la densité en nombre de monomères $c_n = N/R^3$:

$$F_{int} \approx R^3 kT (v c_n^2 + w c_n^3 + \dots) \quad (1.9)$$

Le premier terme dans l'expansion du Viriel correspond au volume exclu qui est une interaction à deux corps. Il est négatif en mauvais solvant. Le terme suivant est le coefficient d'interaction à trois corps noté w . Dès lors que la chaîne s'effondre sur elle-même, ces termes d'interactions deviennent dominant dans l'expression de l'énergie libre de la chaîne et le terme entropique est négligeable :

$$F \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^3} + w \frac{N^3}{R^6} \right) \quad (1.10)$$

La chaîne possède un aspect globulaire où l'interaction de volume exclu est contrebalancée par l'interaction à trois corps. Le rayon du globule est donc :

$$R_F \approx \left(\frac{wN}{|v|} \right)^{1/3} \quad (1.11)$$

1.1.3.3 Loi d'échelles

La théorie de Flory permet d'établir un ordre de grandeur pour le rayon d'une chaîne polymère isolée selon la qualité du solvant. Les lois d'échelles obtenues peuvent être simplifiées dans le cas d'un monomère de Kuhn cylindrique de longueur b , pour lequel $v \approx b^3$ et $w \approx b^6$. Elles sont résumées sous la forme :

$$R_F = bN^\nu \quad (1.12)$$

ν représente la qualité du solvant. Pour un bon solvant, $\nu = 3/5$ et plus précisément 0.588 comme l'ont montré des calculs théoriques⁶. Pour la chaîne idéale correspondant au solvant theta, $\nu = 1/2$. Enfin, pour un mauvais solvant, $\nu = 1/3$.

1.2 Régime dilué de polyélectrolyte

1.2.1 Potentiel d'un polyélectrolyte

La plus simple modélisation d'une chaîne polyélectrolyte en solution, dans la limite de la dilution infinie, consiste en un enchaînement aléatoire de monomères neutres et chargés au sein d'un milieu diélectrique représentant le solvant. L'énergie globale U d'une telle chaîne est la somme de l'énergie de la chaîne équivalente neutre H_0 et d'une contribution électrostatique due à la présence de charges¹. L'énergie d'une chaîne gaussienne en condition de solvant theta, c'est-à-dire en l'absence d'interactions de volume exclu s'écrit :

6. LE GUILLOU, J. C. ; ZINN-JUSTIN, J. *Physical Review Letters* **1977**, 39, 95.

1. BARRAT, J.-L. ; JOANNY, F. in *Advances in Chemical Physics*, PRIGOGINE, I., RICE, S. A., eds. ; John Wiley & Sons, Inc. : 1996, p. 1-66.

$$U_0 = \frac{3kT}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (r_i - r_{i+1})^2 \quad (1.13)$$

La contribution électrostatique intervient par l'intermédiaire de la longueur de Bjerrum qui correspond à une longueur caractéristique quantifiant la portée des interactions de deux charges élémentaires e d'énergie d'interaction égale à kT :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (1.14)$$

ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et ϵ_r , la permittivité relative du milieu de l'étude, en l'occurrence le solvant. Dans le cas d'un solvant aqueux à température ambiante, le calcul montre que la portée des interactions est d'environ 0.7 nm. L'énergie Coulombienne $U_{Coulomb}$ associée à la présence de charges sur le squelette de la macromolécule s'écrit :

$$U_{Coulomb} = kT \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} \quad (1.15)$$

z_i représente la charge portée par le monomère i et la double sommation représente l'ensemble des paires monomère-monomère de la chaîne. Finalement l'énergie totale de la chaîne s'écrit :

$$U = U_0 + U_{Coulomb} = \frac{3kT}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (r_i - r_{i+1})^2 + kT \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} \quad (1.16)$$

Ce modèle simplifié contient les deux paramètres clés décrivant le comportement des polyélectrolytes à savoir la connectivité entre les monomères ainsi que les interactions électrostatiques, caractérisées par une longue portée.

1.2.2 Modèle de Flory appliqué aux polyélectrolytes

L'approche développée par Flory dans le cadre des polymères neutres peut aussi s'appliquer au cas des polyélectrolytes. Le polyion est décrit par une pelote aléatoire de rayon bout à bout R_F . La contribution conformationnelle à l'énergie libre de la chaîne est estimée en négligeant les interactions entre monomères, ce qui correspond à l'équation (1.7) avec un volume exclu nul. La contribution associée aux interactions électrostatiques est estimée par l'intermédiaire de l'interaction Coulombienne. L'énergie libre de Flory F_{pe} est la somme de la contribution entropique élastique et de l'énergie Coulombienne de sorte que :

$$F_{pe} = kT \left(\frac{R^2}{Nb^2} + \frac{(Nf)^2 l_B}{R} \right) \quad (1.17)$$

Le rayon bout à bout de la chaîne R_F est obtenu par minimisation de cette énergie :

$$R_F \approx N f^{2/3} (l_B b^2)^{1/3} \quad (1.18)$$

La taille de la chaîne polyélectrolyte est ainsi proportionnelle au nombre de monomères ainsi qu'au taux de charge à la puissance 2/3. Cette loi d'échelle bien connue des polyélectrolytes a aussi été déterminée par d'autres méthodes. Par exemple, la contribution associée aux interactions électrostatiques peut être estimée non plus en considérant que la chaîne conserve son aspect sphérique mais que l'addition de charges entraîne un étirement de la chaîne qui se retrouve sous la forme d'une ellipse. Dans ce cas, les dimensions de la chaîne croissent plus rapidement que linéairement avec une dépendance en $N(\ln(N))^{1/3}$.

1.2.3 Notion de blob électrostatique

Les interactions électrostatiques sont caractérisées par leur longue portée. D'un point de vue purement électrostatique, une chaîne polymère chargée adopterait une conformation très étirée similaire à celle d'un bâton moléculaire afin de minimiser au maximum les répulsions électrostatiques. Cependant, le coût entropique de cette conformation est trop élevée. Des fluctuations locales interviennent afin de compenser ce coût entropique très élevé. Une taille

caractéristique ξ_e en dessous de laquelle la conformation de la chaîne n'est pas perturbée par la présence de charges est définie⁷. La chaîne est constituée de blobs électrostatiques de taille ξ_e comme illustré sur la figure 1.1.

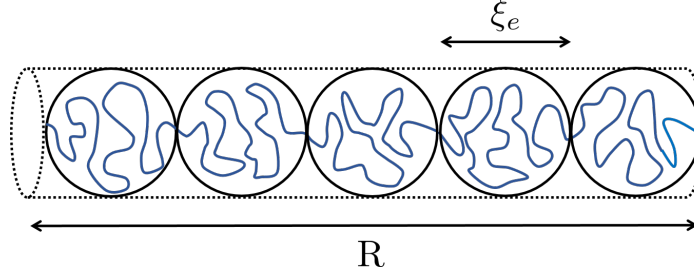


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une chaîne polyélectrolyte constituée de blobs électrostatiques.

Un blob électrostatique contient N_e monomères et sa charge globale est $q_e = efN_e$. L'énergie de répulsion électrostatique compense parfaitement l'énergie thermique kT tel que :

$$kT \approx kT \frac{(N_e f)^2 l_B}{\xi_e} \quad (1.19)$$

La taille du blob électrostatique est donc :

$$\xi_e \approx (N_e f)^2 l_B \quad (1.20)$$

A l'intérieur du blob, la chaîne adopte une conformation de chaîne neutre et sa taille est déterminée par les lois d'échelles précédemment exposées en fonction du paramètre ν relatif à la qualité du solvant tel que $\xi_e \approx bN_e^\nu$. Le nombre de segments de Kuhn ainsi que la taille caractéristique des blobs sont alors les suivants :

$$\begin{aligned} N_e &\approx \left(f^2 \frac{l_B}{b} \right)^{\frac{1}{\nu-2}} \\ \xi_e &\approx b \left(f^2 \frac{l_B}{b} \right)^{\frac{\nu}{\nu-2}} \end{aligned} \quad (1.21)$$

Ces expressions permettent de déterminer la longueur totale de la chaîne constituée de N/N_e blobs électrostatiques de taille ξ_e . La longueur totale de la chaîne est proportionnel au nombre total de monomères N de la chaîne quelque soit la qualité du solvant. En revanche, concernant le taux de charge, en bon solvant $R \approx Nf^{4/7}$ et en solvant thêta $R \approx Nf^{2/3}$.

1.3 Influence du sel et des contre-ions

La dissociation des groupements ionisables d'une chaîne polyélectrolyte en solvant polaire s'accompagne de la libération de contre-ions de charge opposée à celle de la chaîne. Les interactions électrostatiques attractives entre la chaîne et les contre-ions peuvent entraîner un phénomène dit de condensation des contre-ions. De même, la présence de sel en solution modifie la solution qui n'est plus un milieu diélectrique mais devient un milieu conducteur.

1.3.1 Écrantage des interactions électrostatiques

En présence d'une quantité suffisamment importante d'ions au sein du milieu, les interactions Coulombiennes entre les monomères chargés sont écrantées. En d'autres termes, le potentiel électrostatique créé par un monomère chargé décroît avec la distance. Ainsi, les monomères situés à grande distance les uns des autres n'interagissent pas entre eux et la chaîne peut être décrite comme une chaîne idéale où seules les interactions de faible portée interviennent.

7. DOBRYNIN, A. V. et al. *Macromolecules* **1995**, 28, 1859–1871.

1.3.1.1 Équation de Poisson-Boltzmann

L'eau, à titre d'exemple, est un milieu peuplé de nombreuses charges ioniques et cationiques qui définissent alors une densité de charge moyenne $\rho(\vec{r})$. Cette densité est uniforme dans le milieu considéré excepté lorsqu'une perturbation sous la forme d'une charge ponctuelle q est introduite. Dans ce cas précis, le potentiel électrostatique associé est non nul $\Phi(\vec{r}) \neq 0$ et le champ électrique induit $\vec{E}$ obéit à la première loi de Maxwell de l'électrostatique soit $\text{div} \vec{E} = \rho/\varepsilon_0\varepsilon_r$. En appliquant la relation $\vec{E} = -\text{grad}(\Phi)$, il apparaît l'équation de Poisson reliant le potentiel électrostatique à la densité de charge du milieu :

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = \frac{-\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (1.22)$$

A ce stade, la densité de charge du milieu reste inconnue et dépend explicitement de la concentration c_i en espèce chargées. Il convient alors d'appliquer une distribution de Boltzmann aux charges (approximation de champs moyen) de sorte que :

$$c_{i,\vec{r}} = c_{i,0} \exp\left(\frac{-E_p(\vec{r})}{kT}\right) = c_{i,0} \exp\left(-\frac{ez_i\Phi(\vec{r})}{kT}\right) \quad (1.23)$$

La combinaison des équations (1.22) et (1.23) donne l'équation de Poisson-Boltzmann régissant la valeur du potentiel électrostatique du milieu sachant que $\rho(\vec{r}) = \sum_i c_{i,\vec{r}} z_i e$:

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = -\sum_i \frac{c_{i,\vec{r}} z_i e}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \exp\left(-\frac{ez_i\Phi(\vec{r})}{kT}\right) \quad (1.24)$$

1.3.1.2 Linéarisation et équation de Debye-Hückel

L'équation de Poisson-Boltzmann n'est pas linéaire et ne possède donc pas de solutions analytiques simples. La linéarisation introduite par Debye-Hückel⁸ consiste à se placer dans le cadre défini auparavant où la distance r est supérieure à la longueur de Bjerrum. Dans ce cas, l'énergie d'agitation thermique prédomine sur le terme d'énergie potentielle électrostatique $kT \gg |z_i e \Phi|$ et il est possible de développer l'exponentielle au premier ordre et de supprimer ainsi les termes non linéaires :

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \sum_i c_{i,0} z_i^2\right) \Phi(\vec{r}) \quad (1.25)$$

L'introduction d'un terme homogène à l'inverse d'une longueur permet d'écrire :

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = \kappa^2 \Phi(\vec{r}) \quad \kappa = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \sum_i c_{i,0} z_i^2\right)^{1/2} \quad (1.26)$$

κ est l'inverse de la longueur de Debye qui quantifie la portée des interactions électrostatiques. Il est plus commun de faire intervenir dans cette équation la force ionique $I = \sum_i z_i^2 c_i$ qui relate la quantité totale d'ions au sein du milieu considéré.

$$\kappa^2 = 4\pi l_B I \quad (1.27)$$

La longueur de Debye est directement reliée à la concentration en ions au sein de la solution. A titre d'exemple, pour une solution d'eau distillée $1/\kappa \approx 1000$ nm. La présence de sel même en très faible quantité, 0.001 M, entraîne une forte diminution de la longueur de Debye telle que $1/\kappa \approx 10$ nm. Pour une solution d'eau de force ionique 1 mol/L, $1/\kappa \approx 0.3$ nm ; l'ajout de sel écrante fortement les interactions électrostatiques.

8. DEBYE, P. ; HÜCKEL, E. *Physik. Z.* **1923**, 24, 185.

1.3.1.3 Potentiel de paire de Debye-Hückel

Le potentiel énergétique de la chaîne polyelectrolyte décrit par l'équation (1.16) ne prend pas en compte la présence de sel et des contre-ions issus de la dissociation des groupements chargés de la chaîne polyelectrolyte. En effet, lorsque la concentration en polyelectrolyte est faible, $1/\kappa$ est supérieure à la taille d'une macromolécule et par conséquent les groupes ionisés de la chaîne interagissent selon le potentiel Coulombien non écranté défini par l'équation (1.15). En revanche, en solution plus concentrée, la longueur de Debye est inférieure à la taille d'une chaîne. L'écrantage électrostatique doit être pris en compte et les charges sont écrantées sur des échelles de longueurs supérieures à la longueur de Debye par l'intermédiaire du potentiel de paire de Debye-Hückel U_{D-H} ⁹.

$$U_{D-H} = kT \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} \exp(-\kappa(r_i - r_j)) \quad (1.28)$$

Le potentiel énergétique total de la chaîne s'écrit alors sous la forme suivante :

$$U = U_0 + U_{D-H} = \frac{3kT}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (r_i - r_{i+1})^2 + kT \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} \exp(-\kappa(r_i - r_j)) \quad (1.29)$$

La théorie de Debye-Hückel permet de modéliser des systèmes assez simples mis en présence de sel mais concernant les polyelectrolytes, certaines approximations peuvent être remises en cause. Tout d'abord, la linéarisation du potentiel n'est pas adaptée à une macromolécule autour de laquelle les charges sont regroupées avec des fluctuations de concentration. De même, la symétrie d'une chaîne se rapproche plus d'une géométrie cylindrique que de la géométrie sphérique, la répartition des charges autour de la chaîne étant différente de celle qui s'effectue autour d'une charge ponctuelle. Malgré ces différents écarts à la réalité, la théorie de Debye-Hückel et par conséquent la longueur de Debye restent très utilisées pour décrire les phénomènes d'interactions électrostatiques au sein d'une solution de polyelectrolytes à grande échelle. Des modèles plus complexes permettent cependant de décrire les interactions électrostatiques entre chaînes et la répartition des contre-ions en fonction du régime de concentration étudié¹⁰.

1.3.2 Cas d'une chaîne très chargée : modèle d'Oosawa-Manning

Le cas de la chaîne très chargée peut être directement déduit des hypothèses faites pour la chaîne peu chargée. En effet, augmenter la charge revient à augmenter significativement la valeur de f . Le modèle de blob électrostatique peut donc être reconduit en modifiant certains paramètres. Ainsi, la principale différence réside dans le diamètre ξ_e qui va fortement décroître avec l'augmentation de f . L'augmentation de la charge entraîne également une augmentation de concentration des contre-ions présents en solution. L'énergie d'interaction électrostatique entre le polyion et le contre-ion est contrebalancée par la perte d'entropie de translation du contre-ion situé aux alentours de la chaîne. Lorsque le potentiel électrostatique de la chaîne est faible, il n'y a pas de condensation car la perte d'entropie est trop importante et les contre-ions restent libres au sein de la solution. En revanche, en augmentant le potentiel électrostatique du polyelectrolyte, la perte d'entropie devient moins pénalisante au regard de l'énergie d'attraction électrostatique et le phénomène de condensation est favorisé. Le modèle de condensation des contre-ions a été initié par Oosawa² puis largement développé par Manning¹¹ pour donner naissance au modèle de Oosawa-Manning. Le modèle de condensation de Manning considère deux types de contre-ions au sein d'une solution de polyelectrolyte : les contre-ions libres à forte mobilité situés loin de la chaîne et par opposition les contre-ions condensés autour du squelette de la chaîne. Afin de prouver la cohérence d'un tel modèle, il convient de considérer un fil cylindrique de longueur $L = Nb$ (la chaîne est assimilée à un fil rigide) et de rayon $b/2$. La charge totale du fil est définie par l'intermédiaire du taux de charge f et vaut alors $-Nfe$ dans le cadre d'un fil chargé négativement. Le champ électrique généré par le cylindre s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$E(\vec{r}) = -\frac{f}{b} \frac{e}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \vec{u} \quad (1.30)$$

9. DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 1049–1118.

10. HOLST, M. J. *An analysis and multilevel numerical solution* **1994**.

2. OOSAWA, F., *Polyelectrolytes*, en ; M. Dekker : 1971.

11. MANNING, G. S. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **1996**, *231*, 236–253.

où $\vec{u}$ est un vecteur unitaire de direction radiale. Le potentiel Φ de ce fil est directement calculé à l'aide de la relation $\vec{E} = -\vec{grad}\Phi$:

$$\Phi(r) = \frac{f}{b} \frac{e}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \ln \frac{r}{r_0} \quad (1.31)$$

Les contre-ions de charge $|q|e$ interagissent avec le potentiel du cylindre sous la forme d'une énergie potentielle électrostatique $V(r)$:

$$V(r) = \frac{f}{b} \frac{|q|e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \ln \frac{r}{r_0} \quad (1.32)$$

Il faut alors reconnaître la longueur de Bjerrum l_B définit précédemment au sein de l'équation (1.14) et qui permet d'écrire :

$$V(r) = \frac{f}{b} 2|q|l_B \ln \frac{r}{r_0} kT \quad (1.33)$$

L'existence d'une énergie électrostatique entre le contre-ion et la chaîne chargée permet de déterminer une probabilité de présence de ce premier en utilisant une distribution de Boltzmann :

$$P(r) = P_0 \exp\left(-\frac{V(r)}{kT}\right) = P_0 \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-2\frac{f|q|l_B}{b}} \quad (1.34)$$

Il est possible de décompter le nombre de contre-ions $N(r)$ répartis le long du fil cylindrique de rayon $b/2$:

$$N(r) = \int_0^{b/2} P_0 \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-2\frac{f|q|l_B}{b}} 2\pi r dr \quad (1.35)$$

En regroupant les termes constants dans un terme écrit P_1 et en introduisant le terme de Manning¹² $f_{Manning} = b/(|q|l_B)$:

$$N(r) = P_1 \int_0^{b/2} r^{1-2\frac{f}{f_{Manning}}} dr \quad (1.36)$$

Lorsque $f_{Manning} \leq f$, l'intégrale décrivant la répartition des contre-ions lorsque r tend vers zero, c'est-à-dire au voisinage de la chaîne diverge vers l'infini. Le modèle prévoit alors que pour un tel système instable, une partie des contre-ions va se condenser à proximité jusqu'à ce que la chaîne possède un taux de charge effectif $f_{Manning}$. En d'autre mot, la charge nette portée par la chaîne augmente jusqu'à atteindre le seuil $f_{Manning}$. Au delà de ce seuil, les contre-ions se condensent et la charge nette de la chaîne est constante et égale à $f_{Manning}$. La notion de charge effective f_{eff} de la chaîne est primordiale pour les solutions de polyélectrolytes très chargées. En dessous du taux de charge critique, le taux de charge effectif est égal au taux de charge chimique $f_{eff} = f$. En revanche au delà du critère de Manning, le taux de charge effectif est constant et égal à $f_{eff} = b/(|q|l_B)$.

1.4 Modèle du polyélectrolyte en mauvais solvant

Les polyélectrolytes possédant des groupements à la fois hydrophiles et hydrophobes sur le squelette peuvent être solubles en solution aqueuse mais se retrouvent alors en situation de mauvais solvant. La théorie des polyélectrolytes en mauvais solvant principalement développée par Dobrynin et Rubinstein¹³ permet d'expliquer le comportement surprenant du PMAA. La conformation d'une macromolécule dépend fortement du taux de charge et il convient donc de distinguer trois situations : non chargée, peu chargée et très chargée. L'ensemble des résultats présentés ci-dessous ne traite que le cas d'une chaîne unique. Il s'agit avant tout d'un modèle théorique qui explique de nombreux résultats expérimentaux qui seront présentés par la suite.

12. MANNING, G. S. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 924–933.

13. DOBRYNIN, A. V. et al. *Macromolecules* **1996**, 29, 2974–2979.

1.4.1 De la chaîne neutre...

L'approche théorique présentée par la suite a été développée pour décrire la conformation des polyélectrolytes en mauvais solvant. A cause de la présence des groupements méthyles "hydrophobes", de nombreux auteurs ont utilisé ce modèle pour décrire le comportement du PMAA en solution aqueuse^{9,14}. Pour un polymère non chargé, il est possible de diviser la chaîne en sous unités de diamètre ξ_T appelées blobs thermiques contenant g_T monomères. En dessous de cette taille caractéristique ξ_T , la chaîne polymère adopte une conformation idéale car les interactions de volume exclu sont plus faibles que l'énergie thermique. Cependant pour des tailles au delà de ξ_T , l'énergie de volume exclu devient prépondérante. La macromolécule est donc constituée de N/g_T blobs thermiques comme le montre la figure 1.2.

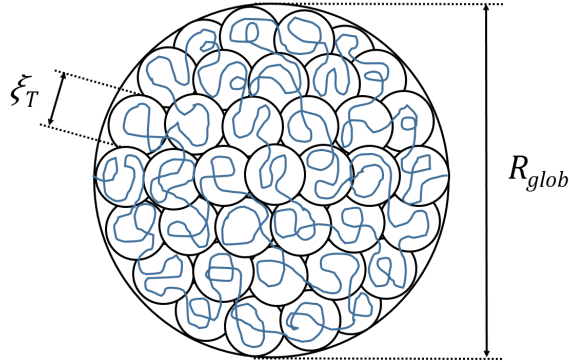


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une chaîne polymère globulaire constituée de blobs thermiques.

La conformation globulaire est adoptée lorsque les blobs thermiques s'attirent mutuellement. Le rayon de ce globule correspond alors au rayon d'une chaîne en mauvais solvant car les interactions monomère-monomère sont favorisées vis-à-vis des interactions monomère-solvant. Les coefficients du viriel utilisés plus tôt dans ce chapitre lors du calcul du rayon de la chaîne en mauvais solvant, ont été approximés sans prendre en compte l'influence de la température. En réalité, ces coefficients proviennent d'un potentiel de Lennard-Jones appliqué au potentiel d'interaction effectif à courte distance entre monomères⁹. Le calcul donne une dépendance à la température du volume exclu :

$$v \approx b^3 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \approx b^3 \tau \quad (1.37)$$

Θ correspond à la température theta à laquelle la chaîne adopte une conformation idéale. Quant à τ , il s'agit de l'écart relatif à cette température theta, aussi appelée température effective. Il faut noter que pour une température $T = \Theta$, le volume exclu est bien nul. Dès lors que $T > \Theta$, le coefficient est positif ce qui traduit la répulsion entre monomères. Dans le cas contraire pour $T < \Theta$, le volume exclu est négatif et traduit l'attraction monomère-monomère. Le coefficient de l'interaction à trois corps reste lui proportionnel à b^6 . La taille du globule R_{glob} s'écrit à partir de l'équation (1.11) :

$$R_{glob} \approx b \left(\frac{N}{|\tau|} \right)^{1/3} \quad (1.38)$$

Il convient également de décrire l'environnement de chaque blob thermique. Un blob situé au centre du globule ne possèdera pas le même nombre de blobs thermiques en tant que voisins qu'un blob situé à la surface du globule. Ce contraste entraîne la naissance d'une énergie de surface F_{surf} correspondant à l'énergie nécessaire pour amener un blob à la surface du globule. En notant S la surface du globule, il y a S/ξ_T^2 blobs à la surface. Sachant que les blobs thermiques s'attirent entre eux avec une énergie de l'ordre de l'énergie thermique il vient :

$$F_{surf} \approx kT \frac{S}{\xi_T^2} \approx \gamma S \quad (1.39)$$

9. DOBRYNIN, A. ; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049–1118.

14. KATCHALSKY, A. ; EISENBERG, H. *Journal of Polymer Science* **1951**, 6, 145–154.

γ représente la tension de surface. La surface du globule est directement proportionnelle à R_{glob}^2 . La taille caractéristique d'un blob thermique peut être déduite de la densité en monomère ϕ au sein du globule :

$$\phi = \frac{N}{R_{glob}^3} \approx \frac{|\tau|}{b^3} \quad (1.40)$$

Au sein d'un blob thermique, la chaîne n'est pas perturbée et adopte une conformation idéale et par conséquent $\xi_T \approx b g_T^{1/2}$ où g_T correspond au nombre de monomères situés dans un blob thermique. La densité en monomère au sein d'un blob s'écrit alors :

$$\phi = \frac{g_T}{\xi_T^3} \approx \frac{1}{b^2 \xi_T} \quad (1.41)$$

Les équations (1.40) et (1.41) donnent la taille caractéristique d'un blob thermique :

$$\xi_T \approx \frac{b}{\tau} \quad (1.42)$$

Finalement l'énergie de surface définie par l'équation (1.39) devient :

$$F_{surf} \approx kT \frac{\tau^2 R_{glob}^2}{b^2} \quad (1.43)$$

1.4.2 ...à la chaîne chargée

Un polyélectrolyte se distingue d'un polymère classique par la présence de charges le long de son squelette. Ces charges négatives pour un polyanion (positives pour un polycation) vont créer des interactions électrostatiques répulsives caractérisées par une longue portée (la longueur de Debye étant d'environ 1000 nm dans l'eau). Afin de minimiser les effets de ce potentiel répulsif, la chaîne polymère va devoir s'étirer afin d'éloigner les charges les unes des autres.

1.4.2.1 Modèle du cigare

Le modèle simple du cigare de Khokhlov¹⁵ est basé sur l'existence de blobs électrostatiques de taille ξ_e telle que l'énergie interfaciale de cohésion compense l'énergie de répulsion électrostatique. Au delà de ξ_e , l'énergie électrostatique l'emporte et gouverne la conformation tandis qu'en dessous de ξ_e la chaîne se comporte comme un polymère classique en mauvais solvant. D'un point de vue électrostatique, la longueur de Bjerrum l_B permet de quantifier la portée des interactions entre deux charges e . À partir de cette longueur caractéristique, il est possible de définir un potentiel d'interaction Coulombien qui s'écrit :

$$U_e = \frac{z_+ z_- kT l_B}{r} \quad (1.44)$$

z_+ et z_- représentent les charges et r la distance entre ces dernières. Deux cas de figures se présentent alors en fonction de la valeur relative de la distance entre charges et la longueur caractéristique de Bjerrum. Si la distance entre les charges est inférieure à la longueur de Bjerrum, le potentiel d'interaction est supérieur à l'agitation thermique. Au contraire, lorsque la distance charge-charge augmente et dépasse la longueur caractéristique, l'agitation thermique prédomine. Le potentiel d'interaction Coulombien ne représente que l'interaction entre deux charges ponctuelles. Il est alors possible d'appliquer le raisonnement précédent au polyélectrolyte étudié ici. Un blob électrostatique possède N_e monomères et sa charge globale q_e dépend directement du taux de charge $q_e = f N_e e$ où e est la charge portée par un électron. L'énergie de répulsion électrostatique définie par l'équation (1.44) devient :

$$U_e = \frac{(f N_e)^2 kT l_B}{\xi_e} \quad (1.45)$$

Lorsque cette énergie est égale à l'énergie interfaciale, il est possible de déterminer la taille du blob électrostatique :

15. KHOKHLOV, A. R. *Journal of Physics A : Mathematical and General* **1980**, 13, 979.

$$\frac{(fN_e)^2 kT l_B}{\xi_e} = kT \frac{\tau^2 \xi_e^2}{b^2} \quad (1.46)$$

La chaîne à l'intérieur du blob est en mauvais solvant donc $N_e \approx \left(\frac{\xi_e}{b}\right)^3$ et l'équation précédente devient :

$$\xi_e \approx b \left(\frac{l_B}{b}\right)^{-1/3} f^{-2/3} \quad (1.47)$$

Plus le taux de charge augmente et plus la taille des blobs électrostatiques diminue. Il y en a par conséquent un plus grand nombre et la longueur de la chaîne est elle aussi plus importante. A l'intérieur d'un blob électrostatique, la chaîne est en mauvais solvant donc $N_e \approx \tau(\xi_e/b)^3$ et par conséquent :

$$N_e \approx \tau \left(\frac{l_B}{b}\right)^{-1} f^{-2} \quad (1.48)$$

A de plus grandes échelles, la chaîne composée de blobs électrostatiques adopte une conformation cylindrique dont la longueur L_{cig} est :

$$L_{cig} \approx \frac{N}{N_e} \xi_e \approx b N \tau^{-1} \left(\frac{l_B}{b}\right)^{2/3} f^{4/3} \quad (1.49)$$

La représentation la plus simple d'un cigare contenant quatre blobs électrostatiques est donnée figure 1.3.

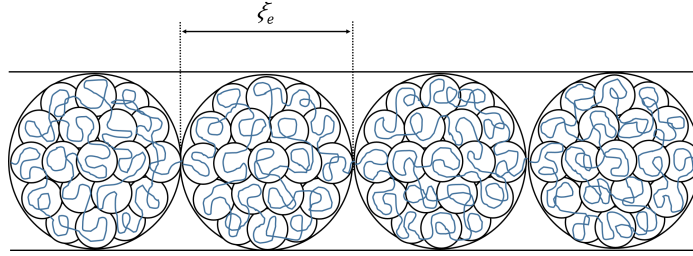


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de blobs électrostatiques adoptant une conformation en cigare.

Même si ce modèle paraît tout à fait applicable à un polyélectrolyte chargé en mauvais solvant, il n'en est pas moins vrai que l'éloignement des charges portées par chaque blob électrostatique est faible puisque ces derniers sont accolés. Une meilleure façon de minimiser les répulsions entre ces blobs est proposée par le modèle du collier de perles.

1.4.2.2 Modèle du collier de perles

L'introduction de charges modifie le comportement globulaire du polyélectrolyte en mauvais solvant et influence sa conformation. Afin de s'en persuader, il suffit de considérer une chaîne neutre en conformation globulaire qui va être progressivement chargée. Ce problème est similaire à celui de l'instabilité de Rayleigh d'une goutte de liquide chargée¹⁶. Au delà d'une certaine quantité de charges au sein de la goutte de liquide, cette dernière éclate en gouttes de plus petites tailles afin que la tension de surface puisse de nouveau stabiliser la goutte aux dépens de l'énergie de répulsion électrostatique.

Pour le polyélectrolyte en mauvais solvant, l'augmentation du taux de charge revient à augmenter la fraction f de monomères chargés le long de la chaîne. Plus la chaîne se charge, et plus l'énergie électrostatique du globule devient importante et vient concurrencer l'énergie de surface responsable de son maintien. Une valeur critique f_{cri} , correspondant à une fraction de charges pour laquelle l'énergie de surface ne parvient plus à compenser l'énergie électrostatique qui s'accumule va être atteinte. Dès lors, le globule n'est plus maintenu et "éclate" en plus petits globules afin de minimiser l'énergie électrostatique. Ces globules sont reliés par un fil ou corde ce qui forme un collier

16. RAYLEIGH, L. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, 14, 184–186.

de perles¹³. En effet, contrairement au problème présenté par Rayleigh pour une goutte de liquide, la chaîne polymère ne peut être coupée. La formation de la structure en collier de perles intervient lorsque l'énergie électrostatique à l'intérieur du globule est égale à l'énergie de surface :

$$kT \frac{(f_{cri}N)^2 l_B}{R_{glob}} = kT \frac{\tau^2 R_{glob}^2}{b^2} \quad (1.50)$$

La fraction critique en charge que le globule peut supporter avant d'éclater et de changer de conformation s'écrit alors :

$$f_{cri} \approx \left(\frac{l_B N}{b\tau} \right)^{-1/2} \quad (1.51)$$

Le globule reste stable tant que la fraction de charges reste inférieure à cette fraction critique. Au delà, il se scinde en globules de plus petite taille jusqu'à ce que la taille de ces derniers satisfasse le critère de stabilité énoncé ci-dessus. Ces globules appelés perles sont reliés par des cordes ou fils de blobs thermiques et forment un collier de perles comme le montre la figure 1.4.

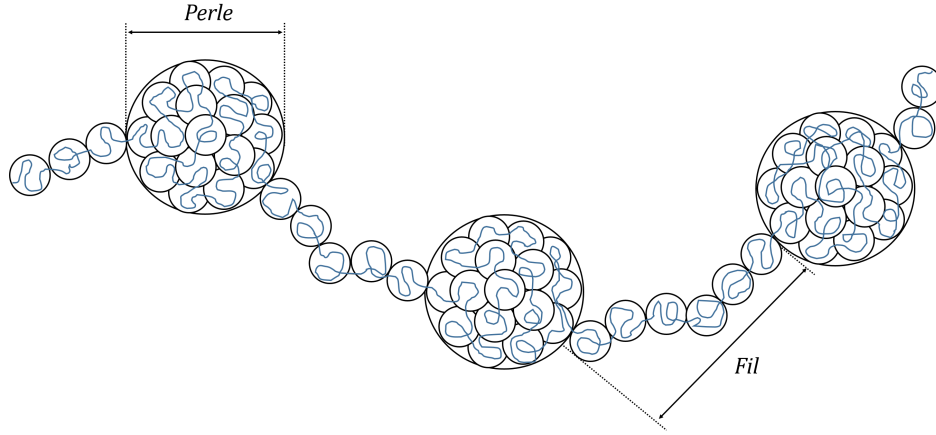


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d'un polyélectrolyte fortement chargé en mauvais solvant adoptant une conformation en collier de perles.

Tout comme le modèle du cigare, la taille de la perle est indépendante du nombre total de monomère et n'est le résultat que d'une balance énergétique. Cependant, ici, la corde permet de minimiser au maximum la répulsion entre les perles en les éloignant contrairement à ce qui se passe pour le modèle du cigare. Le diamètre de la perle ainsi que la longueur du fil peuvent aussi être calculés ce qui permet d'obtenir la longueur du collier L_{col} ¹⁷ :

$$L_{col} \approx bN\tau^{-1/2} \left(\frac{l_B}{b} \right)^{1/2} f_{eff} \quad (1.52)$$

Plus simplement, un collier est constitué de perles contenant N_p monomères et de cordes reliant ces perles en possédant un nombre N_c . Une simple description de ce modèle se fait par l'intermédiaire de couples perle-corde. Connaissant le diamètre d'une perle et la longueur d'un fil, il est aussi possible d'obtenir une loi d'échelle pour la longueur du collier L_{col} :

$$L_{col} \approx bN \quad (1.53)$$

Ce résultat est le même que pour un polyélectrolyte en bon solvant et solvant theta. La longueur de la chaîne est directement proportionnelle à la quantité de monomères de la macromolécule. Il faut aussi remarquer qu'en terme

13. DOBRYNIN, A. V. et al. *Macromolecules* **1996**, 29, 2974–2979.

17. BAIGL, D. Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.

d'exposant de Flory, le régime polyelectrolyte correspond à $\nu = 1$.

1.4.3 Vers un modèle unifié ?

Le modèle du cigare et du collier de perle se basent tous les deux sur une balance énergétique mais les conformations obtenues au final sont très différentes. Le collier de perle est beaucoup plus long et semble favorisé d'un point de vue énergétique car les cordes réduisent les répulsions électrostatiques entre perles contrairement à ce qui se passe pour le cigare. Les méthodes de simulations numériques ont montré que les polyelectrolytes hydrophobes chargés en solution aqueuse adoptent préférentiellement la conformation en collier de perles et ce en prenant en compte la présence des contre-ions dans l'environnement de la macromolécule^{18,19}. La figure 1.5 montre les changements de conformation d'une chaîne composée de 200 monomères obtenus par simulation¹³.

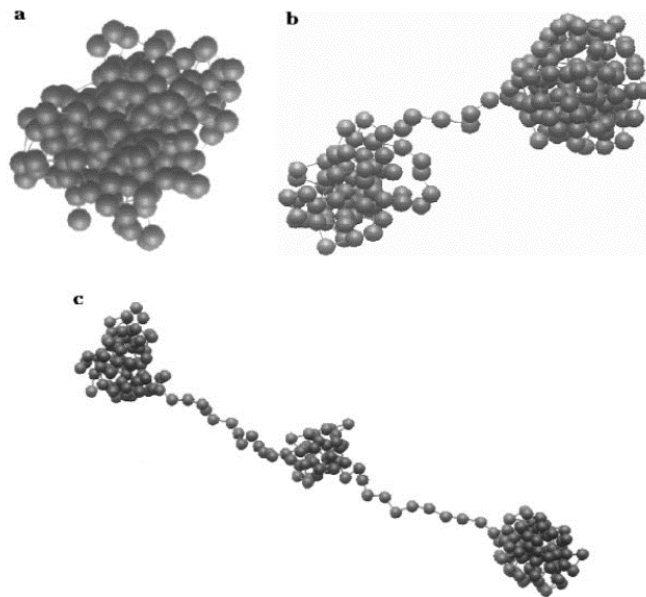


FIGURE 1.5 – Conformation d'une chaîne uniformément chargée en condition de mauvais solvant à différents taux de charges¹³ : (a) $f = 0$ (b) $f = 0.125$ et (c) $f = 0.15$.

2 Régimes semi-dilué et concentré de polyelectrolyte

A très faible concentration, les macromolécules sont des pelotes isolées, très éloignées les unes des autres qui adoptent par conséquent un comportement conformationnel quasi identique à celles d'une macromolécule unique en solution. Le régime est alors qualifié de régime dilué. Plus la concentration en polymère augmente, et plus les chaînes sont proches les unes des autres. Au delà de la concentration critique de recouvrement c^* , les chaînes se recouvrent et le régime est dit semi-dilué. Les solutions sont toujours principalement constituées de solvant mais une grande partie de leurs propriétés physico-chimiques sont dictées par les recouvrements entre macromolécules. En régime concentré, les interactions de type volume exclu sont inexistantes.

2.1 Régime semi-dilué de polyelectrolytes

Les polyelectrolytes se recouvrent lorsque la distance entre les macromolécules est du même ordre de grandeur que leur taille. Une estimation de la concentration critique de recouvrement c^* est obtenue lorsque la densité de monomères à l'intérieur du volume occupé par la pelote est égale à la densité totale de monomères au sein de la solution :

18. LIMBACH, H. J. et al. en *EPL (Europhysics Letters)* **2002**, 60, 566.

19. MICKA, U. et al. *Langmuir* **1999**, 15, 4033–4044.

13. DOBRYNIN, A. V. et al. *Macromolecules* **1996**, 29, 2974–2979.

$$c^* \approx \frac{N}{R_F^3} \approx b^{-3} N^{-2} \frac{l_B}{b}^{-1} f^{-2} \quad (1.54)$$

Dans le cas d'une chaîne neutre idéale $c^* \approx b^{-3} N^{-1/2}$. A la vue de ces deux approximations, la concentration critique de recouvrement d'une solution de polyélectrolyte chargé est beaucoup plus faible que celle d'une solution de polymère neutre de même masse. Il est ainsi aisé d'intuiter que la plupart des études sur les polyélectrolytes sont effectuées en régime semi-dilué.

2.1.1 Longueur de corrélation

En régime semi-dilué, pour de faibles distances les monomères sont entourés par des molécules de solvant et quelques monomères appartenant à la même chaîne. Pour qu'un monomère joigne un monomère appartenant à une autre chaîne, il doit le faire par l'intermédiaire d'une sphère de rayon ξ . ξ est appelée longueur de corrélation et constitue le concept fondamental du régime semi-dilué. Au delà de c^* , la solution de polyélectrolyte peut être assimilée à un réseau dont le paramètre de maille est égal à ξ .

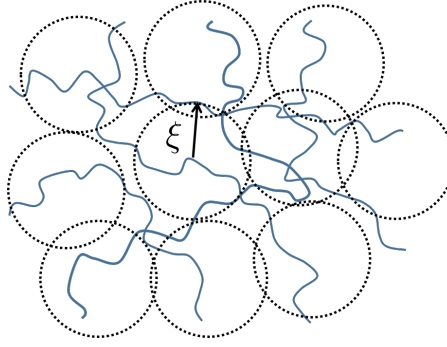


FIGURE 1.6 – Représentation d'un réseau de polymère en solution semi-diluée.

Pour des échelles de distances inférieures à ξ , les sections des macromolécules situées à l'intérieur du volume de corrélation contiennent g monomères et leur conformation est la même que dans le régime dilué. Les volumes de corrélations associées à la longueur ξ contiennent essentiellement du solvant et des monomères appartenant à une même chaîne. Le réseau peut être représenté par un ensemble de volumes de corrélation très comprimés comme le montre la figure 1.6. Cette notion de longueur de corrélation s'applique aussi bien à des solutions de polymères neutres qu'à des solutions de polyélectrolytes. Néanmoins, pour ces derniers, un modèle plus élaboré prenant en compte la présence d'interactions électrostatiques a été développé.

2.1.2 Cellule de Katchalsky

Pour une solution semi-diluée de polyélectrolyte, la charge globale d'un volume de corrélation ξ^3 est neutre du fait de la présence des contre-ions qui compensent la charge portée par les g monomères. Par conséquent, les interactions électrostatiques entre volumes de corrélations sont négligées. Néanmoins, à l'intérieur de chaque sphère de corrélation, la section de chaîne peut être divisée en blocs électrostatiques de taille ξ_e . Chaque monomère chargé est soumis aux interactions électrostatiques répulsives des autres monomères chargés mais aussi aux interactions électrostatiques attractives des contre-ions tous situés à l'intérieur de la sphère de corrélation. Ces considérations sont regroupées au sein du modèle de la cellule de Katchalsky^{20,21}. Une cellule de corrélation de géométrie cylindrique de hauteur ξ et de rayon $\xi/2$ contient les blocs électrostatiques de la chaîne situés à proximité de son axe principal. La figure 1.7 illustre le concept de cellule cylindrique de Katchalsky.

20. FUOSS, R. M. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1951**, 37, 579–589.

21. ALFREY, T. et al. en *Journal of Polymer Science* **1951**, 7, 543–547.

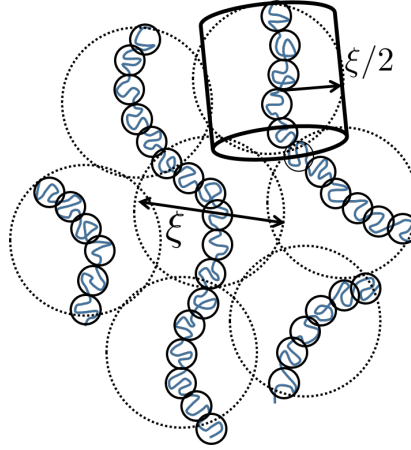


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'une solution semi-diluée de polyélectrolytes divisée en cellules de Katchalsky.

Les interactions intra-chaînes entre le monomère chargé et la section de la chaîne contenue dans le cylindre mais aussi les interactions avec les contre-ions contenus dans le volume du cylindre sont prises en compte par ce modèle⁹. L'énergie totale d'interaction par monomère comporte également une partie élastique (voir le premier terme de l'équation (1.17) appliqué au blob électrostatique pour un nombre N_e de monomères) due à l'étirement de la chaîne à l'échelle du blob électrostatique. En utilisant un profil de distribution homogène des contre-ions, l'énergie totale d'interaction par monomère s'écrit⁹ :

$$\frac{U_{tot}}{kT} \approx \frac{\xi_e^2}{b^2 N_e^2} + \frac{l_B f c^2 N_e}{\xi_e} \ln \left(\frac{\xi}{N_e} \right) - l_B f^2 c^3 \xi^3 \quad (1.55)$$

La minimisation de cette énergie donne des lois d'échelles pour la longueur de corrélation ainsi que le nombre de monomères au sein d'un volume de corrélation^{22,23} :

$$\begin{aligned} \xi &\approx c^{-1/2} \\ g &\approx c \xi^3 \end{aligned} \quad (1.56)$$

A noter, qu'au delà de la longueur de corrélation, la conformation de la chaîne polyélectrolyte est gaussienne.

2.1.3 Influence du sel

La longueur de persistance (longueur pour laquelle le segment de chaîne conserve sa rigidité) d'une chaîne polyélectrolyte en régime dilué est toujours supérieure ou égale à la longueur d'écrantage de Debye κ^{-1} en l'absence de sel. En régime semi-dilué, sans ajout de sel, la longueur de Debye est du même ordre de grandeur que la longueur de corrélation pour des chaînes fortement chargées ($f \approx 1$) et supérieure à ξ pour des chaînes moins chargées. De même d'un point de vue purement électrostatique, du fait de la neutralité du volume de corrélation, la longueur de Debye est considérée comme égale à la longueur de corrélation²⁴. La chaîne est rigide pour des échelles inférieures à ξ ce qui rejoint les hypothèses du modèle de Katchalsky.

L'ajout de sel entraîne une diminution de κ^{-1} et lorsque cette longueur devient inférieure à la maille du réseau, la longueur de persistance du polyélectrolyte diminue. En présence de sel et dans le régime semi-dilué, la conformation de la chaîne dépend fortement de l'échelle de longueur d considérée :

i) $d < \kappa^{-1}$,

9. DOBRYNIN, A. ; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 1049–1118.

22. DE GENNES, P. et al. *Journal de Physique* **1976**, *37*, 1461–1473.

23. PFEUTY, P. *Le Journal de Physique Colloques* **1978**, *39*, C2–149–C2–160.

24. KHOKHLOV, A. R. ; KHACHATURIAN, K. A. *Polymer* **1982**, *23*, 1742–1750.

à des échelles inférieures à la longueur d'écrantage de Debye, la conformation est similaire à un cylindre rigide. Cette section de chaîne contient par conséquent κ^{-1}/ξ_e blobs électrostatiques et $N_e\kappa^{-1}/\xi_e$ monomères.

- ii) $\kappa^{-1} < d < \xi$,
la statistique de la chaîne obéit à celle d'une marche aléatoire sans point de double (la chaîne ne peut occuper deux fois le même point). La conformation est reliée à la qualité du solvant ν par la formule classique de Flory.
- iii) $\xi < d$,
la chaîne est considérée comme idéale.

La longueur de corrélation ξ_{sel} d'une chaîne polyélectrolyte en présence d'une concentration c_{sel} de sel s'écrit⁹ pour un bon solvant $\nu = 3/5$:

$$\begin{aligned}\xi_{sel} &\approx \kappa^{-1} \left(\frac{g\xi_e}{\kappa^{-1}N_e} \right)^{3/5} \\ &\approx \xi \left(1 + \frac{2c_{sel}}{c_{l_B}^b} \right)^{1/4}\end{aligned}\tag{1.57}$$

En présence de sel, la longueur de corrélation n'évolue plus en fonction de $c^{-1/2}$ mais en $c^{-3/4}$.

2.2 Régime concentré

Les solutions concentrées de polymères sont très peu étudiées au sein de la littérature. Théoriquement, le modèle développé par Edwards et Doi²⁵ est le plus utilisé pour décrire le comportement des chaînes polymères au sein du régime concentré. Ce modèle est fondé sur l'existence de fluctuations de concentrations selon le régime étudié. Au sein des régimes dilué et semi-dilué, la fraction volumique en polymère est faible et la solution est principalement constituée de solvant. Les fluctuations de concentrations sont par conséquent très importantes dans ces deux régimes. La théorie de groupe de renormalisation, en physique statistique ; de groupe est alors utilisée pour déterminer les lois d'échelles. En revanche, en régime concentré, les fluctuations de concentration deviennent négligeables ce qui permet d'appliquer la théorie RPA (Random Phase Approximation). De même, pour les solutions concentrées de polyélectrolyte, cette théorie permet de décrire l'évolution des lois d'échelles.

2.2.1 ...de polymère en solution

La théorie RPA repose sur l'application d'un potentiel de perturbation $W(\vec{r})$ à un système constitué de monomères. Le changement de densité de monomère $\delta\phi$ résultant de cette perturbation est retranscrit au travers d'une fonction de réponse $S(\vec{r}, \vec{r}')$. Un réseau de type Flory-Huggins constitué de N monomères, est utilisé comme base de modélisation. La fonction de réponse $S_{n,m}(\vec{r}, \vec{r}')$ est directement relié à la fonction de corrélation de paire²⁶ :

$$S_{n,m}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \delta\phi_n(\vec{r}) \delta\phi_m(\vec{r}') \rangle\tag{1.58}$$

Le potentiel total est composé du potentiel externe $W(\vec{r}')$ et d'un potentiel interne $U(\vec{r}')$ du fait de la présence d'autres chaînes environnantes. $W_m(\vec{r}')$ appliquée au m -ième monomère agit sur la totalité des monomères et la fluctuation locale de densité en monomère $\delta\phi_n(\vec{r})$ s'écrit²⁷ :

$$\delta\phi_n(\vec{r}) = -\frac{1}{kT} \sum_m S_{n,m}(\vec{r}, \vec{r}') [W_m(\vec{r}') + U(\vec{r}')] \tag{1.59}$$

En se plaçant dans l'espace réciproque :

9. DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049–1118.

25. DOI, M.; EDWARDS, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, en ; Clarendon Press : 1988.

26. YVON, J., *Les corrélations et l'entropie en mécanique statistique classique* ; Monographies Dunod, 60 ; Dunod : Paris, 1966 [c1965].

27. MABROUK, B. Séparation de phase des mélanges de polymères., 2006.

$$\begin{aligned}
 S_{n,m}(\vec{q}) &= \sum_{\vec{r}'} S_{n,m}(\vec{r}', \vec{r}') \exp(-i\vec{q}(\vec{r}' - \vec{r}')) \\
 W_m(\vec{q}) &= \sum_{\vec{r}'} W_m(\vec{r}') \exp(-i\vec{q}\vec{r}') \\
 U(\vec{q}) &= \sum_{\vec{r}'} U(\vec{r}') \exp(-i\vec{q}\vec{r}')
 \end{aligned} \tag{1.60}$$

Il vient alors par transformée de Fourier la relation suivante :

$$\delta\phi_n(\vec{q}) = -\frac{1}{kT} \sum_m S_{n,m}(\vec{q}) [W_m(\vec{q}) + U(\vec{q})] \tag{1.61}$$

Cette relation est la base du raisonnement par RPA. Pour une solution concentrée de polymère A , en utilisant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ^{28} :

$$S^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{S_A(\vec{q})} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \tag{1.62}$$

où $S(\vec{q})$ est le facteur de structure global, $S_A(\vec{q})$ est la fonction de corrélation du polymère A et ϕ représente la fraction volumique de polymère. La suite du développement montre une dépendance de la longueur de corrélation à la concentration telle que $\xi \approx c^{-1/2}$ pour une solution de polymère en bon solvant tandis qu'en solution semi-diluée $\xi \approx c^{-3/4}$.

2.2.2 ...de polyélectrolytes

Les lois d'échelles déterminées en présence et en l'absence de sel montrent que plus la concentration en polyélectrolyte augmente et plus la taille du réseau ξ diminue. A partir d'une concentration c^{**} , la longueur de corrélation est du même ordre de grandeur que la taille d'un blob électrostatique ξ_e . Dans ce régime élevé de concentration, la conformation de la chaîne est gaussienne à toutes les échelles puisque les interactions électrostatiques sont très faibles. La concentration c^{**} est définie comme étant la concentration pour laquelle la densité de monomères à l'intérieur du blob électrostatique est égale à la densité totale de monomères au sein de la solution :

$$c^{**} \approx \frac{N_e}{\xi_e^3} \tag{1.63}$$

En remplaçant N_e et ξ_e par les relations obtenues par l'intermédiaire des équations (1.21) :

$$c^{**} \approx b^{-3} \left(f^2 \frac{l_B}{b} \right)^{\frac{1-3\nu}{\nu-2}} \tag{1.64}$$

Du point de vue des polyélectrolytes, le régime concentré est constitué d'un empilement compact de blobs électrostatiques. Les interactions de volume exclu ainsi que les interactions électrostatiques sont écrantées. Le facteur de structure déterminé par RPA de solutions concentrées de polyélectrolytes s'écrit²⁹ :

$$S^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{S_0(\vec{q})} + v + w^2 c + \frac{4\pi l_B f^2}{q^2 + \kappa^2} \tag{1.65}$$

$S_0(\vec{q})$ est le facteur de structure d'une chaîne gaussienne associée à la fonction de Debye et les coefficients v et w sont respectivement les second et troisième coefficients du développement du viriel. En diffusion aux petits angles, le facteur de structure présente un pic de corrélation q^* dont la position dépend de la concentration¹ tel que $q^* \approx f^{1/2} c^{1/4}$. Sachant que $q^* \approx 1/\xi$ la loi d'échelle associée à la longueur de corrélation d'une solution de polyélectrolyte en régime concentré s'écrit :

28. DOI, M., *Introduction to Polymer Physics*, en ; Clarendon Press : 1996.

29. JOANNY, J. ; LEIBLER, L. *Journal de Physique* **1990**, 51, 545-557.

1. BARRAT, J.-L. ; JOANNY, F. in *Advances in Chemical Physics*, PRIGOGINE, I., RICE, S. A., eds. ; John Wiley & Sons, Inc. : 1996, p. 1-66.

$$\xi \approx c^{-1/4} \quad (1.66)$$

2.2.3 Pic de diffusion

Lors de mesures de diffusion aux petits angles (voir annexe A), les solutions de polyélectrolytes présentent un maximum d'intensité diffusée obtenu pour un vecteur de diffusion noté q^* . Ce maximum n'est pas visible pour des solutions de polymères neutres ou bien des solutions de polyélectrolytes en présence de sel pour lesquels les interactions électrostatiques sont écrantées. Le pic polyélectrolyte est la conséquence de la présence d'interactions électrostatiques au sein de la solution. En l'absence de sel, la position du pic de structure est donné par l'équation suivante³⁰ :

$$(q^{*2} + \kappa^2)^2 = \frac{24\pi l_B f^2 c}{b^2/2} \quad (1.67)$$

Suivant le régime de concentration étudié et à taux de charge constant, la position du pic évolue selon des lois de puissance de la concentration différentes³¹. En régime dilué, un ordre liquide entre macromolécules²² entraîne une dépendance en $c^{1/3}$. Au sein des régimes semi-dilué et concentré, q^* est relié à la seule longueur pertinente du système dans l'espace réel qui est la longueur de corrélation ξ . La relation $q^* \approx 1/\xi$ permet de déterminer les lois de puissance de la concentration décrivant l'évolution du pic polyélectrolyte dans ces deux régimes. D'après les lois d'échelles déterminées par les équations (1.56) et (1.66), la position du pic polyélectrolyte varie en $c^{1/2}$ en régime semi-dilué et en $c^{1/4}$ en régime concentré. Des expériences de diffusion de neutrons effectuées sur des solutions de poly(styrène sulfonate) dans les trois régimes³² confirment les lois d'échelles obtenues pour la position de q^* comme le montre la figure 1.8.

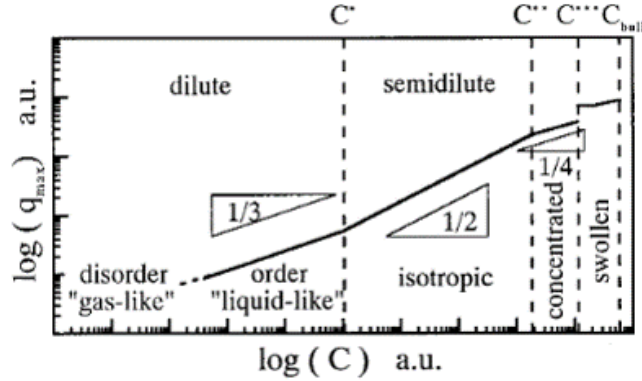


FIGURE 1.8 – Evolutions de la position du pic de corrélation pour des solutions de NaPSS dans l'eau pour les différents régimes de concentrations³².

2.3 Cas du mauvais solvant

La chaîne polyélectrolyte en mauvais solvant adopte une conformation globulaire compacte en dessous d'un taux de charge critique au delà duquel le globule éclate subitement et adopte une conformation en collier de perle. En conformation globulaire, le rayon de la chaîne est moins important à masse molaire égale que pour une chaîne dans des conditions de bon solvant. Il est ainsi évident que la concentration critique est plus élevée pour un polymère possédant les mêmes caractéristiques lorsqu'il se trouve dans un mauvais solvant. Néanmoins, la loi d'échelle décrivant l'évolution de la concentration critique de recouvrement c^* donne la $c^* \approx b^{-3}$. Au delà du taux de charge critique, la conformation en collier de perle correspond à un régime polyélectrolyte puisque les interactions

30. LORCHAT, P., *Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés*; Strasbourg : 2012.

31. COMBET, J. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 153–176.

22. DE GENNES, P. et al. *Journal de Physique* **1976**, 37, 1461–1473.

32. NISHIDA, K. et al. en *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 8671.

électrostatiques deviennent prépondérantes. Néanmoins, en régime semi-dilué, le collier de perle peut se retrouver dans deux régimes différents.

2.3.1 Régime semi-dilué de collier de perles

Au-delà de la concentration critique, les chaînes se recouvrent et forment un réseau tridimensionnel défini par la longueur de corrélation. En mauvais solvant, le polyélectrolyte est constitué de perles reliées par des fils, le tout formant un collier. Trois échelles de longueurs définissent le collier de perle : la taille des perles D_p , la longueur des cordes l_c et la taille des blobs thermiques ξ_T . Ces trois longueurs caractéristiques influencent les propriétés physico-chimiques des solutions semi-diluées de polyélectrolyte en mauvais solvant. La concentration critique de recouvrement est définie de façon similaire à celle de polyélectrolytes ou polymères classiques. Elle correspond à la concentration pour laquelle la densité de monomères à l'intérieur du volume occupé par un collier de perles est égale à la densité totale de monomères au sein de la solution. En utilisant l'équation (1.52), il vient :

$$c^* \approx \frac{N}{L_{col}^3} \approx b^{-3} N^{-2} \tau^{3/2} \left(\frac{l_B}{b} \right)^{-3/2} f_{eff}^{-3} \quad (1.68)$$

Cette concentration critique diffère de la concentration critique déterminée pour les polyélectrolytes en bon solvant (équation (1.54)) d'un facteur $\tau^{3/2} (l_B/b)^{-1/2} f_{eff}^{-1}$ supérieur à 1¹⁷. La concentration critique de recouvrement est donc plus élevée à masse molaire égale pour un polymère en mauvais solvant du fait du caractère plus compact du collier de perles vis-à-vis de la chaîne en bon solvant constituée de blobs électrostatiques.

En solution semi-diluée, la conformation de la chaîne est la même que celle dans le régime dilué pour des échelles de longueurs inférieures à la longueur de corrélation. En revanche au delà de ξ_{col} , la chaîne est représentée par une marche aléatoire de segments de longueur ξ_{col} et donc $L_{col} \approx \xi_{col} (c/c^*)^{1/2}$. La longueur de corrélation est alors calculée telle que :

$$\xi_{col} \approx L_{col} \left(\frac{c^*}{c} \right)^{1/2} \approx b^{-1/2} c^{-1/2} \tau^{1/4} \left(\frac{l_B}{b} \right)^{-1/4} f_{eff}^{-1/2} \quad (1.69)$$

La loi d'échelle obtenue rappelle celle déterminée pour une solution semi-diluée de polyélectrolyte classique avec une dépendance en $c^{-1/2}$.

2.3.2 Régimes du collier et de la perle

Deux régimes peuvent être distingués dans le cadre des solutions semi-diluées de colliers de perles. Au delà de c^* , tant que la longueur de corrélation est grande devant la longueur de la corde L_{cor} , le régime de la corde prévaut. En revanche, plus la concentration augmente, plus la longueur de corrélation se rapproche de L_{cor} . Lorsque $L_{cor} \approx \xi_{col}$, la longueur caractéristique dominante n'est plus la longueur des cordes mais par le diamètre des perles d'où l'appellation de régime de la perle. La figure 1.9 illustre les différences entre ces deux régimes :

17. BAIGL, D. Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.

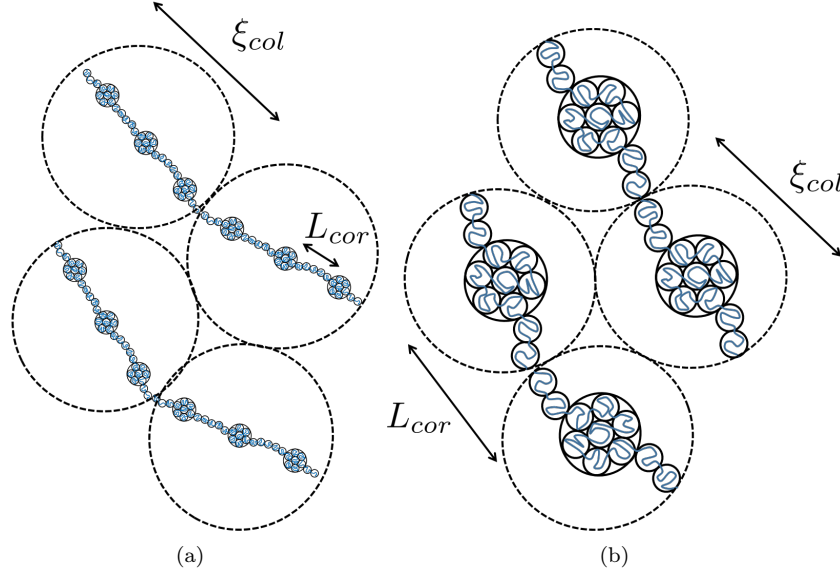


FIGURE 1.9 – (a) Régime de la corde et (b) régime de la perle en solution semi-diluée pour un polyélectrolyte en mauvais solvant.

Dans le régime de la corde, la longueur de corrélation ne suit plus la même loi d'échelle¹⁷ :

$$\xi_{col} \approx c^{-1/3} \tau^{1/3} \left(\frac{l_B}{b} \right)^{-1/3} f_{eff}^{-2/3} \quad (1.70)$$

La dépendance en $c^{-1/3}$ de la longueur de corrélation rappelle la loi d'échelle déterminée dans le régime dilué où elle dépend aussi de la taille N de la chaîne, ce qui n'est pas le cas ici. Le tableau 1.1 résume les différentes lois d'échelles obtenues suivant que le polyélectrolyte se situe en bon ou mauvais solvant.

TABLE 1.1 – Lois d'échelles des solutions de polyélectrolytes en fonction des régimes de concentration selon le modèle utilisé.

c	Modèle	
	Bon solvant	Collier de perles
$c < c^*$	$\xi \approx c^{-1/3}$	$\xi \approx c^{-1/3}$
$c^* < c < c^{**}$	$\xi \approx c^{-1/2}$	$\xi > l_{cor} \quad \xi \approx c^{-1/2}$ $\xi \approx l_{cor} \quad \xi \approx c^{-a\#}$ $\xi < l_{cor} \quad \xi \approx c^{-1/3}$
$c^{**} < c$	$\xi \approx c^{-1/4}$	—
$\# \frac{1}{3} < a < \frac{1}{2}$		

3 Le poly(acide méthacrylique) : un polyélectrolyte classique ?

Le poly(acide méthacrylique), couramment appelé PMAA, est un polyacide et par conséquent un polyélectrolyte. La fonction acide carboxylique située en α (voir figure 1.10) de la fonction méthyle du monomère peut s'ioniser au sein d'un milieu polaire. En solution aqueuse, le PMAA possède des caractéristiques très intéressantes attribuées

17. BAIGL, D. Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.

notamment à la présence de groupements méthyl "hydrophobes" au sein de son motif de répétition³³. Des modèles théoriques ont été établis afin d'expliquer ces comportements dus à la combinaison du caractère polyacide et du caractère hydrophobe.

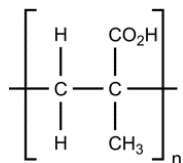


FIGURE 1.10 – Monomère de poly(acide méthacrylique).

3.1 Le PMAA : un polyacide

Un polyacide est un polymère dont la particularité est de posséder une ou plusieurs fonctions acides au sein de son motif de répétition. En solution aqueuse, le taux de charge porté par le polyacide est directement relié au pH. Lorsque le taux de charge à la surface de la macromolécule est indépendant du milieu, il faut employer le terme de polyacide fort. Dans ce cas, les charges le long de la chaîne sont dites gelées. L'exemple le plus connu et à la fois largement étudié est le poly(styrène sulfonate) de sodium. En solution aqueuse, les groupements sulfonates SO_3^- ne peuvent capter de proton quel que soit le pH puisqu'il s'agit de bases très faibles. Dans le cas contraire, si le taux de charge dépend directement du milieu dans lequel la macromolécule est introduite, le polyacide est qualifié de polyélectrolyte faible. Le poly(acide acrylique) ou encore le poly(acide méthacrylique) en solution aqueuse sont des polyacides faibles. Le degré d'ionisation d'un polyacide correspondant au nombre de groupements chargés dépend directement de la valeur du pH. Cependant en solution, les groupements acides du squelette macromoléculaire ne se comportent pas comme de simples bases ou acides de faible masse molaire.

3.1.1 Généralités sur les polyacides

Dans le cas d'un polyacide faible comme le PMAA, l'équilibre acide/base pour un monomère s'écrit :



A^- représente le groupement carboxylate du monomère chargé négativement tandis que HA est le groupement acide carboxylique. H^+ est l'ion hydronium dissout en solution. A partir de cette réaction simple, une constante cinétique peut être définie :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = 10^{-pK_a} \quad (1.71)$$

$[A^-]$ et $[HA]$ représentent respectivement les concentrations de monomères dissociés et non dissociés tandis que $[H^+]$ est la concentration en ion hydronium. Pour rappel, $[H^+] = 10^{-pH}$. Il est commun d'introduire le degré d'ionisation α défini comme suit :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{[M]} \quad (1.72)$$

$[M]$ est la concentration totale en monomère ionisable. Le degré d'ionisation permet alors de relier le pH au pKa de l'espèce par la relation suivante :

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.73)$$

Lors d'un dosage d'un acide par une base, la concentration ajoutée en base $[Base]$ est connue et permet de définir le degré de neutralisation α' :

33. MORAWETZ, H. *Macromolecules* **1996**, 29, 2689–2690.

$$\alpha' = \frac{[Base]}{[M]} \quad (1.74)$$

Les degrés de neutralisation et ionisation sont alors reliés au pH de la solution par l'équation suivante :

$$\alpha = \alpha' + \frac{[H^+]}{[M]} \quad (1.75)$$

La charge portée par les unités de la chaîne polymère est dépendante de celle des unités voisines du fait de leur lien covalent. La dissociation des groupements acides est corrélée à la position et au nombre d'autres groupements chargés le long de la chaîne. Il faut alors parler de $pK_{apparent}$ ou pK_{ap} plutôt que de pK_a . La simple comparaison de courbes de titrages d'une solution de monomère avec une solution de polymère suffit à illustrer la différence majeure entre un acide simple et un polyacide³⁴. L'exemple du titrage de l'acide acétique et du polymère correspondant le poly(acide acrylique) est présenté figure 1.11 :

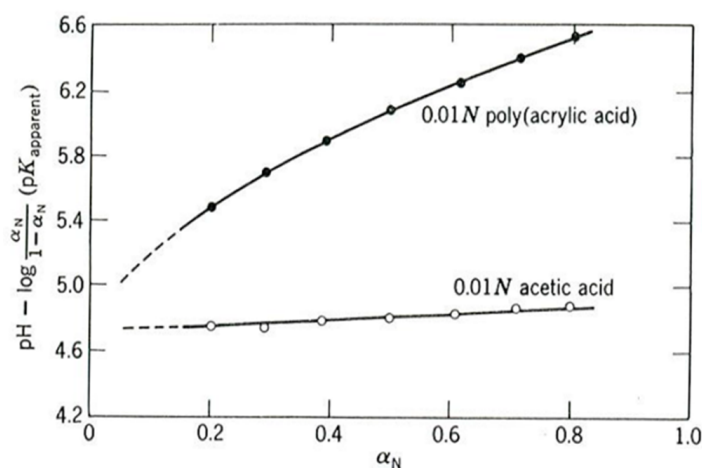


FIGURE 1.11 – Évolution de la valeur du pK_{ap} pour des solutions aqueuses d'acide poly(acrylique) et d'acide acétique à même concentration en fonction du degré d'ionisation³⁴.

Il est évident que le polyacide ne se comporte pas de la même façon que l'acide carboxylique correspondant. Pour un acide monovalent, le pK_a est indépendant du degré d'ionisation ce qui explique la droite obtenue. Pour le polyacide, il est remarquable de constater que pour des degrés d'ionisation faibles, le pK_{ap} est proche de celui de l'acide monovalent équivalent du monomère. Les protons sont dissociés aléatoirement le long de la chaîne avec de très faibles voire aucune interaction entre les différents sites ionisables. Cependant, plus α augmente et plus l'énergie d'ionisation devient importante ce qui se traduit par un accroissement du pK_{ap} . Il devient de plus en plus difficile d'arracher un proton à une unité entourée de sites déjà déprotonés. Le champ électrostatique créé par le polyélectrolyte ainsi que l'augmentation de la charge globale de la chaîne sont à l'origine de l'évolution du pK_{ap} .

3.1.2 Potentiel électrostatique

La constante d'ionisation intrinsèque du polyacide K_0 s'écrit en fonction de l'activité de l'ion hydronium $a(H^+)$ tout en incluant les interactions électrostatiques en l'absence de sel³⁵ :

$$K_0 = \frac{\alpha}{1 - \alpha} a(H^+) \exp \frac{e\psi}{kT} \quad (1.76)$$

Le terme $e\psi/kT$ correspond à la valeur absolue de la quantité de charge présente à la surface du groupement

34. ARMSTRONG, R.; STRAUSS, U. in *Encyclopedia of polymer science and technology*; Interscience Publishers : New York; London; Sydney; Toronto, 1968, p. 781–861.

35. KAWAGUCHI, Y.; NAGASAWA, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, 73, 4382–4384.

du polyélectrolyte dont un proton est arraché. Plus précisément, la valeur du potentiel électrostatique ψ dépend directement de l'environnement du site déprotoné. Le pK_{ap} est défini comme suit :

$$pK_{ap} = pK_0 + 0.434 \frac{e\psi}{kT} \quad (1.77)$$

Cette équation n'est valable que lorsque les forces électrostatiques sont prépondérantes devant les effets d'origine non électrostatiques. La variation d'enthalpie libre électrostatique ΔG_e est alors la principale variable à considérer³⁶ :

$$pK_{ap} = pK_0 + 0.434 \frac{\Delta G_e}{RT} \quad (1.78)$$

Différents modèles physiques permettent de déterminer les valeurs de $e\psi/kT$ caractéristiques de chaque polyélectrolyte. Pour un polymère sous forme globulaire, la linéarisation de l'équation de Boltzmann-Poisson donne accès au potentiel électrostatique³⁷. Au contraire, pour un polymère peu flexible, le modèle de cylindre rigide convient parfaitement à la détermination de l'énergie libre électrostatique.

3.1.3 Cas particulier du poly(acide méthacrylique)

La détermination du pK_{ap} n'est pas toujours modélisable par un simple potentiel d'interaction électrostatique. En effet, lorsque la charge effective d'une chaîne varie, sa conformation peut aussi être affectée, ce qui influence la dissociation des autres groupements voisins^{38,39}. Les modifications des liaisons hydrogène, de la conformation ou encore des interactions hydrophobes sont responsables de l'évolution du pK_{ap} . Ces interactions modifient l'énergie libre totale de la chaîne polymère. Dans le cas du PMAA, les groupements méthyles en alpha de la fonction acide sont responsables d'interactions "hydrophobes" et des liaisons hydrogène se forment à partir des fonctions protonées. Qualitativement, il est possible d'intuiter que le pK_{ap} du PAA ne suit pas la même évolution que celui du PMAA puisque le premier ne possède pas de groupements hydrophobes sur son squelette. La figure 1.12 confirme cette hypothèse⁴⁰ :

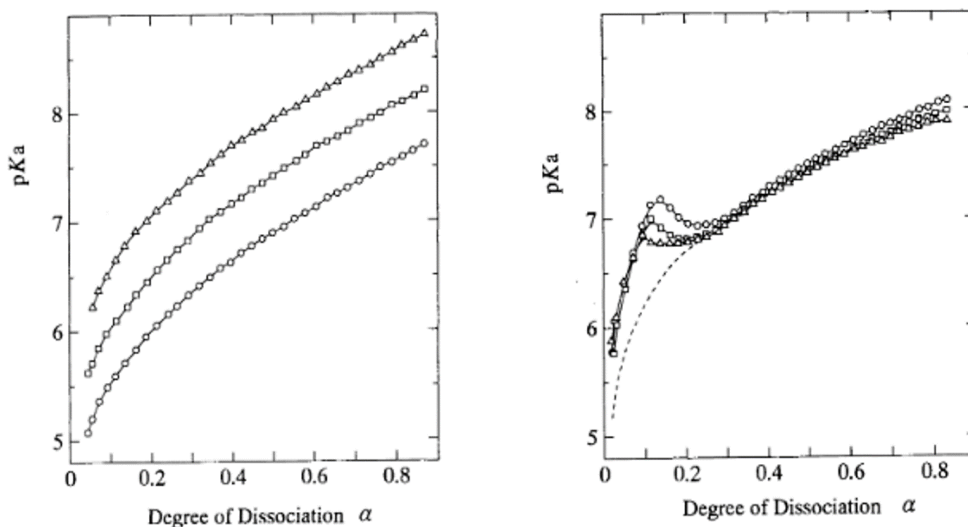


FIGURE 1.12 – Comparatif des pK_{ap} du PAA (à gauche) et du PMAA (à droite) en fonction du taux d'ionisation à différentes températures : $\circ$ 5 °C, $\diamond$ 25 °C, $\triangle$ 45 °C⁴⁰.

36. NAGASAWA, M. ; HOLTZER, A. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 531–538.

37. NITTA, K. ; SUGAI, S. en *Biopolymers* **1972**, 11, 1893–1901.

38. TANAKA, T. *Physical Review Letter* **1978**, 40, 820.

39. PHILIPPOVA, O. E. et al. *Macromolecules* **1997**, 30, 8278–8285.

40. SAKURAI, M. et al. en *Polymer Journal* **1993**, 25, 1247–1255.

Pour de très faibles valeurs de degré d'ionisation, l'acide poly(méthacrylique) possède une conformation globulaire et la chaîne est fortement repliée sur elle-même à cause des interactions "hydrophobes" des groupements méthyles. Les groupements dissociés sont donc très proches les uns des autres ce qui entraîne une accumulation d'énergie électrostatique et par conséquent la forte augmentation du pK_{ap} . Il est alors difficile d'arracher des protons supplémentaires à la macromolécule. A partir de $\alpha \approx 0.20$, la chaîne ne peut plus supporter l'accumulation d'énergie électrostatique et sa conformation change subitement en une chaîne plus étirée pour laquelle la distance entre groupes ionisés augmente. La chute de pK_{ap} est directement liée à ce phénomène de décharge d'énergie électrostatique et il est remarquable que l'ionisation se poursuit de manière comparable au poly(acide acrylique) pour des degrés d'ionisation supérieurs à 0.3. Ce changement de conformation n'est pas prévu par les modèles classiques de polyélectrolyte en bon solvant et solvant theta.

3.2 Quel modèle pour le PMAA ?

Certains auteurs présentent le PMAA en solution aqueuse comme appartenant à la classe de polyélectrolytes en mauvais solvant^{9,14}. Expérimentalement, il a été déduit d'expériences de titrage que le PMAA subissait un changement de conformation lorsque le taux d'ionisation de la chaîne polyélectrolyte augmente. Le modèle du collier de perles décrit le phénomène de changement de conformation soudain avec l'augmentation du taux de charge. Néanmoins, il a été établi pour des polyélectrolytes à charges fixes, c'est-à-dire qui ne peuvent changer de place le long du squelette macromoléculaire. Or le PMAA ne fait pas parti de cette classe de polyélectrolyte puisque l'ensemble des fonctions acides sont en équilibres et par conséquent les charges changent de position le long de la chaîne au cours du temps.

3.2.1 Polyélectrolytes "quenched" et "annealed"

Pour un polyélectrolyte, la distribution des charges le long du squelette macromoléculaire est un paramètre important à considérer du point de vue physique. Il convient de distinguer deux types de polyélectrolytes : les polyélectrolytes à charges dites fixes appelés "quenched" et les polyélectrolytes à charges modulables dit "annealed". L'appartenance à l'une ou l'autre de ces catégories dépend de la nature chimique de la macromolécule. En effet, les polyélectrolytes obtenus par copolymérisation d'unités neutres et d'unités chargées tel que le PSSNa partiellement sulfoné par exemple, possèdent un nombre de charges ainsi qu'une distribution de charges fixes. Si l'expérimentateur souhaite changer le taux de charge ou modifier la position des monomères chargés le long du squelette, il doit réaliser une autre synthèse en modifiant le ratio monomère neutre/monomère chargé ou bien le protocole de polymérisation. En revanche, pour les polyacides dont le taux de charge dépend du pH, le nombre de charges le long du squelette n'est pas fixe mais variable. De même, puisque la dissociation des groupements chargés résulte d'un équilibre acido-basique, la position des monomères chargés varie par un processus de dissociation/recombinaison des protons.

En bon solvant et solvant theta, le polyélectrolyte "quenched" adopte une conformation en trompette avec la taille des blobs électrostatiques qui augmente à l'approche des bouts de chaînes⁴¹. Cependant, l'effet trompette reste assez faible et la conformation est très similaire à celle décrite par le modèle classique de Katchalsky qui n'inclut pas d'évolution de la taille des blobs électrostatiques suivant leur position le long du squelette. Les polyélectrolytes "annealed" adoptent quant à eux la conformation classique d'une chaîne polyélectrolyte constituée de blobs électrostatiques de même taille. La figure 1.13 présente les deux types de conformations adoptées suivant la nature du polyélectrolyte.

9. DOBRYNIN, A. ; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 1049–1118.

14. KATCHALSKY, A. ; EISENBERG, H. *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 145–154.

41. CASTELNOVO, M. et al. *The European Physical Journal E* **2000**, *1*, 115–125.

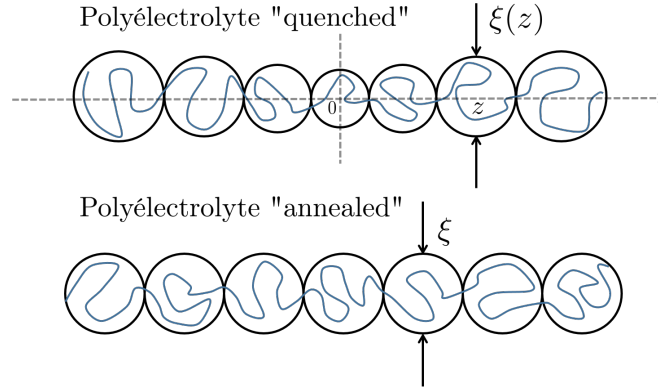


FIGURE 1.13 – Conformations adoptées par des polyélectrolytes "quenched" et "annealed".

En mauvais solvant, les polyélectrolytes "quenched" adoptent une conformation en collier de perles. Plus la qualité du solvant diminue, plus la fraction de monomères au sein des perles augmente tandis que celle au sein des cordes diminue. En revanche, pour les polyélectrolytes "annealed", la conformation en collier de perles est très instable du fait des instabilités associées avec la distribution non homogène des charges le long de la chaîne⁴¹ et une transition subite est observée entre un état globulaire peu chargé et une conformation étendue très chargée⁴².

3.2.2 Potentiel chimique d'un polyélectrolyte "annealed"

Dans le cas des polyacides qui sont des polyélectrolytes à charges modulables, le potentiel chimique $\mu(f)$ de la chaîne sans ajout de sel est directement relié à la valeur du pH tel que :

$$pH = pK_0 + \mu(f) \quad (1.79)$$

Le potentiel chimique est la somme d'une contribution entropique μ_{ent} qui croît avec l'augmentation de la charge f et d'une contribution électrostatique $\mu_{el}(f)$ tel que :

$$\mu(f) = \mu_{ent} + \mu_{el}(f) = kT \log \left(\frac{f}{1-f} \right) + \frac{1}{N} \frac{\partial F_{el}}{\partial f} \quad (1.80)$$

F_{el} est l'énergie libre électrostatique de la chaîne polyélectrolyte. L'évolution du potentiel électrostatique dépend de la qualité du solvant⁴³ par l'intermédiaire de la température réduite τ qui traduit l'écart relatif à la température theta :

$$i) \quad \tau < N^{1/5} \left(\frac{b}{l_B} \right)^{-3/5}$$

Pour un bon solvant ou un solvant theta, le potentiel électrostatique décroît de façon monotone avec le taux de charge f ce qui implique qu'une valeur de pH correspond à un taux de charge bien défini.

$$ii) \quad \tau \leq N^{1/5} \left(\frac{b}{l_B} \right)^{-3/5}$$

En mauvais solvant, le potentiel électrostatique varie de façon non monotone avec f . Néanmoins dans ce cas, le terme entropique domine le terme électrostatique et par conséquent le pH augmente de façon régulière avec le taux de charge.

$$iii) \quad \tau \geq N^{1/5} \left(\frac{b}{l_B} \right)^{-3/5}$$

Lorsque le solvant est suffisamment pauvre, le potentiel chimique électrostatique devient le terme prépondérant de l'équation (1.80). Le potentiel électrochimique est donc non monotone vis à vis de f , ce qui implique une transition entre une conformation globulaire peu chargée et une conformation très étendue chargée.

41. CASTELNOVO, M. et al. *The European Physical Journal E* **2000**, 1, 115–125.

42. VALLAT, P. et al. *EPL (Europhysics Letters)* **2008**, 82, 28009.

43. RAPHAEL, E.; JOANNY, J.-F. *EPL (Europhysics Letters)* **1990**, 13, 623.

La transition est dite du premier ordre puisqu'il n'existe pas d'état intermédiaire entre la conformation globulaire et la conformation très étendue. De plus, pour un polyélectrolyte "annealed", la conformation en collier de perles est considérée comme instable dans la région où la conformation étendue est adoptée. La figure 1.14 présente les conformations de chaînes obtenues par simulation pour un polyélectrolyte à charges modulables en très mauvais solvant⁴⁴.



FIGURE 1.14 – Modèles d'un polyélectrolyte en mauvais solvant ($\tau = 0.22$) obtenues en simulation pour (a) une chaîne très peu chargée en conformation globulaire et (b) une chaîne très chargée en conformation très étirée.⁴⁴.

3.2.3 Séparation de phase ?

En condition de mauvais solvant, la chaîne polymère est soumise à des forces attractives de type van der Waals et des forces répulsives de type électrostatique par l'intermédiaire des forces de Coulomb. Un polyélectrolyte "quenched" faiblement chargé en mauvais solvant est soumis à une transition de séparation de mésophase lorsque la température diminue^{29,45}. Le terme mésophase correspond ici à la formation de phases riches en polymère. Pour un polyélectrolyte "annealed", il convient d'utiliser l'énergie libre F_{el} qui contient l'entropie des charges situées le long de la chaîne⁴³. Le facteur de structure obtenu est alors similaire à celui de l'équation (1.65). Seule l'expression de la longueur de Debye est différente :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left(\sum_i c_i + cf(1-f) \right) \quad (1.81)$$

où c_i représente la concentration de l'ensemble des ions présents en solution. Ainsi au contraire des polyélectrolytes "quenched", les charges "annealed" participent à la longueur d'écrantage de Debye. Du fait de leur mobilité le long du squelette, l'écrantage des interactions électrostatiques est plus efficace et la longueur de Debye est par conséquent plus faible. En mauvais solvant, l'intensité du pic de structure diverge ce qui indique la formation de mésophases dont la période est $2\pi/q^*$. A noter que dans le cas des polyélectrolytes "annealed" la période des mésophases est plus grande.

3.2.4 Le PMAA : polyélectrolyte à charges "annealed"

Des expériences de diffusion aux petits angles ont permis de montrer que pour de faibles taux d'ionisation, la conformation du PMAA est intermédiaire entre les dimensions d'une sphère compacte non solvatée et d'une chaîne gaussienne⁴⁶ ce qui correspond à la notion de chaîne "hypercoiled" introduite par différents auteurs³³. Le changement de conformation du PMAA est un phénomène très complexe qui ne peut être simplement interprété en utilisant les modèles classiques des solutions de polyélectrolytes. L'hydrophobie du polyélectrolyte est augmentée lorsque le taux d'ionisation diminue. Du fait du caractère "annealed" du PMAA, la transition de conformation semble mieux correspondre au modèle de transition discontinue. Au delà de la transition, la chaîne de PMAA adopte une conformation étendue qui se traduit par une augmentation importante de la viscosité intrinsèque¹⁴. Outre l'augmentation de la viscosité, l'évolution de la position du pic électrostatique q^* , observée en diffusion

44. UYVER, S.; SEIDEL, C. *EPL (Europhysics Letters)* **2003**, 64, 536.

29. JOANNY, J.; LEIBLER, L. *Journal de Physique* **1990**, 51, 545–557.

45. BORYU, V. Y.; ERUKHIMOVICH, I. Y. *Macromolecules* **1988**, 21, 3240–3249.

43. RAPHAEL, E.; JOANNY, J.-F. *EPL (Europhysics Letters)* **1990**, 13, 623.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, 40, 1637–1650.

33. MORAWETZ, H. *Macromolecules* **1996**, 29, 2689–2690.

14. KATCHALSKY, A.; EISENBERG, H. *Journal of Polymer Science* **1951**, 6, 145–154.

aux petits angles, en régime semi-dilué évolue en $c^{1/2}$. Ce résultat confirme un modèle isotrope (les interactions électrostatiques n'entraînent pas d'ordre particulier entre les chaînes polyelectrolytes)⁴⁶.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, *40*, 1637–1650.

Le poly(acide méthacrylique) en régimes dilué et semi-dilué

1	Mise en évidence de la transition du poly(acide méthacrylique) par titration	37
1.1	Titration potentiométrique dans l'eau légère	37
1.1.1	Méthode expérimentale	38
1.1.2	Méthode de calcul	38
1.1.3	Résultats expérimentaux	39
1.2	Solutions de PMAA dans l'eau lourde	40
1.2.1	Modifications expérimentales	40
1.2.2	Équivalence entre le pK_{ap} et le pK_D ?	41
2	Viscosité de solutions de PMAA dans le régime dilué	42
2.1	Les différentes viscosités	42
2.2	Viscosité dans le régime polymère neutre	43
2.2.1	Théorie sur la viscosité : loi d'Einstein-Batchelor	43
2.2.2	Lois constitutives	44
2.2.3	Viscosité du PMAA dans le régime globulaire	45
2.3	Viscosité dans le régime polyélectrolyte	48
2.3.1	Régime dilué de polyélectrolyte ?	48
2.3.2	Viscosité de solutions semi-diluées	49
2.3.3	Viscosité du PMAA dans le régime polyélectrolyte	49
3	Étude des solutions de PMAA par diffusion aux petits angles	52
3.1	Diffusion de neutrons aux petits angles	52
3.1.1	Disparition du signal	52
3.1.2	Utilisation du TMA comme contre-ion révélateur	53
3.1.3	Condensation de Manning	55
3.1.4	Pic polyélectrolyte	55
3.2	Diffusion de rayons X aux petits angles	56
3.2.1	Aspect général des courbes de diffusion	56
3.2.2	Détermination du rayon de giration	57
3.2.3	Étude du pic polyélectrolyte	59
3.2.4	Étude du contraste : comparatif TMAOH-NaOH	61
3.3	Comparaison SAXS-SANS	63
3.3.1	Densités de longueur de diffusion	63
3.3.2	Facteurs de contraste	64
4	Conclusion	65

Les propriétés physico-chimiques des solutions de polymères sont étroitement reliées au régime de concentration étudié. Pour des concentrations faibles en polymère, i.e. dans le régime dilué, les macromolécules ne se recouvrent pas. La solution est majoritairement constituée de solvant. En régime semi-dilué, au delà d'une concentration critique de recouvrement notée c^* reliée à la masse et au rayon de giration du polymère, les chaînes polymères se recouvrent. Au sein de ce régime la chaîne se contracte et les effets de volume exclu sont partiellement écrantés. Lorsque la concentration est suffisamment importante, $c = c^{++}$, les effets de volume exclu sont inexistantes et le régime est qualifié de concentré. Les dimensions de la chaîne sont alors indépendantes de la concentration. La limite entre les régimes semi-dilué et concentré est indépendante de la masse molaire du polymère. De plus, pour des macromolécules de masse molaire suffisamment importante, des enchevêtrements peuvent apparaître au delà d'une concentration c^{**} . A noter que le régime enchevêtré qui est relié à la masse molaire des chaînes peut apparaître aussi bien dans le régime semi-dilué que concentré.

Le poly(acide méthacrylique) en solution aqueuse est considéré par certains auteurs comme un polyélectrolyte en mauvais solvant^{9,14}. A pH très acide, ce dernier adopte une conformation globulaire. Lorsque le pH augmente, le globule contient l'énergie de répulsion électrostatique liée à l'apparition de groupements carboxylates chargés négativement. Cependant, au delà d'un certain pH, les répulsions électrostatiques créent un déséquilibre entre les charges et la conformation ce qui entraîne une transition du premier ordre et l'éclatement du globule en une chaîne très étendue. Les propriétés physico-chimiques des solutions diluées de PMAA doivent par conséquent dépendre de la conformation adoptée par la chaîne et être reliées au pH de la solution. Au cours de ce chapitre, les propriétés physico-chimiques du poly(acide méthacrylique) dans le régime dilué sont étudiées à l'aide d'expériences de titration, de rhéologie et de diffusion aux petits angles afin de déterminer l'influence du taux d'ionisation sur la conformation.

1 Mise en évidence de la transition du poly(acide méthacrylique) par titration

Le poly(acide méthacrylique) appartient à la classe des polyacides puisqu'une chaîne porte une multitude de groupements de type acide carboxylique. Cependant, ces derniers ne se comportent pas comme de simples acides de faible poids moléculaire. Le fait qu'ils soient portés par une macromolécule modifie leur propriétés comme le pK_a par exemple. Théoriquement, le PMAA en solution aqueuse subi un changement de conformation à partir d'un certain pH. Cette transition aura des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des solutions. D'un point de vue expérimental, il est nécessaire de connaître exactement dans quelles conditions cette transition a lieu.

Au sein de ce chapitre, le polymère utilisé est un polymère commercial provenant de Polysciences. Sa masse molaire a été déterminée par SEC en utilisant le protocole présenté dans le chapitre suivant et ses caractéristiques dont le degré de polymérisation n sont présentées dans la table 2.1.

TABLE 2.1 – Masses molaires déterminées par SEC.

Lot	$M_w(kg/mol)$	$M_n(kg/mol)$	PDI	n
1	451	372	1.2	5244

1.1 Titrage potentiométrique dans l'eau légère

L'objectif d'une expérience de titration est de déterminer le nombre d'unités acide au sein de la solution titrée. Le suivi de l'évolution du pH en fonction de la quantité de titrant ajoutée permet de remonter à cette quantité. Dans le cas d'un polyacide, la méthode optimale consiste à réaliser un titrage dit en retour. Ainsi, l'idée est d'ioniser préalablement la totalité des groupements acide de la chaîne afin de se placer à un taux d'ionisation $\alpha = 1$. L'utilisation d'une solution d'acide chlorhydrique comme solution titrante permet de reprotoner les fonctions carboxylate en fonctions acide carboxylique.

9. DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 1049–1118.

14. KATCHALSKY, A.; EISENBERG, H. *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 145–154.

1.1.1 Méthode expérimentale

Le poly(acide méthacrylique) est utilisé tel que reçu sans protocole de purification préalable. Le polymère est directement dissout dans de l'eau déminéralisée. La dissolution est très lente et peut prendre plusieurs heures. Les solutions sont donc placées sur un mélangeur en rotation très lente. Au terme de la dissolution, le pH de la solution est alors très acide ($\text{pH} \approx 2.7$). La quantité nécessaire d'hydroxyde de sodium (NaOH) est ajoutée afin que la totalité des unités acide soient ionisées.

Le titrage est effectué sur un appareil de titration automatique 848 Titrino Plus de Metrohm muni d'un poussoir de volume 1 mL et équipé d'un vase de titrage fermé hermétiquement. La température est fixée à 25 °C durant la totalité de la durée de l'expérience. Une quantité suffisante de NaOH à 0.01 M est préalablement ajoutée afin d'atteindre un pH initial, $\text{pH}_i \approx 11$ qui assure que la totalité des fonctions acides est déprotonée. Le faible volume du poussoir oblige à l'utilisation de petits volumes et par conséquent le volume initial de la solution titrée de polymère est $V_i = 2$ mL. Quant à la concentration initiale, il a été décidé de travailler dans une gamme faible autour de $c_i = 2$ g/L dans le régime dilué du polymère. Ainsi, il y a n_i moles d'unités AH au total au sein de la solution titrée. La solution titrante est une solution standard d'acide chlorhydrique avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1$ M. L'ajout de solution titrante se fait sous agitation magnétique par pas de $V_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.075$ mL lorsque le pH se stabilise à 0.01 unité près.

1.1.2 Méthode de calcul

Au cours du titrage retour différentes réactions peuvent avoir lieu au sein de la solution. Elles concernent les ions hydronium H^+ apportés par la solution titrante :

- i) $\text{HCl} + \text{HO}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$, qui se produit majoritairement au début du titrage. En effet, l'ajout d'un excès de NaOH pour ioniser la totalité des groupements de la chaîne entraîne la présence d'ions hydroxydes en solution. Le nombre de mole d'acide consommé par cette réaction s'écrit :

$$n_1 = n_{\text{OH}_i^-} - n_{\text{OH}^-} = V_i \cdot 10^{-14+\text{pH}_i} - (V_i + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-14+\text{pH}} \quad (2.1)$$

- ii) $\text{HCl} + \text{A}^- \leftrightarrow \text{AH} + \text{Cl}^-$, est la réaction entre les ions hydronium de la solution titrante et les unités carboxylates de la chaîne polymère. Au travers de cette réaction, on obtient directement le nombre de mole d'unités acides n_{AH} présentes sur la chaîne.

- iii) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, réaction de dissociation de l'acide dans l'eau qui se produit lorsque les deux réactions précédentes n'ont pas lieu. La quantité d'acide consommée au cours de cette réaction s'écrit :

$$n_3 = n_{\text{H}_3\text{O}^+} - n_{\text{H}_3\text{O}_i^+} = (V_i + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} - V_i \cdot 10^{-\text{pH}_i} \quad (2.2)$$

Les trois réactions présentées ci-dessus permettent de déterminer la quantité totale d'ions hydronium (HCl) consommés :

$$V_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] = n_1 + n_{\text{AH}} + n_3 \quad (2.3)$$

En utilisant les équations (2.1) et (2.2), il vient :

$$\begin{aligned} n_{\text{AH}} &= V_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\quad - [V_i \cdot 10^{-14+\text{pH}_i} - (V_i + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-14+\text{pH}}] \\ &\quad - [(V_i + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} - V_i \cdot 10^{-\text{pH}_i}] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Il faut rappeler qu'un excès de soude a été ajouté préalablement à ce titrage retour. Les ions OH^- présents en excès sont consommés préalablement au titrage des unités AH de la chaîne, ce qui entraîne une modification de l'équation précédente⁴⁷. Cela revient à définir un premier volume équivalent V_{eq1} associé à un pH équivalent pH_{eq1} correspondant à la fin de la titration des ions OH^- en excès.

47. COLOMBANI, O. et al. en *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 7560–7565.

$$\begin{aligned}
 n_{AH} = & (V_{H_3O^+} - V_{eq1})[H_3O^+] \\
 & - [(V_i + V_{eq1})10^{-14+pH_{eq1}} - (V_i + V_{HCl}) \cdot 10^{-14+pH}] \\
 & - [(V_i + V_{HCl}) \cdot 10^{-pH} - (V_i + V_{eq1})10^{-pH_{eq1}}]
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Dès lors que la quantité exacte d'unités AH est connue à chaque instant du titrage, il est possible de remonter à l'évolution du taux d'ionisation de la chaîne. Il faut pour cela écrire :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[M]} = \frac{n_i - n_{AH}}{n_i} \tag{2.6}$$

où $[M]$ est la concentration en monomères.

1.1.3 Résultats expérimentaux

Les courbes de titrages présentées en figure 2.1 ont été réalisées pour différentes concentrations en sel (ici du chlorure de sodium $NaCl$) dans le but de comprendre l'influence de l'écrantage des interactions électrostatiques. A noter que l'ajout de $NaOH$ préalable au titrage afin de rendre la solution basique entraîne un ajout de Na^+ tandis que le titrage apporte des ions Cl^- . Il y a donc une certaine quantité de sel présente en solutions sans ajout supplémentaire de $NaCl$. Cependant la concentration en polymère étant très faible, ce sel apporté par les solutions d'acide et de base est en concentration très faible, environ $0.05M$. Pour rappel, la formule utilisée pour calculer le pK_{ap} est :

$$pK_{ap} = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \tag{2.7}$$

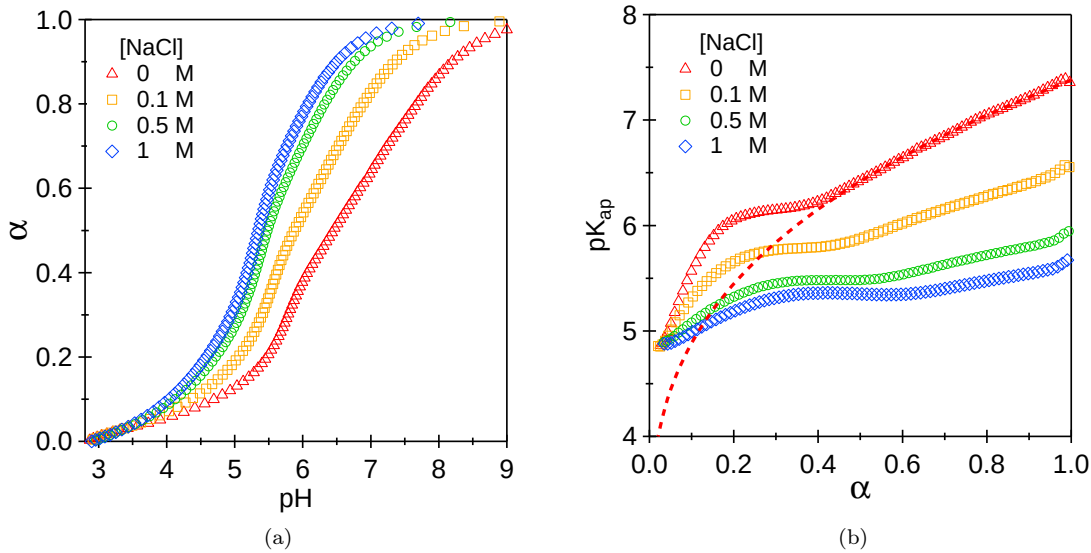


FIGURE 2.1 – (a) Évolution du degré d'ionisation en fonction du pH et (b) évolution du pK_{ap} en fonction de α pour des solutions aqueuses de poly(acide méthacrylique) à 2 g/L avec différentes concentrations en sel ajouté. La courbe en pointillée représente l'hypothétique courbe de titrage de la chaîne de PMAA en conformation étendue.

Pour de très faibles valeurs du degré d'ionisation, le PMAA possède une conformation globulaire et la chaîne est fortement repliée sur elle-même notamment à cause des interactions "hydrophobes" entre groupements méthyles. Les groupements dissociés sont donc très proches les uns des autres ce qui entraîne une accumulation d'énergie électrostatique et par conséquent la forte augmentation du pK_{ap} . Il est alors difficile d'arracher des protons supplémentaires à la macromolécule. Lorsque le degré d'ionisation atteint la valeur $\alpha = 0.25$, la chaîne ne peut plus

supporter l'accumulation d'énergie électrostatique et sa conformation change subitement en une conformation plus étirée où la distance entre les groupes ionisés augmente. La pente plus faible du pK_{ap} est directement liée à ce phénomène de décharge d'énergie électrostatique et il est remarquable que l'ionisation se poursuit de façon monotone pour des degrés d'ionisation supérieurs à $\alpha = 0.4$, ce qui rappelle la courbe de titrage de l'acide poly(acrylique)³⁴ présentée dans le chapitre précédent.

La détermination du pK_{ap} n'est pas toujours modélisée par un simple potentiel d'interaction électrostatique. En effet, lorsque la charge effective d'une chaîne varie, sa conformation peut aussi être affectée, ce qui influence la dissociation des autres groupements voisins. Les modifications des liaisons hydrogènes, de l'entropie de conformation ou encore des interactions hydrophobes sont responsables de l'évolution du pK_{ap} . Dans le cas du PMAA, les groupements méthyles sont responsables d'interactions "hydrophobes" et des liaisons hydrogènes se forment à partir de fonctions protonées. Toutes ces interactions modifient l'énergie libre totale de la chaîne polymère. Il est possible de déterminer la variation d'énergie libre liée au passage de la conformation globulaire à la conformation étendue. La valeur de $\Delta G_{e_{tot}}$ est obtenue en utilisant l'équation suivante⁴⁰ :

$$\Delta G_{e_{tot}} = 2.3RT \int_0^1 (pK_{ap} - pK_0^b) d\alpha \quad (2.8)$$

pK_0^b correspond au pK_0 hypothétique de la conformation étirée du PMAA. Il est accessible indirectement en utilisant la méthode développée par Leyte et Mandel⁴⁸. L'extrapolation de la courbe du pKa en fonction du degré d'ionisation pour la forme étendue à partir des hauts degrés d'ionisation jusqu'aux petites valeurs du degré d'ionisation permet d'obtenir la courbe du pK_0^b en fonction de α présentée en pointillés sur la figure 2.1. L'enthalpie libre de changement de conformation déterminée à l'aide de cette méthode est égale à $664 J/mol$ en l'absence de sel ajouté. Cette valeur est cohérente avec les valeurs obtenues dans la littérature^{40,48}.

L'ajout d'un électrolyte de faible poids moléculaire à une solution de polyacide modifie le potentiel électrostatique à la surface du polyion. Le phénomène d'écrantage des charges situées le long de la chaîne est à l'origine de la décroissance de l'énergie électrostatique totale. Le pK_{ap} diminue avec l'ajout de sel monovalent au sein de la solution et par conséquent l'acidité du polyacide est amplifiée. L'ajout d'un électrolyte modifie ainsi les caractéristiques acido-basiques du polymère en solution.

1.2 Solutions de PMAA dans l'eau lourde

Les titrages précédents ont tous été réalisés dans l'eau légère H_2O . Cependant, certaines expériences nécessitent l'emploi de solvants deutérés. C'est le cas notamment de la diffusion de neutrons (Small Angle Neutron Scattering) pour des questions de contraste de diffusion mais aussi de la RMN afin de différencier des signaux provenant de molécules hydrogénées et deutérées. Pour des solutions aqueuses, le solvant utilisé est l'eau deutérée ou eau lourde de formule D_2O . Le deutérium D ou 2H est un isotope naturel de l'hydrogène, il possède un neutron et un proton. Certaines propriétés physico-chimiques du deutérium sont différentes de son isotope. Les liaisons covalentes et liaisons hydrogène sont légèrement plus fortes pour le deutérium⁴⁹. Il est intéressant de se demander si les solutions de PMAA dans l'eau lourde ont des propriétés physico-chimiques identiques à celles dans l'eau légère.

1.2.1 Modifications expérimentales

En ce qui concerne les mesures de pH, il convient de rappeler qu'il s'agit du potentiel Hydrogène et qu'il se rapporte par conséquent à l'hydrogène de l'eau légère. Au sein de D_2O , le potentiel Deutérium pD est la grandeur physique à utiliser pour relater de l'activité des atomes de deutérium. Une mesure effectuée au pH-mètre dans une solution de D_2O , donne une valeur pH^* qui ne correspond pas au pD. La relation entre les activités des ions H^+ et D^+ d'après la théorie de Gross-Butler-Purlee⁵⁰ permet de relier ces deux valeurs par l'équation suivante :

$$pD = pH^* + 0.44 \quad (2.9)$$

34. ARMSTRONG, R.; STRAUSS, U. in *Encyclopedia of polymer science and technology*; Interscience Publishers : New York ; London ; Sydney ; Toronto, 1968, p. 781–861.

40. SAKURAI, M. et al. en *Polymer Journal* **1993**, 25, 1247–1255.

48. LEYTE, J. C.; MANDEL, M. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers* **1964**, 2, 1879–1891.

49. SCHEINER, S.; CUMA, M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 1511–1521.

50. PURLEE, E. L. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, 263–272.

Afin de s'assurer du rapport entre le pD et le taux d'ionisation par la suite, les courbes de titrages effectués précédemment ont aussi été réalisés dans l'eau lourde. Pour ce faire le polymère est dissout dans de l'eau lourde. Bien qu'il soit hydrogéné, étant dans le régime dilué, les hydrogènes labiles de la fonction acide sont négligeables devant ceux de l'eau lourde. Les solutions de NaOH et HCl sont remplacés par des solutions standards de NaOD et DCl de même concentration. La suite de l'expérience se déroule de façon similaire au protocole utilisé pour les solutions dans l'eau légère. Pour les calculs, l'équation (2.5) est conservée en remplaçant la valeur du pK_e de l'eau légère par 14.951 correspondant au pK_{eD} de l'eau lourde⁵¹.

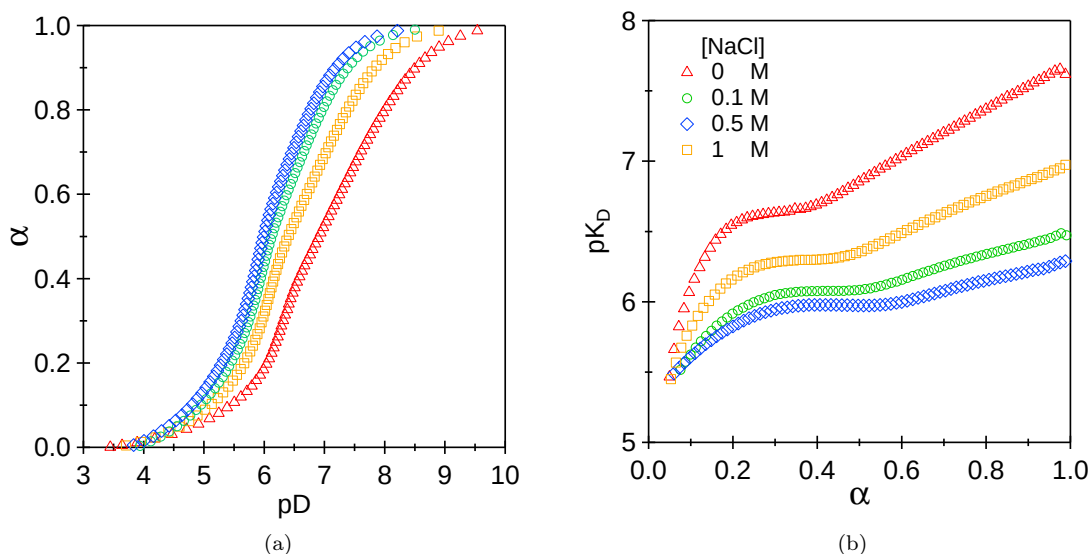


FIGURE 2.2 – (a) Évolution du degré d'ionisation en fonction du pD et (b) évolution du pK_D en fonction de α pour des solutions aqueuses de poly(acide méthacrylique) dans l'eau lourde à 2 g/L avec différentes concentrations en sel ajouté.

Au premier abord, les courbes de titrages présentées en figure 2.2 ont la même allure que celles effectuées dans l'eau légère (voir figure 2.1). Le changement de conformation expliqué dans la section précédente est aussi visible au travers de l'évolution du pK_D . Néanmoins, il faut remarquer que quantitativement le pK_D est bien différent du pK_{ap} . Il serait donc intéressant de déterminer s'il existe une équivalence entre ces deux grandeurs.

1.2.2 Équivalence entre le pK_{ap} et le pK_D ?

Le comparatif entre le pK_{ap} et le pK_D n'est pas intuitif puisque ces deux grandeurs mettent en jeu des affinités de protonation différentes entre le deutérium et le proton. Néanmoins, une étude effectuée sur le dosage de carboxylates dans des milieux protonés et deutérés⁵² a montré qu'il était possible de relier le pK_D et le pK_{ap} par la relation suivante :

$$pK_{ap} = \frac{pK_D + 0.05}{1.076} \quad (2.10)$$

Ainsi, il est possible de calculer le pK_{ap} en utilisant les valeurs du pK_D déterminées par les dosages deutérés. Afin de comparer ces valeurs, la figure 2.3 présente la juxtaposition des pK_{ap} déterminés dans l'eau légère avec les pK_{ap} calculés à partir de l'équation (2.10) et des pK_D déterminés dans l'eau lourde :

51. LIDE, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, English ; CRC Press ; Boca Raton, Fla., 2000.

52. KREŽEL, A. ; BAL, W. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, 98, 161–166.

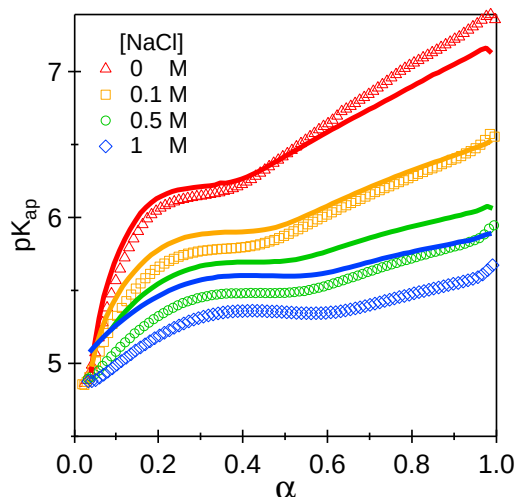


FIGURE 2.3 – Évolution du pK_{ap} déterminé à partir des dosages dans l'eau légère (symboles ouverts) et calculés à partir des dosages dans l'eau lourde (lignes pleines) en fonction de α .

Le modèle s'applique de façon raisonnable pour les solutions sans sel et à $0.1M$ en sel. Pour des concentrations en NaCl plus élevées, l'écart entre les pK_{ap} expérimentaux et calculés est important. Cela peut s'expliquer par le fait que l'équation (2.10) a été établie pour des forces ioniques inférieures ou égales à $0.1M$.

2 Viscosité de solutions de PMAA dans le régime dilué

Une augmentation du pH de la solution aqueuse diluée de PMAA entraîne un changement de conformation de la chaîne pour un taux d'ionisation critique déterminée par les expériences de titrage. Ce changement de conformation est assimilé à une transition du premier ordre entre un globule compact et une chaîne étirée. Les dimensions des macromolécules sont par conséquent très différentes selon le taux d'ionisation. En solution diluée, les solutions de polymères possèdent des propriétés visqueuses reliées à la taille des chaînes et à leur masse molaire. Par conséquent, dans le cas du PMAA, il faut s'attendre à ce que la viscosité des solutions soient différentes avant et après la transition.

2.1 Les différentes viscosités

Bien que la viscosité dynamique soit la plus couramment utilisée, il existe d'autres viscosités introduites pour rendre compte de l'influence de différents facteurs. Ces viscosités sont d'une grande utilité dans l'étude des propriétés de polymères en solution.

- i) ν viscosité cinématique,
elle rend compte d'une accélération au sein du fluide et exprime par conséquent la capacité du fluide à s'écouler. Elle s'exprime en m^2s^{-1} en fonction de la viscosité dynamique et de la densité du fluide ρ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.11)$$

A noter que la viscosité cinématique peut aussi être exprimée en Stokes S et la correspondance avec les unités du système international est la suivante : $1cS = 1000000m^2s^{-1}$.

- ii) η_{rel} viscosité relative,
pour des polymères en solutions, le solvant joue un rôle majeur dans les propriétés de viscosité. Afin de tenir compte de la viscosité du solvant η_0 , il convient d'utiliser la viscosité relative qui s'exprime sans dimension :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2.12)$$

- iii) η_{spe} viscosité spécifique,
il s'agit de l'accroissement spécifique de la viscosité, sans dimension, qui est par ailleurs, en régime dilué, proportionnelle au nombre de macromolécules dissoutes par centimètre cube.

$$\eta_{spe} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.13)$$

- iv) η_{red} viscosité réduite,
la viscosité des solutions de polymère dépend de la concentration massique de ce dernier. Plus, le nombre de chaînes augmente et plus la viscosité est importante. Elle permet de prendre en compte la concentration c et est homogène à des L/g :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spe}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (2.14)$$

- v) $[\eta]$ viscosité intrinsèque,
il s'agit d'un cas idéal où les molécules de soluté sont indépendantes les unes des autres, ce qui correspond alors au cas d'une solution infiniment diluée.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (2.15)$$

En pratique, la viscosité intrinsèque est déterminée graphiquement en représentant η_{red} en fonction de la concentration et par extrapolation à concentration nulle.

- vi) $[\eta_{inh}]$ viscosité inhérente,
elle permet aussi de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque graphiquement. Sa dimension est l'inverse d'une concentration.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (2.16)$$

2.2 Viscosité dans le régime polymère neutre

La viscosité des solutions de polymères dépend à la fois de la taille des macromolécules mais aussi de la concentration. Les dimensions du poly(acide méthacrylique) sont directement reliées à la conformation. Les expériences de titrage ont montré qu'au delà d'un taux d'ionisation critique environ égal à 0.25 la conformation évolue. Il est ainsi envisageable que l'évolution de la viscosité ne soit pas la même dans les deux régimes. D'après la littérature⁵³, le régime dans lequel la conformation reste globulaire serait similaire à un régime de type polymère neutre. À l'inverse, le régime pour lequel la chaîne est étirée est un régime dit polyélectrolyte.

2.2.1 Théorie sur la viscosité : loi d'Einstein-Batchelor

Une solution de polymère peut être en première approximation considérée comme une solution de particules en suspension. Les particules en question ayant les mêmes caractéristiques (taille, charge...) que les macromolécules. La viscosité η d'une suspension aqueuse de particules de fraction volumique ϕ se calcule à l'aide de la loi d'Einstein-Batchelor :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + B_1 \phi + B_2 \phi^2 \quad (2.17)$$

η_0 représente la viscosité du solvant, dans le cas présent l'eau. B_1 et B_2 peuvent prendre des valeurs différentes selon la nature des particules considérées. Par exemple, pour des sphères dures non solvatées $B_1 = 2.5$ et $B_2 = 14.1$.

53. NG, W. K. et al. *European Polymer Journal* **1999**, 35, 1245–1252.

Cette égalité peut être écrite de façon plus détaillée en utilisant le nombre de particules N_p ainsi que le volume hydrodynamique d'une particule V_{hyd} et le volume total V_{tot} de l'échantillon considéré :

$$\eta_{spe} = B_1 \frac{N_p V_{hyd}}{V_{tot}} + B_2 \left(\frac{N_p V_{hyd}}{V_{tot}} \right)^2 \quad (2.18)$$

Ce modèle s'applique à la viscosité d'une solution diluée de polymère en considérant le nombre de mole de polymère $n_p = N_p/N_A$ où N_A représente le nombre d'Avogadro :

$$\eta_{spe} = B_1 \frac{n_p N_A V_{hyd}}{V_{tot}} + B_2 \left(\frac{n_p N_A V_{hyd}}{V_{tot}} \right)^2 \quad (2.19)$$

Il est possible d'introduire la concentration massique c_p en macromolécules par l'intermédiaire de la masse molaire M des macromolécules :

$$\eta_{spe} = B_1 \frac{N_A V_{hyd}}{M} c_p + B_2 \left(\frac{N_A V_{hyd}}{M} \right)^2 c_p^2 \quad (2.20)$$

2.2.2 Lois constitutives

En première approximation pour des concentrations faibles, c'est-à-dire en négligeant le second terme de l'équation d'Einstein-Batchelor, la viscosité spécifique est directement proportionnelle à la concentration et inversement proportionnel à la masse molaire des macromolécules diluées en solution :

$$\eta_{spe} = B_1 \frac{N_A V_{hyd}}{M} c_p \quad (2.21)$$

En considérant la totalité de l'équation (2.20), la viscosité réduite peut quant à elle s'exprimer en fonction de la viscosité intrinsèque :

$$\eta_{red} = [\eta] + B_2 \left(\frac{[\eta]}{B_1} \right)^2 c_p \quad (2.22)$$

Le coefficient de Huggins⁵⁴ k_H est introduit pour obtenir l'égalité suivante :

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c_p \quad (2.23)$$

Les valeurs prises par ce coefficient permettent de discuter de la qualité du solvant pour les solutions étudiées. Dans le cas d'un bon solvant, $0.25 < k_H < 0.4$. Dès lors que le solvant est de moins bonne qualité, *ie* solvant theta voire mauvais solvant, il est possible d'atteindre des valeurs supérieures à 0.5. Plus généralement, il faut retenir que pour un solvant theta, $0.5 < k_H < 0.7$. Un développement⁵⁵ du logarithme népérien de la viscosité relative permet d'obtenir l'équation de Kraemer⁵⁶ qui se trouve être complémentaire de l'équation de Huggins :

$$\left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right) = [\eta] + k_K [\eta]^2 c_p \quad (2.24)$$

L'extrapolation à concentration nulle des équations de Huggins et Kraemer donnent accès à la viscosité intrinsèque. Graphiquement, les représentations des viscosités réduite et inhérente donnent deux droites qui possèdent la même ordonnée à l'origine, en l'occurrence la viscosité intrinsèque. Le coefficient directeur des droites permet de remonter aux valeurs des constantes. Une relation empirique relie ces constantes⁵⁵ :

$$k_H - k_K = 0.5 \quad (2.25)$$

54. HUGGINS, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, 64, 2716–2718.

55. SUDDUTH, R. D. en *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66, 2319–2332.

56. KRAEMER, E. O. *Industrial & Engineering Chemistry* **1938**, 30, 1200–1203.

2.2.3 Viscosité du PMAA dans le régime globulaire

2.2.3.1 Viscosité spécifique

En dessous d'un taux de charge critique la conformation du PMAA est globulaire comme le montrent les courbes de titrages présentées plus tôt dans ce chapitre. Dans ce régime, une macromolécule peut être assimilée à une particule sphérique. Les lois décrites précédemment devraient donc s'appliquer et permettent la détermination des constantes k_K et k_H . Dans le régime dilué, la viscosité spécifique doit en première approximation être proportionnelle à la concentration.

Les viscosités dynamiques de solutions de PMAA ont été mesurées à l'aide de viscosimètres à chute de billes Lovis de Anton-Paar. Une représentation log vs log permet généralement de souligner des évolutions en loi de puissance. Dans le cas présent, la figure 2.4 montre une telle évolution pour la viscosité spécifique en fonction de la concentration de solutions aqueuses de PMAA.

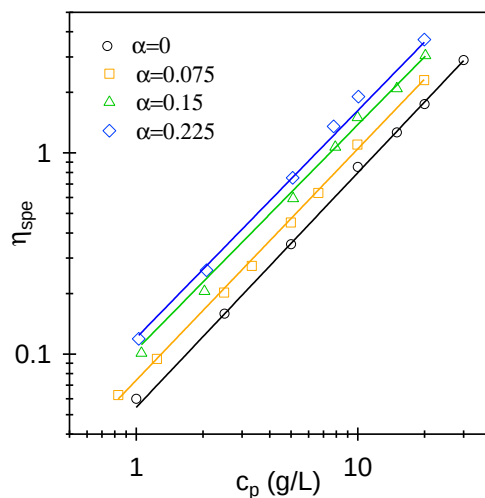


FIGURE 2.4 – Évolution de la viscosité spécifique de solutions de PMAA dans le régime dilué pour différents taux d'ionisation. Les lignes représentent une description à l'aide d'une loi de puissance dont les exposants sont reportés dans la table 2.2.

Les lignes pleines sur la figure 2.4 représentent un ajustement des données expérimentales à l'aide d'une loi de puissance de la concentration dont les exposants et les erreurs relatives sont présentés au sein de la table 2.2. Dans les quatre cas étudiés, les exposants sont très proches de 1, ce qui confirme que le régime étudié est bien le régime dilué. Il sera vu dans le chapitre suivant que les exposants déterminés dans le régime semi-dilué sont bien plus élevés. A noter également que l'augmentation du degré d'ionisation entraîne une faible augmentation de la viscosité spécifique.

TABLE 2.2 – Lois d'échelles obtenues à partir des modélisation de la viscosité spécifique par une loi de puissance de la concentration pour les différents degrés d'ionisation considérés.

α	0	0.075	0.15	0.225
η_{spe}	$c_p^{1.13 \pm 0.02}$	$c_p^{1.15 \pm 0.02}$	$c_p^{1.12 \pm 0.05}$	$c_p^{1.13 \pm 0.05}$

En régime dilué, l'augmentation de η_{spe} traduit une augmentation du volume hydrodynamique des macromolécules comme le prédit l'équation (2.21). Cet élément sera discuté ultérieurement.

2.2.3.2 Viscosité intrinsèque

La viscosité spécifique n'est pas le meilleur outil pour évaluer les propriétés des solutions diluées de polymères, à la différence des viscosités réduites et inhérentes. La figure 2.5 montre les évolutions de ces grandeurs pour les

quatre différents taux d'ionisation étudiés.

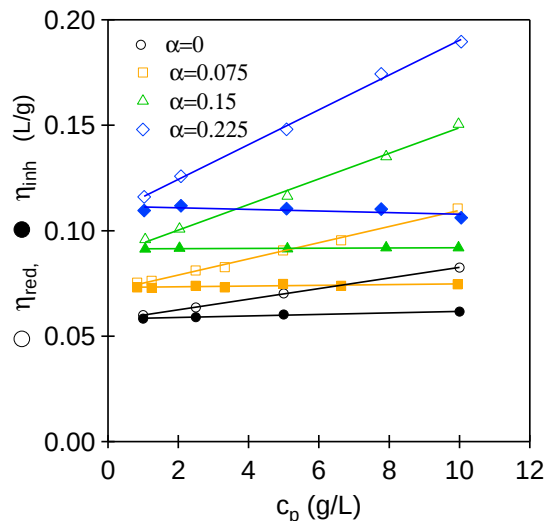


FIGURE 2.5 – Viscosités réduites et inhérentes des solutions aqueuses de PMAA à différents taux d'ionisation en fonction de la concentration. Les lignes pleines représentent un ajustement linéaire correspondant aux équations de Huggins et Kraemer.

Le comportement observé est bien celui attendu pour un polymère neutre malgré le fait que le PMAA soit peu chargé. L'extrapolation des couples de courbes à concentration nulle permet de déterminer graphiquement les valeurs de la viscosité intrinsèque présentées dans la table 2.3 pour chaque mélange.

TABLE 2.3 – Viscosités intrinsèques déterminées graphiquement par extrapolation à concentration nulle des viscosité réduites et inhérentes et évolution des coefficients de Huggins k_H et Kraemer k_K .

α	$[\eta]$	k_H	k_K	$k_H - k_K$
0	0.058	0.79	0.12	0.67
0.075	0.072	0.75	0.073	0.71
0.15	0.088	0.79	0.091	0.78
0.225	0.11	0.70	0.011	0.67

Dès lors que le taux d'ionisation augmente, la viscosité intrinsèque augmente aussi. Les coefficients de Huggins sont tous proches de 0.7 ce qui signifierait que l'eau soit un solvant theta voir mauvais solvant pour le PMAA à 25 °C. La différence entre les coefficients k_H et k_K est raisonnablement proche de valeurs observées par d'autres auteurs⁵⁵. Le changement de viscosité intrinsèque peut être relié à l'évolution du volume hydrodynamique. En effet, il est possible de réécrire l'équation (2.21) en l'extrapolant à concentration nulle :

$$[\eta] = B_1 \frac{N_A V_{hyd}}{M} \quad (2.26)$$

Pour un polymère, il est difficile de relier le volume hydrodynamique au rayon quadratique moyen de la chaîne $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$. Le rayon hydrodynamique prend en effet en compte les molécules de solvant proches de la chaîne. Ces dernières n'étant pas prises en compte dans le volume calculé à partir du rayon quadratique moyen, l'idée est d'introduire un coefficient de proportionnalité Q et d'écrire le volume hydrodynamique comme suit :

55. SUDDUTH, R. D. en *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66, 2319–2332.

$$V_{hyd} = Q \left(\sqrt{\langle r^2 \rangle} \right)^3 \quad (2.27)$$

L'équation (2.26) permet alors de relier la viscosité intrinsèque et le rayon quadratique moyen de la chaîne :

$$[\eta] = 2.5 N_A Q \frac{\left(\sqrt{\langle r^2 \rangle} \right)^3}{M} = \Phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \quad (2.28)$$

La constante $\Phi = 2.5 N_A Q$ est connue sous le nom de constante universelle de Flory⁵⁷ et peut être déterminée théoriquement. Elle est indépendante du système polymère/solvant considéré et vaut $\Phi = 2.5 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$ lorsque la viscosité intrinsèque est exprimée en dL/g et le rayon en cm. Afin d'obtenir une valeur de la distance bout à bout quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ de la chaîne idéale, il faut introduire un coefficient d'expansion noté ici α_η tel que $\langle r^2 \rangle = \alpha_\eta^2 \langle R^2 \rangle$. Finalement la viscosité intrinsèque s'écrit en fonction de $\langle R^2 \rangle$:

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha_\eta^3 \quad (2.29)$$

Le facteur d'expansion dépend lui directement du solvant dans lequel le polymère est dissout. Pour un solvant theta il est égal à 1 tandis qu'en bon solvant il prend des valeurs supérieures à 1. En règle générale, le rayon de giration R_g est plus approprié pour évoquer les dimensions d'une macromolécule. Ce dernier correspond à une moyenne des distances entre un monomère de la chaîne et le centre de masse de la macromolécule. Pour une chaîne linéaire idéale, la relation de Debye donne $\langle R_g^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 6$. La viscosité intrinsèque s'exprime en fonction de ce rayon de giration :

$$[\eta] = \Phi' \left(\frac{\langle R_g^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha_\eta^3 \quad (2.30)$$

où Φ' est une constante de Flory modifiée avec $\Phi' = 6^{3/2} \Phi$ dont la valeur est $3.67 \times 10^{22} \text{ mol}^{-1}$ lorsque la viscosité intrinsèque est exprimée en dL/g et le rayon en cm. Les rayons de giration calculés à partir de l'équation (2.30) sont présentés dans la table 2.4. Les valeurs des coefficients d'expansion α_η n'étant pas répertoriées pour le PMAA, il a été décidé de prendre $\alpha_\eta = 1$. Les valeurs de ce coefficient seront discutées lorsque le rayon de giration sera déterminé par diffusion aux petits angles.

TABLE 2.4 – Rayons de giration calculés à partir de l'équation (2.30) et des viscosités intrinsèques déterminées expérimentalement pour différents taux d'ionisation.

α	0	0.075	0.15	0.225
$R_g(\text{\AA})$	192	206	221	237

Dans le régime dilué, la viscosité étant reliée directement au volume hydrodynamique des particules au sein de la solution, il est logique de voir le rayon de giration du polymère augmenter lorsque $[\eta]$ augmente. Au cours du raisonnement α_η a été considéré constant et égale à 1 mais il est possible qu'à mesure que α augmente celui-ci évolue ce qui pourrait modifier les rayons de giration calculés ici. En effet, en considérant que l'introduction de groupements chargés le long de la chaîne améliore la qualité du solvant, le coefficient d'expansion devrait augmenter avec le taux d'ionisation. Selon cette hypothèse, les rayons de giration calculés pour des taux d'ionisation supérieures à 0 sont surestimés. Cet argument d'évolution du coefficient d'expansion semble être en agrément avec les mesures de rayon de giration effectuées en diffusion aux petits angles⁵⁸ qui ont montré que ce dernier n'évoluait quasiment pas avant le changement de conformation.

L'ordre de grandeur du rayon de giration peut être comparé au rayon théorique du globule. Pour ce faire, il faut déterminer la longueur de Kuhn b du PMAA en solution aqueuse pour des degrés d'ionisation inférieurs à 0.3 ainsi que le nombre de segments de Kuhn N d'une chaîne. Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, sur

57. FLORY, P. J.; FOX, T. G. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 1904–1908.

58. PLEŠTIL, J. et al. *Polymer* **1986**, 27, 1241–1246.

des solutions de PMAA en régime dilué⁵⁹ ont permis d'évaluer la longueur de persistance l_p dans cette gamme de taux d'ionisation comme constante et égale à environ 8 Å. En règle générale, pour une chaîne de type "worm like", la longueur de Kuhn est égale à deux fois la longueur de persistance⁴ et donc $b = 16$ Å. Concernant le nombre de monomères de Kuhn N , il faut revenir à la définition même d'une chaîne de Kuhn. Une chaîne de Kuhn de longueur de contour L est constituée de N monomères de longueur b telle que $L = Nb$ pour une chaîne totalement flexible. La longueur de contour se calcule à partir du nombre de monomères n , de la longueur l d'un monomère ainsi que du ratio caractéristique de Flory C_∞ pour une chaîne équivalente⁴ :

$$L = \frac{C_\infty n l^2}{b} \quad (2.31)$$

Le nombre de segments de Kuhn est donné par l'équation suivante :

$$N = \frac{L}{b} = \frac{C_\infty n l^2}{b^2} \quad (2.32)$$

La longueur d'un monomère correspond à deux liaisons C-C de longueur 1.54 Å. Selon la littérature, le ratio caractéristique de Flory pour une solution aqueuse de PMAA en dessous de $\alpha = 0.3$ est $C_\infty \approx 8.6$ ⁵⁹. Pour le lot de polymère utilisé au cours de ces expériences, $N \approx 1670$. Finalement, le calcul du rayon de giration d'une chaîne idéale de Kuhn donne $R_g = Nb^2 \approx 267$ Å. Les valeurs obtenues en viscosité tendent à montrer que la conformation adoptée par le PMAA en solution aqueuse à faible taux d'ionisation est plus compacte que celle d'une chaîne idéale, ce qui correspond à une situation de mauvais solvant.

2.3 Viscosité dans le régime polyélectrolyte

Les expériences de titrage ont montré qu'au delà d'un taux d'ionisation environ égal à 0.3 la conformation du PMAA évolue passant d'une conformation globulaire à une conformation étirée. Ce changement soudain de dimension de la chaîne va modifier les propriétés intrinsèques des solutions contenant les macromolécules. De même, les lois régissant l'évolution de ces propriétés ne sont pas les mêmes que celles déterminées précédemment pour un polymère neutre.

2.3.1 Régime dilué de polyélectrolyte ?

Le régime polyélectrolyte est défini par la domination des interactions électrostatiques, qui sont des interactions à longue portée, dans le comportement de la chaîne. Au sein de ce régime, la taille caractéristique d'une chaîne est proportionnel au nombre de monomères. Par conséquent, la chaîne étirée possède des dimensions bien supérieures au globule. Ce changement drastique va avoir pour effet la modification de la concentration limite de recouvrement c^* qui marque la fin du régime dilué et le début du régime semi-dilué. Les propriétés physiques des solutions étant très différentes entre ces deux régimes, il faut estimer la valeur de c^* dans le régime polyélectrolyte et la comparer avec celle du régime globulaire. Le régime dilué prend fin lorsque la taille de la chaîne est comparable à la distance entre chaînes D qui s'écrit :

$$D \approx \left(\frac{N}{c} \right)^{1/3} \quad (2.33)$$

Ainsi la concentration limite de recouvrement s'écrit :

$$c^* \approx \frac{N}{D^3} \quad (2.34)$$

Le tableau 2.5 rassemble les lois d'échelle associées à la dimension de la chaîne ainsi que c^* dans les deux régimes. Dans le régime polyélectrolyte, c^* est inversement proportionnel au cube du nombre de segments de Kuhn. Même si la longueur des segments de Kuhn n'est pas la même entre le régime globulaire et le régime polyélectrolyte, il est évident que le régime dilué de polyélectrolyte est impossible à atteindre pour des concentrations de l'ordre du g/L.

59. PLEŠTIL, J. et al. *Polymer* **1986**, 27, 839–842.

4. RUBINSTEIN, M. ; COLBY, R. H., *Polymer Physics*; Oxford University Press : 2003.

Les expériences sur la viscosité des solutions de PMAA au delà de la transition seront donc effectuées au sein du régime semi-dilué.

TABLE 2.5 – Comparatif des tailles et concentration limite entre le régime globulaire et le régime polyélectrolyte sans ajout de sel.

Régime	Taille de la macromolécule	c^*
Globule	$R_{glob} \approx bN^{1/3}$	b^{-3}
Polyélectrolyte	$R_{pol} \approx Nb$	$b^{-3}N^{-2}$

2.3.2 Viscosité de solutions semi-diluées

Les lois constitutives de la viscosité établies dans le cadre des solutions diluées de polymères neutres ne peuvent être appliquées au régime semi-dilué de polyélectrolytes. Dans le régime semi-dilué, les macromolécules ne sont plus indépendantes les unes des autres et peuvent se chevaucher. La dynamique n'est alors plus régie par les mêmes équations. Différents modèles ont été élaborés pour tenter de décrire au mieux cette dynamique. Le premier modèle est celui de Rouse qui considère la chaîne comme des billes possédant un coefficient de friction ζ et reliées par des ressorts. Cependant, lorsqu'une particule se déplace au sein d'un liquide visqueux (ici une chaîne de PMAA dans l'eau), elle doit aussi mettre en mouvement les molécules de solvant de son voisinage. En d'autres termes, il faut considérer l'existence d'interactions hydrodynamiques qui correspondent aux forces agissant sur ces molécules. Dans le modèle de Zimm, la chaîne entraîne le solvant situé au sein de son volume occupé ce qui modifie le coefficient de friction. Chaque modèle permet de déterminer des temps caractéristiques de diffusion, le temps caractéristique de Zimm étant plus court que celui de Rouse ce qui signifie que le processus de Zimm est plus rapide. En solution diluée, le solvant situé à l'intérieur du volume occupé par la chaîne est couplé hydrodynamiquement avec cette dernière. La dynamique est alors décrite par le modèle de Zimm. En régime semi-dilué, les interactions hydrodynamiques ne sont pas écrantées pour des longueurs inférieures à la longueur de corrélation ξ . Ainsi pour des petites échelles de longueurs le modèle de Zimm s'applique tandis que pour des échelles de longueurs supérieures le modèle de Rouse s'applique. La viscosité de la solution est contrôlée par les temps de relaxation les plus longs et par conséquent par la dynamique de Rouse⁴. La viscosité d'un polymère en régime semi-dilué obéit à la relation suivante :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx N c_p^{1/(3\nu-1)} \quad (2.35)$$

2.3.3 Viscosité du PMAA dans le régime polyélectrolyte

2.3.3.1 Loi d'échelle

L'exposant de Flory pour une solution de polyélectrolyte sans sel est $\nu = 1$. L'équation (2.35) décrit une évolution de la viscosité spécifique proportionnelle à $c_p^{1/2}$. Des mesures effectuées à des taux d'ionisations supérieurs à 0.4 et pour des concentrations entre 1 et 10 g/L sont présentées sur la figure 2.6. Celles-ci ont aussi été réalisées sur un viscosimètre à chute de bille. La gamme de concentration étudiée correspond au régime semi-dilué pour les taux d'ionisation supérieure à 0.3.

4. RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H., *Polymer Physics*; Oxford University Press : 2003.

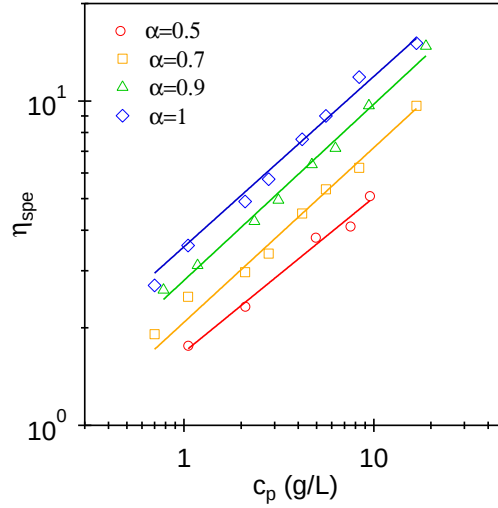


FIGURE 2.6 – Évolution de la viscosité spécifique de solutions de PMAA dans le régime semi-dilué pour des taux d'ionisation supérieurs à 0.4. Les lignes représentent une description des données expérimentales à l'aide d'une loi de puissance de la concentration dont les exposants sont reportés dans le tableau 2.6

Les solutions aqueuses basiques de PMAA suivent l'évolution attendue pour des solutions semi-diluées de polyélectrolytes. Les lois de puissance correspondent bien aux lois théoriques avec un exposant proche de 0.5.

TABLE 2.6 – Lois d'échelles obtenues à partir des descriptions de la viscosité spécifique par des lois de puissance de la concentration pour les différents degrés d'ionisation étudiés.

α	0.5	0.7	0.9	1
η_{spe}	$c_p^{0.48 \pm 0.05}$	$c_p^{0.54 \pm 0.02}$	$c_p^{0.54 \pm 0.02}$	$c_p^{0.53 \pm 0.03}$

2.3.3.2 Lois empiriques

L'évolution avec la concentration de la viscosité des solutions de polyélectrolytes est un sujet qui a suscité et suscite encore de nombreuses discussions. La première loi empirique permettant de décrire l'évolution de la viscosité réduite a été proposée par Strauss et Fuoss⁶⁰. Elle correspond à une solution de macro-ions sphériques en contact les uns avec les autres :

$$\eta_{red} \approx \frac{a}{1 + Bc_p^{1/2}} \quad (2.36)$$

Au sein de cette équation la valeur de B dépend des interactions polymère/solvant mises en jeu. Lorsque la concentration tend vers zéro, a peut être assimilée à une viscosité intrinsèque. Cependant des études sur des solutions plus diluées ont par la suite montré que la viscosité réduite possédait une valeur maximale. En dessous de la concentration correspondant à ce maxima, la viscosité réduite croît avec la concentration. Ce comportement ne pouvant être décrit par la loi de Strauss-Fuoss, Rabin a proposé un nouveau modèle prenant en compte la concentration en sel monovalent c_s , le rayon hydrodynamique du polymère R_h et l'inverse de la longueur d'écrantage de Debye κ :

$$\eta_{spe} \approx \frac{R_h l_B^2 c_p^2}{\kappa^3} \quad (2.37)$$

avec $\kappa^2 = 4\pi l_B (c_p + 2c_s)$. Cette loi a été déterminée en considérant un arrangement hexagonal de cylindres de rayon $\frac{1}{\kappa}$. A concentration en sel très faible et à concentration en polymère élevée, ie $c_p \gg c_s$, la viscosité spécifique

60. Fuoss, R. M. en *Journal of Polymer Science* **1948**, 3, 603–604.

évolue en $c_p^{1/2}$ comme le prédisait la loi de Fuoss. Au contraire, pour $c_s \gg c_p$ qui correspond au régime dilué, la viscosité réduite est proportionnelle à la concentration. Le modèle de Rabin^{61,62} permet de décrire l'évolution de la viscosité spécifique à la fois dans le régime dilué et le régime semi-dilué contrairement à la loi de Strauss-Fuoss qui se limite au régime semi-dilué. Dans le cadre des résultats expérimentaux présentés ici, une modélisation par la loi de Fuoss suffit car aucune croissance de la viscosité réduite n'est observée. La figure 2.7 représente l'évolution de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de $c_p^{1/2}$ ainsi qu'un ajustement des données en utilisant l'équation (2.36).

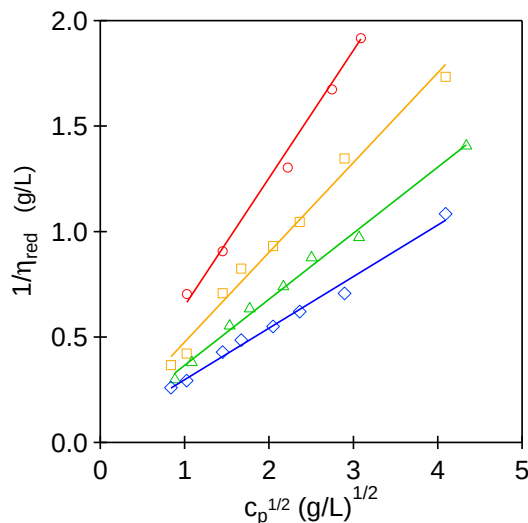


FIGURE 2.7 – Évolution de l'inverse de la viscosité réduite de solutions de PMAA dans le régime semi-dilué pour des taux d'ionisations supérieurs à 0.4. Les lignes représentent l'ajustement des données expérimentales à l'aide de la loi de Strauss-Fuoss.

A l'aide du graphique précédent, l'ordonnée à l'origine permet de déterminer l'inverse de la viscosité intrinsèque. Les viscosités obtenues sont présentées dans la table 2.7 accompagnées des rayons de giration calculés à partir de l'équation (2.30).

TABLE 2.7 – Viscosités intrinsèques déterminées à partir de la loi de Strauss-Fuoss et rayons d'hydratation calculés à partir de l'équation (2.30).

α	0.5	0.7	0.9	1
$[\eta]$ (L/g)	23.22	19.54	18.77	18.97
R_g (Å)	1300	1230	1214	1218

Les viscosités intrinsèques obtenues dans le régime polyélectrolyte sont plus de 100 fois supérieures à celles du régime globulaire. Cela indique bien une forte augmentation des dimensions des macromolécules. Les calculs montrent une nette augmentation du rayon de giration d'un facteur trois. De plus, le rayon de giration ne semble quasiment pas évoluer avec le taux d'ionisation ce qui signifie qu'au delà du changement de conformation les dimensions des macromolécules sont quasi constantes. Le critère de condensation de Manning est $f \approx 0.36$ ce qui veut dire qu'au cours de cette étude, la charge effective portée par la chaîne est la même quel que soit le taux d'ionisation. La taille des macromolécules ne devrait donc pas évoluer en fonction de α ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux.

61. RABIN, Y. et al. en *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters* **1988**, 26, 397–399.

62. COHEN, J. ; PRIEL, Z. *Macromolecules* **1989**, 22, 2356–2358.

3 Étude des solutions de PMAA par diffusion aux petits angles

Les technique de diffusion aux petits angles (DPA) sont un outil très puissant qui permet de sonder la matière à des échelles de l'ordre du nm. Les polymères en solutions sont par conséquent très adaptés à ce genre d'expériences. Les expériences de DPA donnent accès à la fois à des grandeurs intrinsèques des macromolécules en modélisant le facteur de forme mais permet aussi de caractériser des interactions intermoléculaires par le biais du facteur de structure. Le facteur de forme détermine comme son nom l'indique la forme de l'objet (sphère, cylindre, chaîne gaussienne...) et donne accès à des grandeurs telles que le rayon de giration ou encore la longueur de persistance. Quant au facteur de structure, il définit la nature de l'interaction, répulsive ou attractive, et peut donner accès à des distances intermoléculaires du système. Suivant la nature de la source, les interactions du rayonnement avec la matière sont différentes. De même, les gammes de vecteur d'onde ne sont pas identiques. Cependant les principes de base de la diffusion aux petits angles sont les mêmes et les courbes d'intensité de diffusion sont étudiées avec des modèles similaires. Plusieurs méthodes de diffusion aux petits angles ont été utilisées au cours de cette thèse. Les principes expérimentaux et théoriques de chaque technique sont présentés en annexe pour plus de clarté.

3.1 Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles aussi appelé SANS pour Small Angle Neutron Scattering consiste à observer la diffusion d'un faisceau monochromatique de neutrons au travers de l'échantillon. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus au Laboratoire Léon Brillouin au CEA de Saclay sur le spectromètre PACE. Les trois configurations utilisées sont présentées dans la table 2.8.

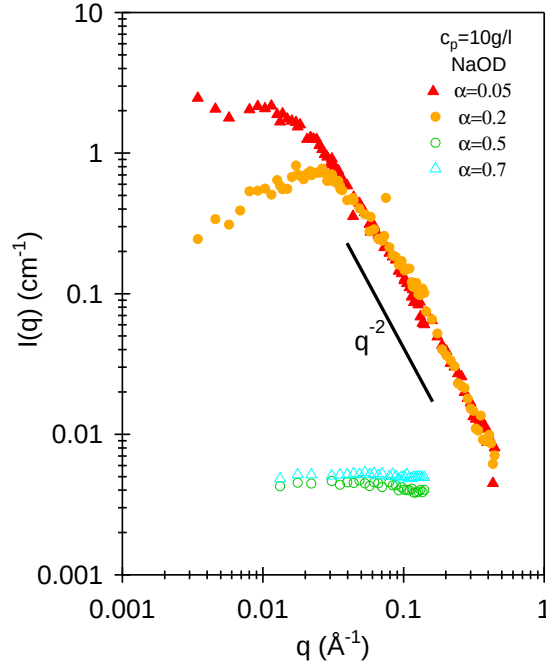
TABLE 2.8 – Configurations utilisées lors d'expériences SANS sur des solutions aqueuses de PMAA réalisées sur le spectromètre PACE.

Nom	Distance du détecteur (m)	Longueur d'onde (Å)
<i>PQ</i>	4.6	12
<i>MQ</i>	2.8	5
<i>MQ</i>	0.9	5

La gamme de vecteur de diffusion associée à ses trois configurations est comprise entre 0.003Å^{-1} et 0.3Å^{-1} .

3.1.1 Disparition du signal

En diffusion de neutrons, le contraste est la différence de densité de longueur de diffusion entre le soluté et le solvant. Dans le cas de solutions aqueuses, D_2O et H_2O possèdent des densités de longueur de diffusion très différentes. La densité de longueur de diffusion du PMAA ($\rho \approx 1.518 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$) étant plus proche de celle de H_2O ($\rho = -0.561 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$), il a été décidé d'utiliser D_2O ($\rho = 6.335 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$) comme solvant afin d'obtenir un meilleur contraste. Les solutions de PMAA sont donc préparées par dissolution du polymère dans D_2O puis le pH est ajusté à l'aide de NaOD à 1 M. Par la suite, le degré d'ionisation des chaînes sera utilisé pour évoquer l'influence du pH.

FIGURE 2.8 – Courbes de diffusion de solutions de PMAA dans D_2O à différents taux d'ionisation, contre-ion Na^+

Comme le montre la figure 2.8, pour des taux d'ionisation inférieurs à $\alpha = 0.4$, les solutions de PMAA se comportent comme une solution de polyélectrolyte classique avec une diffusion isotrope. A très faible taux de charge, la courbe de diffusion est semblable à celle d'un polymère neutre. L'augmentation du taux de charge provoque l'apparition d'un pic polyélectrolyte dont l'origine sera discutée par la suite. Cependant pour $\alpha > 0.4$, l'intensité de diffusion devient quasi nulle, le niveau de diffusion étant proche de celui du solvant. Cela signifie que le contraste est nul et par conséquent aucune diffusion n'est observée. Afin d'essayer de récupérer du contraste, des solutions identiques ont été préparées en utilisant H_2O comme solvant. Les courbes de diffusion sont alors identiques à celles obtenues dans D_2O . Ce résultat très surprenant n'est à notre connaissance pas renseigné dans la littérature. Au contraire, en diffusion de neutrons les solutions de PMAA ont déjà été observées en utilisant $NaOH$ ^{58,59,63} et le signal est présent même pour de forts taux d'ionisations. Cette disparition du signal sera étudiée plus en détail par la suite afin d'essayer de comprendre l'origine de ce contraste nul.

3.1.2 Utilisation du TMA comme contre-ion révélateur

A ce stade, l'allure du signal observé du signal pour de forts taux d'ionisation peut être associée soit au changement de conformation du polyélectrolyte soit au phénomène d'ionisation des polyions. En effet, comme il sera vu par la suite, la densité de longueur de diffusion, des espèces COO^- et $COONa$ est quasiment identique. En d'autres termes, les ions sodium ne sont quasiment pas visible par diffusion de neutron. Par conséquent, la variation importante de l'intensité semble plutôt liée aux groupements ionisés et à la forte diminution de leur densité de longueur de diffusion. La diminution du volume molaire partiel est sans doute liée à l'hydratation des groupements COO^- par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et d'effets d'électrostriction. L'ionisation des polyions, et la diminution du signal associé serait alors responsable de la disparition du signal. Le signal d'une solution de polyélectrolyte (i.e. la section efficace différentielle totale par unité de volume Σ^{coh}) est composé à la fois du signal de la chaîne mais aussi du signal des contre-ions³¹ :

$$\Sigma^{coh}(q) = K_m^2 S_{mm}(q) + K_c^2 S_{cc}(q) + 2K_m K_c^2 S_{mc}(q) \quad (2.38)$$

58. PLEŠTIL, J. et al. *Polymer* **1986**, 27, 1241–1246.

59. PLEŠTIL, J. et al. *Polymer* **1986**, 27, 839–842.

63. PLEŠTIL, J. et al. en *Polymer Bulletin* **1981**, 4, 225–231.

31. COMBET, J. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 153–176.

où $S_{\alpha\beta}$ sont les facteurs de structure partiels relatifs à l'ensemble des couples contre-ions c et monomères m et K_α les longueurs de contraste. Afin d'éclaircir la situation, le contre-ion Na^+ a été remplacé par un contre-ion plus volumineux : le tétraméthylammonium aussi appelé *TMA* qui constitue un motif très diffusif en diffusion de neutrons. Ce dernier se compose d'un azote quaternaire central relié à quatre groupements méthyle (voir figure 2.9).

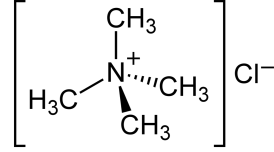


FIGURE 2.9 – Représentation d'une molécule de TMACl.

La solution de NaOD utilisée pour modifier le pH est remplacée par une solution de TMAOH dans le D_2O . Le nombre de noyaux hydrogène apportés par les molécules de TMA sont négligeables devant le nombre de noyaux deutérés apportés par D_2O .

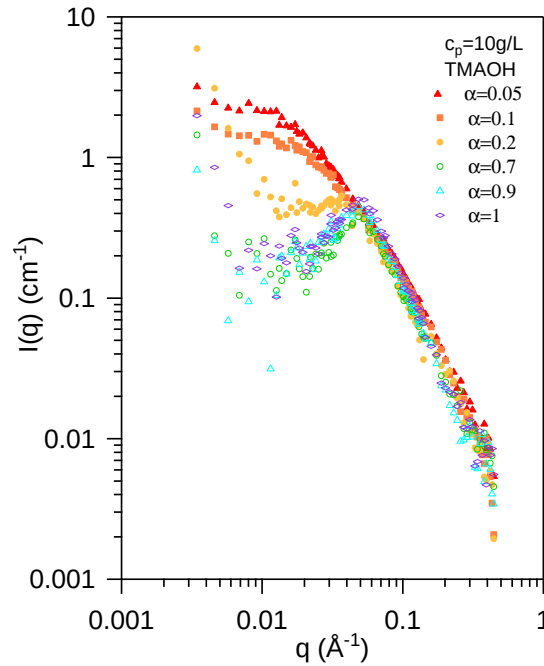


FIGURE 2.10 – Courbes de diffusion de neutrons de solutions de PMAA dans D_2O à différents taux d'ionisation, contre-ion TMA^+ .

Comme l'atteste la figure 2.10, le changement de contre-ion fait réapparaître le signal associé au polymère. Le pic polyélectrolyte est bien visible quel que soit le taux d'ionisation étudié. L'évolution de ce dernier sera étudiée en détail par la suite. Le changement de contre-ion n'affectant pas a priori la conformation du polyélectrolyte, l'hypothèse selon laquelle le passage d'une conformation globulaire à une conformation étendue pouvait être responsable de l'extinction du signal n'est plus envisageable. L'hypothèse basée sur le fait que le TMA est un très bon diffuseur qui ne subit pas d'effets d'électrostriction semble être plus appropriée. En effet, la gaine de contre-ions qu'ils forment et qui épouse les chaînes permet de récupérer un signal important. La variation observée résulte de la variation brutale de la contribution des chaînes, et du contraste lié à la condensation des contre-ions.

3.1.3 Condensation de Manning

Augmenter le taux d'ionisation de la chaîne revient à augmenter significativement la valeur du taux de charge f de la chaîne. Lorsqu'un polyélectrolyte est très chargé, il peut interagir de façon importante avec les contre-ions présents en solution. Ces interactions d'ordre électrostatique donnent naissance à un phénomène de condensation des contre-ions autour du squelette de la chaîne polymère. Le modèle de condensation de Manning considère deux types de contre-ions au sein d'une solution de polyélectrolyte : les contre-ions libres à forte mobilité, situés loin de la chaîne, et par opposition, les contre-ions condensés autour du squelette de la chaîne. En d'autres termes, la charge nette portée par la chaîne augmente jusqu'à atteindre le seuil $f_{Manning}$. Au delà de ce seuil, les contre-ions se condensent et la charge nette de la chaîne est constante et égale à $f_{Manning}$. Ce phénomène permet notamment d'expliquer l'évolution de la position du pic polyélectrolyte.

3.1.4 Pic polyélectrolyte

Les courbes de diffusion obtenues pour les solutions de PMAA sont directement reliées à une organisation spatiale à la fois des macromolécules et des contre-ions. Ainsi pour des taux d'ionisation élevés un pic de corrélation, aussi appelé pic polyélectrolyte, apparaît. Ce pic de structure qui apparaît à un pic de corrélation nommé q^* est caractéristique de solutions de polymères chargés et de la présence de répulsions électrostatiques. En régime dilué, il est la conséquence d'un ordre entre les centres de masse des macromolécules. La position de ce pic polyélectrolyte est directement reliée à la charge nette portée par le polyion. Pour des taux $f < f_{Manning}$, le taux de charge est égal au taux d'ionisation. Théoriquement au delà de $f = f_{Manning} = 0.36$, la charge portée par la chaîne est constante $f = f_{eff}$ (voir chapitre 1). Malgré l'augmentation du nombre de groupements chargés le long de la chaîne, la charge effective portée par le polyion est constante. Ainsi q^* ne doit pas évoluer au delà du critère de Manning. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas des solutions de PMAA et des contre-ions TMA comme le montre la figure 2.11 :

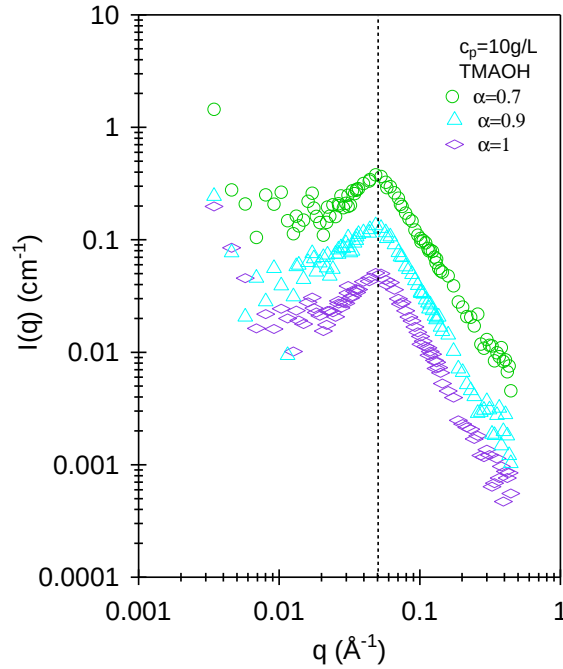


FIGURE 2.11 – Courbes de diffusion aux petits angles de solutions de PMAA à 10g/L dans D_2O pour des taux d'ionisation supérieurs à 0.4, contre-ion TMA^+ . Un facteur multiplicatif a été utilisé sur les intensités afin de permettre la comparaison du pic polyélectrolyte pour les différentes valeurs de α .

La position du pic polyélectrolyte dépend du taux de charge mais aussi de la concentration. A taux de charge fixe, la théorie prévoit une évolution de la valeur de q^* en $c^{1/2}$ pour des solutions semi-diluées. Au delà de la transition de conformation, les solutions étudiées de PMAA se situent dans le régime semi-dilué. La figure 2.12 montre que

l'évolution théorique attendue est confirmée dans le cas des solutions de PMAA avec le contre-ion TMA^+ .

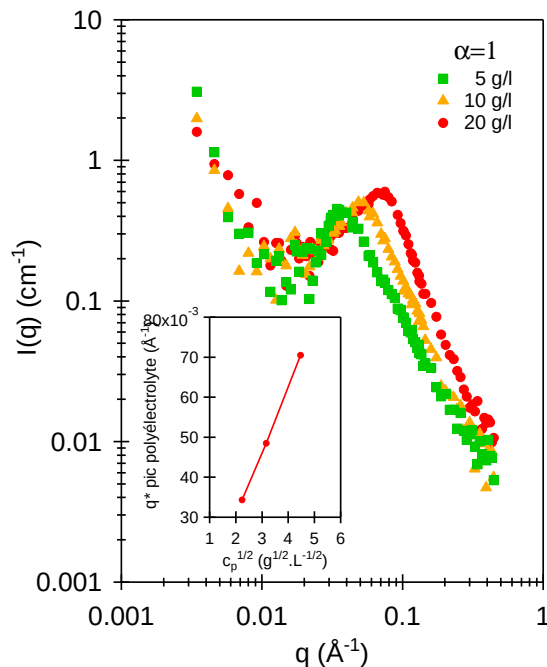


FIGURE 2.12 – Évolution du pic polyelectrolyte pour différentes concentrations de solutions de PMAA, avec TMAOH pour $\alpha = 1$ en diffusion de neutrons.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont apporté des résultats plutôt surprenants au vu de la littérature disponible à ce sujet. Les courbes de diffusion obtenues à l'aide du contre-ion TMA ont le comportement attendu, tandis qu'en présence du contre-ion sodium le signal de diffusion est quasi inexistant. Afin d'essayer de comprendre le phénomène de disparition du signal avec l'utilisation du contre-ion Na^+ , les mêmes échantillons ont été analysés en diffusion de rayons X aux petits angles. Le changement d'interaction entre la source et l'échantillon pourrait apporter des éléments de réponse.

3.2 Diffusion de rayons X aux petits angles

La diffusion de rayons X aux petits angles ou Small Angle X-ray Scattering utilise comme son nom l'indique un rayonnement de rayons X. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus au synchrotron SOLEIL sur le spectromètre Swing. La gamme de vecteur de diffusion associée à ces expériences est comprise entre $0.004\text{\AA}^{-1}$ et $0.5\text{\AA}^{-1}$. A noter que les solutions de PMAA se dégradent très vite sous rayonnement X ce qui ne permet pas d'acquérir des données sur des temps longs, c'est pourquoi les courbes de diffusion peuvent paraître très bruitées.

3.2.1 Aspect général des courbes de diffusion

Afin d'effectuer un comparatif avec les expériences de diffusion de neutrons, des solutions aqueuses de PMAA à différents taux d'ionisation et concentrations ont été étudiées. Le taux d'ionisation est modifié en utilisant une solution de NaOH. Les courbes présentées ci-dessous montrent l'évolution de l'intensité diffusée pour l'ensemble de la gamme de taux d'ionisation étudiée.

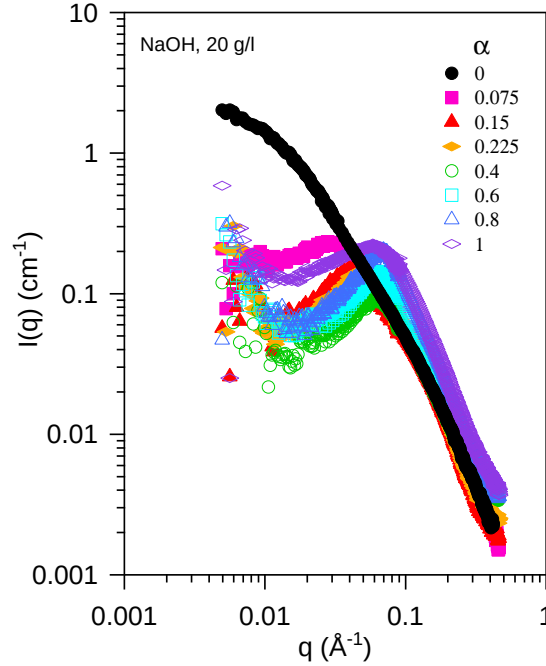


FIGURE 2.13 – Intensité diffusée de solutions aqueuses de PMAA à différents taux d’ionisation à 20 g/L, contre-ion Na^+ , en diffusion de rayons X.

L’intensité diffusée dépend directement du taux d’ionisation de la macromolécule. Pour $\alpha = 0$, la courbe de diffusion est celle d’un polymère classique neutre. Un facteur de forme pourra alors être utilisé afin d’obtenir le rayon de giration. L’ajout de charges fait apparaître un pic polyélectrolyte, ce dernier étant de plus en plus intense au fur et à mesure que α augmente. Contrairement aux expériences menées sur les mêmes échantillons en SANS, le signal ne disparaît pas pour $\alpha > 0.4$. De même, il faut remarquer pour les taux d’ionisation les plus élevés qu’une remontée aux petits q est visible. Cette dernière est attribuée à un mode lent de diffusion qui traduit la présence de domaines de très grandes tailles au sein du système. Ce mode a notamment été observé en diffusion dynamique de la lumière pour des solutions aqueuses de PMAA⁶⁴.

3.2.2 Détermination du rayon de giration

A taux de charge nul le comportement du PMAA est proche de celui d’un polymère neutre, l’absence d’un maximum d’intensité diffusée signifiant l’absence de charges. Des informations telles que le rayon de giration ou le facteur de contraste peuvent être obtenues en modélisant la courbe de diffusion à l’aide de modèles théoriques pré-établis. Dans le but d’obtenir une valeur précise du rayon de giration, la formule classique de Zimm est utilisée⁴⁶ :

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{AK_x^2} \frac{M_{mono}^2}{c_p N_A} \left(\frac{1}{M_w} P^{-1}(q) + 2A_2 c_p \right) \quad (2.39)$$

avec M_{mono} la masse du monomère (ici 86 g/mol, A une constante d’appareil, K_x^2 le facteur de contraste et A_2 le second coefficient du Viriel. $P(q)$ représente le facteur de forme qui est la fonction de Debye auquel on ajoute un terme de polydispersité $u = \frac{M_w}{M_n} - 1$ en faisant l’hypothèse d’une distribution de type Schultz-Zimm :

$$P(x) = \frac{2 [x - 1 + (1 + ux)^{-1/u}]}{(1 + u)x^2} \quad (2.40)$$

avec

64. SEDLÁK, M. et al. *Polymer* **1987**, 28, 873–880.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, 40, 1637–1650.

$$x = \frac{q^2 < R_g^2 >}{1 + u} \quad (2.41)$$

Le facteur de forme de Debye peut être utilisé lorsque $qR_g < 3$. La figure 2.14 montre les courbes d'intensité diffusée pour $\alpha = 0$ à différentes concentrations ainsi que les modélisations respectives obtenues. Il faut noter que la modélisation a été effectuée dans la région $qR_g < 3$ ce qui explique la divergence vers les grands q . Les paramètres décrits au sein de l'équation (2.39) ont tous été fixés exceptés le produit AK_x^2 et le rayon de giration $< R_g >$.

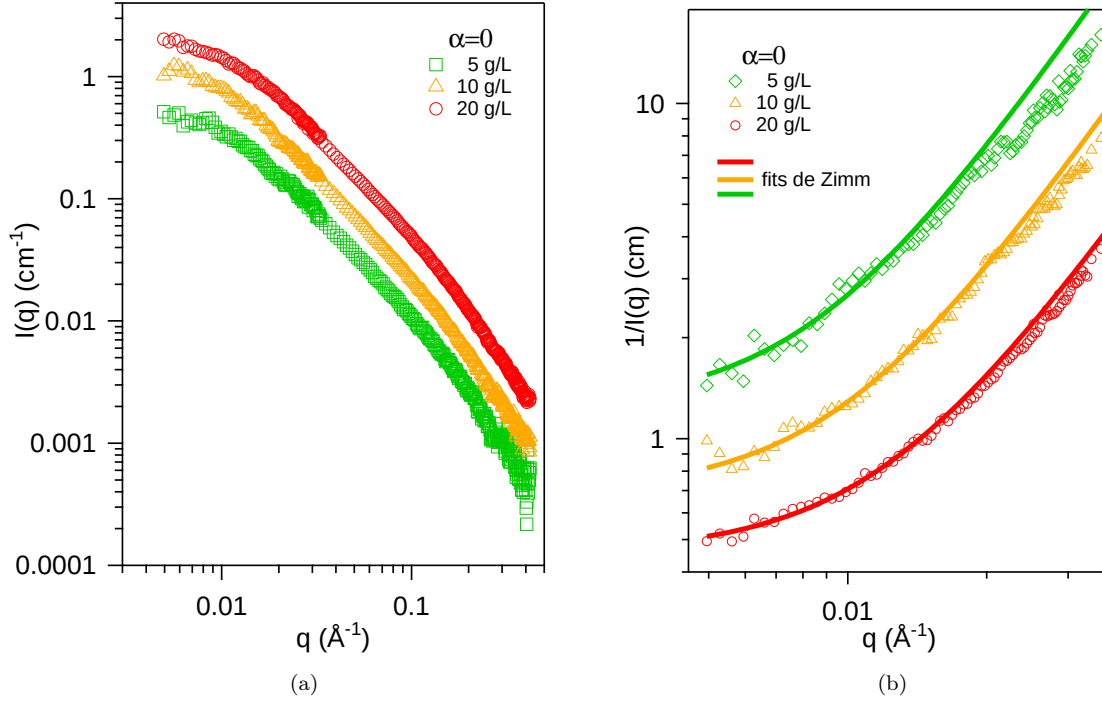


FIGURE 2.14 – (a) Intensité diffusée de solutions aqueuses de PMAA à $\alpha = 0$ à différentes concentrations (b) Courbes d'ajustement des données par la formule de Zimm.

Les rayons de giration obtenus ne dépendent pas de la concentration et sont présentés dans le tableau 2.9.

TABLE 2.9 – Rayons de giration déterminés à l'aide des modélisations de Zimm.

$c_p(\text{g/L})$	5	10	20
$R_g(\text{\AA})$	197 ± 9	215 ± 6	214 ± 4

Les résultats obtenus en diffusion de rayons X semblent cohérents avec les valeurs de rayons de giration (voir table 2.4) obtenus par viscosité. La détermination du rayon de giration permet en connaissant la masse de calculer la concentration c^* séparant le régime dilué du régime semi-dilué⁶⁵. Pour ce faire, il faut considérer le volume occupé par une chaîne de polymère V_{per} . Ce dernier est assimilé au volume occupé par une sphère.

$$c^* = \frac{M_w}{N_A V_{per}} = \frac{M_w}{N_A 4/3 \pi R_g^3} \quad (2.42)$$

En utilisant $R_g = 197 \text{ \AA}$, la concentration limite de recouvrement est égale à 25 g/L. Cette approximation confirme que les solutions étudiées dans le régime globulaire appartiennent au régime dilué. Dans la suite de cette thèse,

65. YING, Q.; CHU, B. *Macromolecules* **1987**, 20, 362–366.

d'autres lots de PMAA présentant des masses différentes ont été utilisés. Pour chaque lot, le rayon de giration a été déterminé par SAXS et la concentration limite de recouvrement est calculée à partir de l'équation (2.42).

3.2.3 Étude du pic polyélectrolyte

La position du pic électrolyte ainsi que son intensité varient en fonction de la concentration mais aussi du taux d'ionisation. Différentes lois d'échelles ont été proposées afin de discuter l'évolution de ce maximum. Les résultats suivants décrivent l'évolution du pic polyélectrolyte pour des solutions aqueuses de PMAA basifiées à l'aide d'une solution de soude.

3.2.3.1 Dépendance au taux d'ionisation

La position du pic polyélectrolyte dépend du taux d'ionisation comme le montre la figure 2.13. Afin d'observer au mieux l'évolution du pic polyélectrolyte en fonction de α , la position q^* du pic a été représentée sur la figure 2.15 en fonction du taux d'ionisation pour différentes concentrations.

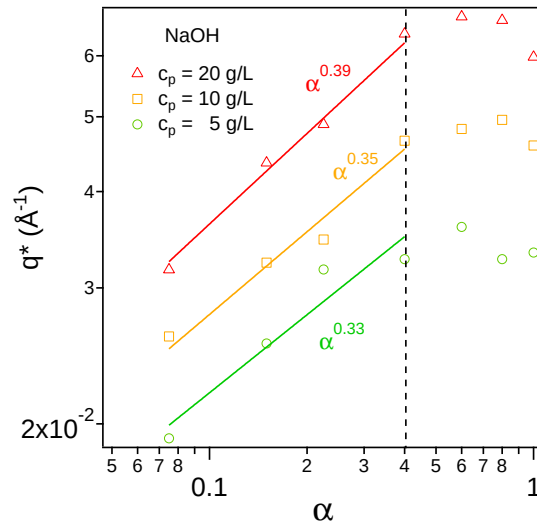


FIGURE 2.15 – Position du pic polyélectrolyte q^* en fonction du taux d'ionisation α de la chaîne de PMAA pour trois concentrations différentes. Les lignes de couleurs représentent une modélisation en loi de puissance de la concentration. La ligne pointillée représente un changement de régime.

En considérant le taux d'ionisation le plus faible comme origine, l'augmentation de α entraîne un déplacement du pic de diffusion vers les grands q jusqu'à un taux d'ionisation de 0.4. Au delà de cette valeur, la position du pic est quasi constante. Au sein du premier régime, l'évolution de la position du pic de corrélation peut être décrite par une loi de puissance de α . Les exposants des lois de puissance sont tous situés autour de 0.35. Cette valeur est proche de la valeur théorique calculée $\alpha^{0.3}$ à partir du modèle d'Oosawa-Manning³¹. Le fait que la position du pic ne varie plus au delà de $\alpha = 0.4$ peut être relié au seuil de condensation de Manning, tout comme pour les résultats de diffusion de neutrons aux petits angles.

3.2.3.2 Dépendance à la concentration

Les courbes de diffusion présentent un pic de diffusion qui se déplace vers les grandes valeurs de q lorsque la concentration augmente. Dans le cas des polyélectrolytes, une évolution en loi de puissance $q^*(c)$ est communément admise. Suivant les régimes l'exposant est différent. En régime dilué une évolution en $c^{1/3}$ est observée tandis que dans le régime semi-dilué l'exposant attendu³¹ est $c^{1/2}$. La figure 2.16.b montre l'évolution de l'intensité diffusée pour un taux d'ionisation $\alpha = 1$.

31. COMBET, J. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 153–176.

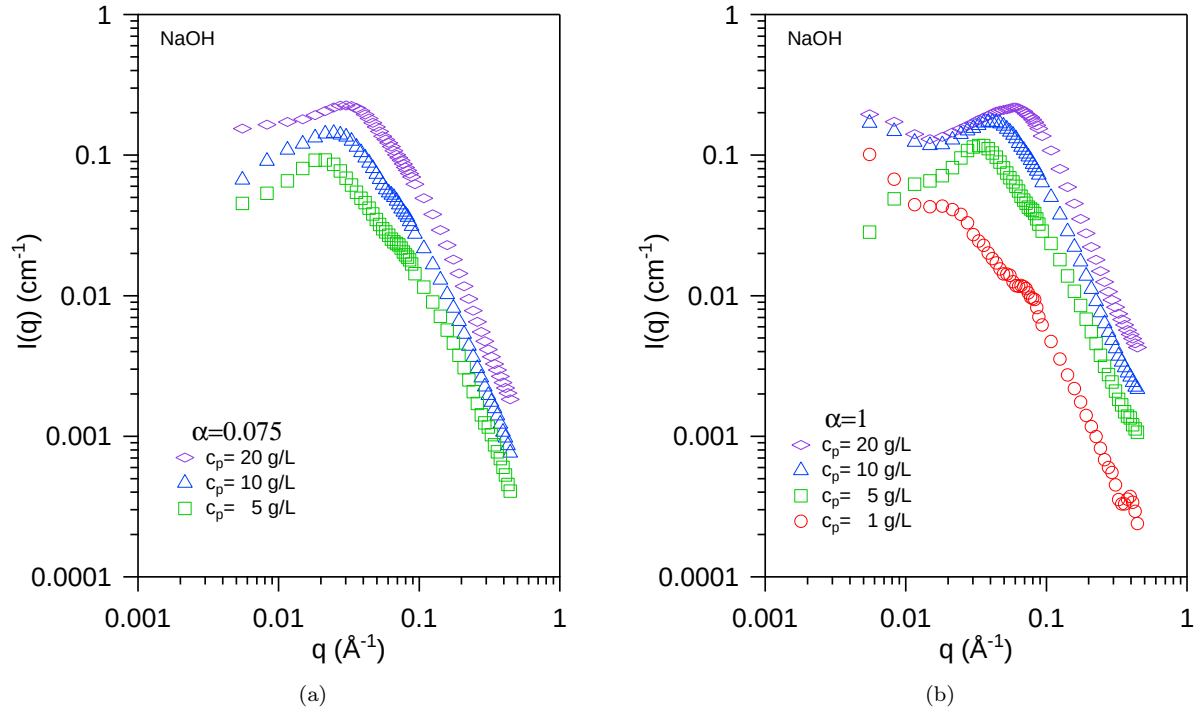


FIGURE 2.16 – Intensité diffusée de solutions aqueuses de PMAA à différentes concentrations pour (a) $\alpha = 0.075$ et (b) $\alpha = 1$, en diffusion de Rayons X.

Une claire dépendance de la position du pic polyelectrolyte est observée pour les solutions aqueuses de PMAA que ce soit en conformation globulaire ou en conformation étirée. Cependant les lois de puissance sont différentes dans ces deux régimes comme le montre la figure 2.17.

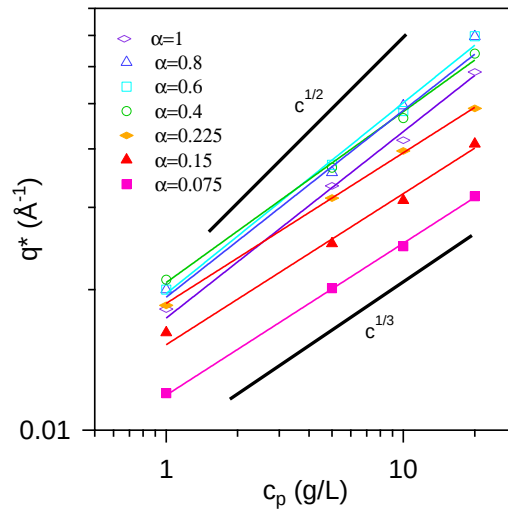


FIGURE 2.17 – Évolution de la position du pic polyelectrolyte avec la concentration pour différents α . Les traits pleins représentent les lois de puissances associées.

TABLE 2.10 – Coefficients a des lois de puissance en c^a établies pour la dépendance à la concentration de la position du pic polyélectrolyte.

α	0.075	0.15	0.225	0.4	0.6	0.8	1
a	0.33	0.32	0.33	0.37	0.41	0.40	0.40

Lorsque le polymère est dans sa forme globulaire l'évolution du pic polyélectrolyte q^* est décrite par une loi de puissance en $c^{1/3}$. Cela confirme que les solutions étudiées ici appartiennent au régime dilué. Dans sa conformation étirée, c'est-à-dire au delà de $\alpha = 0.4$ l'exposant a varie entre 0.40 et 0.41 (voir table 2.10). Il faut rappeler qu'en conformation étirée, le régime du polymère dans la gamme de concentration considérée est le régime semi-dilué à cause du changement de dimension importante de la chaîne. Les valeurs de a observées sont néanmoins inférieures à la loi de puissance prédite pour des polyélectrolytes hydrophiles $q^* \approx c^{1/2}$. Cependant en présence d'un caractère hydrophobe le long de la macromolécule, il a déjà été observé une baisse de cet exposant⁶⁶. Cet exposant peut aussi être lié au phénomène de condensation et à la contribution des contre-ions. Le pic de corrélation associée aux contre-ions est souvent décalé aux plus petits vecteur de diffusion par rapport au pic observé sur les fonctions de structure des chaînes.

3.2.4 Étude du contraste : comparatif TMAOH-NaOH

Le contraste en diffusion de rayons X est différent de celui calculé en diffusion de neutron. Afin de comparer les résultats issus des deux types de sources, des échantillons dont le pH a été contrôlé à l'aide de TMAOH ont été étudiés aux mêmes taux d'ionisation que ceux déjà présentés avec NaOH. Le changement de contre-ion cationique modifie le facteur de contraste K_x^2 . La figure 2.18 présente les courbes de diffusion obtenues dans les deux cas de figure.

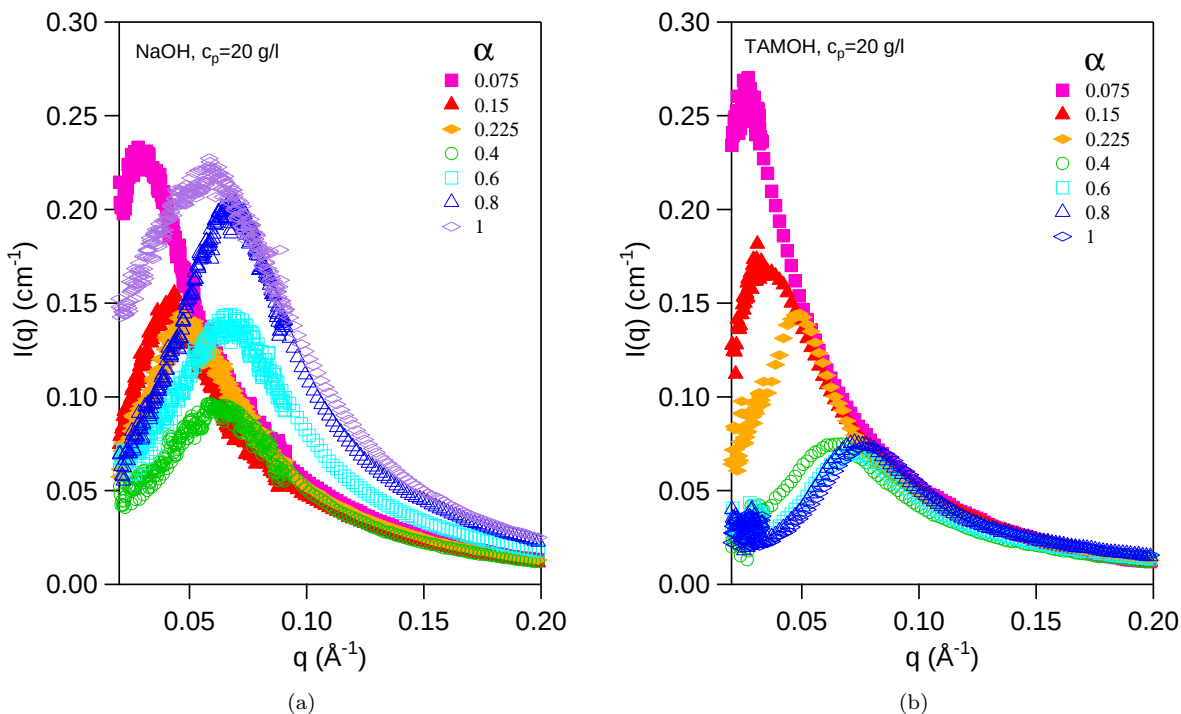


FIGURE 2.18 – Intensité diffusée de solutions aqueuses de PMAA à différents taux d'ionisation contrôlés par (a) NaOH (b) TMAOH, en diffusion de Rayons X.

66. ESSAFI, W. et al. en in *Macro-ion Characterization*, SCHMITZ, K. S., éd. ; American Chemical Society : Washington, DC, 1993 ; t. 548, p. 278–286.

Le changement de contre-ion influence la valeur de l'intensité diffusée $I(q)$. Pour TMAOH, à partir de $\alpha \approx 0.4$, l'intensité diffusée au sommet du pic de corrélation est constante tandis que pour NaOH celle-ci augmente. Dans l'objectif de quantifier cette différence, la valeur de l'intensité diffusée au pic de corrélation est représentée en fonction du taux d'ionisation sur la figure 2.19.

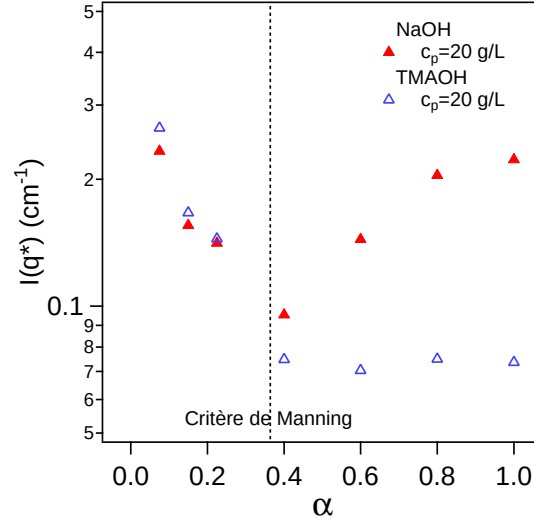


FIGURE 2.19 – Intensité diffusée au pic de corrélation en fonction de α pour les contre-ions NaOH et TMAOH.

La courbe de $I(q^*) = f(\alpha)$ pour le contre-ion sodium décroît jusqu'à un minimum pour $\alpha = 0.4$ avant de croître de nouveau. D'après la théorie de Manning, un plateau est attendu au delà du critère de condensation des contre-ions ($\alpha = 0.36$). Cependant l'intensité diffusée en rayon X est directement proportionnelle au facteur de contraste tel que $I(q) \propto \phi K_x^2 M_w$ où ϕ est la fraction massique en polymère. La nature du contre-ion peut influencer le contraste et par conséquent la valeur de l'intensité diffusée. Il convient donc de calculer le facteur de contraste pour les deux types d'ions afin de pouvoir représenter une intensité diffusée normalisée $I(q^*)/K_x^2$. Le calcul de ce facteur est présenté de façon complète au sein des travaux de Heitz et al.⁴⁶. Le principe de ce dernier repose sur le fait que la longueur de diffusion moyenne K_x n'est pas la même pour un monomère non chargé K_{COOH} , un monomère chargé K_{COO-} ou encore un monomère ionisé avec un contre ion condensé (K_{COONa} et K_{COOTMA} respectivement). Cette longueur de diffusion pour une espèce i est reliée à la densité de longueur de diffusion ρ_i de l'espèce et du solvant ρ_s ainsi qu'au volume molaire partiel ν :

$$K_i = \frac{\nu}{N_A}(\Delta\rho) = \frac{\nu}{N_A}(\rho_i - \rho_s) \quad (2.43)$$

Pour un taux d'ionisation inférieur au seuil de condensation de Manning α_M il vient :

$$K_x = (1 - \alpha)K_{COOH} + \alpha K_{COO-} \quad (2.44)$$

et pour $\alpha > \alpha_M$:

$$K_x = (1 - \alpha)K_{COOH} + \alpha_M K_{COO-} + (\alpha - \alpha_M)K_{COOX} \quad (2.45)$$

où X représente le contre-ion Na ou TMA. Les valeurs de volumes molaires partiels utilisés ici sont issues de la littérature^{46,67-69} et résumées dans le tableau 2.11.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, 40, 1637–1650.

67. TONDRE, C.; ZANA, R. *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, 76, 3451–3459.

68. KLOFUTAR, C. et al. *Journal of solution chemistry* **1997**, 26, 1037–1047.

69. POISSON, A.; CHANU, J. *Limnology and Oceanography* **1976**, 21, 853–861.

TABLE 2.11 – Volumes molaires partiels des espèces considérées dans le calcul du facteur de contraste.

Espèce	$COOH$	COO^-	$COONa$	$COOTMA$	Na	TMA	H_2O
$\nu(cm^3/mole)$	59.3 ⁶⁷	37.5 ⁶⁷	33.7 ⁴⁶	121 ^{46,67,68}	-6.6 ^{67,69}	84.2 ⁶⁷	18

Les facteurs de contraste sont calculés à partir des formules présentées dans l'annexe A sur la diffusion aux petits angles ainsi que des valeurs du tableau 2.11. La figure 2.20 présente les facteurs de contraste ainsi que les intensités renormalisées en fonction du taux d'ionisation α .

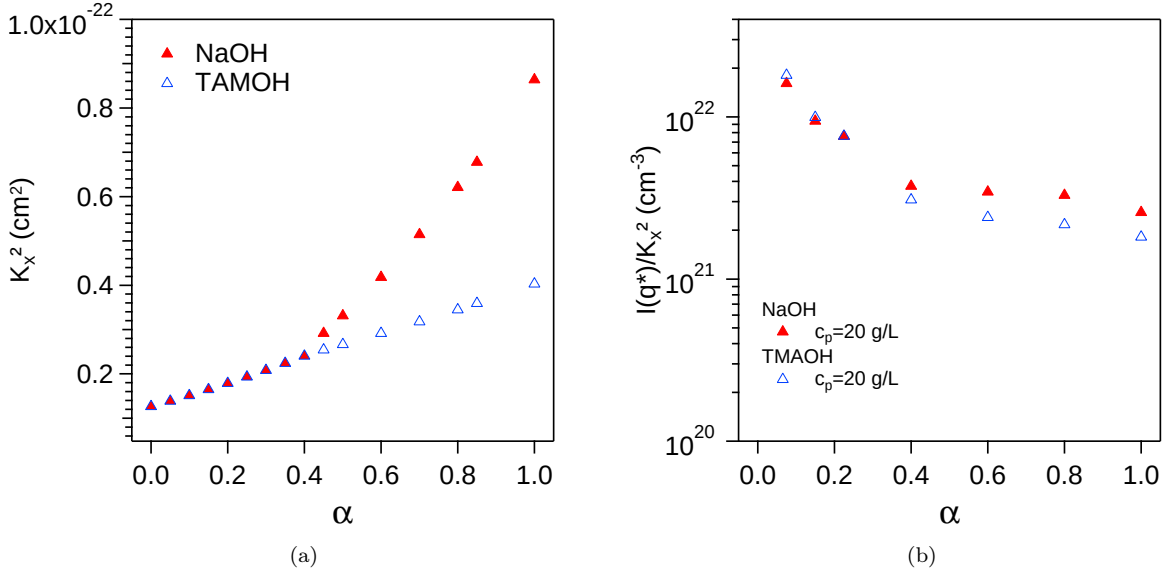


FIGURE 2.20 – (a) Facteur de contraste K_x^2 en fonction du taux d'ionisation pour NaOH et TMAOH (b) Intensité du pic polyelectrolyte renormalisée par le facteur de contraste $I(q^*)/K_x^2$.

Pour des taux d'ionisations inférieurs au critère de Manning, aucun ion n'est condensé près de la chaîne donc le facteur de contraste ne dépend pas du contre-ion employé. Au delà de ce critère, les facteurs de contraste divergent puisqu'ils dépendent fortement des contre-ions condensés qui possèdent des volumes molaires partiels très différents. La renormalisation de l'intensité par ce facteur de contraste montre bien que la chaîne polymère a le même comportement quel que soit le taux d'ionisation et le contre-ion utilisé. L'intensité diffusée au delà du critère de Manning ne varie que très peu.

3.3 Comparaison SAXS-SANS

Du fait d'une interaction rayonnement-matière différente les expériences de SANS et SAXS ne donnent pas les mêmes résultats. En effet, le contraste permettant d'observer la diffusion de la chaîne n'est pas le même. Les calculs de facteur de contraste K_x^2 présentés dans le cadre de la diffusion de rayons X aux petits angles peuvent néanmoins être appliqués à la diffusion de neutrons en prenant soin de modifier la densité de longueur de diffusion.

3.3.1 Densités de longueur de diffusion

Les densités de longueur de diffusion ρ_n des espèces présentes en solution sont récapitulées dans le tableau 2.12. Celles-ci ont été calculées à partir des volumes molaires partiels de chaque espèce en utilisant le calculateur en ligne développé par le NIST. La densité d utilisée dans ce calcul est $d = m(g/mole)/\nu(cm^3/mole)$.

TABLE 2.12 – Densités de longueur de diffusion pour une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles.

Espèce	COOH	COOD	COO ⁻	COONa	COOTMA	Na	TMA	H ₂ O	D ₂ O
$\rho_n(10^{-6}/\text{\AA}^2)$	1.598	2.624	3.133	4.124	0.523	0.923	-0.639	-0.561	6.340

Contrairement à la diffusion de rayons X les densités de longueur de diffusion de l'eau hydrogénée et deutérée ne sont pas identiques. Au contraire, elles sont très différentes ce qui permet en changeant simplement d'isotope de modifier le contraste de diffusion.

3.3.2 Facteurs de contraste

Les calculs développés par Heitz et al.⁴⁶ déjà utilisés pour déterminer le facteur de contraste pour la diffusion de rayons X des solutions de PMAA sont appliqués pour calculer le facteur de contraste, K_n , pour les mêmes solutions en diffusion de neutrons. Les facteurs de contrastes calculés pour des solutions hydrogénées et deutérées sont présentés sur la figure 2.21 avec pour chaque cas l'utilisation des contre-ions Na^+ et TMA^+ .

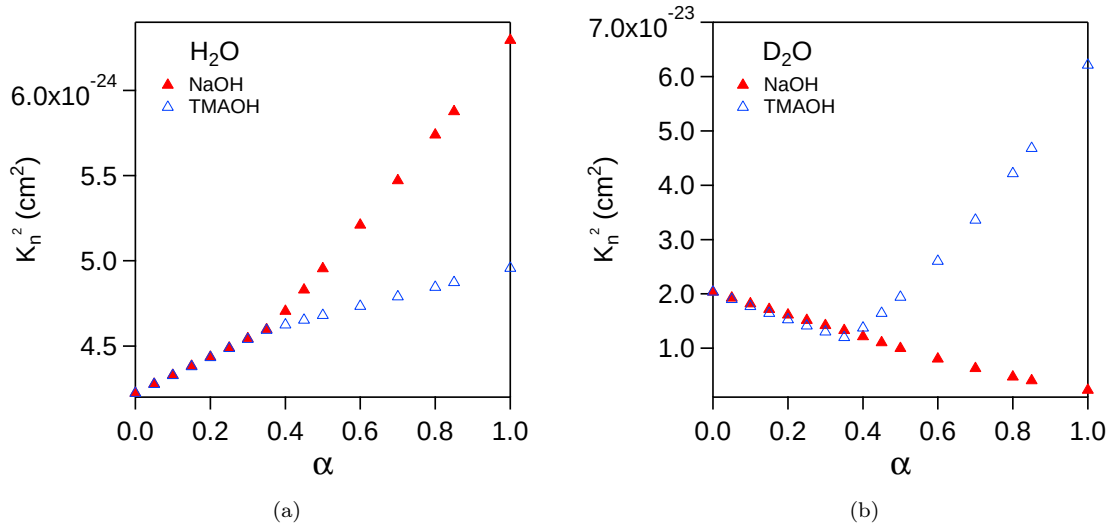


FIGURE 2.21 – Facteur de contraste K_n^2 en fonction du taux d'ionisation des solutions de PMAA neutralisées par NaOH et TMAOH, dans (a) H_2O et (b) D_2O .

Il a été vu précédemment que les solutions de PMAA basifiées à l'aide de $NaOH$ ne diffusaient pas pour $\alpha > 0.4$ que ce soit dans H_2O ou D_2O . En présence d'ions sodium le contraste diminue quasi linéairement avec le taux d'ionisation dans D_2O tandis qu'il augmente dans H_2O . Au delà du seuil de condensation de Manning, K_n^2 n'est pas suffisamment faible pour expliquer la quasi absence de signal observée. D'après ces calculs, les solutions de PMAA devraient être observables pour des taux d'ionisation supérieurs à 0.4 à la fois dans l'eau hydrogénée et l'eau deutérée. Les calculs de contraste présentés ici ne permettent donc pas d'expliquer les observations expérimentales en présence du contre-ion sodium.

L'utilisation des contre-ions TMA dans D_2O avait entraîné la réapparition du signal associé à la chaîne pour $\alpha > 0.4$. L'intensité du pic de corrélation augmentait très légèrement avec α comme l'atteste la figure 2.10. Les calculs de contraste montrent en effet une légère augmentation du facteur de contraste au delà du critère de Manning ce qui vient corroborer les résultats expérimentaux.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, 40, 1637–1650.

4 Conclusion

Le PMAA en solution aqueuse est un polyélectrolyte aux caractéristiques physico-chimiques complexes du fait de sa sensibilité au pH. A pH acide, $pH < 5.5$, les expériences de titration et de viscosité ont montré que sa conformation était globulaire et proche de celle d'un polymère neutre. Cependant, en diffusion aux petits angles, la présence d'un pic polyélectrolyte atteste des interactions répulsives entre les macromolécules dues à l'augmentation du taux de charge. La conformation globulaire est donc le siège d'une compétition entre les interactions "hydrophobes" des groupements méthyle et les charges des groupements carboxylate. Ainsi, il est difficile de dire si le PMAA en solution aqueuse à pH acide est en bon ou mauvais solvant. Des expériences de diffusion de lumière ont d'ailleurs montré que le second coefficient du viriel est positif pour des solutions aqueuses de PMAA dans 0.1 M d'acide chlorhydrique ($\alpha=0$)⁴⁶ ce qui correspond à une situation de bon solvant.

Au delà d'un taux d'ionisation $\alpha \approx 0.3 - 0.4$, la conformation change subitement et la macromolécule s'étire pour adopter une conformation étendue. Ce changement de conformation est parfaitement décrit par le modèle des polyélectrolytes "annealed" hydrophobe en mauvais solvant dans l'eau. Le changement de conformation du PMAA est un phénomène très complexe qui fait intervenir une compétition entre les forces répulsives électrostatiques dues à l'augmentation du taux de charge le long de la chaîne polymère et des forces attractives. Ces dernières regroupent les interactions hydrophobes entre les groupements méthyles, les liaisons hydrogènes entre les groupes carboxyles et carboxylates ou encore les interactions de type van der Waals.

La chaîne de PMAA adopte une conformation de type polyélectrolyte pour un taux d'ionisation supérieur à 0.4 ($pH > 5.5$). Les dimensions de la macromolécule augmentent de façon brutale. La conformation peut être assimilée à une chaîne très étirée. Les expériences de diffusion aux petits angles ont d'ailleurs montré dans ce régime que le comportement du PMAA était un comportement classique de polyélectrolyte notamment concernant l'évolution du pic polyélectrolyte avec la concentration en PMAA et le taux d'ionisation.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, 40, 1637–1650.

Étude rhéologique de solutions de PMAA en régime semi-dilué

1	Rhéoépaississement de solutions de polymères	69
1.1	Les polymères associatifs	69
1.1.1	Différentes architectures de polymères associatifs	69
1.1.2	Comportement rhéologique des polymères téléchéliques	70
1.1.3	Comportement rhéologique des polymères en peigne	71
1.1.4	L'hypothèse du polymère en mauvais solvant	72
1.2	Caractère antithixotrope de solutions de PMAA	72
1.2.1	Formation d'un gel de PMAA au repos	72
1.2.2	Formation d'un gel de PMAA sous cisaillement	73
1.2.3	Vers une étude rhéologique complète...	74
2	Unexpected rheological behavior of concentrated PMAA aqueous solutions	74
2.1	Introduction	75
2.2	Experimental section	76
2.2.1	Materials	76
2.2.2	Rheological measurements	77
2.3	Results	77
2.3.1	Linear rheology of neutral PMAA	77
2.3.2	Temperature effect on the linear rheology of neutral PMAA	82
2.3.3	Shear induced gelation of neutral PMAA	83
2.3.4	Influence of the ionization degree of PMAA	84
2.4	Discussion	88
2.5	Conclusion	90
2.6	Supporting information	91
3	RhéoSANS et Perspectives	91
3.1	Montage expérimental	92
3.2	Résultats	93
3.3	Conclusion	95

1 Rhéoépaississement de solutions de polymères

En rhéologie, le caractère rhéoépaississant qui correspond à une augmentation de viscosité avec le taux de cisaillement s'oppose par définition au caractère rhéofluidifiant relié à une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement. Dans le monde des colloïdes, les suspensions concentrées de particules de tailles micrométriques qui présentent un comportement rhéoépaississant ont largement été étudiées⁷⁰. L'origine du rhéoépaississement de telles solutions est toujours source de discussion. Le mécanisme prédominant semble être la formation d'agrégats hydrodynamiques lorsque les particules quittent les couches formées par le cisaillement. Un autre mécanisme évoqué est la formation de contacts frottants sous cisaillement. Certains tensioactifs, polymères en mauvais solvant ou polymères associatifs sont également connus pour présenter ce type de comportement en solution.

1.1 Les polymères associatifs

En solution, une grande partie des polymères associatifs sont constitués d'un squelette solvophile sur lequel sont répartis des groupements latéraux solvophobes. Ces derniers s'associent par l'intermédiaire d'associations physiques et forment des nœuds de réticulation non permanents. Le caractère non permanent de ces liaisons font de ces solutions des systèmes à l'équilibre, au sein desquels le temps de vie d'une association est compris entre la microseconde et la seconde. L'énergie qui lui est associée est faible du fait de sa nature physique et non chimique. Elle est de l'ordre de la dizaine de fois l'énergie thermique.

1.1.1 Différentes architectures de polymères associatifs

Les polymères associatifs sont regroupés en différentes familles selon leur architecture moléculaire et la nature des associations considérées. Les plus connus sont les polymères téléchéliques qui constituent un système modèle très étudié. Ces derniers sont des polymères blocs dont les blocs possèdent des propriétés différentes vis à vis du solvant. Le premier bloc central étant entouré par deux blocs identiques de nature chimique différente. En solution aqueuse, le bloc central peut être par exemple une chaîne hydrophile entourée de deux chaînons hydrophobes. La structure formée par association de ces polymères dépend de la concentration. Le modèle le plus connu⁷¹ est présenté figure 3.1 :

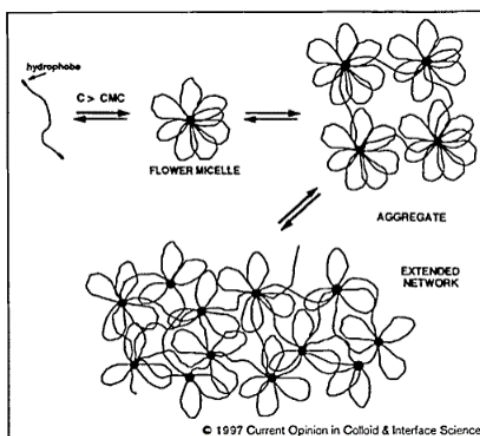


FIGURE 3.1 – Schéma représentant l'association des polymères téléchéliques en fonction de la concentration⁷¹.

Au delà d'une concentration critique, les chaînons hydrophobes s'associent pour former un noyau hydrophobe. Grâce à la flexibilité des squelettes, la structure formée est une micelle fleur. L'augmentation de la concentration conduit à la formation d'agrégats puis pour des concentrations suffisamment élevées à un réseau tridimensionnel. Les polymères dits en peigne appartiennent à la deuxième famille de polymères associatifs. Ces polymères sont

70. BARNES, H. A. *Journal of Rheology* **1999**, 33, 329.

71. WINNIK, M. A.; YEKTA, A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, 2, 424–436.

constitués d'un squelette macromoléculaire sur lequel sont greffés chimiquement des chaînons aux propriétés différentes vis-à-vis du solvant. En solution aqueuse, des chaînons hydrophobes sont greffés sur un squelette hydrophile. Du fait des nombreuses techniques de synthèse à disposition du chimiste, les combinaisons semblent multiples. La longueur et la nature des greffons ainsi que le taux de greffage peuvent par exemple être modifiés par synthèse organique. De plus, les groupes dits pendants peuvent être répartis de façon statistique, alternée ou en bloc sur le squelette principal. Sans oublier l'emploi d'espaceurs permettant d'augmenter la distance entre le squelette et les greffons et de réduire les répulsions de type volume exclu. La figure 3.2 présente différents types de polymères associatifs en peigne rencontrés dans la littérature :

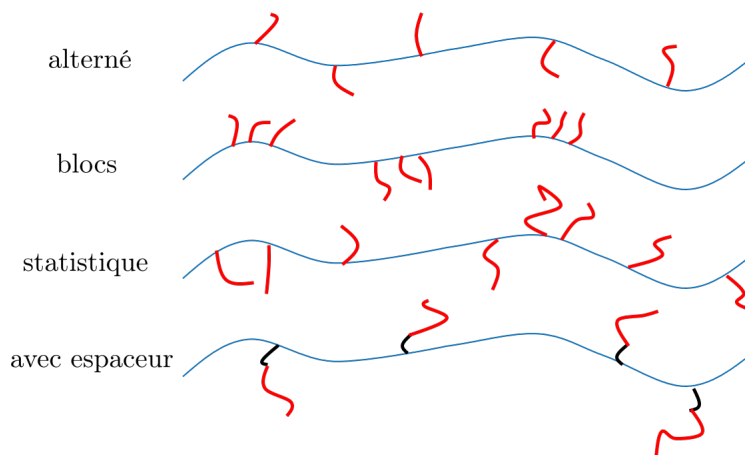


FIGURE 3.2 – Schéma représentant les différents types de polymères en peigne.

1.1.2 Comportement rhéologique des polymères téléchéliques

En régime linéaire le comportement rhéologique des solutions de polymères téléchéliques dépend de la concentration. En dessous de la concentration critique de formation d'un réseau, le fluide présente un caractère newtonien. Dès lors qu'un réseau se forme, la réponse à une sollicitation mécanique de faible amplitude est viscoélastique. Le gel ainsi formé peut être modélisé grâce à la théorie des réseaux caoutchoutiques élastiques⁷². Les noyaux où sont regroupés les extrémités de chaînes étant l'analogie des points de réticulation^{73,74}. Le modèle de Maxwell s'applique parfaitement à ces systèmes et le temps de relaxation est relié à la durée de vie des groupes dits collants au sein des agrégats.

Théoriquement, sous écoulement, lorsque le taux de cisaillement reste inférieur à l'inverse du temps de relaxation du réseau, le comportement est newtonien. En revanche pour des taux de cisaillement plus élevés, le réseau physique se fragmente et une rhéofluidification est attendue. Cependant, expérimentalement un faible rhéoépaississement est observé avant la rhéofluidification⁷⁵. D'un point de vue microscopique, ce régime est associé à l'augmentation du nombre de chaînes partagées par les micelles fleurs⁷⁶ ainsi qu'à l'élongation non Gaussienne des chaînes⁷⁷.

Le rhéoépaississement peut aussi dans certains cas être d'amplitude plus importante que les cas énoncés précédemment. C'est le cas notamment des solutions semi-diluées de polymères téléchéliques aux extrémités hydrophobes en solution aqueuse⁷⁸. Sous l'effet d'un gradient de cisaillement, les micelles sont étirées dans la direction de l'écoulement. Afin de leur permettre de relaxer et de retourner à leur conformation d'équilibre non étirée, des chaînons hydrophobes sont éjectés des micelles fleurs. Cependant ils se réintroduisent au sein de ces dernières avant même qu'ils n'aient pu relaxer. Cela entraîne un étirement de plus en plus important, qui se traduit par une augmentation brutale de la viscosité du réseau lorsqu'il atteint son étirement maximal pour un cisaillement critique. Ce rhéoépaississement est relié à l'augmentation du taux d'éjection des chaînons hydrophobes et par conséquent à la diminution

72. TANAKA, F. ; EDWARDS, S. F. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1992**, 43, 247–271.

73. LAFLÈCHE, F. et al. *Macromolecules* **2003**, 36, 1331–1340.

74. SERERO, Y. et al. *Physical Review Letters* **1998**, 81, 5584.

75. BHARGAVA, S. ; COOPER, S. L. *Macromolecules* **1998**, 31, 508–514.

76. TAM, K. C. et al. *Macromolecules* **1998**, 31, 4149–4159.

77. CHASSENIEUX, C. et al. en *Macromolecules* **2000**, 33, 1796–1800.

78. MARRUCCI, G. et al. *Macromolecules* **1993**, 26, 6483–6488.

du temps de vie du point de réticulation physique. Lorsque la réintroduction des chaînons est plus lente que le taux d'éjection de ces derniers du fait d'un taux de cisaillement trop important, la viscosité diminue proportionnellement à l'inverse du gradient de cisaillement.

1.1.3 Comportement rhéologique des polymères en peigne

La dynamique de ces systèmes dans le régime linéaire est très complexe du fait de la complexité des architectures formées ainsi que du nombre de paramètres pouvant influencer cette dernière. La concentration joue un rôle majeur dans la dynamique des systèmes et permet de distinguer différents régimes. Tout d'abord en régime peu concentré des petits agrégats se forment par l'intermédiaire de liaisons intermoléculaires et relaxent très rapidement. Le temps de vie ainsi que le temps de relaxation des agrégats dépendent de leur taille. Proche de la concentration limite de formation d'un gel, de plus gros agrégats dynamiques se forment. Dès lors que le temps de vie des agrégats devient inférieur à leur temps de relaxation, ce dernier domine le comportement rhéologique. Ensuite, des jonctions élastiques supérieures à la taille d'une macromolécule apparaissent et la rupture d'une de ces liaisons entraîne la relaxation. Finalement, à concentration très élevée, chaque macromolécule possède de multiples associations ou connections. De multiples connections doivent ainsi être rompues afin d'assurer la relaxation du système. Une description théorique complète et détaillée de ces systèmes suivant le régime de concentration est disponible au sein de l'article de Rubinstein et Semenov⁷⁹.

Les polymères en peigne tout comme les polymères téléchéliques peuvent présenter un comportement rhéoépaississant. Ce comportement est très étroitement lié à la nature des interactions entre macromolécules. La balance entre liaisons intramoléculaires et intermoléculaires régissant le comportement rhéologique, il convient de distinguer les cas des ionomères en solvant organique et des polymères en peignes dans l'eau.

i) Ionomères en solvant organiques

Dans le cadre des ionomères, l'étirement de la chaîne induit par le cisaillement est la clef du rhéoépaississement aussi bien dans l'approche décrite par Witten⁸⁰ que celle décrite par Ballard⁸¹. Dans le premier exemple, un mécanisme coopératif est associé au rhéoépaississement. Une elongation modérée des macromolécules soutient la formation d'agrégats par l'intermédiaire d'associations intermoléculaires, conduisant à une augmentation de la viscosité. Le temps de relaxation plus élevé des agrégats contribue à augmenter l'elongation des chaînes sous cisaillement qui en retour renforce la formation d'agrégats. Ce phénomène cyclique est à l'origine du rhéoépaississement. Au contraire pour le second cas, les ionomères sont sous formes de pelotes dont la conformation est régie par des interactions intramoléculaires. Au delà d'un taux de cisaillement, les interactions se brisent, les macromolécules s'étendent et se présentent sous la forme de bâtons. Le cisaillement de ces bâtons va entraîner la naissance d'enchevêtrements et de nouvelles associations intermoléculaires à l'origine de la formation d'un réseau physique transitoire. Ce dernier relaxe dès lors que le cisaillement cesse.

ii) Polymères modifiés hydrophobes en solvant aqueux

En règle générale, ce type de polymère présente un comportement rhéoépaississant pour des concentrations proches de la concentration limite de recouvrement où les interactions intra et intermoléculaires sont en compétition. En effet, à basse concentration, le comportement est newtonien dû à la présence unique d'interactions intramoléculaires. Au contraire pour des concentrations très élevées, le gel est déjà formé au repos à cause des interactions intermoléculaires. Pour quelques systèmes, dans une gamme de concentration intermédiaire, le cisaillement induit la formation d'un gel et le rhéoépaississement est alors d'amplitude très importante. Certains de ces systèmes sont composés d'un squelette polyélectrolyte de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)⁸² ou bien de copolymère poly(N,N-diméthylacrylamide)/poly(acide acrylique) (DMA/AA)⁸³. Les greffons pendant sont alors des chaînes alkyles dont la longueur peut varier. Un taux de cisaillement critique, pour lequel le rhéoépaississement apparaît, est défini lors d'un écoulement. Son évolution est reliée directement à la masse molaire, au taux d'hydrophobe (déterminé par la taille et le nombre des chaînes alkyles) et à la concentration.

79. RUBINSTEIN, M.; SEMENOV, A. N. en *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.

80. WITTEN JR, T. A.; COHEN, M. H. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1915–1918.

81. BALLARD, M. J. et al. *Polymer* **1988**, *29*, 1287–1293.

82. BOKIAS, G. et al. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2929–2935.

83. CADIX, A. et al. en *Macromolecules* **2005**, *38*, 527–536.

1.1.4 L'hypothèse du polymère en mauvais solvant

Les polymères en mauvais solvant semblent se comporter comme des fluides rhéoépaississants pour des concentrations avoisinant la concentration limite de recouvrement c^* . Les solvants étudiés dans la littérature peuvent être organiques comme le décaline⁸⁴ ou le dioctylphthalate (DOP)⁸⁵ pour le polystyrène mais aussi aqueux avec un mélange eau/glycerol pour le polyacrylamide partiellement hydrolysé^{86,87}.

Sous cisaillement, l'origine moléculaire du rhéoépaississement est la formation de clusters ou d'agrégats par l'intermédiaire d'associations intermoléculaires. Un mécanisme de collision et formation d'associations par l'intermédiaire de simulations de dynamique brownienne est tenu pour responsable de l'augmentation de viscosité observée sous cisaillement⁸⁸. Celui-ci a par ailleurs été relié à une augmentation des fluctuations de concentration sous cisaillement et à l'orientation des macromolécules⁸⁵. Du fait de la mauvaise qualité du solvant, les interactions monomère-monomère sont privilégiées au détriment des interactions monomère-solvant et par conséquent les associations intermoléculaires sont facilitées. Le couplage de mesures rhéologiques avec une expérience de diffusion de rayons X sur des solutions de polystyrène dans le DOP a permis de confirmer l'existence d'une figure de diffusion anisotrope et de fluctuations de concentrations^{89,90}.

1.2 Caractère antithixotrope de solutions de PMAA

En 1955, Eliassaf, Silberberg et Katchalsky décrivent le comportement antithixotrope de solutions concentrées de poly(acide méthacrylique)⁹¹. Des solutions suffisamment concentrées de poly(acide méthacrylique) non ionisées en milieu aqueux forment à température ambiante des gels. En dessous d'une concentration critique de formation de gel, le PMAA conserve ses propriétés de solution. Néanmoins lorsque sollicitées mécaniquement par un cisaillement, ces solutions forment un gel ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité d'un facteur de l'ordre de 350. Les hypothèses concernant les origines moléculaires de la formation de ces gels ont été multiples.

1.2.1 Formation d'un gel de PMAA au repos

La formation d'un gel physique à partir d'une solution de polymère est attribuée à la formation d'un réseau physique tri-dimensionnel des macromolécules. En ce sens, seules les forces d'ordre secondaire sont à considérer telles que les liaisons hydrogènes, les forces de Van der Waals ou encore les liaisons hydrophobes. Dans le cas du PMAA, les liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyles non ionisés ont été la première cause avancée à la formation de gels physique de PMAA par augmentation de la concentration⁹². En effet, en dessous de la concentration critique de recouvrement, les groupements carboxyles ne forment que des liaisons intramoléculaires du fait que les macromolécules évoluent dans un état isolé. Lorsque la concentration augmente, la probabilité de rencontre des macromolécules augmente ce qui entraîne la naissance de liaisons intermoléculaires entre des groupements carboxyles issus de macromolécules différentes. Ces liaisons font office de liens physiques entre les chaînes et permettent la création d'un réseau au sein de l'ensemble de la solution.

Au niveau moléculaire, une solution de macromolécules passe à l'état de gel lorsqu'un nombre suffisamment élevé de liaisons intermoléculaires d'une durée de vie suffisamment importante sont créées. La création de ces liens physiques est influencée par la nature de la macromolécule. En ce sens, le taux d'ionisation de la chaîne peut modifier la valeur du point de gel. Pour le PMAA, l'augmentation du taux d'ionisation jusqu'à des valeurs atteignant $\alpha \approx 0.20$ a pour effet de déplacer le point de gel vers des concentrations plus élevées⁹³. La figure 3.3 illustre l'évolution du module de conservation de solutions de PMAA en fonction de la concentration pour différents taux d'ionisation.

84. LAYEC-RAPHAËL, M.-N. ; WOLFF, C. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1976**, 1, 159–173.

85. MOLDENAERS, P. et al. *Rheologica acta* **1993**, 32, 1–8.

86. VRAHOPOULOU, E. P. ; MCHUGH, A. J. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1987**, 25, 157–175.

87. DUPUIS, D. et al. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1994**, 54, 11–32.

88. KISHBAUGH, A. J. ; MCHUGH, A. J. *Rheologica acta* **1993**, 32, 9–24.

89. WU, X.-L. et al. *Physical Review Letters* **1991**, 66, 2408–2411.

90. JI, H. ; HELFAND, E. *Macromolecules* **1995**, 28, 3869–3880.

91. ELIASSAF, J. et al. en *Nature* **1955**, 176, 1119–1119.

92. ELIASSAF, J. ; SILBERBERG, A. *Polymer* **1962**, 3, 555–564.

93. SILBERBERG, A. ; MIJNLIEFF, P. F. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* **1970**, 8, 1089–1110.

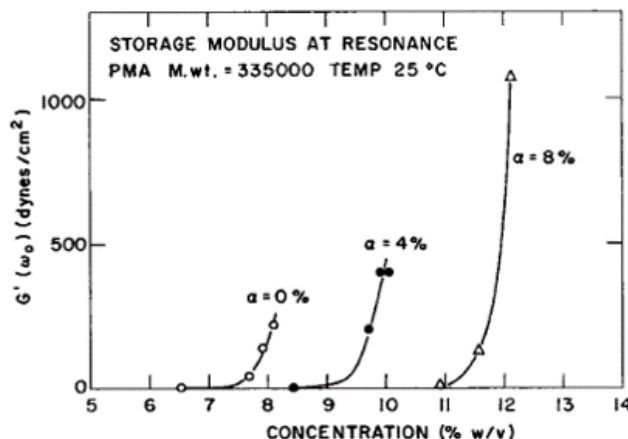


FIGURE 3.3 – Dépendance à la concentration du module de conservation pour une fréquence de résonance de $1Hz$ pour des solutions aqueuses de PMAA à différents taux d'ionisation⁹³.

Les macromolécules partiellement chargées ont tendance à créer moins de liaisons intermoléculaires et par conséquent moins de liens physique de réticulation. Le taux d'ionisation modifie de façon importante le comportement mécanique de la solution de polymère. Les répulsions électrostatiques provenant de l'introduction de groupements carboxyles chargés négativement sont à l'origine de ce phénomène. La formation du gel nécessite que les macromolécules faiblement ionisées pénètrent mutuellement leur atmosphère ionique afin de transformer les associations intramoléculeaires en associations intermoléculaires. Le processus de gélation de solutions aqueuses concentrées de PMAA requiert donc un processus coopératif.

1.2.2 Formation d'un gel de PMAA sous cisaillement

Des mesures sous cisaillement ont montré la coexistence de phénomènes compétitifs de construction et destruction d'une structure composée d'agrégats de chaînes polymères au sein de la solution⁹⁴. Par conséquent, la structure induite par le cisaillement est parfois trop faible en terme de caractéristiques mécaniques pour survivre à des taux de cisaillement élevés. Cette structure mécanique a été attribuée à l'existence de clusters de PMAA qui se forment par collisions de macromolécules. Cependant, le fait que des solutions de poly(acide acrylique) (PAA) ne présentent pas de comportement antithixotrope remet en cause l'hypothèse moléculaire basée sur l'unique formation de liaisons intermoléculaires par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes entre groupements carboxyles de chaînes de PMAA. Le squelette du PAA diffère de celui du PMAA par l'absence d'un groupement méthyle hydrophobe en α du groupement acide. Ainsi les interactions hydrophobes intra et intermoléculaires doivent avoir un rôle clé dans le comportement antithixotrope. La balance entre les liaisons hydrogènes et hydrophobes est un facteur essentiel à prendre en compte. L'ajout d'urée en tant que compétiteur de liaisons hydrophobes entraîne une modification du comportement antithixotrope des solutions de PMAA⁹⁴.

La valeur du taux de cisaillement influence le processus de gélation. A cisaillement constant, plus le cisaillement est important, et plus l'effet antithixotrope apparaît prématurément⁹⁵. La figure 3.4 présente l'évolution de la viscosité de solutions aqueuses de PMAA à 76 g/L pour un taux d'ionisation égal à 0.

94. SEIJI OHYA, S. H. *Polymer Journal* **2000**, 32, 133–139.

95. ONO, K. ; MURAKAMI, K. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition* **1977**, 15, 507–511.

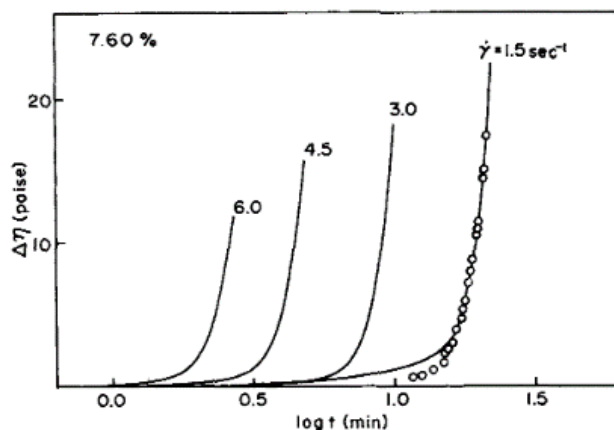


FIGURE 3.4 – Courbes de gélation de solutions de PMAA à 7.6% à $\alpha = 0$ pour différents taux de cisaillement⁹⁵.

Ce résultat indique que l'agrégation des macromolécules de PMAA ne résulte pas de la déformation ou de l'orientation des macromolécules sous cisaillement. Au contraire, ce phénomène est lié à l'augmentation de probabilité de collisions entre chaînes due au cisaillement. La vitesse de gélation est ainsi contrôlée par le processus de diffusion des macromolécules de PMAA.

Tout comme le processus de gélation par augmentation de la concentration, le caractère antithixotrope des solutions aqueuses de PMAA est influencé par le taux d'ionisation des chaînes⁹³. Plus le taux d'ionisation augmente, plus la concentration nécessaire à l'apparition d'un caractère antithixotrope est élevée. Une fois encore les répulsions électrostatiques sont tenues pour responsables de ce comportement.

1.2.3 Vers une étude rhéologique complète...

Du fait de la présence d'un groupement méthyle sur son unité monomérique, le PMAA en solution aqueuse est parfois considéré comme un polymère en mauvais solvant^{9,96,97}. De ce fait son caractère antithixotrope serait relié à des fluctuations de concentrations lors du cisaillement comme c'est le cas pour les polymères en mauvais solvant. Cependant, aucune preuve expérimentale n'existe pour valider cette hypothèse. De plus, aucune étude rhéologique complète de ce phénomène n'a été réalisée. Le couplage de la rhéologie avec une expérience de diffusion doit permettre d'apporter des éléments de réponses au mécanisme moléculaire responsable du caractère antithixotrope des solutions de PMAA. L'ensemble des résultats obtenues en rhéologie sur les solutions de PMAA est présenté sous la forme d'un article soumis à *Macromolecules*.

2 Unexpected rheological behavior of concentrated PMAA aqueous solutions

Concentrated aqueous solutions of poly(methacrylic acid) (PMAA) display a sharp increase of their viscosity over time under a shear. This phenomenon known as antithixotropy is studied as a function of the polymer concentration and ionization degree. Both shear and oscillatory shear experiments are used to characterize rheological behavior of PMMA solutions, with a peculiar attention to the semi-dilute regime. In the linear regime, non-ionized PMAA solutions tend to behave like associative polymers with a highest exponent for the power law describing the concentration dependence of the viscosity. The rheological behavior of such solutions may be controlled by the balance between intra and intermolecular interactions involving both hydrophobic and hydrogen bonding interactions. Under shear, PMAA solutions display a classical Newtonian behavior in the low shear rate region followed by a sharp increase in the viscosity for higher shear rates when the PMAA concentration is high enough. This shear

93. SILBERBERG, A. ; MIJNLIEFF, P. F. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* **1970**, 8, 1089–1110.

9. DOBRYNIN, A. ; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049–1118.

96. KATCHALSKY, A. ; EISENBERG, H. en *Journal of Polymer Science* **1951**, 6, 145–154.

97. MORAWETZ, H. en *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **2002**, 40, 1080–1086.

induced gel formation is characterized by a critical shear rate which sharply decreases as the PMAA concentration increases. However the critical shear stress associated to the gel formation is independent of the concentration and only related to the ionization degree. The shear flow may form connective links between polymer aggregates and induce the formation of a transient network.

2.1 Introduction

An associative polymer consists of a solvophilic polymeric backbone on which lateral solvophobic sidechains also called stickers are grafted. In solution the stickers tend to self-assemble to avoid contacts with the solvent. These associations lead to the formation of physical bonds and provided the polymer concentration is high enough, a physical network is obtained. Theoretical backgrounds of the thermodynamics of reversible networks and gels⁹⁸ and linear dynamics near the gel point of unentangled solutions have been proposed^{99,100}. Reports of the dynamics of concentrated solutions of associative polymers have pointed out the major influence of entanglements in their rheological properties. Scaling laws have been established in good and theta solvent media based on a sticky reptation model. A very strong concentration dependence of both viscosity and relaxation time is predicted when intramolecular associations transform into intermolecular associations⁷⁹.

Associative polymers such as hydrophobically modified water soluble polymers⁷¹ with a random distribution of the side chains have shown a shear thickening behavior. Associative polymers also include polymers with hydrogen bonding units, block copolymers in a selective solvent or charged polymers such as polyelectrolytes, ionomers or polyampholytes. In the case of ionomeric groups as stickers, the gel formed under shear had a very long lifetime¹⁰¹. Moderate elongation of the chains promotes their association, leading to an increase in the solution viscosity, i.e. shear-thickening behavior. Thanks to a positive feedback mechanism, this can finally lead to gelation. Indeed, the viscosity increase leads to a longer relaxation time of the clusters which enhances the shear-induced elongation of the chains. Such a cyclic phenomenon was well theoretically described⁸⁰. Reversible shear induced gelation was also pointed out for hydrophobically modified amphiphilic polymers. Depending on the concentration regime of the solutions, flow curves display a critical shear rate at which the gelation occurs. Modification of both hydrophobic and charge content of these polymers influences the critical shear rate of gelation⁸³. All examples show that shear-induced gelation is caused by the increase of intermolecular associations leading to the formation of a physical network. In order to elucidate the mechanism responsible for this phenomenon at the molecular level, a system consisting of pendant dodecyl groups randomly incorporated in a polyelectrolyte was observed using oscillatory shear experiments⁸⁷. The increase of the terminal relaxation time above a critical shear rate was associated with the shear-induced gelation. According to the authors, this feature may be assigned to a more intimate interconnection of two chains at the already existing physical crosslinks induced by shear.

If one considers solutions of homopolymers exhibiting shear thickening behavior, polymers dissolved in a poor solvent must be considered^{85–87}. Indeed, when monomer-monomer interactions are of the same order of magnitude as the monomer-solvent interactions, associations of macromolecules may be observed and to some extent, thixotropy or negative thixotropy. Antithixotropy refers to an increase in time of the solution viscosity when the shear stress is suddenly increased. It is a time-dependent phenomenon known to be reversible when the shear stress is removed. The system then returns to its original state. Several polymer solutions have shown antithixotropic behavior due to intermolecular associations formed under shear such as poly(methacrylic acid) known as PMAA in water. Negative thixotropy of concentrated PMAA solutions was first reported by a 350 fold increase of viscosity under a constant shear rate. Such a transformation was nearly reversible after 1 hour^{91,92}. On the other hand, it was reported that PMAA also exhibits an irreversible change under a constant shear due to hydrophobic interactions between the

98. SEMENOV, A. N. ; RUBINSTEIN, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1373–1385.
99. RUBINSTEIN, M. ; SEMENOV, A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386–1397.
100. RUBINSTEIN, M. ; DOBRYNIN, A. V. *Current opinion in colloid & interface science* **1999**, *4*, 83–87.
79. RUBINSTEIN, M. ; SEMENOV, A. N. en *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.
71. WINNIK, M. A. ; YEKTA, A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, *2*, 424–436.
101. WITTEN, T. A. *Journal de Physique* **1988**, *49*, 1055–1063.
80. WITTEN JR, T. A. ; COHEN, M. H. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1915–1918.
83. CADIX, A. et al. en *Macromolecules* **2005**, *38*, 527–536.
87. DUPUIS, D. et al. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1994**, *54*, 11–32.
85. MOLDENAERS, P. et al. *Rheologica acta* **1993**, *32*, 1–8.
86. VRAHOPOULOU, E. P. ; MCHUGH, A. J. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1987**, *25*, 157–175.
91. ELIASSAF, J. et al. en *Nature* **1955**, *176*, 1119–1119.
92. ELIASSAF, J. ; SILBERBERG, A. *Polymer* **1962**, *3*, 555–564.

macromolecules^{94,102}. The value of the relative viscosity does not revert to the one at the initial state even after ceasing shear overnight. Once formed small clusters are able to survive in the standing solution. Moreover the use of urea in order to disturb both intra and inter molecular bonds (destruction of the so-called iceberg structure) significantly affects this behavior.

The aggregation of PMAA macromolecules does not result from the deformation and/or the orientation of the polymer coils in the shear field⁹⁵. In contrast it is mainly due to the increased probability of intermolecular contacts of coils under shear. Consistently, increasing the value of the shear rate leads to premature gel formation⁹⁵: the induction period of the gel formation is then reduced. Physical gels of PMAA are finally formed when a sufficient number of intermolecular bonds characterized by a sufficiently long lifetime is created.

Gelation is affected by the degree of ionization. Small shifts in this degree of ionization lead to major changes in the mechanical response of the concentrated polymer solution. Indeed, electrostatic repulsions lead to a gelation occurring at higher concentrations⁹³. However, PMAA solutions exhibit shear thickening behavior, i.e. shear-induced gelation for weak ionization degree values only.

PMAA chains also undergo conformational changes when pH or/and ionic strength are tuned^{103,104}. The formation of hypercoiled structures seems to be required to observe a shear thickening behavior of concentrated PMAA solutions. At pH<5.5, the chain exhibits such hypercoiled structures³³ which change to an extended random-coil conformation for the higher pH region^{105,106}. As the ionization degree increases, short range hydrophobic interactions between methyl groups are disrupted by mutually repulsive carboxylate groups along the polymer chain. Such a transition in the coil dimension is responsible for noticeable variations in the physical properties¹⁰⁷.

Although the physical properties of PMAA gels have been extensively investigated¹⁰⁸, the process of shear-induced gelation has been poorly addressed in the literature. here, the associative behavior of non and partially ionized concentrated solutions of poly(methacrylic acid) in water under shear is investigated. Shear thickening occurs at a critical shear rate. The influence of both concentration and ionization degree on thickening is examined and the results are compared with the theoretical laws established for associative polymers

2.2 Experimental section

2.2.1 Materials

Poly(methacrylic acid) was purchased from Polymer Science Inc.. The molar mass and molar mass distributions were obtained using size exclusion chromatography (SEC). Prior to analysis, the polymer was modified by methylation of the carboxylic acid group using trimethylsilyldiazomethane¹⁰⁹. The sample were analyzed in THF at a concentration of 10 mg/mL at 25 °C. The column used was a polystyrene mixed C13 column for organic solvents. The setup was equipped with a refractive index detector (RI) at 658nm and a light scattering detector. From this experiment, the average molar masses (number average M_n and mass average M_w) and the polydispersity (PDI) value were derived from the RI signal using a calibration curve obtained with poly(methyl methacrylate) standards purchased from Polymer Laboratories. The radius of gyration of the polymer was determined in a Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) experiment on a salt free PMAA solution at 20 g/L. We used the standard Zimm formula assuming a Debye form factor including a Shultz-Zimm distribution⁴⁶. All results are summarized in Table 3.1.

94. SEIJI OHYA, S. H. *Polymer Journal* **2000**, *32*, 133–139.

102. OHYA, S.; MATSUO, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *68*, 593–595.

95. ONO, K.; MURAKAMI, K. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition* **1977**, *15*, 507–511.

93. SILBERBERG, A.; MIJNLIEFF, P. F. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* **1970**, *8*, 1089–1110.

103. MANDEL, M. et al. *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 603–612.

104. MANDEL, M.; LEYTE, J. C. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers* **1964**, *2*, 2883–2899.

33. MORAWETZ, H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2689–2690.

105. JERMAN, B. et al. *Acta Chimica Slovenica* **2007**, *54*.

106. BEDNAR, B. et al. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1940–1944.

107. RUIZ-PÉREZ, L. et al. en *Macromolecules* **2008**, *41*, 2203–2211.

108. KUNIO NAKAMURA, T. I. *Polymer Journal* **1992**, *24*, 1419–1427.

109. COUVREUR, L. et al. en *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260–8267.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, *40*, 1637–1650.

TABLE 3.1 – Molar mass (in kg/mol) and polydispersity index obtained from the SEC experiments. Radius of gyration was determined in a SAXS experiment using the standard Zimm Formula⁴⁶.

M_w	M_n	PDI	$R_g(\text{\AA})$
358	248	1.44	171

The solutions of neutral PMAA were prepared by dissolving the dry polymer powder in Milli-Q water. For ionized PMAA solutions, the same procedure was followed, replacing a part of water by 1M NaOH solution to reach the desired pH. The relevant amount of sodium hydroxide was calculated using titration curves of PMAA against NaOH measured in a separate experiment. Vials of the corresponding solutions were stirred using a rotational shaker at a very low speed during one week prior to further measurements.

2.2.2 Rheological measurements

A TA Instrument DHR-2 rheometer was used with a cone-and-plate geometry of 60 mm diameter and 0.017 rad angle. The geometry was equipped with a solvent trap filled with water and a solvent trap cover in order to limit evaporation and thus concentration changes during long time experiments. All measurements were carried out at 25 ± 0.1 °C, and resting period of 5 minutes was observed prior to experiment to ensure a uniform temperature inside the entire sample. Care was taken to avoid preshearing the solution during the experiment preparation.

Dynamic measurements were performed in the linear viscoelastic regime to characterize the elastic and viscous moduli G' and G'' as a function of the oscillation frequency ω . The behavior under simple shear was characterized using a linear shear-rate ramp; the shear rate was increased over time at a rate of $10 \text{ s}^{-1}/\text{min}$ as suggested in a similar work on associative polymers⁸³.

All samples displayed a pseudo-Newtonian behavior (linear regime) at low shear rate (see Figure 3.5.a) and the viscosity value at the plateau was used to estimate the specific viscosity η_{sp} . At high concentration, a shear-thickening behavior was also observed. A critical shear rate was then estimated as the shear rate value at which the shear viscosity begins to dramatically increase. Even though this criterion depends on the history of the material, the results offer a good qualitative characterization of the material behavior.

2.3 Results

Figure 3.5.a shows some of the flow obtained on aqueous solutions of PMAA with concentrations of 20-130 g/L at an ionization degree $\alpha \sim 0$. All of them display a linear regime at low shear rate, from which the specific viscosity η_{sp} was determined. Above a critical concentration (here of the order of 100 g/L), the materials also exhibit a sharp shear-thickening regime, i.e. an increase of the apparent viscosity with the shear rate.

2.3.1 Linear rheology of neutral PMAA

The present section is focused on the linear regime of Fig.3.5.a The dependence of the specific viscosity of the neutral PMAA solutions versus the concentration is reported in Fig.3.5.b. In a log/log scale, η_{sp} increases faster and faster with concentration c . To characterize this enhanced increase, power-law fits $\eta_{sp} \propto c^n$ were used to fit the data. Three regimes may thus be distinguished. These 3 regimes are displayed in Fig. 1, and are characterized in a log/log plot by slopes $n = 1.05 \pm 0.1$, 3.8 ± 0.2 and 16 ± 1.6 , respectively. The concentration and more especially the critical overlap concentration c^* is a very important feature in the polymer solution properties. Considering the average molar mass calculated from the SEC measurements and the radius of gyration obtained from SAXS measurements, one can deduce an estimate of c^* using the following formula :

$$c^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi N_A R_g^3} \quad (3.1)$$

where N_A is the Avogadro number. The calculation gives $c^* = 28 \text{ g/L}$ which is indeed near the limit of domain I observed in Figure 3.5.b This means that domain I corresponds to the dilute regime where the specific viscosity is expected to be proportional to the concentration, consistent with the $c^{1.05 \pm 0.10}$ scaling law observed. Above this

83. CADIX, A. et al. en *Macromolecules* **2005**, 38, 527–536.

overlap concentration, in domain II, the viscosity depends a lot more on the polymer concentration with $\eta_{sp} \sim c^{3.8}$. A third domain can be identified as the polymer concentration exceeds $c^e \approx 100$ g/L in which $\eta_{sp} \sim c^{16}$. We will consider in the following that domain III is defined as by the concentration range above c^e . Such a power law with a very high exponent has been encountered in the case of associative polymers⁸³ but with a lower exponent. These results will be discussed later.

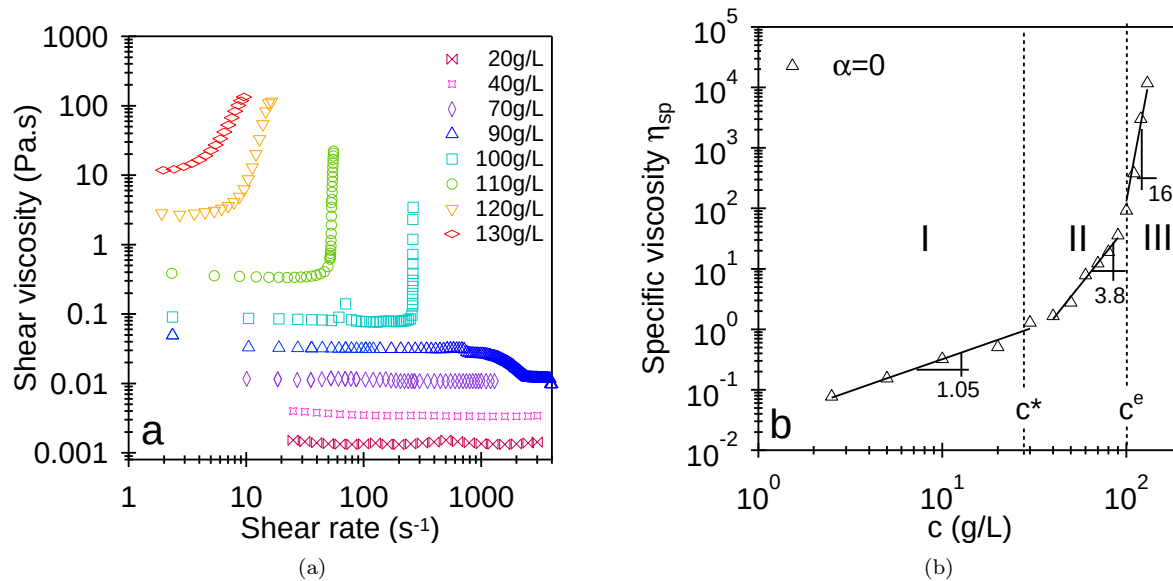


FIGURE 3.5 – Shear viscosity vs shear rate for $\alpha \sim 0$ solutions of PMAA at different concentrations (b) Concentration dependence of the viscosity for neutral PMAA solutions ($\alpha \sim 0$). The three domains (I, II, III) are related to three different concentration regimes.

83. CADIX, A. et al. en *Macromolecules* **2005**, *38*, 527–536.

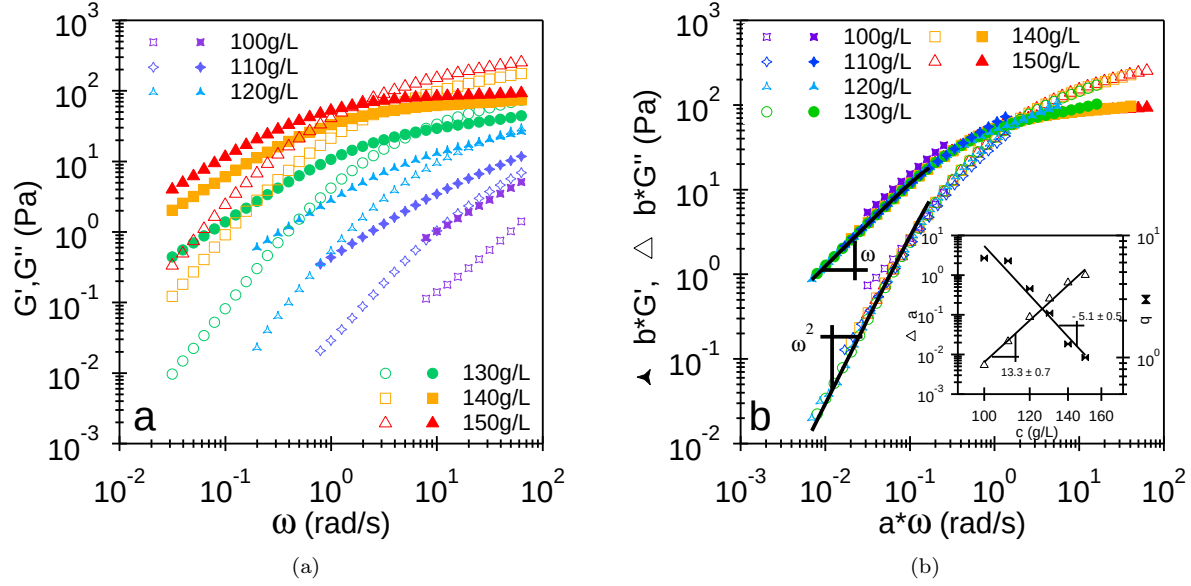


FIGURE 3.6 – (a) Frequency dependence of the storage modulus G' (open symbols) and the loss modulus G'' (filled symbols) for different solutions of neutral PMAA at different concentrations and a deformation of 10%. (b) Master curve deduced from the data from (a) using two rescaling coefficients, b for the modulus and a for the angular frequency. Solid lines are Maxwell fits of the experimental values.

The dependence of the storage (G') and loss modulus (G'') on the angular frequency was measured for different concentrated solutions from 100 g/L to 150 g/L (corresponding to regime III) in the linear viscoelastic regime as shown in Figure 3.6. Regarding the lowest concentrations, a liquid like behavior is observed at high frequencies. As the concentration increases, this liquid behavior is observed for lower and lower frequencies and for solutions at 120 g/L and higher, one can clearly identify the response of a viscoelastic fluid. At low frequencies, a viscous response is observed whereas at high frequencies an elastic response arises. It must be noted that we were not able to conduct oscillatory shear experiments for the concentrations of both domains I and II because of the very low modulus involved.

In order to get a deeper description of this viscoelastic behavior and the change of the relaxation time with concentration, we have tested the ability of horizontal and vertical shifts to superimpose the data obtained at different concentrations (Figure 3.5.a) using the curve obtained at 150 g/L as the reference curve. Remarkably, all the data superimpose into a master curve, which is presented on Figure 3.6.b. At low frequencies, all solutions behave like a Maxwellian fluid with G' proportional to ω^2 and G'' to ω . At higher frequencies, some fast modes superimpose with the slower mode giving a distribution of relaxation times and therefore the deviation from the classical Maxwellian behavior. Experimental curves were fitted using the Maxwell model in the low frequency range :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= G_0 \frac{\omega^2 \tau_r^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \\ G''(\omega) &= G_0 \frac{\omega \tau_r}{1 + \omega \tau_r} \end{aligned} \quad (3.2)$$

where τ_r is the relaxation time of the process and G_0 stands for the modulus corresponding to this slowest process. The fitting curves displayed in Figure 3.6.b are characterized by $G_0=52.5$ Pa and $\tau_r=2.37$ s corresponding to the behavior of the 150 g/L solution.

Moreover, using all the oscillatory shear curves, the longest relaxation time τ_r and the plateau modulus G_0 directly associated with this slowest process can be obtained from the following relationships¹¹⁰ :

110. REGALADO, E. J. et al. en *Macromolecules* **1999**, *32*, 8580–8588.

$$\begin{aligned}\tau_r &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\omega} \frac{G'}{G''} \\ G_0 &= \frac{1}{\tau_r} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega}\end{aligned}\quad (3.3)$$

Figure 3.7 shows the concentration dependence of G_0 and τ_r for neutral PMAA in the third concentration domain. The plateau modulus increases with the polymer concentration as $c^{5.7}$ while the variation of the terminal relaxation time is given by $c^{12.5}$. These results mean that the network topology is highly affected by intermolecular associations. For the curves at 150 g/L, this method gives the following parameters of $G_0=49.1$ Pa and $\tau_r=2.61$ s. These results are in close agreement with the ones obtained from the Maxwell modeling of the master curve. Moreover, a and b are expected to satisfy the following relations :

$$\begin{aligned}a &\sim \frac{\tau_r(c)}{\tau_r(150)} \\ b &\sim \frac{G_0(150)}{G_0(c)}\end{aligned}\quad (3.4)$$

Therefore concentration power laws derived for both a and b coefficients in the inset of Figure 3.6.b are reminiscent of the one obtained in Figure 3.7 for τ_r and G_0 .

From the plateau modulus values, the characteristic mesh size of the network ξ can be determined using the formula $G_0 = kT/\xi^3$. The mesh size decreases with the concentration from 94 nm for the 90 g/L sample to 44 nm for the 150 g/L sample. Because the mesh size is clearly larger than the radius of gyration, the polymer samples are assumed to be non-entangled in regime III.

One can compare the results obtained in the steady shear measurements with oscillatory experiments as suggested by the empirical method of Cox-Merz¹¹¹. The comparison between the steady shear viscosity and the complex viscosity is illustrated on Figure 3.8.a. The results show that the Cox-Merz rule fails for the points beyond the critical shear rate. As will be discussed later, this might be due to the fact that a critical shear strain is also necessary to induce thickening, as pointed out by Fall and coworkers¹¹² for thickening suspensions of hard spheres.

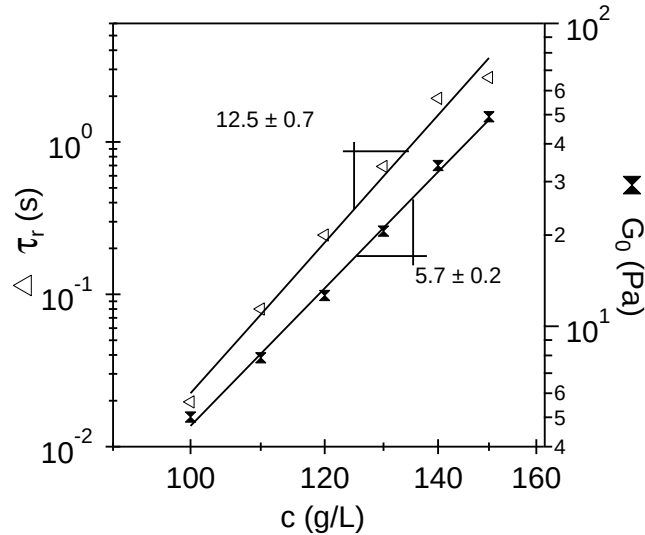


FIGURE 3.7 – Concentration dependence of the terminal relaxation time τ_r and plateau modulus G_0 extracted from the oscillatory experiments presented in Figure 3.6.

111. COX, W. P.; MERZ, E. H. *Journal of Polymer Science* **1958**, 28, 619–622.

112. FALL, A. et al. *Journal of Rheology (1978-present)* **2012**, 56, 575–591.

Nevertheless, both viscosities seem to be in good agreement in the Newtonian regime. From this point, the evolution of the longest relaxation time multiplied by the plateau modulus should be in good agreement with the evolution of the shear viscosity at the same concentrations :

$$G_0\tau_r = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3.5)$$

In other words the power laws determined from Figure 3.5.b and Figure 3.7 should be equivalents. The shear viscosity is directly proportional to the concentration with a power exponent of c . Taking into account the power law exponents obtained for G_0 and τ_r (see Figure 3.7) an exponent equal to 18.2 ± 0.6 is expected for the shear viscosity. Trends are thus quite similar. This result suggests that the critical shear rate from which the shear viscosity begins to increase slightly and therefore the shear rate at which the Newtonian plateau ends, should be of the order of the inverse of the terminal relaxation time defined above. Figure 3.8.b presents the evolution of the critical shear rate determined through the flow experiments as a function of the inverse of the terminal relaxation time determined in oscillatory experiments. Results indeed shows that the two physical quantities are roughly proportional.

Let us now comment on the results obtained in the linear regime of PMAA neutral solutions. Three different concentration regimes were evidenced. Regions I and II are expected to correspond to the dilute and semi dilute non entangled regimes. In the dilute regime, each polymer chain may be considered as a spherical particle with a hydrodynamic volume that drag the solvent molecules. It is thus legitimate to find a proportional link between the viscosity and the concentration if we refer to the classical Einstein equation for the viscosity of a dilute suspension. Above the overlap concentration, the globules begin to interact with each other and intermolecular links are formed. This leads to a stronger concentration dependence of the specific viscosity. However, the exponents of the scaling laws found for PMAA are surprisingly high, especially in domain III, compared to the predictions from the theories proposed for polymer solutions in good solvent.

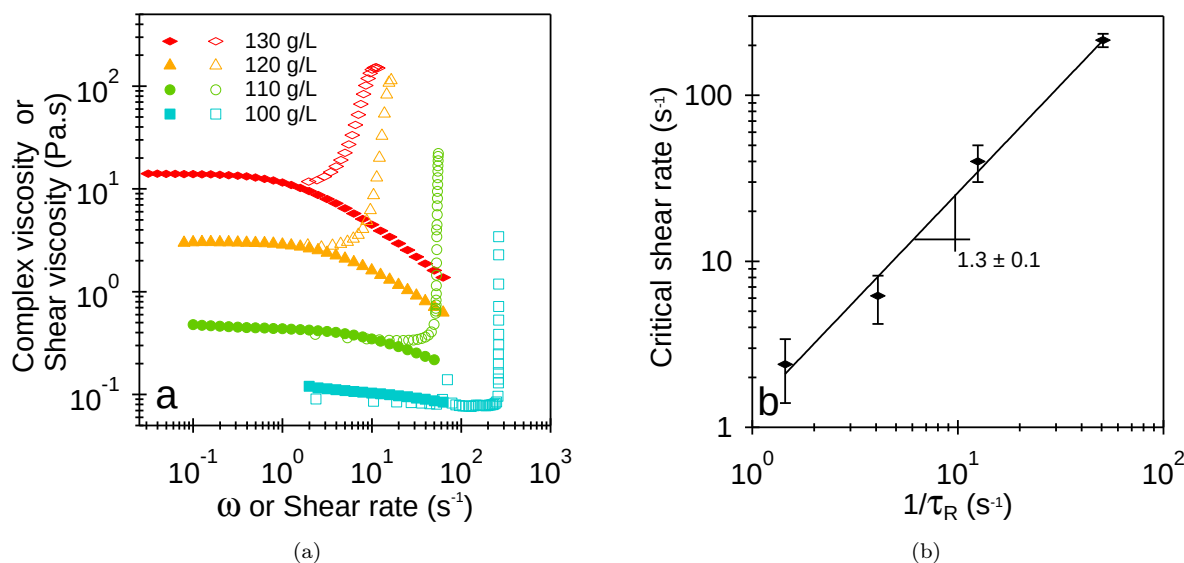


FIGURE 3.8 – (a) Dynamic complex viscosity (filled symbols) and steady shear viscosity (open symbols) respectively as a function of the angular frequency or the shear rate and (b) Critical shear rate as a function of the inverse relaxation time for PMAA solutions at different concentrations and $\alpha \sim 0$.

In the domain III, a viscoelastic behavior arises and is attributed to the formation of intermolecular links between the collapsed globules. The main consequence is a sharp concentration dependence of both viscosity and terminal relaxation time. As mentioned in the introduction, scaling laws predicted in the framework of associative polymer are well known in a good solvent⁷⁹. Table 3.2 summarizes the corresponding results showing the impact of entanglements on the power laws. In the third regime, when intermolecular associations dominate intramolecular associations,

79. RUBINSTEIN, M. ; SEMENOV, A. N. en *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.

the dynamical properties sharply depends on the concentration inducing the highest exponents. From a more quantitative point of view, the experimental laws established for neutral PMAA do not follow the laws obtained for other associative polymers. Nevertheless, one can assume that the higher exponents measured in domain III suggest that in this regime intramolecular associations transform to intermolecular ones.

TABLE 3.2 – Scaling laws established for the linear rheological properties of associating polymers in the semi dilute entangled regime⁷⁹.

	nonentangled	entangled	experimental
η	$Mc^{5.5}$	$M^3c^{8.5}$	c^{16}
τ_r	$M^2c^{4.9}$	$M^3c^{6.2}$	$c^{12.5}$
G_0	$M^{-1}c$	$c^{2.3}$	$c^{5.7}$

2.3.2 Temperature effect on the linear rheology of neutral PMAA

The influence of temperature on the frequency dependences of both storage and loss modulus from 5 °C to 30 °C was investigated for the 140 g/L solution as shown in Figure 3.9.a. As for the concentration dependence, a master curve could be obtained (see Figure 3.9.b) using both horizontal (a_T) and vertical shift factors (b_T). It should be noticed that the vertical shift factors were very small (less than a factor three) indicating small variations of the plateau modulus G_0 with the temperature. Between 5 and 30 °C the longest relaxation time depends exponentially on the temperature. Therefore the horizontal shift factor a_T is well described by an Arrhenius law :

$$a_T \propto \exp E_a/RT \quad (3.6)$$

where R stands for the gas constant and E_a the activation energy. In our case, $E_a = 88.9 \pm 5.8$ kJ/mol which is of the same order as the activation energy determined for poly(acrylic acid) with 1 %M pendant octadecyl groups and also associative polymers which form flower like micelles^{74,113}.

74. SERERO, Y. et al. *Physical Review Letters* **1998**, 81, 5584.

113. SERERO, Y. et al. en *Macromolecules* **2000**, 33, 1841–1847.

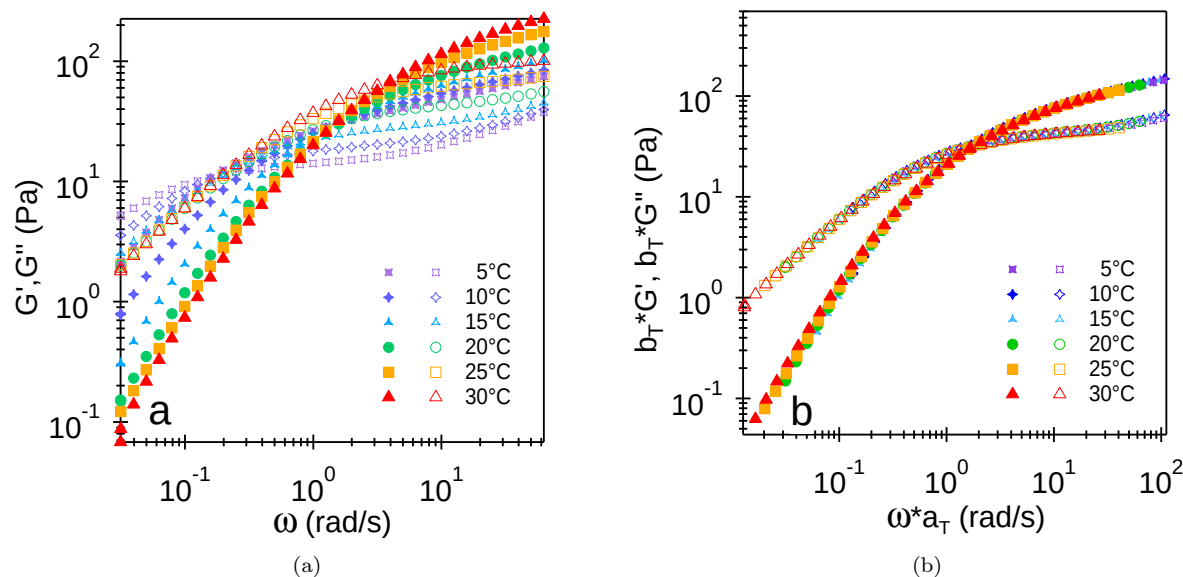


FIGURE 3.9 – (a) Frequency dependence of the storage moduli G' (open symbols) and the loss moduli G'' (filled symbols) for different solutions of neutral PMAA at different temperature and a deformation of 10 %. (b) Master curve deduced from the data from (a) using two rescaling coefficients, b_T for the modulus and a_T for the angular frequency.

2.3.3 Shear induced gelation of neutral PMAA

The flow curves obtained for the neutral PMAA solutions at different concentrations have been presented in Figure 3.5(a). If one considers the solution at 90 g/L (domain II), it behaves as a Newtonian liquid from 1 to 700 s^{-1} . The solution at 100 g/L (domain III) also displays a Newtonian fluid behavior from 1 to 200 s^{-1} . However, around a critical shear rate of 250 s^{-1} , a sudden shear thickening is observed with a 2 decades increase in the shear viscosity. Neither the evolution of the viscosity after the shear thickening nor the physical characteristics of the gel formed could be investigated because of a strong Weissenberg effect. Indeed the shear-induced gels were ejected out of the cone-and-plate geometry. When the concentration increases, the critical shear rate decreases indicating an earlier formation of the gel.

Figure 3.10.a now presents the shear viscosity vs the shear stress for the same experiments. The two different regimes are clearly visible. When the shear stress is lower to approximately 20 Pa the viscosity is constant. For all concentrations, beyond the critical shear stress value, the shear induced gel formation begins. Figure 3.10.a evidences that the critical shear stress seems to be independent of the polymer concentration. The slope of the curve in the shear induced gel formation is approximately 1 which makes the shear viscosity directly proportional to the shear stress (this corresponds to the fact that the viscosity rises at an almost constant shear rate). These results are very similar to the shear thickening behavior observed in colloidal suspensions^{114,115}; this will be commented below.

114. MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 10514.

115. MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 10291.

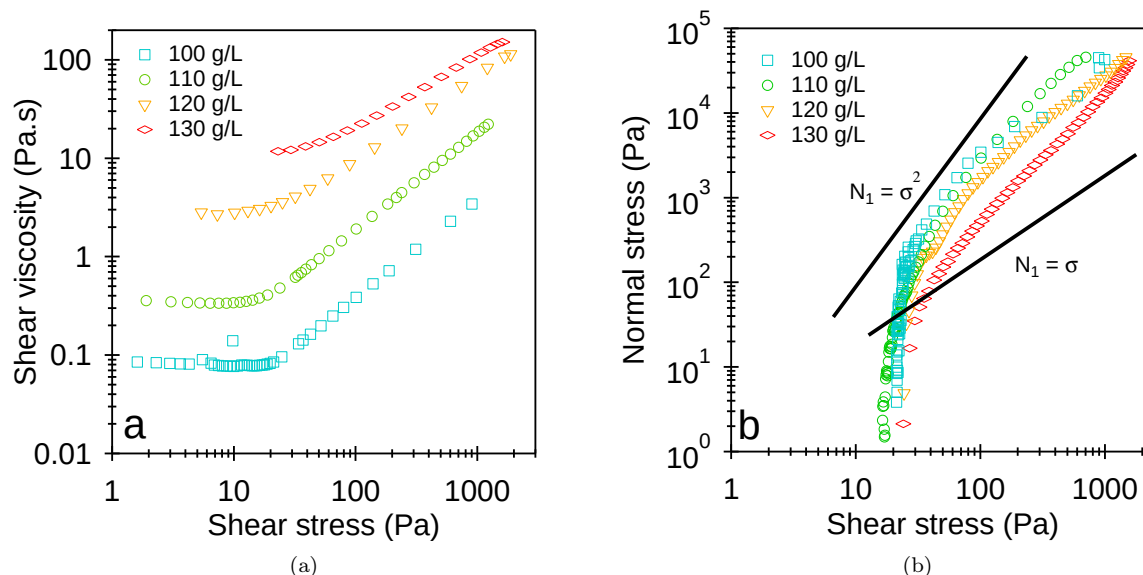


FIGURE 3.10 – (a) Shear viscosity vs shear stress of neutral PMAA solutions using a rate of $10 \text{ s}^{-1}/\text{min}$ at various concentrations. (b) Normal stress evolution during the same experiments.

Let us now consider the evolution of the normal force and as a consequence of the normal stress during the same experiment. These data are reported presented in Figure 3.10(b). If the concentration of the solution is not high enough to present a shear thickening behavior, i.e. below 90 g/L, the normal force remains below the resolution of the rheometer. Above 100 g/L, the formation of the gel matches with an increase of the normal force up to the limit of the apparatus (around 65 N). Calculating the first normal stress difference N_1 leads to values as high as 46 kPa. It should be noticed that the normal stress increase is not similar to the evolution displayed by the shear viscosity and two regimes are clearly distinguished. Indeed at a critical shear stress of approximately 20 Pa, N_1 sharply increases. In a second regime, the normal stress increase gets slower and seems to be proportional to the shear stress with a power law exponent intermediate between 1 and 2. Experimentally, the slope of the evolution of the first normal stress difference with the shear stress has been shown to be equal to 2 for poly(vinyl chloride) solutions in dioctyl phthalate exhibiting slight shear thickening behavior¹¹⁶. Colloidal suspensions like clays in water also exhibit the same trends when shear thickening behavior arises¹¹⁶.

2.3.4 Influence of the ionization degree of PMAA

Figure 3.11 shows the concentration dependence of the specific viscosity of PMAA solutions for different ionization degrees. If one considers only the specific viscosity in the domain II of the samples, the increase of the ionization degree leads to a small increase of the viscosity. This result is a common feature observed for polyelectrolyte solutions¹¹⁷ and thus PMAA solutions¹¹⁸. Indeed the viscosity of polyelectrolyte solutions is directly proportional to the hydrodynamic radius of the polymer which increases when electrostatic charges are added to the coil. At the end of domain II and in domain III, the viscosity of neutral PMAA seems to overtake the viscosity of ionized PMAA. This result may be explained by taking into account the intermolecular interactions. When the PMAA chains get ionized, electrostatic repulsions may break some intermolecular associations between polymer chains.

116. JOMHA, P. D. A. I.; REYNOLDS, P. A. en *Rheologica Acta* **1993**, 32, 457–464.

117. OKAMOTO, H. et al. en *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **1974**, 12, 1035–1052.

118. KUHN, W. et al. en *Helvetica Chimica Acta* **1948**, 31, 1994–2037.

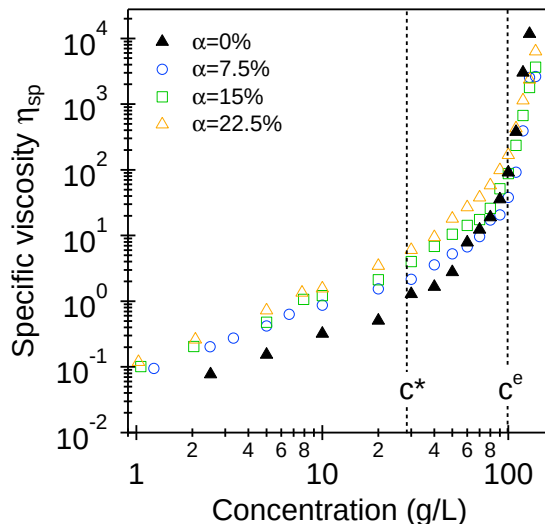


FIGURE 3.11 – Concentration dependence of the viscosity for PMAA solutions at different ionization degrees in regimes I, II and III, $\alpha \sim 0$, $\alpha \sim 0.075$, $\alpha \sim 0.15$ and $\alpha \sim 0.225$.

Table 3.3 presents the power law exponents describing the concentration dependence of the specific viscosity for the neutral and partially ionized PMAA solutions. The overlap concentration is inversely proportional to the radius of gyration of the polymer chain. However, light scattering experiments have shown that the hydrodynamic radius of PMAA in the dilute regime remains constant in its hypercoiled structure i.e. before the transition to the extended random coil¹⁰⁷. This transition takes place around pH=5.5 which corresponds to an ionization degree of approximately 0.25. As a consequence, we consider that both c^* and c^e are the same for all the ionization degrees considered in the following results.

TABLE 3.3 – Scaling laws determined for neutral and partially ionized PMAA in the three different concentration regimes.

α	Specific viscosity η_{sp}		
	$c < c^*$	$c^* < c < c^e$	$c^e < c$
0	$c^{1.1 \pm 0.1}$	$c^{3.8 \pm 0.2}$	$c^{16 \pm 1.6}$
0.075	$c^{0.94 \pm 0.03}$	$c^{3.3 \pm 0.6}$	$c^{15 \pm 3}$
0.15	$c^{1.0 \pm 0.1}$	$c^{3.6 \pm 0.6}$	$c^{12 \pm 0.4}$
0.225	$c^{1.0 \pm 0.8}$	$c^{3.6 \pm 0.4}$	$c^{11 \pm 0.6}$

Three different regimes are still clearly identified for neutral PMAA (see Figure 3.5). When the concentration is lower than the overlap concentration, the polymer remains in the dilute regime where the specific viscosity is directly proportional to the concentration. When $c^* < c < c^e$ (domain II), the viscosity depends a lot more on the polymer concentration but the exponent of the power law describing this dependence does not depend on the ionization degree. Nevertheless, in the regime III, an obvious dependence with α is clearly observed. The higher α , the lower the exponent of the power law. The transformation of the intramolecular associations into intermolecular ones is less important as α increases but the corresponding power law exponent still remains higher than the theoretical values determined for associative polymers. Electrostatic repulsions between ionized carboxylic groups may be responsible for the decrease in the number of intermolecular associations.

Oscillatory shear experiments in the linear regime were conducted on the ionized solutions as for neutral PMAA. Results not presented here show that the loss modulus is always superior to the storage modulus in the range of frequency used in the study. Therefore when ionized, a physical gel might be formed for higher concentrations than

107. RUIZ-PÉREZ, L. et al. en *Macromolecules* **2008**, *41*, 2203–2211.

neutral PMAA⁹³.

Prior to examine the effect of the ionization degree on the shear induced gel formation for various concentrations, it should be noted that above $\alpha \sim 0.25$ the shear induced gel formation is no longer observed, under similar experimental conditions. This result illustrated in Figure 3.12, should be related to the conformational change of PMAA. The shear thickening behavior is only observed when PMAA is in its hypercoiled conformation. Once above the transition, electrostatic repulsions prevail on the hydrophobic interactions. The chain adopt a much extended conformation. Therefore, our results show that such an extended conformation does not lead to gelation under shear.

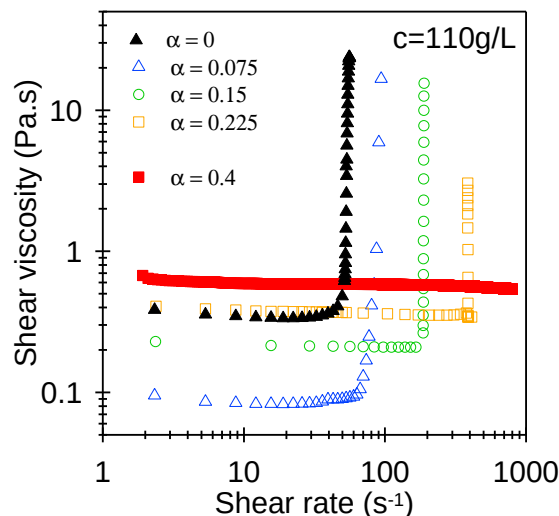


FIGURE 3.12 – Rheograms obtained for solutions of PMAA at different ionization degrees ($c=110$ g/L).

As far as the magnitude of the viscosity increase in the shear-thickening regime is concerned, it should be noticed that the higher the ionization degree, the weaker the increase in the shear viscosity. Moreover, the critical shear rate is also affected by the increase of the pH. Indeed, the higher the pH the higher the critical shear rate. These results suggest that physical interactions between polymer coils changes with the ionization degree of the chains. Figure 3.13 reports the concentration dependence of the critical shear rate for different values of α (all the curves are displayed in Supporting Information section). The behavior observed for solutions at 110 g/L and presented in Figure 3.12, is qualitatively the same for the concentrations between 100 and 130 g/L. An increase in the ionization degree for a given concentration leads to an increase of the critical shear rate at which the gel is formed. Besides, as shown in Figure 3.13, one may assume that increasing the ionization degree induces weaker concentration dependence of the critical shear rate. The exponents deduced from the fits of the experimental data shown in Figure 3.13 using a power law are really close to the ones determined for the specific viscosity summarized in Table 3.3.

93. SILBERBERG, A. ; MIJNLIEFF, P. F. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* **1970**, 8, 1089–1110.

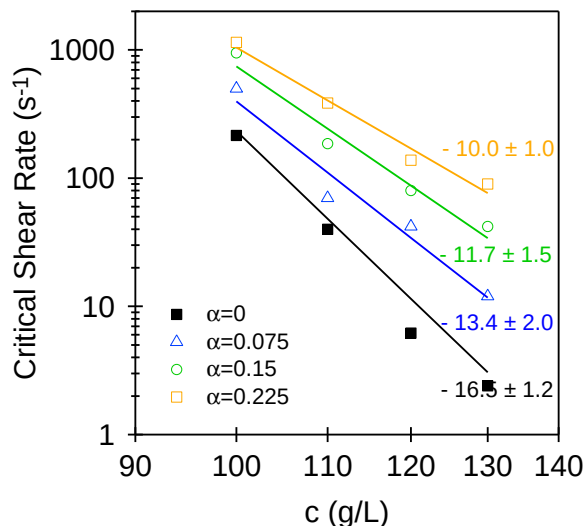


FIGURE 3.13 – Concentration dependence of the critical shear rate for neutral and partially ionized PMAA solutions. Solid lines correspond to the fit of the data using a scaling power law.

One may also consider the evolution of the critical shear stress with the ionization degree. Figure 3.14 shows the concentration dependence of the critical shear stress for the four different ionization degrees of PMAA solutions considered above. Contrary to the critical shear rate, the critical shear stress is independent of the concentration for all ionization degrees, which is consistent with the fact that the power laws describing the evolution of $1/\dot{\gamma}_c$ and η_{sp} with c are characterized by similar exponents. Nevertheless, increase in the ionization of PMAA leads to an increase of the critical shear stress.

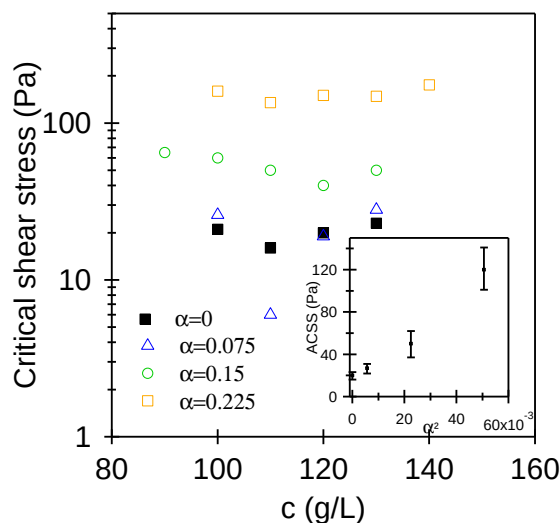


FIGURE 3.14 – Concentration dependence of the critical shear stress for neutral and partially ionized PMAA solutions. Inset shows the Average Critical Shear Stress (ACSS) calculated for each ionization degree as a function of α^2 to emphasize the correspondence with Wagner's theory.

These results remind the shear thickening behavior of colloidal particles extensively studied by Wagner and coworkers^{114,115}. The critical shear stress of charged colloidal particles was reported to be independent of the concentration for a

114. MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 10514.

115. MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 10291.

given particle. Nevertheless, theoretical calculation shows that the critical shear stress depends on both radius and surface charge density of the colloidal particles¹¹⁴, and this prediction was confirmed experimentally. Even though our polymeric system is far from being a colloidal system constituted of hard spheres, one may assess the critical shear stress dependency. In the dilute regime, the radius of gyration of the polymer was reported to be unchanged as long as PMAA remains in its hypercoiled conformation i.e. when $\alpha < 0.3$ ^{59,107}. Moreover, as shown above, the mesh size is larger than the radius of gyration, meaning that the polymer samples are likely non-entangled. It can thus be expected that the material behavior is governed by the blob interactions, and that the typical blob size remains unchanged in the semi-dilute regime as well. We thus propose that only the ionization degree may influence the critical shear stress, through its impact on blobs surface potential, as regards to the formula developed by Wagner and coworkers.

Inset in Figure 3.14 shows the evolution of the critical shear stress versus the square of the ionization degree. The ionization degree of the polyelectrolyte defines the amount of charges inside a blob. Because the size of the blob remains the same when the ionization degree increases, its surface potential also increases. Thus the ionization degree of the polymer chain could be considered as the analogue of the surface potential for a hard sphere, and our results suggest the same trend for the dependence of the critical shear stress.

2.4 Discussion

Poly(methacrylic acid) is a polyelectrolyte known to display a hypercoiled conformation when weakly charged. Indeed the methyl groups are responsible for the collapse of the chain in a water surrounding environment. The presence of ionizable groups along the backbone of the chain makes PMAA soluble in water. Even without any base addition (NaOH for example) the ionization degree of PMAA dissolved in pure water is around 0.02. It is due to the dissociation constant of the methacrylic acid function in water $K_a = 2.2 \cdot 10^{-5}$.

Unionized PMAA is characterized by a significant number of intrachain interactions. In the dilute state, no aggregates are observed because the concentration of the solution is not high enough. The environment of a macromolecule is essentially composed of monomers from the same macromolecule and the monomer-monomer interactions prevail. The rheological behavior of associative polyelectrolyte solutions was theoretically well captured by Rubinstein and coworkers⁹⁹ throughout two main parameters. First, when the concentration of polymer is high enough, a transition occurs between intramolecular associations and intermolecular associations. Secondly, the lifetime of a hydrophobic association is renormalized with the concentration because one sticker associates and dissociates multiple times before finding another one which increase the apparent lifetime of the association. The pronounced variation of the viscosity with the PMAA concentration in regime III was assigned to the formation of interchain interactions. Such interactions are expected to result in a significant slowing-down of the PMAA chain dynamics. Therefore, this feature rationalizes the steep increase of both relaxation time and viscosity with the polymer concentration, observed in this regime. From this point of view regime III can be referred to as the regime of associative polyelectrolyte where intermolecular domains reinforce the network of polymer chains.

The increase of the charge density along the chain induces a slight increase of the viscosity in both domains I and II. The concentration dependence of the specific viscosity follows the same scaling laws whatever the ionization degree. In the third regime the influence of the concentration on the viscosity gets less and less pronounced as α is increased. This feature could be explained by the more important number of repulsive electrostatic forces between chains introduced by charged carboxylic groups. As a consequence intermolecular associations are less effective and the size of the aggregates is therefore smaller when charges are introduced. This picture is consistent with the behavior of partially ionized PMAA in the concentration range investigated in this study and with previous results⁹³. The relaxation process detected for neutral PMAA (Figure 3.9) was found to be faster with temperature and a parallel can thus be drawn between our system and temporarily crosslinked networks⁷². For these latter, the activation energy corresponds to the process of dissociation of the physical bonds responsible for the gel properties of the solutions. In the case of PMAA, when the third regime is reached intermolecular associations dominate intramolecular ones, creating both hydrophobic and hydrogen bonding associations. One may then consider that the energy barrier to dissociate a hydrophobic domain stabilized by both methyl-methyl interactions and hydrogen

114. MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 10514.

59. PLEŠTIL, J. et al. *Polymer* **1986**, 27, 839–842.

107. RUIZ-PÉREZ, L. et al. en *Macromolecules* **2008**, 41, 2203–2211.

99. RUBINSTEIN, M.; SEMENOV, A. N. *Macromolecules* **1998**, 31, 1386–1397.

93. SILBERBERG, A.; MIJNLIEFF, P. F. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* **1970**, 8, 1089–1110.

72. TANAKA, F.; EDWARDS, S. F. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1992**, 43, 247–271.

bonding corresponds to the activation energy.

The shear induced gel formation was shown to be a critical phenomenon. The critical shear rate at which the transition occurs is very sensitive to both concentration and ionization degree. In order to rationalize this phenomenon, it may be worth considering the Peclet number to get a rough estimate of the size of the species sensible to the shear just before shear thickening occurs. The Peclet number is defined at the shear rate $\dot{\gamma}$ as :

$$P_e = \frac{\eta \dot{\gamma} a^3}{kT} \quad (3.7)$$

where η is the viscosity of the solution, a the radius of the objects, k the Boltzmann constant and T the temperature. One may assume that $P_e=1$ when the transition occurs¹¹⁹ (i.e. when $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$) which allows us to determine the values of a for each experiments. Table 3.4 summarizes both aggregate size and mesh size ξ of the network as a function of the concentration. ξ was derived from using the value of the plateau modulus.

TABLE 3.4 – Scaling laws determined for neutral and partially ionized PMAA in the three different concentration regimes.

c (g/L)	$\alpha = 0$		$\alpha = 0.075$	$\alpha = 0.15$	$\alpha = 0.225$
	ξ	a	a	a	a
100	93	61	62	38	28
110	81	61	89	46	31
120	69	57	65	44	31
130	58	49	42	40	28

The size of the species affected by the shear rate which depends on the flow characteristics gets closer to the mesh size which characterizes the solution at rest when the concentration increases. Therefore, one may propose a mechanism for the shear induced gel formation of concentrated PMAA solutions. In the third regime, chains form aggregates because of the existence of both inter and intra hydrophobic and hydrogen bonding interactions. When the shear rate is high enough to induce the deformation of those aggregates and to prevent their relaxation, a transition may occur from intramolecular associations to an increasing number of intermolecular associations and induce the formation of a gel by establishing links between the chains. If the concentration of the solution is high enough (higher than the one studied in this paper, (150 g/L for $\alpha \sim 0$), a physical network is even formed at rest (data not shown) and no shear is needed to observe the gel formation (i.e. the critical shear rate goes to zero).

This evolution shows the formation of aggregates under the shear which are percolating and induce the gel formation. This assumption is confirmed by the fact that under a constant shear rate a gel may also be formed. Indeed according to the data shown in the Supporting Information section, a longer constant shear can compensate a shear rate value under the critical shear rate provided it can lead to the transformation of associations. The shear induced gel formation can be attributed to the formation of connective links between the macromolecules which can be assumed to be related to intermolecular associations.

Introduction of ionized groups along the chain leads to an increase in the critical shear rate. Electrostatic repulsions should thus be responsible for this behavior. One may assume that the hydrophobic associations are locally disturbed by these repulsions. As a consequence, in the third regime, possible aggregates created by intermolecular associations are smaller and/or weaker. Considering the evolution of the Peclet number, the size of the species affected by the shear rate decreases with the increase of the ionization degree. Introducing charged groups along the chain decreases the size of the aggregates formed by intermolecular associations and thus a stronger shear rate is needed in order to induce gel formation.

At a given ionization degree, the shear induced gel formation was shown to occur at a constant shear stress. The critical shear stress is insensitive to a change of concentration in regime III on the contrary to the critical shear rate which displays a significant reduction as the concentration increases. Besides, the critical shear stress is related to the square of the ionization degree. Both results remind some features observed for the shear thickening of charged

119. MACOSKO, C. W., *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*; Wiley : 1994.

colloids.

Because the gel was expelled from the geometry once formed under the shear rate, its relaxation behavior could not be investigated. Nevertheless, the observation of the gel has clearly shown that the macroscopic relaxation was quite fast. After stopping the flow, the gel turned back into a liquid after a few minutes. This feature clearly indicates that the gels formed with the increase of concentration at rest are not totally the same as the ones formed under the shear, though the same associations are thought to be responsible for the physical network formation.

2.5 Conclusion

The behavior of neutral and partially ionized concentrated solutions of poly(methacrylic acid) in water has been investigated. In the semi dilute regime, hydrophobic intermolecular associations are responsible for the high concentration dependence of the viscosity. As regime III is reached, the viscosity, the terminal relaxation time and the shear modulus' plateau sharply increase with the PMAA concentration. Qualitative parallel can be drawn with the theoretical behavior established for associative polymers. When increasing the amount of charges along the chain, electrostatic repulsions between ionized carboxylic groups reduce the concentration dependence of the viscosity. Using shear flow experiments, gelation of the samples was induced and characterized by a critical shear rate. The increase in the ionization degree delays the formation of the gel. These experiments also show that the critical shear stress at which the gel is formed is independent of the concentration.

Our results suggest that the formation of the gel should be assigned to the percolation of chains aggregates under the shear flow. Once the shear is stopped, the gel relaxes rapidly. In order to confirm our assumptions, the molecular aspects of the shear induced gel formation should be investigated. Coupling rheological measurements with light scattering or Small Angle Neutron Scattering could be a well-suited approach to correlate macroscopic observations and microscopic evolutions.

2.6 Supporting information

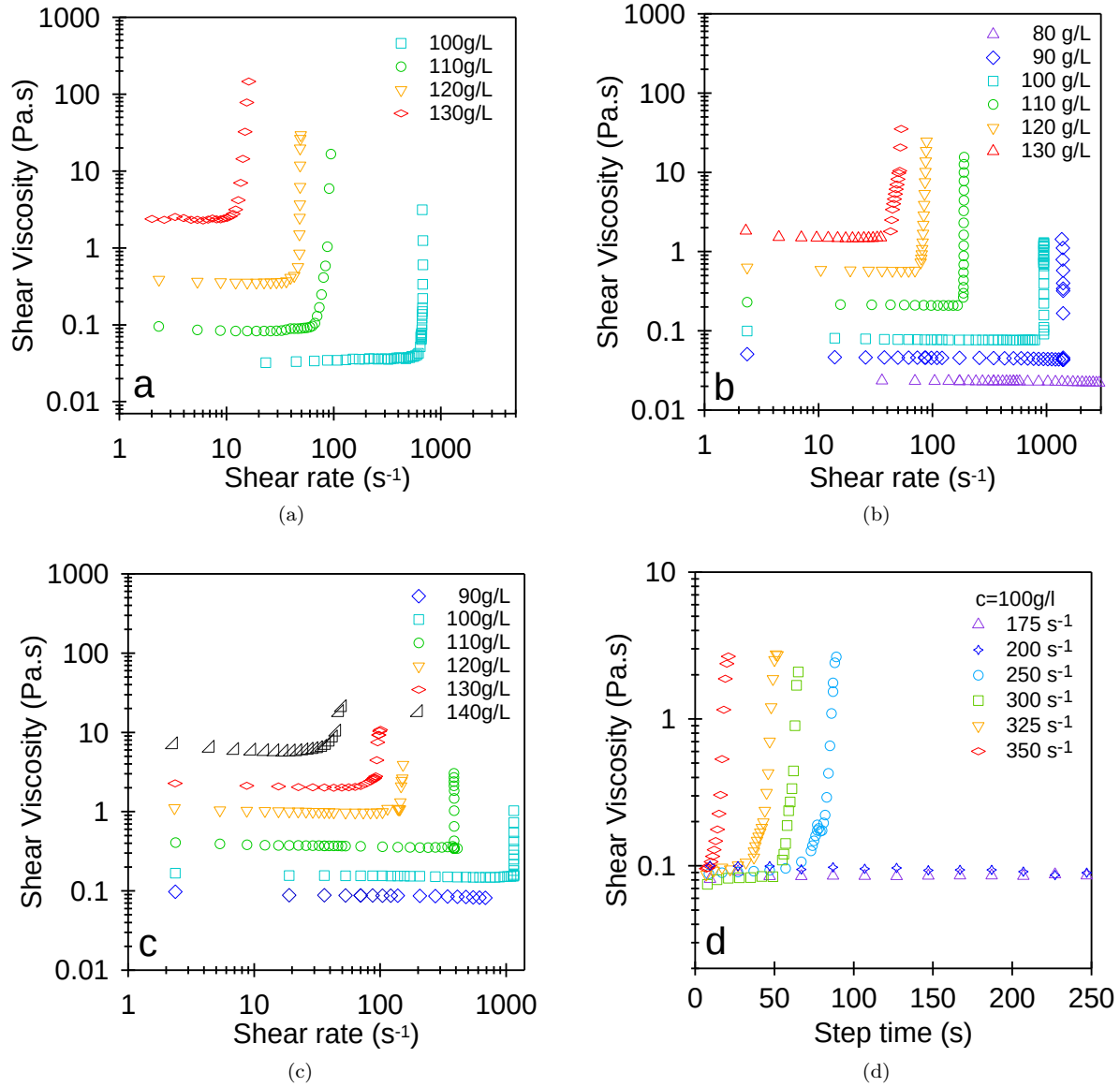


FIGURE 3.15 – Shear viscosity vs shear rate for (a) $\alpha \sim 0.075$ (b) $\alpha \sim 0.15$ (c) $\alpha \sim 0.025$ solutions of PMAA at different concentrations. (d) Shear viscosity vs time for $\alpha \sim 0$ and 100 g/L solutions of PMAA at different shear rates.

3 RhéoSANS et Perspectives

Les études rhéologiques ont permis d'identifier les conditions nécessaires au développement du caractère anti-thixotrope des solutions de PMAA. Afin de corréler les observations macroscopiques et le comportement des chaînes polymères à l'échelle nanométrique, des expériences de rhéologie couplées avec la diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin de Grenoble sur le spectromètre D-22. Ces expériences ont pour but d'apporter des informations structurales sur la formation du gel sous cisaillement.

3.1 Montage expérimental

Le rhéomètre utilisé sur le montage RhéoSANS est un rhéomètre Antonn Parr MCR 501 muni d'une géométrie de type Couette en titane. La géométrie de Couette est composée d'un cylindre intérieur de 51 mm de diamètre et d'un cylindre extérieur donnant accès à un entrefer de 1 mm. Afin d'éviter tout risque d'évaporation, la trappe à solvant de la cellule de Couette est remplie d'eau deutérée et la cellule est recouverte d'un capot anti-évaporation. Le faisceau de neutrons est dirigé selon l'axe présenté sur la figure 3.5.

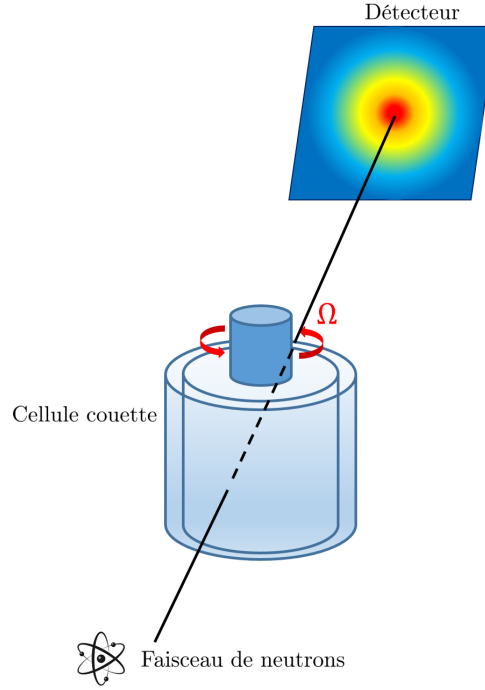


FIGURE 3.16 – Schéma du montage RhéoSANS associé à une géométrie couette.

Les solutions concentrées de PMAA à taux d'ionisation nul sont préparées dans le D_2O afin d'obtenir un meilleur contraste de diffusion. Une rampe de cisaillement est imposée, avec une vitesse de croissance de $1 \text{ s}^{-1}/\text{min}$. Les deux configurations utilisées pour les mesures sont présentées dans la table 3.5.

TABLE 3.5 – Configurations utilisées lors d'expériences de RhéoSANS sur des solutions aqueuses concentrées de PMAA réalisées sur le spectromètre D22.

Nom	Distance du détecteur (m)	Longueur d'onde (Å)
<i>PQ</i>	17	6
<i>MQ</i>	2.7	6

La gamme de vecteur de diffusion associée à ces deux configurations est comprise entre 0.003 Å^{-1} et 0.45 Å^{-1} . Chaque expérience doit être réalisée deux fois afin de pouvoir recoller les spectres obtenues pour chaque configuration du spectromètre. La reproductibilité du comportement rhéologique permet d'effectuer ce regroupement. Les données de diffusion sont réduites à l'aide du logiciel Grasp. A noter que les figures de diffusion obtenues ne présentent pas de caractère anisotrope contrairement, contrairement aux solutions de polystyrène étudiées dans le DOP⁸⁹. L'enregistrement des spectres se fait en continu durant l'expérience de rhéologie. Les données de diffusion sont fragmentées dans le temps en lien avec la rhéologie à l'aide du logiciel LAMP.

89. Wu, X.-L. et al. *Physical Review Letters* **1991**, 66, 2408–2411.

3.2 Résultats

L'eau deutérée a été choisie comme solvant afin d'obtenir le meilleur contraste en diffusion. Le rhéogramme obtenu pour une solution de 90 g/L dans D_2O est présenté sur la figure 3.17.

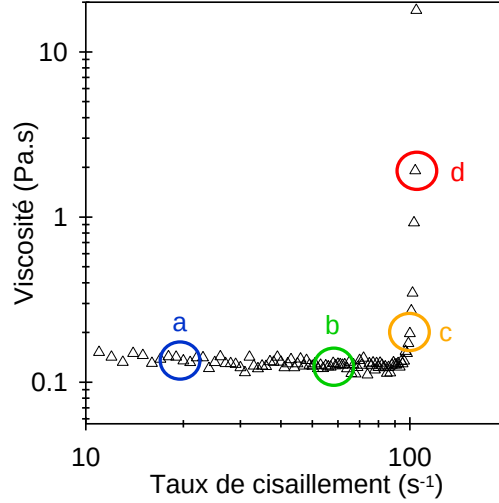


FIGURE 3.17 – Évolution de la viscosité d'une solution de PMAA à 90 g/L dans D_2O à $\alpha = 0$. Les points a, b, c et d se réfèrent aux figures de diffusion présentées sur la figure 3.18.

De façon surprenante, un régime avec une forte augmentation de viscosité est observé autour de 100 s^{-1} tandis que dans H_2O aucune formation de gel n'a été observée. Ainsi, les caractéristiques macroscopiques de formation du gel diffèrent selon que le PMAA est dissout dans H_2O ou D_2O . La formation du gel intervient à des concentrations et taux de cisaillement plus faibles dans D_2O en comparaison des résultats présentés précédemment dans H_2O . Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer cette évolution. Tout d'abord, les groupements carboxyles dans D_2O se présentent sous la forme de COOD et les liaisons hydrogènes sont plus fortes avec le deutérium que l'hydrogène. De plus, en solvant aqueux les interactions hydrophobes sont d'avantages stabilisées dans D_2O que H_2O . Par conséquent, les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires seraient plus fortes dans D_2O et les agrégats présents au repos de taille plus importantes. En utilisant le raisonnement établi à partir du nombre de Peclet, plus les agrégats sont de taille importante et moins le taux de cisaillement nécessaire pour provoquer la formation du gel est important.

Les figures de diffusion correspondant aux points a, b, c et d du rhéogramme sont présentées sur la figure 3.18. Les 4 figures de diffusion sont quasiment identiques en tenant compte des barres d'erreur, ce qui indique qu'à l'échelle de la diffusion de neutrons aux petits angles, aucun changement n'est observé durant l'augmentation de viscosité.

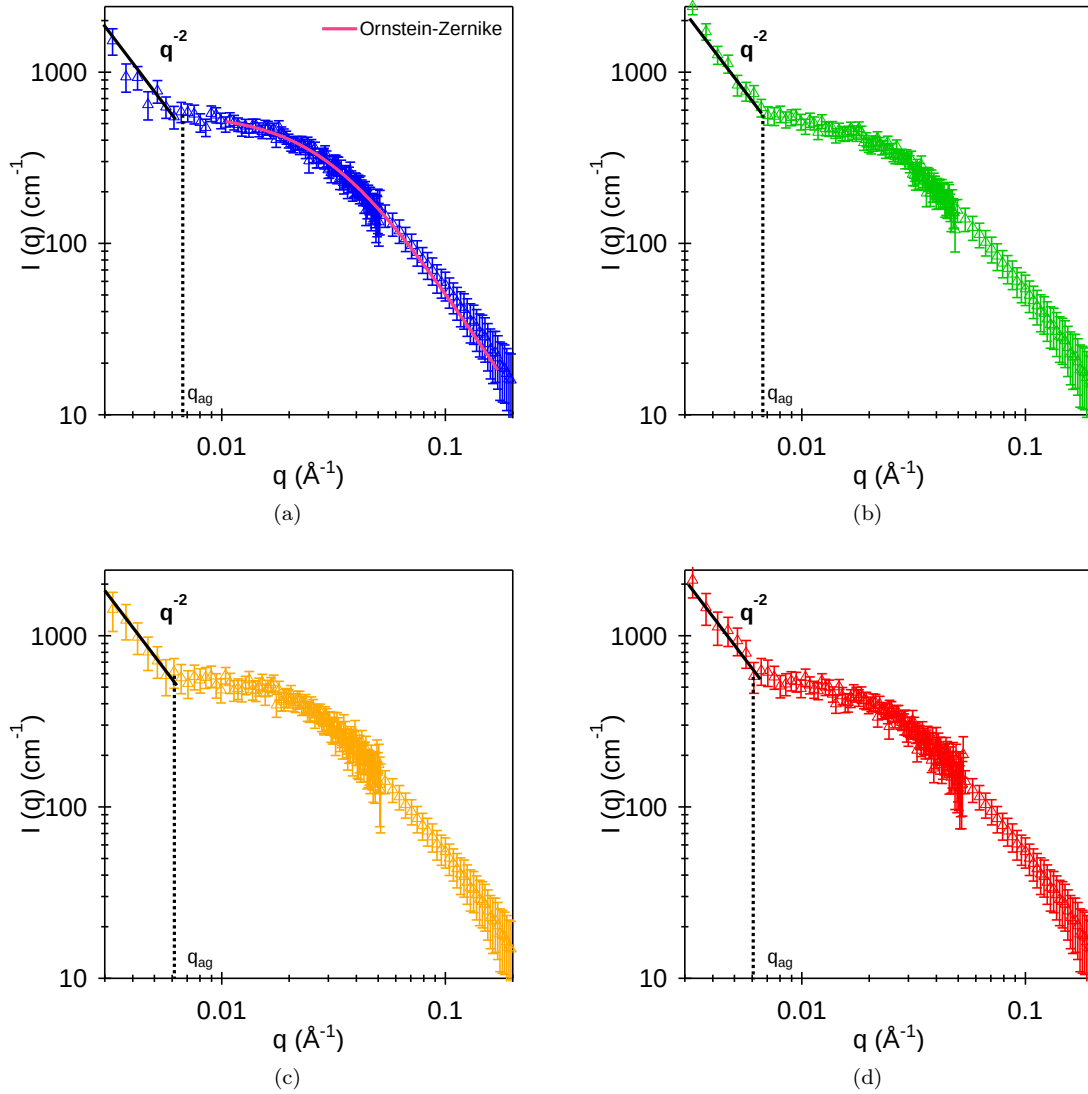


FIGURE 3.18 – Intensités diffusées par une solution de de PMAA à 90 g/L dans D_2O à $\alpha = 0$. Les figures (a), (b), (c) et (d) correspondent aux points marqués sur le rhéogramme de la figure 3.17.

L'intensité diffusée présente une remontée aux petits vecteurs de diffusion qui peut être interprétée de deux façons différentes. Tout d'abord, la valeur du vecteur de diffusion q_{ag} pour lequel l'aggrégation débute (voir la figure 3.18), correspond approximativement à une taille d'agrégat d_{ag} dans l'espace réel par l'intermédiaire de la relation $d_{ag} \approx 2\pi/q_{ag}$. Pour les 4 spectres de la figure 3.18, $d_{ag} \approx 0.006 \text{ \AA}$ ce qui donne une taille d'agrégat $d_{ag} \approx 105 \text{ nm}$. Même si les échantillons étudiées en diffusion ne sont pas à la même concentration et dans le même solvant que ceux étudiées en rhéologie, cette taille d'agrégat semble correspondre à celle calculée par l'intermédiaire du nombre de Peclet.

La courbe peut être ajustée à l'aide d'un modèle d'Ornstein Zernike afin d'obtenir une taille de réseau ξ^{120} :

$$I_{OZ}(q) = \frac{I_0}{1 + q^2 \xi^2} \quad (3.8)$$

Le terme I_0 est relié à la pression osmotique du système¹²¹. L'ajustement du modèle sur la courbe (a) donne une

120. ZIMM, B. H. en *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, 1093.

121. SHIBAYAMA, M. et al. en *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 6829.

taille de réseau de $\xi = 32$ nm. La seconde hypothèse est que l'intensité diffusée est une combinaison linéaire de l'intensité diffusée par des agrégats et de l'intensité diffusée par un réseau homogène de polymère. Par soustraction, de la fonction d'Ornstein-Zernike, la pente de la courbe à faible vecteur de diffusion ne correspond plus à q^{-2} mais se situe entre q^{-4} et q^{-6} . Cette valeur élevée pourrait être reliée à la pente du facteur de forme des agrégats.

3.3 Conclusion

Les résultats des expériences de rhéoSANS ne montrent pas d'évolution de la figure de diffusion au cours de l'augmentation très forte de viscosité des solutions de PMAA sous cisaillement. Les chaînes de PMAA ne sont pas étirées par le cisaillement. Les expériences présentées ont été réalisées plusieurs fois dans un souci de reproductibilité. Différents taux d'ionisation ont aussi été étudiés mais les résultats furent les mêmes, à savoir la même figure de diffusion quel que soit le comportement rhéologique de la solution. Ces résultats vont dans le sens du mécanisme de formation de gel proposé plus tôt dans ce chapitre. En effet, il a été vu que la formation d'interactions intermoléculaires par l'intermédiaire du cisaillement permet de former un réseau percolant de chaînes de PMAA et par conséquent un gel physique. Ainsi, la taille caractéristique ξ du réseau n'est pas modifiée au cours du rhéoépaississement ce qui explique que l'intensité diffusée $I(q)$ n'est pas modifiée. Des expériences de biréfringence couplées à la rhéologie pourraient être l'outil adéquat afin d'observer l'évolution des supposés agrégats de chaînes de PMAA¹²².

122. WANG, J. Etude rhéologique du comportement rhéo-épaississant d'un polymère amphiphile., thèse de doct., Université du Maine, 2008.

Étude de la LCST du poly(acide méthacrylique)

1	La LCST dans la littérature : théorie et exemples	99
1.1	Théorie sur la transition de phase	99
1.1.1	Théorie de Flory-Huggins	99
1.1.2	Diagramme de phase	102
1.1.3	UCST et LCST	103
1.2	Polymères à LCST	104
1.3	La balance hydrophile/hydrophobe	105
1.4	Le cas du PNIPAM	105
1.4.1	Interactions au niveau moléculaire pour $T < T_{LCST}$	105
1.4.2	La transition de phase du PNIPAM	106
1.4.3	Changement de dimension à l'échelle de la chaîne	106
1.4.4	Les liaisons hydrogène	106
1.4.5	Paramètres influençant la LCST	107
2	Le PMAA un polymère à LCST ?	107
2.1	La LCST du PMAA au sein de la littérature	107
2.2	Détermination de la température de point de trouble du PMAA par turbidimétrie	108
2.2.1	Dispositif expérimental	108
2.2.2	Préparation des solutions	108
2.2.3	Comparatif H_2O/D_2O	109
2.2.4	Influence de la vitesse de chauffe	109
2.3	Étude de la transition de phase dans D_2O	110
2.3.1	Construction du diagramme de phase	110
2.3.2	Réversibilité du phénomène	111
3	Étude de la LCST du PMAA par diffusion de neutrons aux petits angles	112
3.1	Théorie sur la diffusion pour des solutions semi-diluées	112
3.1.1	Longueur de corrélation et intensité diffusée	112
3.1.2	Régime semi-dilué à température ambiante	113
3.1.3	Intensité diffusée au delà du point de trouble	115
3.2	Cinétique de transition de phase	116
3.2.1	Mesures à $T_{PdT}+1$ °C	117
3.2.2	Mesures à $T_{PdT}+10$ °C	118
3.2.3	Ajustement des courbes $I(q)$ et discussion des résultats	119
3.3	Influence de la concentration	123
3.3.1	Évolution de la longueur de corrélation	123
3.3.2	Évolution temporelle de la surface spécifique	124
3.4	Discussion	125
4	Étude de la LCST du PMAA par RMN	125
4.1	Paramètres expérimentaux	126
4.1.1	Choix du cadre de l'étude	126
4.1.2	Séquence CPMG	126

	4.1.3	Protocole	127
4.2		Système à température ambiante	127
	4.2.1	Signal de relaxation transverse de l'eau seule à 29 °C (température réelle)	127
	4.2.2	Solution à 298 K de PMAA	128
4.3		Comportement au-delà du point de trouble	129
	4.3.1	Saut de température à $T = T_{PdT}$	130
	4.3.2	Analyse dans le temps	132
	4.3.3	Cinétique	133
5		Propriétés viscoélastiques durant la transition de phase	133
	5.1	Étude rhéologique au cours de la transition dans D_2O	134
		5.1.1 Montage expérimental	134
		5.1.2 Cinétique de formation du gel	135
	5.2	Influence du ratio D_2O/H_2O	135
		5.2.1 Mesures en transmittance	136
		5.2.2 Comparatif avec la rhéologie	137
		5.2.3 Étude temporelle	138
6		Conclusion	139

Les interactions de type monomère-monomère, monomère-solvant et solvant-solvant dictent le comportement d'un polymère en solution. La balance entre ces trois types d'interactions est l'une des composante essentielle dans la compréhension de la thermodynamique des mélanges. Certains polymères en solution, solubles à une température T possèdent la caractéristique de devenir insolubles au delà d'une température T_{LCST} appelée température critique inférieure de solubilité (Lower Critical Solution Temperature). Le poly(acide méthacrylique) en solution dans l'eau est un polymère à LCST. Sa température critique a été reportée autour de 72 °C pour un degré d'ionisation $\alpha \approx 0$. L'objectif de ce chapitre est d'analyser en détail ce phénomène à différentes échelles. Dans un premier temps, un rappel sur la thermodynamique des mélanges sera effectué afin de comprendre l'origine de la séparation de phase au sein d'une solution de polymère. Puis, des études macroscopiques, par turbidimétrie, permettront de caractériser l'évolution de la température de point de trouble pour les solutions de PMAA en fonction de la concentration et des vitesses de rampe de température. Ensuite, des analyses structurales par diffusion de neutrons aux petits angles et dynamiques par RMN (dynamique du solvant), permettront de proposer un mécanisme à l'échelle de la chaîne polymère. Enfin, le comportement rhéologique des solutions de PMAA au delà de la température de point de trouble sera étudié.

1 La LCST dans la littérature : théorie et exemples

La LCST d'un polymère dépend à la fois de son degré de polymérisation, de son indice de polymolécularité mais aussi et surtout de son architecture moléculaire. En solution aqueuse la balance hydrophile/hydrophobe est un point clé dans l'existence et la compréhension de ce phénomène de même que l'organisation des molécules de solvant au sein du mélange. La thermodynamique permet de déterminer le paramètre de Flory-Huggins essentiel à la compréhension des interactions polymère-solvant. Un diagramme de phase du mélange peut ainsi être construit et permet de mettre en évidence une courbe de coexistence et une courbe spinodale.

1.1 Théorie sur la transition de phase

Un système est appelé mélange lorsqu'il est composé d'au moins deux types de molécules différentes. Les mélanges dits binaires sont un cas particulier. Une solution de polymère est un mélange binaire constitué des molécules de solvant et des macromolécules. Si le polymère est parfaitement solvato, ce qui est le cas en bon solvant par exemple, le mélange est homogène. Dans le cas contraire, si le mélange est composé de plusieurs phases, celui-ci est qualifié d'hétérogène. Dans les deux situations, le mélange se trouve dans un équilibre thermodynamique décrit par les changements d'énergie et d'entropie liés au mélange. A noter que l'entropie est toujours favorable au mélange puisque le désordre augmente alors. C'est donc l'énergie de mélange qui détermine si le mélange est favorable ou défavorable.

1.1.1 Théorie de Flory-Huggins

Le cas général du mélange binaire est décrit par le comportement de deux espèces A et B de fraction volumique respective ϕ_A et ϕ_B . Les volumes globaux de chaque espèce sont notés V_A et V_B . Durant le mélange des deux espèces, le volume total $V = V_A + V_B$ de la solution reste constant. Afin de schématiser le mélange, un réseau en deux dimensions peut être utilisé comme le montre la figure 4.1 :

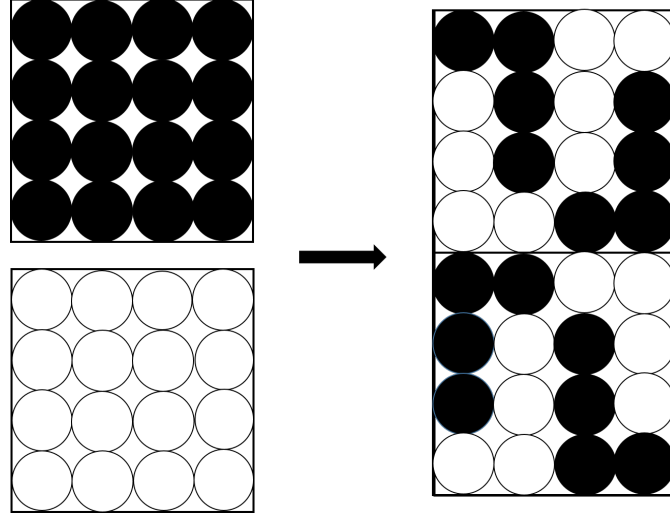


FIGURE 4.1 – Schématisation du mélange de polymère A (en noir) et de solvant B (en blanc) au sein d'un réseau à deux dimensions.

Le réseau est constitué de n sites de volume unitaire v_0 . Le nombre de sites occupés par l'espèce A est noté N_A et respectivement N_B pour l'espèce B. L'utilisation de ce modèle de réseau développé par Flory et Huggins permet de visualiser un mélange binaire polymère-solvant.

1.1.1.1 Variation d'entropie

L'entropie S d'un système est introduite par la formule de Boltzmann. Le nombre de micro-états, qui correspond au nombre d'arrangements (configurations) accessibles par l'ensemble des molécules au sein du réseau est noté Ω :

$$S = k \ln \Omega \quad (4.1)$$

où k représente la constante de Boltzmann. Lors du mélange de l'espèce A, le changement d'entropie ΔS_A , d'une seule molécule de type A, est associé à la différence entre le nombre de positions indépendantes que chaque molécule peut avoir au sein du réseau après mélange et le nombre de sites occupés par l'espèce A préalablement au mélange $n_A = n\phi_A$:

$$\Delta S_A = k \ln n - k \ln n\phi_A = -k \ln \phi_A \quad (4.2)$$

L'entropie de mélange d'une entité de type A est toujours positive et par conséquent favorable au mélange. L'entropie totale de mélange ΔS_{mel} est la somme des contributions entropiques des espèces A et B :

$$\Delta S_{mel} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (4.3)$$

Le mélange polymère-solvant est un cas particulier du mélange binaire pour lequel l'espèce A représente le polymère avec $N_A = N$ et l'espèce B le solvant avec $N_B = 1$. La fraction volumique en polymère est notée $\phi = \phi_A = 1 - \phi_B$. L'équation (4.3) peut être réécrite :

$$\Delta S_{mel} = -kn \left(\frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right) \quad (4.4)$$

Le calcul présenté ci-dessus pour l'entropie de mélange ne prend en compte que le terme d'entropie translationnelle qui résulte des différentes positions pouvant être occupées par les molécules au sein du réseau. Le changement d'entropie de conformation est donc négligé ce qui revient à considérer que l'entropie de conformation est la même dans l'état initial et après le mélange.

1.1.1.2 Variation d'énergie

L'énergie contrairement à l'entropie prend en compte la nature des interactions entre les espèces A et B . Si les interactions sont répulsives alors la variation de l'énergie de mélange sera négative et s'opposera au mélange. Au contraire, pour des interactions attractives elle sera positive et favorisera le mélange. Les énergies d'interactions sont regroupées par paires : ϵ_{AA} pour l'interaction entre deux molécules A , ϵ_{BB} pour l'interaction entre deux molécules B et ϵ_{AB} pour l'interaction entre une molécule A et une molécule B . La probabilité qu'une espèce A soit en contact directement avec une autre espèce est égale à la fraction volumique de cette dernière. L'énergie U_A de l'espèce A s'écrit :

$$U_A = \epsilon_{AA}\phi_A + \epsilon_{AB}\phi_B \quad (4.5)$$

Au sein du réseau de Flory-Huggins, chaque site possède z sites voisins, z étant aussi appelé indice de coordination du réseau. L'énergie d'interaction par monomère doit donc être multipliée par cet indice de coordination sans omettre le fait que chaque interaction est par conséquent comptée deux fois. L'énergie totale de mélange U s'écrit alors :

$$U = \frac{zn}{2}(U_A\phi_A + U_B\phi_B) \quad (4.6)$$

Tout comme pour le calcul de l'entropie de mélange, l'énergie de mélange correspond à la différence entre l'énergie totale du mélange et l'énergie initiale des espèces avant mélange. Pour obtenir cette énergie initiale, il suffit de remplacer le terme d'énergie de mélange de l'espèce considérée par le terme d'interaction correspondant dans l'équation (4.6) :

$$U = \frac{zn}{2}(\epsilon_{AA}\phi_A + \epsilon_{BB}\phi_B) \quad (4.7)$$

Finalement, la différence entre les équations (4.6) et (4.7) donne l'énergie de mélange ΔU_{mel} :

$$\Delta U_{mel} = \frac{zn}{2}\phi(1-\phi)(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad (4.8)$$

Pour l'espèce A correspondant au polymère, les monomères sont reliés les uns aux autres. Le modèle de réseau de Flory-Huggins suppose donc que les monomères sont suffisamment petits pour ne pas affecter le placement aléatoire des espèces. Le paramètre d'interaction de Flory χ est défini afin de caractériser la différence des énergies d'interactions dans le mélange :

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}}{kT} \quad (4.9)$$

L'énergie de mélange se réécrit en fonction de ce paramètre d'interaction :

$$\Delta U_{mel} = n\chi\phi(1-\phi)kT \quad (4.10)$$

Le signe du paramètre d'interaction dicte donc le comportement de l'énergie de mélange. Dans le cas où $\chi < 0$, il y a attraction entre le polymère et le solvant et par conséquent le mélange est favorable d'un point de vue thermodynamique. Au contraire pour $\chi > 0$, si le terme d'énergie de mélange l'emporte sur le terme entropique, alors le polymère et le solvant se repoussent et le mélange est défavorable.

1.1.1.3 Variation d'énergie libre

La combinaison de l'entropie et de l'énergie de mélange permet de déterminer l'expression de l'énergie libre de mélange du système polymère-solvant aussi connue sous le nom d'équation de Flory-Huggins :

$$\Delta F_{mel} = \Delta U_{mel} - T\Delta S_{mel} \quad (4.11)$$

$$= kTn \left(\frac{\phi}{N} \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \right) \quad (4.12)$$

Il y a miscibilité totale lorsque ΔF_{mel} est négative. Pour $\chi < 0$, le cas est trivial puisque l'énergie et l'entropie de

mélange sont favorables. Cependant, le cas $\chi > 0$ est plus complexe car il y a compétition entre la contribution de l'entropie, favorable au mélange, et celle de l'énergie de mélange qui est défavorable. Dans ce cas, c'est la dépendance de la fonction d'énergie libre de mélange en fonction de la composition ϕ du mélange qui est le facteur déterminant. A noter que l'énergie libre de mélange par site du réseau est obtenue en divisant l'équation (4.12) par le nombre total de sites n .

1.1.2 Diagramme de phase

La dépendance de l'énergie libre du mélange à la température permet de construire un diagramme de phase qui récapitule les domaines de stabilité, non stabilité et métastabilité de la solution de polymère. Afin de construire le diagramme de phase, il faut déterminer à chaque température les domaines de stabilité de la solution en fonction de sa composition globale et par conséquent de ϕ . La figure 4.2 montre la construction d'un tel diagramme à partir de l'évolution de l'énergie de mélange⁴.

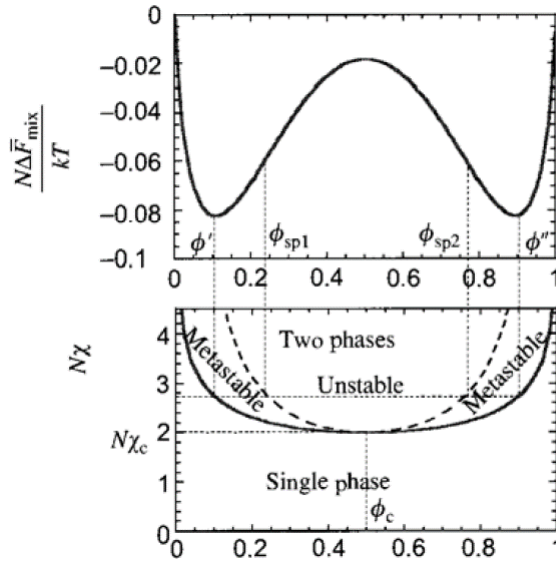


FIGURE 4.2 – Exemple de construction d'un diagramme de phase à partir de la dépendance en composition de l'énergie libre de mélange avec la fraction de polymère⁴.

Par définition, la limite entre le domaine stable et le domaine instable est déterminée par la tangente commune aux points de compositions ϕ' et ϕ'' . Pour toutes les compositions intermédiaires du système, *ie* $\phi' < \phi < \phi''$, le système peut minimiser son énergie en donnant lieu à une séparation de phase (décomposition spinodale). Les deux phases possèdent alors des compositions ϕ' et ϕ'' . Au contraire pour toutes les compositions situées en dehors de l'intervalle de miscibilité, le système est homogène. La tangente commune correspond à une égalité entre les dérivées de l'énergie libre de mélange par site en ces deux points. La courbe (continue sur la figure 4.2) construite à partir de ces points est appelée courbe binodale. L'équation de cette courbe peut être obtenue par le calcul :

$$\frac{\partial \Delta F_{mel}/n}{\partial \phi} = kT \left(\frac{\ln \phi}{N} + \frac{1}{N} - 1 \ln(1 - \phi) + \chi_b(1 - 2\phi) \right) = 0 \quad (4.13)$$

d'où

$$\chi_b = \frac{\ln(\phi/(1 - \phi)^N) + 1}{(2\phi - 1)N} \quad (4.14)$$

Lorsque $\chi > 0$, c'est la stabilité locale du mélange qui doit être considérée. En effet, à l'intérieur de l'intervalle de miscibilité, il existe des régions instables et métastables séparées par un point d'inflexion. En ce sens, le signe

4. RUBINSTEIN, M. ; COLBY, R. H., *Polymer Physics*; Oxford University Press : 2003.

de la dérivée seconde de l'énergie de mélange vis à vis de la fraction ϕ est le paramètre clé. Entre les points d'inflexions ϕ_{sp1} et ϕ_{sp2} , la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange est négative et le système est localement instable. La moindre fluctuation de composition ou de densité de ce dernier entraîne une séparation de phase appelée décomposition spinodale. Au contraire, lorsque la dérivée seconde est positive, c'est-à-dire pour $\phi' < \phi < \phi_{sp1}$ et $\phi_{sp2} < \phi < \phi''$, il est localement stable (métastable) face des fluctuations de composition. Cependant, de larges fluctuations de composition vont entraîner le système vers l'équilibre thermodynamique et la séparation en deux phases de composition ϕ' et ϕ'' . Cette séparation de phase se fait selon le mécanisme de nucléation/croissance. Durant la décomposition spinodale, les deux phases se séparent l'une de l'autre en deux étapes distinctes. Tout d'abord, un profil de concentration (et spatial) sinusoïdal se forme et la différence de concentrations entre les deux phases augmente de façon exponentielle jusqu'à atteindre les compositions définies par le gap de miscibilité (où les deux phases sont stables). Si le processus se poursuit, la concentration de chaque phase reste constante. Cela résulte en un profil final de composition présentant une allure sinusoïdale et associée à une longueur d'onde allant du nanomètre à la dizaine de micromètres. Un tel mécanisme de séparation de phase nécessite un coefficient de diffusion négatif ce qui signifie que le flux de diffusion des espèces s'oppose au gradient de concentration. Le processus de nucléation/croissance a lieu dans la région métastable du diagramme de phase. ce processus requiert une fluctuation locale de concentration suffisamment importante pour compenser tous les termes énergétiques qui tendent à limiter cette évolution (par exemple l'énergie de déformation élastique). Il y a donc une barrière énergétique à franchir. Des sites de nucléations discrets aussi appelés germes ou *nucleus* se forment. La croissance du *nucleus* se poursuit par un processus de diffusion classique. En résumé, le mécanisme de nucléation/croissance est caractérisé par un processus discontinu et la décomposition spinodale, par un processus continu. Les profils de séparation de phase¹²³ sont présentés sur la figure 4.3.

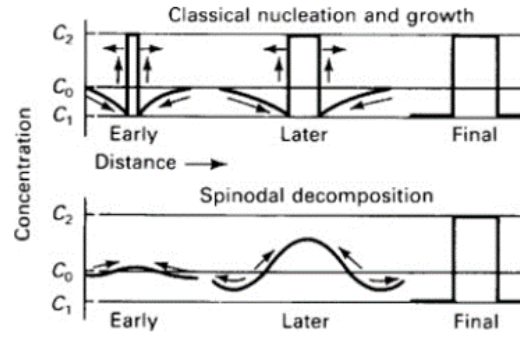


FIGURE 4.3 – Illustration des profils de séparation de phase pour un mécanisme de nucléation/croissance et pour un mécanisme de décomposition spinodale¹²³.

La courbe spinodale peut être calculée à partir de la dérivée seconde de l'énergie de mélange par site :

$$\frac{\partial^2 \Delta F_{mel}/n}{\partial^2 \phi} = kT \left(\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi_s \right) = 0 \quad (4.15)$$

soit :

$$\chi_s = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{1-\phi} \right) \quad (4.16)$$

1.1.3 UCST et LCST

La principale hypothèse du modèle de Flory-Huggins est que le mélange se produit à volume constant. Cependant, pour des solutions de polymère, le volume des monomères évolue lors du mélange. Ce changement de volume est retranscrit au travers du facteur de Flory χ qui s'écrit en fonction de la température T :

¹²³. FINDIK, F. *Materials and Design* **2012**, 42, 131–146.

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (4.17)$$

La constante A représente un terme entropique et le rapport B/T un terme enthalpique. Le signe de B définit le type de comportement du mélange polymère-solvant. Si $B > 0$, le polymère présente un comportement de type UCST (Upper Critical Phase Separation) et au contraire pour $B < 0$, il adopte un comportement de type LCST. Les diagrammes de phases décrivant chaque situation sont présentés sur la figure 4.4⁴ :

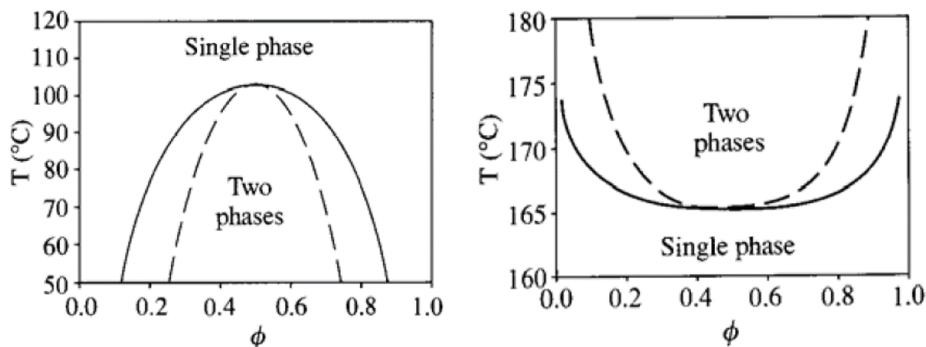


FIGURE 4.4 – Diagrammes de phases de type UCST à gauche et LCST à droite⁴.

Un polymère en solution est dit polymère à LCST lorsqu'à une concentration donnée, il se produit une séparation de phase au delà d'une température critique. une température de point de trouble est associée à chaque concentration.

1.2 Polymères à LCST

De nombreuses méthodes expérimentales ont été utilisées pour déterminer la température de transition de phase de solutions de polymères comme la RMN¹²⁴, la turbidimétrie¹²⁵, la diffusion aux petits angles^{126–128}, la spectroscopie de fluorescence¹²⁹, la calorimétrie¹³⁰ ou la rhéologie^{131,132}. L'interprétation à l'échelle nanoscopique de ce phénomène est très complexe et met en jeu différents phénomènes liés à la chaîne elle-même ou encore à l'organisation du solvant autour de la chaîne.

Les polymères à LCST les plus connus sont le poly(méthyl vinyl ether), les alkyl-celluloses ou encore le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) en solution dans l'eau. Les structures des unités de répétition de ces polymères sont représentées sur la figure 4.5. Parmi ces différents polymères, le PNIPAM est le plus étudié.

4. RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H., *Polymer Physics*; Oxford University Press : 2003.

124. LARSSON, A. et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 190, 185–192.

125. WINNIK, F. M. et al. *Macromolecules* **1990**, 23, 2415–2416.

126. TAO, H. et al. en *Macromolecules* **1999**, 32, 1212–1217.

127. KOBERSTEIN, J. T. et al. *Journal of applied crystallography* **1980**, 13, 34–45.

128. JAKSCH, S. et al. en *Colloid and Polymer Science* **2014**, 292, 2413–2425.

129. RINGSDORF, H. et al. *Macromolecules* **1991**, 24, 1678–1686.

130. TIKTOPULO, E. I. et al. *Macromolecules* **1994**, 27, 2879–2882.

131. BADIGER, M. V.; WOLF, B. A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 600–606.

132. TAM, K. C. et al. *Polymer* **1992**, 33, 436–438.

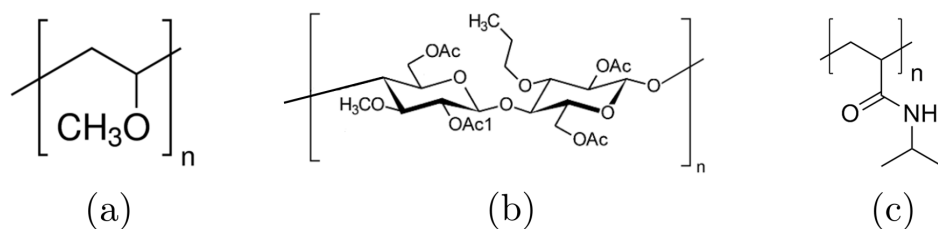


FIGURE 4.5 – Structure chimique de polymères possédant une LCST en solution aqueuse (a) poly(méthyl vinyl ether) (PVME), (b) 2,6-di-O-acetyl-3-mono-O-propyl cellulose et (c) poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM).

1.3 La balance hydrophile/hydrophobe

La présence de groupements hydrophobes au sein d'un solvant hydrophile est l'un des points clefs de l'existence d'une transition de phase comme par exemple le groupement isopropyle du PNIPAM. L'étude de polymères possédant des tailles de groupements latéraux hydrophobes différentes permet en effet de mettre en avant l'importance de la balance hydrophile/hydrophobe. Le poly(acrylamide) est un polymère soluble dans l'eau ne possédant pas de température de transition de phase de type LCST/UCST car le groupement amide est à la fois polaire et hydrophile. L'ajout d'un groupement méthyle "hydrophobe" pour donner le poly(N-méthacrylamide) ne modifie pas les propriétés de solubilité du polymère. En revanche, si le groupement méthyle est remplacé par un groupement plus hydrophobe comme un groupement éthyle ou propyle, une température de transition de phase apparaît. Le poly(N-éthylacrylamide) n'est plus soluble dans l'eau au delà de $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹³³ et son homologue le poly(N-n-propylacrylamide)(PNnPA) au delà de $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹³⁴. La balance hydrophile/hydrophobe dans ces deux situations penche du côté hydrophobe et plus la taille du groupement alkyle linéaire est importante et moins la température de transition de phase est élevée. De même, le PNIPAM qui est l'homologue du PNnPA en terme de nombre de carbones possède une LCST supérieure à ce dernier, environ $32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les travaux de Pang et al¹³⁵ ont montré que pour le PNnPA, les effets stériques de la chaîne propyle linéaire sont moins importants que pour le groupement isopropyle du PNIPAM. Par conséquent, la couche d'hydratation est moins organisée ce qui facilite les interactions monomère-monomère et abaisse la température de transition¹³⁵.

1.4 Le cas du PNIPAM

Le PNIPAM est certainement le polymère à LCST en solution aqueuse le plus connu et le plus étudié à la fois expérimentalement et théoriquement. En dessous de sa température de transition, le PNIPAM est hydrophile et soluble dans l'eau. Au delà de sa LCST, son caractère hydrophobe l'emporte et par conséquent les pelotes expulsent des molécules d'eau et se replient sur elles-mêmes afin de minimiser la surface de contact avec le solvant. Du fait de ce comportement en température et de sa structure moléculaire très simple, il est utilisé dans de nombreux domaines. Sa température de transition de phase étant inférieure à la température du corps humain, il est utilisé en biologie comme support de culture cellulaire mais aussi comme administrateur de médicaments.

1.4.1 Interactions au niveau moléculaire pour $T < T_{LCST}$

La température de transition de phase du PNIPAM dans l'eau a été déterminée, par diffusion de lumière, dans des conditions très diluées. Une valeur comprise entre 31 et $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ainsi été déterminée¹³⁶. Cette transition est accompagnée par une forte réduction de la taille de la chaîne polymère et par conséquent de son volume occupé^{136,137}. Le mécanisme de séparation de phase du PNIPAM dans l'eau est très complexe et met en jeu différentes interactions

133. XUE, W. et al. en *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 1956–1965.

134. OTAKE, K. et al. *Macromolecules* **1990**, 23, 283–289.

135. PANG, J. et al. en *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* **2011**, 10, 359–370.

136. WANG, X.; WU, C. en *Macromolecules* **1999**, 32, 4299–4301.

137. MEIER-KOLL, A. et al. en *Langmuir* **2012**, 28, 8791–8798.

au niveau moléculaire. Les trois types d'interactions à considérer interviennent dans l'expression du coefficient de Flory χ . La présence de groupements alkyles apolaires et très hydrophobes le long de la chaîne entraîne une organisation des molécules d'eau situées autour de ces groupements¹³⁸. Des clathrates d'eau (une cage figée de molécules d'eau) seraient alors présents. Leur contribution à l'entropie de mélange est négative puisque l'ordre augmente et par conséquent ce terme ne favorise pas le mélange. En revanche, à des températures inférieures à la transition, la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules de solvant H_2O et les groupements amide du PNIPAM se traduit par un terme d'enthalpie de mélange négatif. Cette contribution enthalpique l'emportant sur la contribution entropique, permet de solubiliser la chaîne et d'avoir un mélange homogène.

1.4.2 La transition de phase du PNIPAM

Pour une solution de PNIPAM, lors de l'augmentation de la température, le terme d'entropie prend de l'importance et au-delà de la température de transition il devient plus important que le terme enthalpique. Cette augmentation d'entropie est responsable de la libération des molécules organisées situées dans l'environnement proche des groupements hydrophobes. La structure compacte de clathrate est détruite et le réseau de liaisons hydrogène est modifié ce qui entraîne une augmentation de la variation d'enthalpie. Ces deux phénomènes entraînent une séparation de phase et l'apparition d'un mélange hétérogène.

1.4.3 Changement de dimension à l'échelle de la chaîne

De nombreuses études ont montré que la transition de phase du PNIPAM se déroulait en deux étapes distinctes^{125,139}. En premier lieu, les macromolécules se contractent et passent d'un état de pelote gonflée à un état globulaire plus dense. En second lieu, ces globules s'agrègent sous la forme de clusters colloïdaux. Ces agrégats sont responsables de la transition macroscopique observable à l'échelle macroscopique. L'effondrement du polymère sur lui-même est quantifiable au travers de l'évolution du rayon de giration et par conséquent du volume occupé par la pelote. Des expériences de diffusion statique de la lumière^{136,140} ont montré que le rayon de giration (R_g) diminuait de façon progressive sur un intervalle d'une dizaine de degrés. Au plus près de la température de transition de phase, la diminution de R_g est très abrupte. Au final, le volume occupé par la chaîne a diminué d'un facteur mille environ ce qui traduit un effondrement très important.

Un effondrement de la chaîne sur elle-même signifie une augmentation de la force des interactions monomère-monomère aux dépens des interactions monomère-solvant. La qualité du solvant se dégrade. L'évolution du second coefficient du viriel A_2 permet de discuter de la qualité du solvant. Il s'exprime en $m^3 \cdot mol \cdot kg^{-2}$ et est directement proportionnel au volume exclu v . Pour une solution de PNIPAM, A_2 diminue linéairement avec l'augmentation de la température¹⁴¹ jusqu'à atteindre une valeur nulle lorsque $T = T_{LCST}$ puis il devient négatif au delà de la température de transition¹³⁶. Ainsi le PNIPAM en solution aqueuse est en bon solvant en dessous de sa température de transition tandis que pour des températures supérieures à la transition il est en situation de mauvais solvant.

1.4.4 Les liaisons hydrogène

Au delà de la température de transition de phase, les molécules de solvant autour des groupements hydrophobes se réorganisent. La réorganisation des molécules d'eau entraîne une diminution d'entropie (formation de clathrates d'eau) et une augmentation d'enthalpie causée par la rupture des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène et d'azote des groupements amide et l'eau. Les liaisons hydrogène sont moins fortes avec l'augmentation de la température, ce qui peut être considéré comme un moteur de la séparation de phase. Un modèle considérant les liaisons hydrogène comme seules responsables de la transition de phase a été développé¹⁴² en recalculant les termes d'énergies d'interaction de Flory-Huggins à partir de la mise en place de sites donneurs et accepteurs de liaisons H .

138. TANFORD, C., *The hydrophobic effect : formation of micelles and biological membranes 2d ed.* English ; J. Wiley. : New York, 1980.

125. WINNIK, F. M. et al. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2415–2416.

139. BINKERT, T. et al. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5806–5810.

136. WANG, X. ; WU, C. en *Macromolecules* **1999**, *32*, 4299–4301.

140. WANG, X. et al. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972–2976.

141. KUBOTA, K. et al. en *Polymer Journal* **1990**, *22*, 1051–1057.

142. PRANGE, M. M. et al. *AIChE journal* **1989**, *35*, 803–813.

1.4.5 Paramètres influençant la LCST

i) Masse du polymère

La température de transition de phase est sensible à la masse molaire du polymère ainsi qu'à sa polymolécularité pour des masses sensiblement inférieures à 50 kDa¹⁴³. Cette influence dépend cependant de la méthode de synthèse du polymère (tacticité) et donc des groupements chimiques situés en bout de chaînes pour des chaînes courtes^{143,144}.

ii) Concentration

Le diagramme de phase du PNIPAM est un diagramme classique de polymère à LCST (voir figure 4.4). La température de transition diminue dans un premier temps avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre une valeur minimale pour une concentration critique. Au delà de cette concentration critique, la température de point de trouble augmente de nouveau. La courbe est par conséquent convexe¹⁴⁵.

iii) Effet du sel

En général, l'ajout de sel au sein d'une solution de PNIPAM a pour effet d'abaisser la température de transition. Il est alors question d'effet de "salting-out". L'influence de la nature des ions composant le sel peut être considérée au travers de la série d'Hofmeister. Une étude¹⁴⁶ a montré que la nature du cation n'avait que très peu d'influence sur la LCST au contraire de la nature de l'anion. En effet, il a été suggéré que les anions forment des liaisons avec le groupement amide du PNIPAM et donc destabilisent les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et le groupement amide. La RMN¹⁴⁷ a permis de montrer qu'en présence d'ions autour de la chaîne, la transition avait lieu en deux étapes. Tout d'abord la formation de liaisons hydrophobes (entre les groupements isopropyle) puis la destabilisation du réseau de liaisons hydrogène.

D'autres paramètres tels que l'ajout de tensioactifs¹⁴⁸ ou la modification chimique de la chaîne polymère¹⁴⁹ ne sont pas mentionnés ici mais influent sur la température de transition de phase.

2 Le PMAA un polymère à LCST ?

Le poly(acide méthacrylique) en solution aqueuse présente des caractéristiques structurales susceptibles d'en faire un polymère possédant une LCST. D'un point de vue balance hydrophile/hydrophobe, le côté hydrophile est assuré par la fonction acide carboxylique tandis que le groupement méthyle situé en α de cette fonction acide assure le côté "hydrophobe". De plus, la fonction acide forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau du solvant, ce qui assure en partie sa solubilité à température ambiante.

2.1 La LCST du PMAA au sein de la littérature

Le PMAA est décrit pour la première fois en 1962 comme un polymère à transition de phase de type LCST. Des solutions aqueuses concentrées et chauffées se séparent en deux phases distinctes : une phase concentrée appelée gel et une phase liquide nommée sol⁹². Cependant malgré cette observation reportée, aucune étude détaillée de la transition de phase du PMAA n'a été menée. Il faut attendre les travaux de Skouri en 1994¹⁵⁰, pour trouver une étude de l'évolution du second coefficient du viriel en fonction de la température. En solution aqueuse, A_2 est positif à température ambiante et décroît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur nulle à 72 °C. Cela suppose donc que la température de point de trouble, T_{PdT} , pour laquelle la transition de phase de type LCST a lieu, se situe autour de 72 °C. De nombreuses études ont en revanche été menées sur des copolymères à base

143. FURYK, S. et al. en *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* **2006**, 44, 1492–1501.

143. FURYK, S. et al. en *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* **2006**, 44, 1492–1501.

144. BALU, C. et al. *Langmuir* **2007**, 23, 2404–2407.

145. HALPERIN, A. et al. en *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 15342–15367.

146. FREITAG, R. ; GARRET-FLAUDY, F. *Langmuir* **2002**, 18, 3434–3440.

147. BURBA, C. M. et al. en *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 10399–10404.

148. JEAN, B. Un polymère thermosensible à l'interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces., thèse de doct., UNIVERSITE PARIS 6, 2000.

149. SIBAND, E. Associations macromoléculaires en solution et aux interfaces : stimulation et ciblage par le pH et la température., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.

92. ELIASAF, J. ; SILBERBERG, A. *Polymer* **1962**, 3, 555–564.

150. SKOURI, R., *Etude des propriétés structurales de gels polyelectrolytes*; Strasbourg 1 : 1994.

d'unités acide méthacrylique présentant un caractère LCST^{151,152}. Des copolymères statistiques composés d'unités de MAA et d'unités de méthacrylate d'oligo(éthylène glycol) possèdent une température de transition de phase variable selon la composition du copolymère¹⁵². L'association du PMAA et du PNIPAM au sein de copolymères à bloc permet également d'obtenir des gels stimulables par changement de température et/ou pH¹⁵³.

2.2 Détermination de la température de point de trouble du PMAA par turbidimétrie

La transition de phase de type LCST/UCST d'une solution de polymère se manifeste au plan macroscopique, par le fait que la solution, limpide avant la température de transition, devienne opaque et blanche au delà de T_{LCST} . Cette transition quasi instantanée est souvent étudiée par turbidimétrie qui est une méthode simple et rapide qui permet une première évaluation du point de trouble. T_{PdT} est la température de point de trouble à une concentration donnée tandis que T_{LCST} est la température minimale pour laquelle un polymère subit une transition de phase de type LCST. Les solutions aqueuses de PMAA sont étudiées par spectroscopie UV-visible en fonction de la température. La transmittance de l'échantillon est égale à 1 pour une solution limpide et 0 pour une solution opaque qui ne laisse pas passer le rayonnement.

2.2.1 Dispositif expérimental

Les mesures d'absorbance UV-visible ont été menées sur un spectromètre UV-vis HP Agilent 8453 muni d'un détecteur photodiode¹⁵⁴, au laboratoire SIMM situé à l'ESPCI. La solution est placée dans une cellule de quartz de 1 cm fermée non hermétiquement et munie d'un barreau magnétique pour assurer la température aussi homogène que possible au sein de la totalité de la solution. Un dispositif Peltier permet de réguler la température avec une précision de ± 1 °C dans une gamme allant de 5 °C à 70 °C. Au delà de cette valeur, il est difficile d'assurer l'homogénéité de la température, sans oublier le phénomène d'évaporation de l'eau qui n'est plus négligeable et modifie localement la concentration de l'échantillon.

A concentration donnée, le point de trouble au cours de cette étude est défini comme la température pour laquelle l'intensité transmise à une longueur d'onde de 600 nm atteint 50 % de l'intensité incidente. La vitesse de la rampe en température est pilotée par l'intermédiaire d'une interface informatique.

2.2.2 Préparation des solutions

Toutes les expériences de ce chapitre sont réalisées en utilisant un unique lot de PMAA provenant de Polysciences. Les caractéristiques de ce lot ont été déterminées par SEC en utilisant le protocole présenté dans le chapitre 3. Le rayon de giration à $\alpha = 0$ a été déterminé pour ce lot en diffusion de rayon X, selon la méthode présentée dans le chapitre 2. Un récapitulatif de ces informations ainsi qu'une estimation de la concentration limite de recouvrement sont présentés dans le tableau 4.1 :

TABLE 4.1 – Masses molaires du lot 2 déterminées par SEC.

Lot	$M_w(kg/mol)$	$M_n(kg/mol)$	PDI	$R_g(\text{\AA})$	$c^*(g/L)$
2	391	313	1.25	190	23

Le PMAA est dissout directement dans de l'eau distillée (eau milliQ) ou D_2O . Le taux d'ionisation au cours de cette étude est nul ($\alpha = 0$) pour l'ensemble de ces solutions. En effet, lorsque le taux d'ionisation est non nul, la transition de phase n'est pas observée. Les solutions sont préparées une semaine avant l'étude et placées sur un agitateur rotatif afin de s'assurer que le polymère est parfaitement dissout. La vitesse de rotation est faible afin de ne pas induire la formation d'un gel sous cisaillement pour les solutions les plus concentrées.

151. DIÉZ-PEÑA, E. et al. *Polymer* **2002**, 43, 4341–4348.

152. BECER, C. R. et al. en *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* **2008**, 46, 7138–7147.

153. GIL, E. ; HUDSON, S. en *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 1173–1222.

154. DURAND-GASSELIN, C. et al. en *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 434, 188–194.

2.2.3 Comparatif H_2O/D_2O

Au sein de ce chapitre, la transition de phase du PMAA est étudiée au niveau nanométrique à l'aide de techniques comme la RMN ou la diffusion de neutrons aux petits angles. Ces techniques, pour des raisons totalement différentes, requièrent l'utilisation de l'eau lourde (D_2O) comme solvant. Pour la diffusion de neutrons, le contraste est meilleur dans D_2O plutôt que dans H_2O ce qui justifie l'emploi de ce premier afin d'obtenir une meilleure statistique et des temps de comptage plus faibles, ce qui est un avantage dans l'optique d'étudier les aspects cinétiques de la transition. En RMN, la dynamique du solvant est étudiée au travers de la relaxation du deutérium (2H ou D), noyau quadropolaire.

En solution aqueuse, il est souvent admis que le remplacement de l'hydrogène par le deutérium n'influence que très peu les propriétés physico-chimiques. Cependant, ce changement D_2O/H_2O modifie la température de transition du PNIPAM¹³⁶. Avec l'utilisation de D_2O la LCST d'une solution de PNIPAM (1.3×10^7 g/mol et $c = 6.3 \times 10^{-4}$ g/L) est augmentée de $1.6^\circ C$ en comparaison de celle obtenue dans H_2O . Cette baisse est attribuée au fait que D_2O est un solvant de moins bonne qualité que H_2O . La température de transition de phase du PMAA à un degré d'ionisation $\alpha = 0$ déterminée dans H_2O a donc été comparée à celle obtenue dans D_2O . La figure 4.6 présente les courbes de transmittance pour deux solutions de 100 g/L avec une rampe de température de $0.2^\circ C/min$.

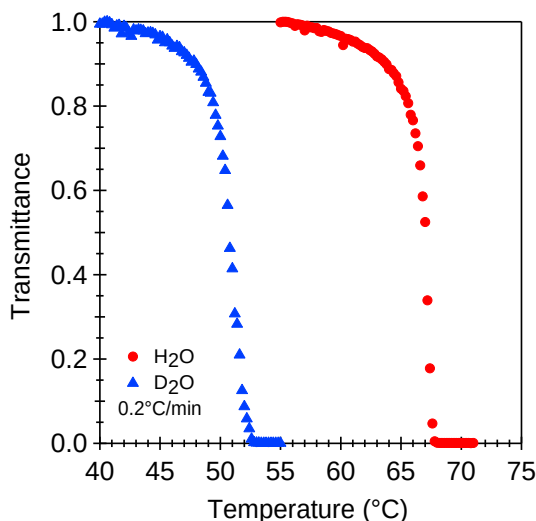


FIGURE 4.6 – Évolution de la transmittance de solutions de PMAA à 100 g/L dans l'eau deutérée et l'eau hydrogénée en fonction de la température pour une rampe de $0.2^\circ C/min$.

La température de transition observée dans H_2O est de $67^\circ C$ tandis que pour D_2O , elle est de $51^\circ C$. Ces résultats confirment l'existence d'une transition de phase pour le PMAA en solution aqueuse à taux d'ionisation nul. De plus, il faut noter l'écart de température très important entre les deux solvants. L'utilisation de D_2O à concentration et degré d'ionisation identiques abaisse la température de point de trouble de $16^\circ C$ en comparaison de celle observée dans H_2O .

2.2.4 Influence de la vitesse de chauffe

Avant d'établir le diagramme de phase, il est important de s'assurer que le protocole expérimental est optimisé pour cette étude. En ce sens, la vitesse de chauffe est un paramètre expérimental à prendre en considération. Des solutions de PMAA à 100 g/L ont été étudiées pour différentes rampes allant de $0.1^\circ C/min$ à $1^\circ C/min$ et les résultats sont présentés sur la figure 4.7.

136. WANG, X.; WU, C. en *Macromolecules* **1999**, 32, 4299–4301.

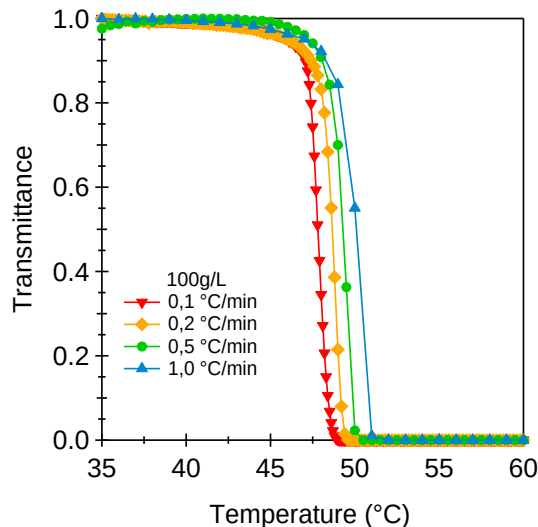


FIGURE 4.7 – Évolution de la transmittance de solutions de PMAA à 100 g/L dans l'eau deutérée pour différentes rampes de température.

Les températures de point de trouble (T_{PdT}) sont résumés dans la table 4.2 pour plus de clarté.

TABLE 4.2 – Température de transition en fonction de la vitesse de rampe ($c=100$ g/L, D_2O).

Rampe ($^{\circ}C/min$)	0.1	0.2	0.5	1
$T_{PdT}(^{\circ}C)$	47.8	48.6	49.3	50.0

Les températures de point de trouble varient de 2.2 $^{\circ}C$ entre la rampe la plus lente et la plus rapide. Plus la rampe est rapide et plus la température de transition est élevée. Moduler la rampe en température revient à changer la cinétique et donc la température de point de trouble. Plus la rampe est lente, plus le système a le temps d'évoluer et d'atteindre un équilibre à une température donnée. Pour une rampe rapide il n'atteint jamais ses états d'équilibres intermédiaires.

2.3 Étude de la transition de phase dans D_2O

A la vue des résultats précédents, une étude en concentration de la température de transition dans H_2O paraît difficile expérimentalement du fait des températures élevées qu'il faut atteindre. En effet, une baisse de la concentration entraîne généralement une augmentation de la valeur de T_{PdT} . L'appareil utilisé fonctionnant sur une gamme de températures supérieures à 70 $^{\circ}C$, le diagramme de phase sera établi dans D_2O .

2.3.1 Construction du diagramme de phase

Pour des raisons de temps et d'accessibilité du montage expérimental utilisé pour ces mesures, les rampes sont réalisées à 1 $^{\circ}C/min$. Les résultats obtenus pour des solutions de concentration variable en PMAA sont comparés à vitesse de chauffe identique et permettent la construction du diagramme de phase présenté sur la figure 4.8.

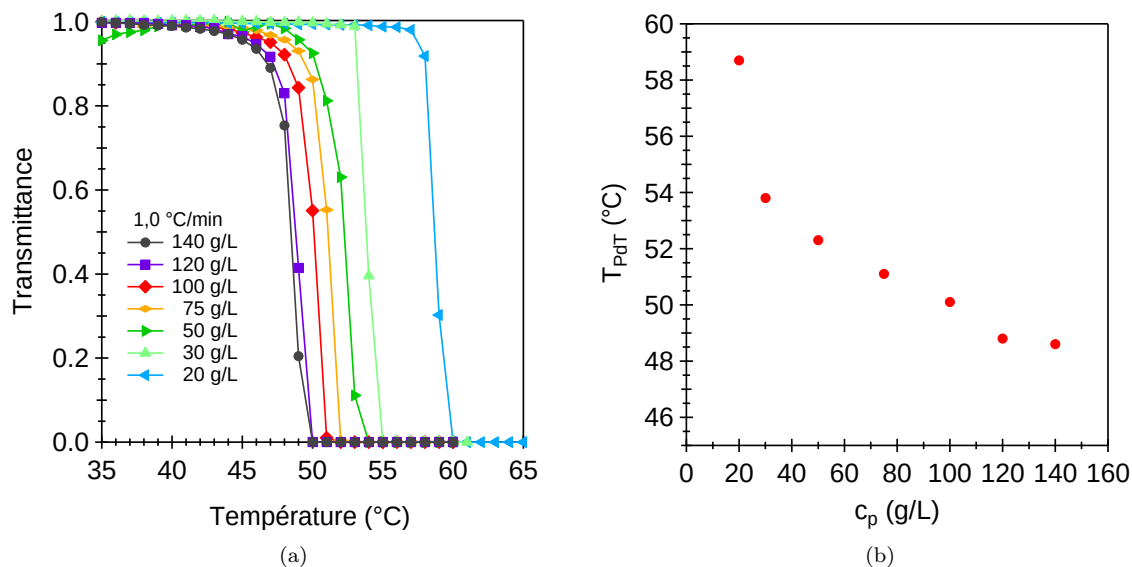


FIGURE 4.8 – (a) Transmittance en fonction de la température pour différentes concentrations en PMAA et une rampe de 1 °C/min ; (b) diagramme de phase du PMAA dans D_2O .

La gamme de concentration considérée pour la réalisation du diagramme reste limitée du côté des hautes concentrations. En effet, les solutions concentrées de PMAA se comportent comme des gels et il est très difficile de les placer dans une cellule de quartz. De plus, l'agitation devient impossible et la température serait alors inhomogène au sein de l'échantillon.

Plus la concentration augmente et plus la température de transition de phase diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale autour de 120-140 g/L. Le manque de points expérimentaux pour des valeurs de concentrations supérieures à 140 g/L ne permet pas de dire si cette valeur correspond à la concentration critique pour laquelle la binodale atteint un minimum. Finalement, le diagramme obtenu est typique d'un polymère de type LCST avec une forte dépendance de la température de point de trouble vis à vis de la concentration.

2.3.2 Réversibilité du phénomène

Une transition de phase est un phénomène réversible. Un échantillon chauffé au delà de la transition devient opaque à cause de la formation d'agrégats de taille suffisamment importante pour diffuser la lumière visible. Lors du refroidissement de cette même solution, en dessous du point de transition, la solution redevient limpide ce qui implique une dissociation des agrégats. Cependant les courbes d'évolution de la transmittance avec la température ne se superposent pas parfaitement selon qu'elles soient obtenues lors d'une montée en température ou lors d'un refroidissement. Cette caractéristique s'explique par le caractère cinétique de la transition de phase. Dans le cas d'une solution à 100 g/L de PMAA dans l'eau deutérée une rampe de chauffage suivie d'une rampe de refroidissement ont été appliquées au même échantillon et la transmittance mesurée est présentée sur la figure 4.9 :

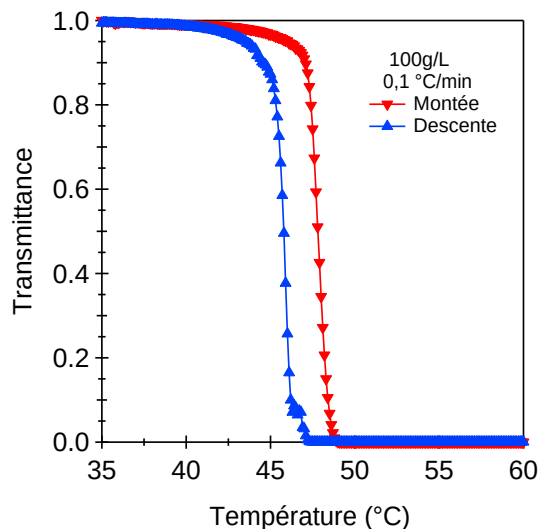


FIGURE 4.9 – Rampe de chauffage et de refroidissement à $0.1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ pour une même solution de PMAA dans D_2O à 100 g/L .

La transition de phase est réversible dans le cas du PMAA. Il existe néanmoins une hystérèse non négligeable d'environ $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour le PNIPAM, un phénomène identique est observé. Lors de la déshydratation des chaînes de PNIPAM au delà de la LCST, des liaisons hydrogène inter et intra-chaînes se forment entre les groupements $C=O$ et $H-N^{155}$. Lors du refroidissement, certaines des liaisons hydrogène subsistent même à une température inférieure à la température de point de trouble. Ces liaisons agissent comme des points de réticulation physiques entre les chaînes et empêchent la dissociation totale des agrégats diffusifs. Néanmoins pour une température suffisamment inférieure à la LCST, ces liaisons hydrogène sont détruites au profit d'interactions solvant/polymère plus favorables. Dans le cas du PMAA, il est possible d'émettre l'hypothèse selon laquelle des liaisons inter et intra-chaînes se forment également au delà de la température de point de trouble et tout comme pour le PNIPAM subsistent lors du refroidissement, la nature de ces liaisons ne pouvant pas être déterminée par turbidimétrie.

3 Étude de la LCST du PMAA par diffusion de neutrons aux petits angles

Les solutions de PMAA suffisamment concentrées présentent un point de trouble dans l'eau deutérée. Cette transition est visible macroscopiquement par spectroscopie visible du fait de la formation d'agrégats diffusifs. Néanmoins à l'échelle de la macromolécule, les causes de cette transition restent mal comprises. Bien que de nombreuses similitudes avec la transition du PNIPAM subsistent, une étude approfondie à l'échelle nanoscopique pourrait aider à la compréhension détaillée de ce phénomène, dans le cas du PMAA. Dans cet objectif, des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées en température au Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay sur le spectromètre PACE.

3.1 Théorie sur la diffusion pour des solutions semi-diluées

Les expériences de diffusion de rayonnement aux petits angles ne donnent pas accès aux mêmes caractéristiques de la solution de polymère selon le régime de concentration étudié.

3.1.1 Longueur de corrélation et intensité diffusée

Au sein du régime semi-dilué, les chaînes polymères interagissent entre elles et ne sont plus isolées comme dans le régime dilué. A de petites échelles de distances, le monomère d'une chaîne polymère est principalement entouré

155. CHENG, H. et al. en *Macromolecules* **2006**, *39*, 2325–2329.

par des molécules de solvant et des monomères appartenant à la même chaîne. Néanmoins, pour des échelles de distances plus importantes, les corrélations entre un monomère et un monomère appartenant à une chaîne différente sont à considérer. La distance minimale entre les monomères appartenant à deux chaînes différentes est appelée longueur de corrélation ξ . Au sein du réseau, cette longueur caractéristique est le rayon d'une sphère permettant de relier les monomères de chaînes différentes entre eux comme le montre la figure 4.10. La sphère correspondante est aussi appelée blob de corrélation et dans la suite il sera noté, g , le nombre de monomère au sein de ce blob.

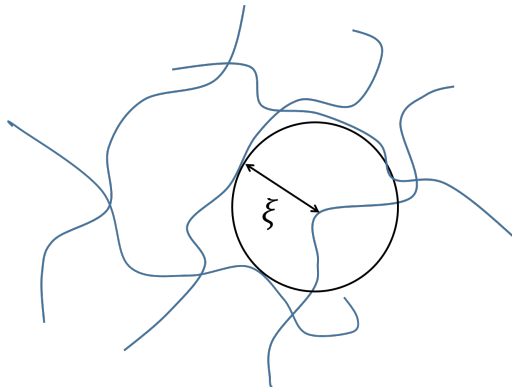


FIGURE 4.10 – Représentation de chaînes de polymère en régime semi-dilué et du blob de corrélation de rayon ξ .

Pour des distances inférieures à ξ , la chaîne se comporte comme dans le régime dilué. La qualité du solvant et par conséquent les effets de volume exclu dictent la conformation localement adoptée par la chaîne polymère. Pour des échelles plus grandes que la longueur de corrélation, les effets de volume exclu sont écrantés par le recouvrement des chaînes. La conformation d'une chaîne est alors une marche aléatoire de blobs de corrélation. Du point de vue de la diffusion de rayonnement, au delà de la concentration limite de recouvrement c^* , des fluctuations de concentrations sont responsables de l'intensité diffusée par la solution de polymère. L'équation Lorentzienne d'Ornstein-Zernike décrit l'intensité diffusée en fonction de la longueur caractéristique du réseau ξ dans le régime semi-dilué¹²⁰ :

$$I_{OZ}(q) = \frac{I_0}{1 + q^2 \xi^2} \quad (4.18)$$

Le terme I_0 est directement relié à la pression osmotique du système¹²¹.

3.1.2 Régime semi-dilué à température ambiante

Des solutions de poly(acide méthacrylique) du lot 2 dans D_2O , à $\alpha = 0$, ont été étudiées pour des concentrations supérieures à 20 g/L ce qui correspond au régime semi-dilué d'après le calcul de la concentration critique de recouvrement. Afin de tester la dépendance en q^2 de l'intensité diffusée, les courbes de $1/I(q)$ en fonction de q^2 sont présentées sur la figure 4.11 de même que les ajustements à l'aide du modèle d'Ornstein-Zernike correspondantes. A noter qu'aucune pente synonyme d'agrégation n'est visible pour de faibles valeurs du vecteur de diffusion, contrairement aux résultats du chapitre précédent. En effet, la gamme de vecteur de diffusion étudiée dans ce chapitre est plus faible que celle utilisée pour les expériences de rhéoSANS, ce qui peut expliquer l'absence de pente proportionnelle à q^{-2} .

120. ZIMM, B. H. en *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, 1093.

121. SHIBAYAMA, M. et al. en *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 6829.

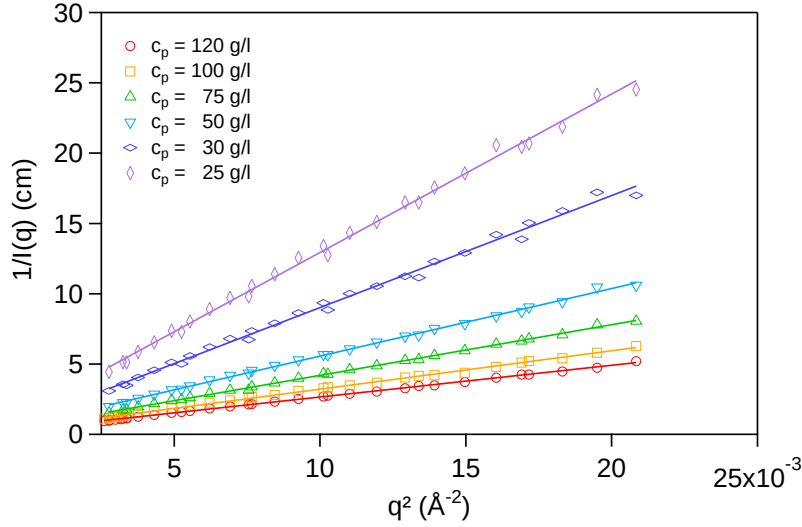


FIGURE 4.11 – Représentation de l'inverse de l'intensité diffusée en fonction de q^2 pour des solutions de PMAA dans D_2O dans le régime semi-dilué, à température ambiante. Les lignes pleines représentent les ajustements réalisés à partir de l'équation d'Ornstein-Zernike.

Le domaine de validité du modèle d'Ornstein-Zernike est $q < 1/\xi$. Or ici les longueurs de corrélations obtenues par l'ajustement du modèle d'Ornstein-Zernike vont approximativement de 30 à 60 Å. Ces longueurs de corrélations correspondent dans l'espace de Fourier à des valeurs de q^2 comprises entre 0.00028 Å^{-2} et 0.001 Å^{-2} . La gamme de vecteur de diffusion étudiée dans la figure 4.11 se situe par conséquent dans le régime $q > 1/\xi$. Néanmoins, les courbes de diffusion présentent une intensité diffusée proportionnelle à q^{-2} , ce qui permet par continuité de déterminer ξ .

A l'intérieur du blob de corrélation, la chaîne adopte le même comportement qu'en régime dilué et son rayon dépend directement de l'exposant de Flory ν . La théorie de Flory donne⁴ :

$$\xi \approx b \left(\frac{\nu}{b^3} \right)^{2\nu-1} g^\nu \quad (4.19)$$

où b est la longueur d'un segment de Kuhn et g le nombre de segments situés à l'intérieur du blob de corrélation de taille ξ . En régime semi-dilué, la fraction volumique ϕ peut s'écrire :

$$\phi = \frac{gb^3}{\xi^3} \quad (4.20)$$

La combinaison des équations (4.19) et (4.20) permettent de déterminer la relation entre la longueur de corrélation et la fraction volumique :

$$\xi = \phi^{-\nu/(3\nu-1)} \quad (4.21)$$

La modélisation d'Ornstein-Zernike permet de tracer l'évolution de ξ en fonction de la concentration, reportée sur la figure 4.12 :

4. RUBINSTEIN, M. ; COLBY, R. H., *Polymer Physics*; Oxford University Press : 2003.

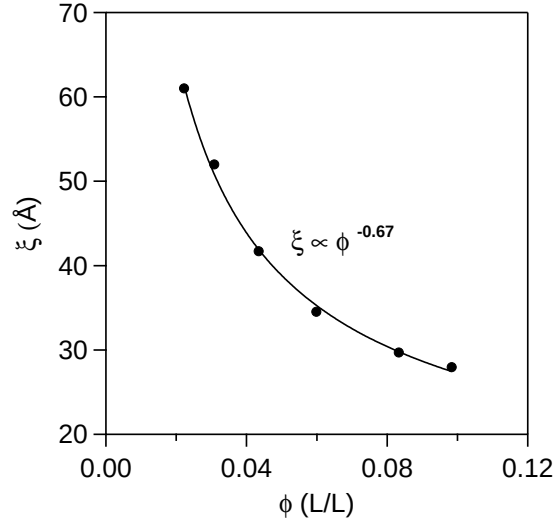


FIGURE 4.12 – Évolution de la longueur de corrélation ξ en fonction de la fraction volumique de PMAA. La ligne pleine représente l’ajustement de données expérimentales par une loi de puissance de la fraction volumique.

Dans le cas d’un polymère en bon solvant, $\nu \approx 0.588$ ce qui donne $\xi \approx \phi^{-0.76}$ alors qu’en solvant θ ($\nu = 1/2$) la relation $\xi \approx \phi^{-1}$. Les résultats obtenus pour les solutions de PMAA à $\alpha = 0$ dans le régime semi-dilué sont plus proches de ceux d’un polymère en bon solvant qu’en solvant θ . En effet, l’exposant obtenu expérimentalement par diffusion aux petits angles est égal à 0.67. Ce résultat est en désaccord avec les résultats obtenus dans le chapitre 2, où le PMAA semblait adopté le comportement d’un polymère en mauvais solvant en régime dilué dans l’eau lorsque le rayon de giration observé expérimentalement était comparé à sa valeur théorique.

3.1.3 Intensité diffusée au delà du point de trouble

A température ambiante, la loi d’Ornstein-Zernike suffit à ajuster les courbes d’intensité de diffusion dans le régime semi-dilué. Cependant, au delà de la température de transition de phase, l’intensité diffusée ne présente plus les mêmes caractéristiques. Aux petits vecteurs de diffusion, une composante en q^{-4} , comme le montre la figure 4.13, est observée. En revanche pour des valeurs plus élevées du vecteur de diffusion, une évolution de $I(q)$ en q^{-2} est toujours applicable.

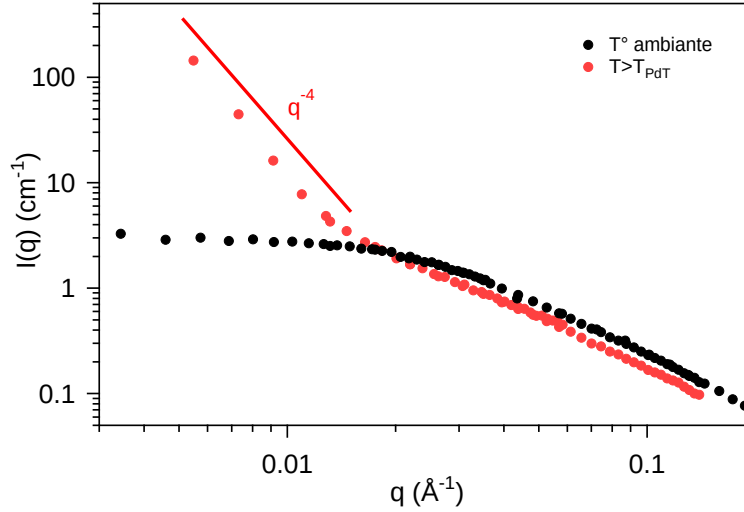


FIGURE 4.13 – Comparatif de l'intensité diffusée pour une solution de PMAA à 75g/L dans D_2O à température ambiante et après 20 minutes à $T = 52$ °C (au delà du point de trouble observé en turbidimétrie) .

La chute d'intensité diffusée, dans la gamme $q > 0.03 \text{ Å}^{-1}$ pour $T > T_{PdT}$, pourrait être attribuée à une fluctuation de concentration due à la formation des agrégats diffusifs ou bien à un effet de contraste lié à une modification du volume partiel. De même, le comportement en q^{-2} est toujours présent au delà de la température de point de trouble alors que leur conformation devrait être affectée au delà de T_{pdt} et s'effondrer d'avantage. Cela semble vouloir dire que cette contribution est plutôt liée à la structure locale des chaînes et non à la statistique de la chaîne). Au delà de la transition de phase, des interfaces entre des domaines riches en polymère et riches en eau se forment ce qui donne naissance à une forte dépendance de l'intensité diffusée vis à vis de q^{137} . La loi de Porod permet de décrire l'intensité diffusée par ces interfaces :

$$I_{Porod}(q) = \frac{K_{Porod}}{q^4} \quad (4.22)$$

Le terme K_{Porod} est appelé amplitude de Porod et dépend directement du rapport surface S sur volume V de l'interface ainsi que de la différence de densité de longueur de diffusion entre le polymère et le solvant $\Delta\rho$ tel que :

$$K = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} \quad (4.23)$$

A noter que la densité de longueur de diffusion au delà du point de trouble a été prise comme égale à celle calculée à température ambiante. La description des courbes de diffusion au delà de la température de transition de phase, $I(q)$, se fait en combinant le terme de diffusion de Porod et d'Ornstein-Zernike :

$$I(q) = I_{OZ} + I_{Porod} = \frac{I_0}{1 + q^2\xi^2} + \frac{K_{Porod}}{q^4} \quad (4.24)$$

3.2 Cinétique de transition de phase

La transition de phase macroscopique des solutions de PMAA est quasi-instantanée puisque la transmittance de la solution passe de 1 à 0 en l'espace de quelques dizaines de secondes. Cependant, dans le cas du PNIPAM, différents travaux ont montré qu'au niveau nanométrique, l'échelle de temps d'évolution des grandeurs caractéristiques du réseau de macromolécules est de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes^{128,137}. Il a donc été décidé d'étudier, dans le cas du PMAA, l'évolution dans le temps de solutions semi-diluées de PMAA à une température fixe située au

137. MEIER-KOLL, A. et al. en *Langmuir* **2012**, 28, 8791–8798.

128. JAKSCH, S. et al. en *Colloid and Polymer Science* **2014**, 292, 2413–2425.

137. MEIER-KOLL, A. et al. en *Langmuir* **2012**, 28, 8791–8798.

delà de leur température de transition de phase macroscopique déterminée par transmittance. Afin d'obtenir un spectre de diffusion sur la plus grande gamme de vecteurs de diffusion possible, il a été décidé de n'utiliser que deux configurations pour lesquelles le détecteur ne change pas de position, ce qui limite la perte de temps d'acquisition associée au changement de configuration. Seule la longueur d'onde des neutrons est modifiée en jouant sur la vitesse du sélecteur de neutrons (voir annexe). Les deux configurations utilisées sont résumées dans le tableau 4.3 :

TABLE 4.3 – Caractéristiques des configurations utilisées lors du suivi des cinétiques de transition de phase des solutions de PMAA.

Nom	Distance du détecteur (m)	Longueur d'onde (Å)
PQ_{3m}	3	12
MQ_{3m}	3	5

L'évolution la plus marquée ayant lieu dans le domaine des petits q avec l'apparition de la loi de Porod, il a été décidé d'effectuer des cycles de quatre mesures consécutives de 10 minutes à la configuration PQ_{3m} puis une mesure avec la configuration MQ_{3m} . Pour la réalisation de ces expériences de suivi de la cinétique par transition de phase, l'échantillon est placé dans une cuve en quartz de 2 mm d'épaisseur fermée hermétiquement afin d'éviter l'évaporation. L'échantillon est placé sur le passeur alors que celui-ci est déjà à la température requise pour l'expérience de cinétique. L'échantillon effectue donc un saut de température de la température ambiante à la température requise pour l'expérience.

3.2.1 Mesures à $T_{PdT}+1$ °C

Une solution de 75 g/L dans D_2O a été étudiée à une température de 52 °C correspondant à la température $T_{PdT}+1$ °C, T_{PdT} ayant été déterminée par turbidimétrie. La figure 4.14 présente l'évolution des courbes d'intensités enregistrées toutes les 60 minutes. Pour ce faire, la dernière mesure d'un cycle effectuée à PQ_{3m} est regroupée avec la mesure à MQ_{3m} suivante. A noter que pour plus de clarté certaines mesures n'ont pas été représentées sur cette figure.

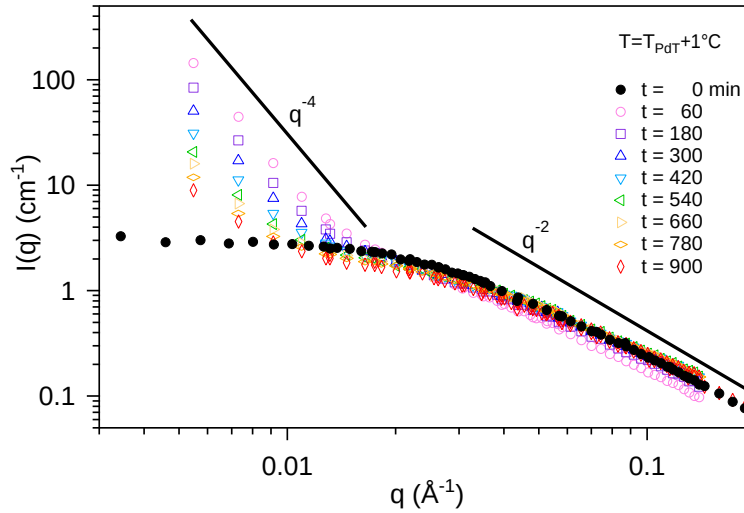


FIGURE 4.14 – Evolution au cours du temps de l'intensité diffusée pour une solution de PMAA à 75 g/L dans D_2O , placée à $T=52$ °C.

Les courbes d'intensité diffusée évoluent sur un temps relativement long et un quasi équilibre est atteint au bout de 900 minutes soit 15 heures. Ce résultat prouve que l'évolution à l'échelle nanométrique est beaucoup plus lente qu'à l'échelle macroscopique. Qualitativement, le régime de Porod se déplace au cours du temps vers les petits vecteurs de diffusion ce qui semble indiquer la diminution du terme K_{Porod} et par conséquent du rapport S/V . La surface

par unité de volume de l'interface diminue au cours du temps ce qui correspond à une croissance des domaines riches en PMAA et riches en eau. L'évolution des courbes pour les plus grands vecteurs d'onde est plus difficile à décrire qualitativement et seule la description analytique des courbes permettra de discuter de l'évolution de la longueur de corrélation au sein du réseau. Il est néanmoins important de noter que la pente n'évolue pas dans ce domaine et correspond à l'évolution en q^{-2} observée à température ambiante.

3.2.2 Mesures à $T_{PdT}+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Une solution de 75 g/L dans D_2O a aussi été étudiée à une température de 61 $^{\circ}\text{C}$ correspondant à la température $T_{PdT}+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'évolution de l'intensité diffusée au cours du temps est présentée sur la figure 4.15.

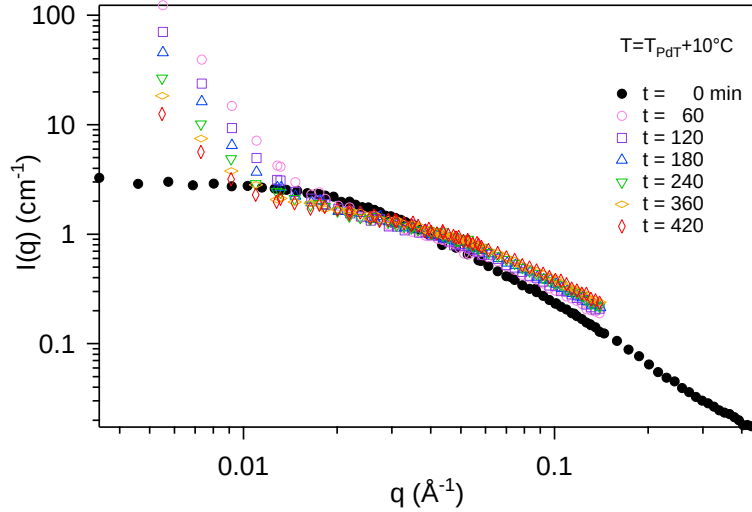


FIGURE 4.15 – Evolution au cours du temps de l'intensité diffusée pour une solution de PMAA à 75 g/L dans D_2O à $T=61\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le domaine de Porod suit le même type d'évolution que pour l'échantillon précédent. De plus, aux grands q il semblerait que la pente de la courbe $I(q)$ diminue dans le temps, en comparaison avec le profil de diffusion initial (courbe noire) obtenu à température ambiante pour le même échantillon. L'évolution en fonction de q ne correspondrait donc plus à un exposant 2 au sein de la loi d'Ornstein-Zernike. Aussi cette équation (4.18) a été modifiée en prenant en compte la qualité ν du solvant telle que¹²¹ :

$$I_{OZ}(q) = \frac{I_0}{1 + (q\xi)^{1/\nu}} \quad (4.25)$$

Dans le cas d'un polymère en bon solvant, l'intensité diffusée est proportionnelle à $q^{-1.7}$ et pour un solvant θ , la dépendance classique de la loi d'Ornstein-Zernike, i.e. q^{-2} , est retrouvée. Pour l'échantillon chauffé à $T_{PdT}+10\text{ }^{\circ}\text{C}$, la pente diminue ce qui voudrait dire que le solvant passe d'une qualité de type θ à bon. Hors au delà de la transition de phase, la séparation de phase correspond au fait que le polymère se retrouve en mauvais solvant. Le modèle de l'équation (4.25) ne convient donc pas à l'analyse des courbes obtenues à $T_{PdT}+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'explication la plus probable de ce changement de pente réside dans le fait que le protocole expérimental ne permet pas des mesures aux grands q (ici $q_{max}=0.1\text{ }\text{\AA}$), qui permettrait d'accéder à l'intensité diffusée sur une gamme complète de vecteurs de diffusion $0.08\text{ }\text{\AA} < q < 0.3\text{ }\text{\AA}$. Hors il est probable que la véritable pente en q^{-2} soit réellement visible dans la gamme de vecteurs de diffusion non atteinte. Une autre hypothèse pour expliquer l'augmentation de l'intensité diffusée observée à grand vecteur de diffusion serait l'augmentation du volume molaire partiel au delà de la température de point de trouble. En effet, les molécules d'eau liées ont souvent un volume molaire partiel inférieur à celui des molécules d'eau libres. Cela entraîne une réduction du volume molaire partiel du soluté. Lors

121. SHIBAYAMA, M. et al. en *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 6829.

du processus de déshydratation, les chaînes recouvrent alors un volume molaire partiel plus important. Leur densité de longueur de diffusion diminue tandis que le contraste et par conséquent l'intensité diffusée augmentent.

3.2.3 Ajustement des courbes $I(q)$ et discussion des résultats

L'équation (4.24) est utilisée afin de décrire les courbes de diffusion et d'obtenir l'évolution du facteur de Porod ainsi que de la longueur de corrélation du réseau. La figure 4.16 présente l'ajustement d'une partie des courbes obtenues pour la solution à 75 g/L aux deux températures étudiées, à l'aide de l'équation (4.24). Seules deux courbes sont présentées afin de pouvoir distinguer clairement la qualité de l'ajustement.

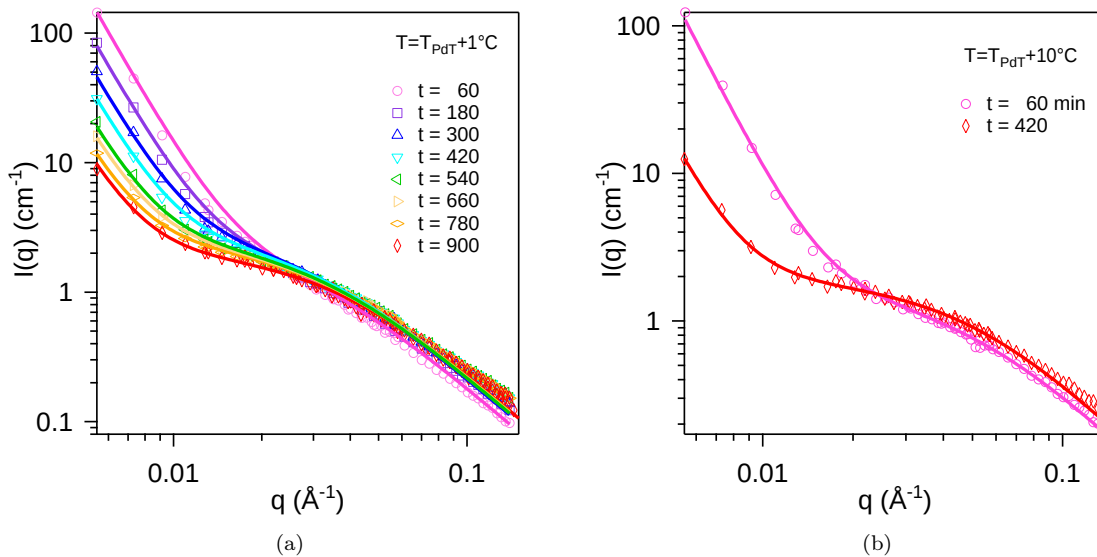


FIGURE 4.16 – Exemples d'ajustement (lignes pleines) des profils de diffusion $I(q)$ à l'aide de l'équation (4.24) pour la solution à 75 g/L de PMAA dans D_2O à (a) $T_{PdT} + 1$ °C ; (b) $T_{PdT} + 10$ °C

Le modèle combinant l'équation d'Ornstein-Zernike avec un modèle de Porod convient parfaitement aux courbes de diffusion obtenues avec le PMAA. A partir de ces ajustements, les évolutions au cours du temps de la longueur de corrélation ainsi que du facteur de Porod peuvent être discutées.

3.2.3.1 Longueur de corrélation

L'évolution de la longueur de corrélation au cours des cinétiques à 52 °C et 61 °C est présentée sur la figure 4.17.

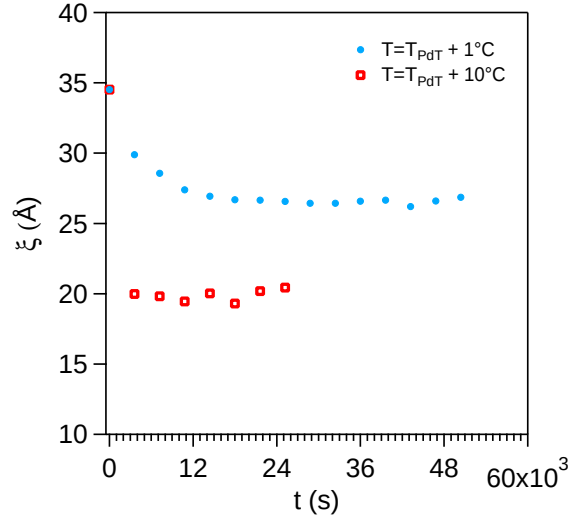


FIGURE 4.17 – Évolution avec le temps de la longueur de corrélation déduite de l’ajustement des courbes de diffusion pour la solution de PMAA à 75 g/L dans D_2O au delà de la température de transition de phase.

La longueur de corrélation diminue au delà du point de trouble ce qui correspond à une contraction du réseau et par conséquent à une contraction de la chaîne polymère sur elle-même. Plus la température est élevée, plus la longueur de corrélation est petite et par conséquent plus la chaîne est en situation de mauvais solvant. En ce sens, puisque la taille du réseau diminue, il est fortement probable que le solvant, ici l’eau, soit expulsée des globules de polymères lorsque la longueur de corrélation diminue.

3.2.3.2 Facteur de Porod

Du fait de sa présence aux faibles valeurs du vecteur de diffusion, le régime de Porod a aussi été analysé pour chaque mesure réalisée avec la configuration PQ_{3m} . Pour ce faire, seule l’équation (4.22) a été utilisée pour décrire les courbes étant donné que le domaine d’Ornstein-Zernike n’était pas impliqué dans la gamme de q étudiée. A partir de ces ajustements, le facteur de Porod K_{Porod} est déterminé en fonction du temps. Plus précisément la surface spécifique S_{spe} des agrégats, exprimée en m^2/g peut être calculée à partir de l’équation suivante :

$$S_{spe} = \frac{1}{c_p} \frac{K_{Porod}}{2\pi\Delta\rho^2} \quad (4.26)$$

c_p représente ici la concentration en polymère, exprimée en g/m^3 . L’évolution de la surface spécifique des agrégats au cours du temps à 52 °C et 61 °C est présentée sur la figure 4.18.

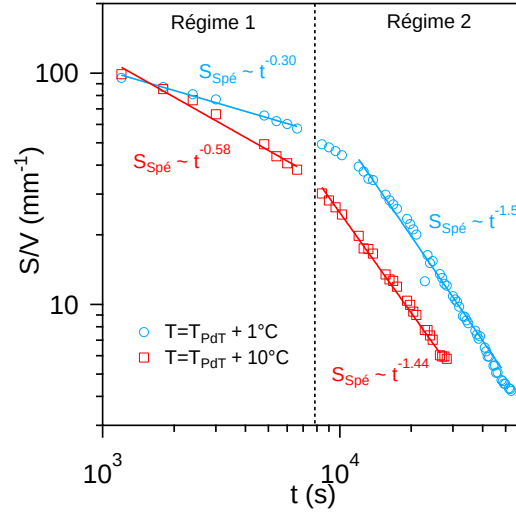


FIGURE 4.18 – Évolution au cours du temps de la surface spécifique des domaines riches en polymère obtenue à partir de la description des profils $I(q)$ par la loi de Porod. Ces courbes sont obtenues pour une solution de PMAA à 75 g/L dans D_2O au delà de la température de transition de phase. Les lignes pleines représentent un ajustement de la surface spécifique par une loi de puissance.

La surface spécifique des domaines riches en polymère diminue ce qui veut dire que ces derniers sont en croissance et que leur nombre diminue. En effet, à concentration fixe, une suspension de particules colloïdales en croissance voit la surface totale des particules diminuer. Dans les deux expériences, l'évolution temporelle de S_{Spe} se fait en deux régimes. Les processus de croissance dimensionnelle d'agrégats peuvent être décrits par une loi de puissance¹⁵⁶ du type $S_{Spe} \propto t^{-\beta}$. La valeur de l'exposant β permet alors de discuter du mécanisme de croissance. Les exposants déterminées pour les deux solutions de 75 g/L sont présentés dans le tableau 4.4 :

TABLE 4.4 – Exposants des lois de puissance décrivant l'évolution avec le temps de la surface spécifique des agrégats lors du chauffage au delà du point de trouble de solutions de PMAA à 75 g/L dans D_2O .

Degrés au delà de T_{PdT}	β régime 1	β régime 2
1	0.29 ± 0.02	1.5 ± 0.02
10	0.58 ± 0.03	1.44 ± 0.02

3.2.3.3 Régime 1, régime diffusif

Dans le régime 1 (voir la figure 4.18), l'exposant n'est pas le même suivant que l'échantillon soit placé 1 °C ou 10 °C au delà de sa LCST. Dans le premier cas, $T_{PdT} + 1$ °C, l'exposant $\beta = 0.29$ est très proche des exposants observés dans la littérature pour un processus de murissement d'Ostwald¹⁵⁷. Le murissement d'Ostwald est un phénomène dont le moteur est principalement la réduction de l'énergie interfaciale du système. En effet, l'énergie d'une grosse particule est inférieure à l'énergie de deux petites particules. Ainsi, il existe un flux de petits clusters de macromolécules vers les agrégats de taille plus importante. Par conséquent, la croissance des agrégats a lieu selon un mécanisme de nucléation/croissance. Du point de vue thermodynamique, cela signifie qu'à cette température, la solution se trouverait entre la binodale et spinodale. Le polymère en solution est dans un état métastable et une importante variation de concentration locale entraînerait la séparation de phase.

En ce qui concerne l'échantillon chauffé 10 °C au delà de sa LCST, l'exposant $\beta = 0.58$ est plus élevé et ne correspond plus à une croissance de type murissement d'Ostwald. Néanmoins, il est relié à un processus de diffusion limitée par l'agrégation pour lequel théoriquement $\beta = 0.57$ ¹⁵⁸. Au sein de la solution, les macromolécules se déplacent

156. KHADEMZADEH YEGANEH, J. et al. en *Macromolecules* **2010**, 43, 8670–8685.

157. OSTWALD, W. **1900**, 495.

158. WEITZ, D. A. et al. *Physical Review Letters* **1984**, 53, 1657–1660.

selon un mouvement Brownien et lorsqu'elles rencontrent d'autres macromolécules, elles s'agrègent et forment un cluster. L'addition d'autres macromolécules permet d'augmenter la taille du cluster jusqu'à devenir un agrégat. Contrairement au murissement d'Ostwald, ce processus est purement aléatoire et ne possède pas de force motrice. Il se rapprocherait par conséquent d'une décomposition spinodale car à la moindre petite fluctuation de concentration locale, le système peut donner lieu à une séparation de phase. Sur le diagramme de phase, la solution chauffée à 61 °C se trouverait donc au dessus de la spinodale.

3.2.3.4 Second régime, modèle de séparation de phase viscoélastique

Le second régime semble être le même pour les deux solutions étudiées sur la figure 4.18 et selon la littérature correspond à un processus de séparation de phase viscoélastique décrit par un modèle de Tanaka¹⁵⁹. Les exposants obtenus sont très proches de $\beta = 3/2$ obtenus par différents groupes^{156,159}, notamment pour des mélanges binaires de polystyrène et poly(vinyl méthyl ether). Le fait qu'un processus de type viscoélastique rentre en jeu dans la séparation de phase de solutions de PMAA sera approfondi plus tard dans ce chapitre à l'aide d'expériences de rhéologie.

La séparation de phase d'un mélange de deux fluides est décrite usuellement au travers de deux étapes distinctes. La première phase se déroule soit selon un processus de nucléation croissance soit un processus de décomposition spinodale durant lequel la croissance des domaines est induite par des fluctuations plus ou moins importantes de concentrations à l'échelle locale. Durant la deuxième phase, la croissance des domaines est assurée par la diffusion hydrodynamique. Suivant la composition du mélange, la séparation de phase possède une morphologie particulière. Pour un mélange constitué d'un composé majoritaire et d'un composé minoritaire, le motif est sous forme de gouttelettes composées de la phase minoritaire tandis que pour un mélange dont les phases sont en proportions quasiment égales, le motif est bicontinu.

Dans le cadre d'un mélange binaire polymère/solvant, les deux composants sont dynamiquement asymétriques. Le polymère possède un nombre de degrés de liberté très grand contrairement au solvant. De plus, les propriétés viscoélastiques des deux composés sont très différentes. Le modèle décrit ci-dessus ne prend pas en compte ces différences contrairement au modèle de séparation de phase viscoélastique développé par Tanaka¹⁶⁰. Celui-ci s'applique aussi bien à des mélanges binaires polymère/polymère¹⁵⁹ que polymère/solvant¹⁶¹. Trois régimes différents peuvent être distingués au sein du modèle viscoélastique :

i) régime diffusif

Ce régime est identique à celui observé dans le cadre de fluides simples aux propriétés identiques. Les processus de décomposition spinodale ou nucléation croissance entraînent la formation de domaines riches en polymère et riches en eau.

ii) régime viscoélastique

L'énergie viscoélastique gouverne la séparation de phase. La croissance des phases est reliée directement à leurs propriétés viscoélastiques. L'évolution de la taille des domaines dans le temps dépend de nombreux facteurs (masse molaire du polymère, nature des phases...).

iii) régime hydrodynamique

Le régime est contrôlé par le mécanisme de coagulation Brownienne.

Pour une solution de polymère, la morphologie obtenue à l'issue de la séparation de phase ne s'apparente plus à des gouttelettes riches en polymère au sein d'une phase continue de solvant. Au contraire, il se forme une structure en éponge constituée du polymère.

3.2.3.5 Solutions de PMAA et modèle viscoélastique

Les solutions de PMAA étudiées au delà de la transition de phase en diffusion de neutrons semblent suivre une séparation de phase de type viscoélastique. Le régime 1 correspond alors au phénomène diffusif durant lequel des phases riches en polymère et riches en eau se forment selon un processus de décomposition spinodale ou bien de

159. TANAKA, H. *Physical review letters* **1996**, 76, 787.

156. KHADEMZADEH YEGANEH, J. et al. en *Macromolecules* **2010**, 43, 8670–8685.

160. TANAKA, H. en *Journal of Physics : Condensed Matter* **2000**, 12, R207.

161. TANAKA, H. *Physical review letters* **1993**, 71, 3158.

nucléation/croissance selon la position sur le diagramme de phase (par rapport aux courbes binodale et spinodale). Le régime 2 quant à lui est un régime viscoélastique dans lequel la différence de viscoélasticité entre les phases riches en polymère et riches en eau dicte la cinétique de croissance des phases. Les mesures montrent que les phases croissent à grande vitesse ($S/V \approx t^{-3/2}$). Le régime hydrodynamique n'a pas été observé. Il est possible, pour les solutions de PMAA étudiées ici, que la morphologie soit "gelée". Le dernier régime serait alors seulement effectif sur une échelle de temps bien plus longue que celle observée lors des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles.

3.3 Influence de la concentration

A concentration fixe, la température à laquelle la solution de polymère est chauffée définit le mécanisme de formation des agrégats ainsi que la longueur de corrélation au sein du réseau de polymère. Il est donc intéressant de déterminer l'influence de la concentration sur le mécanisme de transition de phase. Pour les solutions de PMAA, la température de point de trouble dépend clairement de la concentration (voir les expériences de turbidimétrie). Afin d'éviter l'influence simultanée de deux facteurs sur les résultats, il a été décidé de faire varier la concentration mais de travailler pour chaque échantillon à 10 °C au delà de leur point de trouble respectif.

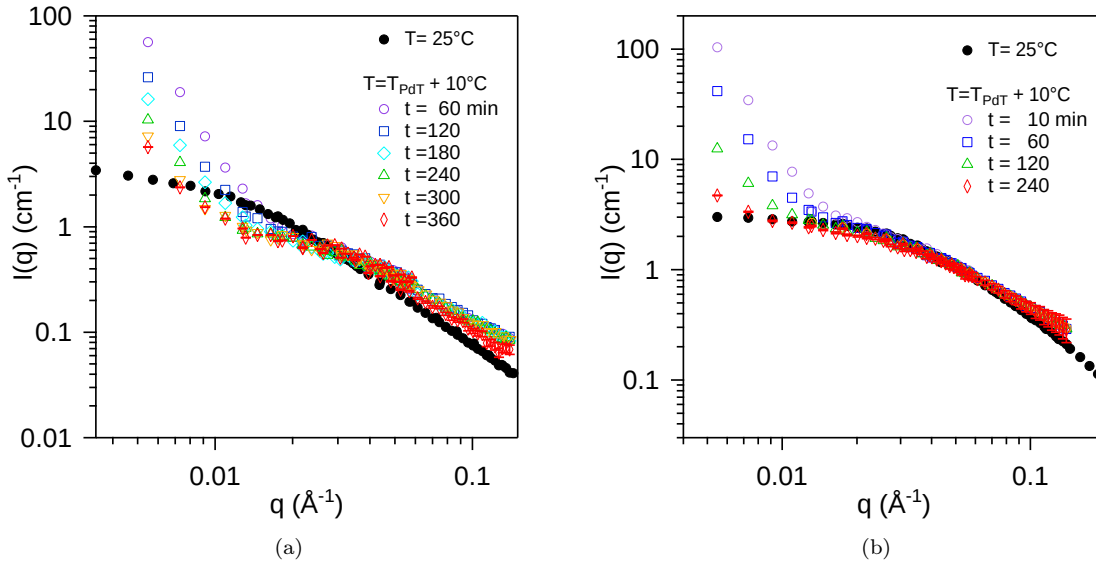


FIGURE 4.19 – Évolution au cours du temps de l'intensité diffusée pour une solution de PMAA dans D_2O à (a) 20 g/L, $T = 69$ °C (b) 120 g/L, $T = 59$ °C.

Les évolutions sont très similaires à celles précédemment observées pour les échantillons à 75 g/L. Les courbes réalisées à 20 g/L sont plus bruitées car l'intensité est directement proportionnelle à la concentration. Une baisse de concentration entraîne ainsi un signal diffusé possédant une moins bonne statistique à temps de comptage égal. L'ajustement des courbes obtenues pour une solution à 20 g/L à l'aide de l'équation (4.24) n'est pas envisageable puisque l'échantillon possède une concentration inférieure à la concentration limite de recouvrement (ici $c^* \approx 23$ g/L). Aucune longueur de corrélation ne peut donc être obtenue. Néanmoins la description du régime de Porod, à partir de l'équation (4.22), reste possible.

3.3.1 Évolution de la longueur de corrélation

La longueur de corrélation ξ correspond, en régime dilué, à la taille du réseau. Étant donné qu'une augmentation de la concentration entraîne une diminution de celle-ci à température ambiante, il est intuitif de penser qu'au delà de la transition de phase une évolution similaire ait lieu. La figure 4.20 présente l'évolution au cours du temps de la longueur de corrélation des échantillons à 75 et 120 g/L, 10 °C au delà de leur température de point de trouble respective.

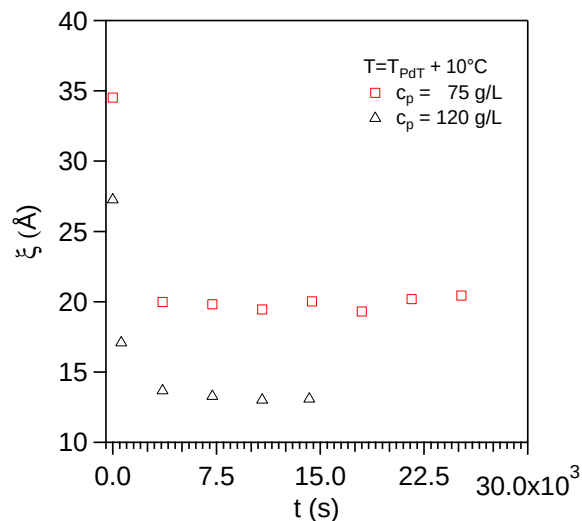


FIGURE 4.20 – Évolution au cours du temps de la longueur de corrélation obtenue à partir de l'ajustement des courbes de diffusion pour des solutions de PMAA à 75 et 120 g/L dans D_2O , 10 °C au delà de leur température de point de trouble.

Comme attendu, l'augmentation de la concentration a pour effet de diminuer la taille du réseau. De même, la contraction du réseau se fait dans les mêmes échelles de temps quelle que soit la concentration. Au vue des résultats précédents, seule la température semble influencer la cinétique de contraction du réseau.

3.3.2 Évolution temporelle de la surface spécifique

La figure 4.21 montre l'évolution avec le temps de la surface spécifique pour différentes concentrations. Plus la solution est concentrée et plus le volume des agrégats est important.

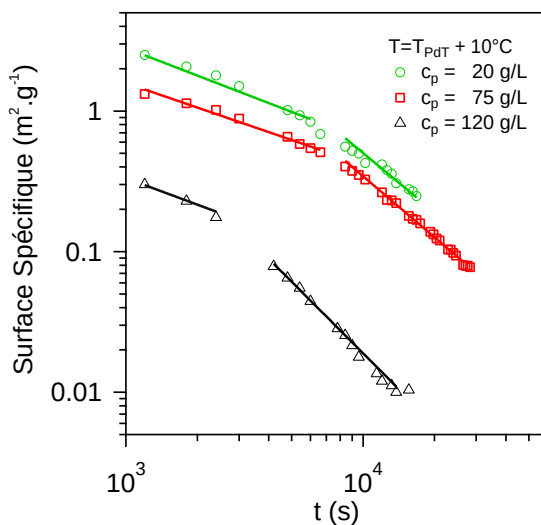


FIGURE 4.21 – Évolution au cours du temps de la surface spécifique des agrégats obtenue à partir de la description par la loi de Porod des courbes de diffusion pour la solution de PMAA à 20 g/L, 75 g/L et 120 g/L dans D_2O , 10 °C au delà de la température de transition de phase. Les lignes pleines représentent l'ajustement des données expérimentales par une loi de puissance.

Pour plus de clarté les exposants obtenus par les descriptions en lois de puissance sont résumés dans le tableau 4.5.

TABLE 4.5 – Exposants des lois de puissance décrivant l'évolution temporelle de la surface spécifique des agrégats lors du chauffage 10 °C au delà du point de trouble de solutions de PMAA à 20, 75 et 120 g/L dans D_2O .

Concentration g/L	β régime 1	β régime 2
20	0.65	1.40
75	0.58	1.44
120	0.63	1.69

Malgré le changement de concentration, les deux régimes, observés précédemment pour l'échantillon à 75 g/L chauffé 10 °C au delà du point de trouble, subsistent pour les échantillons à 20 et 120 g/L. Les exposants des lois de puissance associées à ces régimes sont du même ordre de grandeur pour les trois solutions. Ainsi, le premier régime correspond dans les trois cas à un processus d'agrégation limitée par la diffusion, tandis que le second régime s'apparente au processus de diffusion limité par les propriétés viscoélastiques des solutions.

3.4 Discussion

Les études de l'évolution de surface spécifique par l'intermédiaire du facteur de Porod ont montré l'existence de deux régimes distincts de séparation de phase quelle que soit la concentration. Le premier régime est associé à un régime diffusif durant lequel les phases se séparent. Suivant la température d'étude, les résultats suggèrent que la séparation de phase s'établit par décomposition spinodale ($T_{PdT} + 10$ °C) ou nucléation croissance ($T_{PdT} + 1$ °C). Une étude complémentaire par microscopie permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse¹⁶². Des études par microscopie ont par d'ailleurs démontré que le PNIPAM en solution aqueuse pouvait se séparer à la fois par décomposition spinodale¹⁴⁴ et nucléation/croissance¹⁶³ suivant le protocole expérimental utilisé. De plus, les exposants des lois de puissance associées à l'évolution de la surface spécifique des solutions de PMAA en fonction du temps sont différents de ceux obtenus pour des solutions de PNIPAM, également étudiées en diffusion de neutrons¹³⁷. A partir de l'ensemble des résultats de diffusion de neutrons aux petits angles, un premier mécanisme de séparation de phase peut être établi. La taille caractéristique du réseau évolue très rapidement ce qui suggère que les pelotes de polymères s'effondrent très rapidement sur elles-mêmes. Le système n'est plus répulsif mais attractif ce qui entraîne la formation d'agrégats. Ces agrégats évoluent ensuite en se regroupant et en formant des zones riches en agrégats et riches en solvant sur des temps très longs (de l'ordre de la dizaine d'heure). Ce processus conduit à un système constitué de deux phases dont la morphologie n'a pas été déterminée précisément.

4 Étude de la LCST du PMAA par RMN

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont permis de montrer que la transition de phase (LCST) du PMAA au niveau nanoscopique se déroulait selon un processus d'agrégation des macromolécules. Les origines moléculaires de ce phénomène d'agrégation restent néanmoins mal comprises. Le phénomène d'agrégation est le témoin d'interactions polymère-polymère favorisées vis-à-vis des interactions polymère-solvant. Au-delà de la LCST, la solvation du polymère est beaucoup moins importante. De ce point de vue, un parallèle peut être établi avec le PNIPAM. pour des températures inférieures à la LCST, la couche d'hydratation des molécules d'eau situées autour des macromolécules de PNIPAM est stabilisée par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les groupements amides. Pour une température supérieure à la température de transition de phase, cette couche est déstabilisée ce qui, associé à la formation d'interactions hydrophobes, entraîne une déshydratation du polymère puis l'agrégation¹⁴⁷. L'objectif de cette partie est donc d'étudier la mobilité des molécules d'eau en fonction de la température au sein des solutions de PMAA en utilisant la RMN.

162. SMOLDERS, C. A. et al. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1971**, 243, 14–20.

144. BALU, C. et al. *Langmuir* **2007**, 23, 2404–2407.

163. CHAN, K. et al. en *Langmuir* **1999**, 15, 4018–4020.

137. MEIER-KOLL, A. et al. en *Langmuir* **2012**, 28, 8791–8798.

147. BURBA, C. M. et al. en *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 10399–10404.

4.1 Paramètres expérimentaux

Les temps de relaxation observés par RMN en solution sont reliés à la mobilité des espèces étudiées. Lorsque la molécule subit des mouvements de réorientation aléatoires dus à l'agitation thermique, les interactions développées par les spins nucléaires fluctuent au cours du temps. Si ces fluctuations magnétiques présentent une composante en fréquence non nulle à la fréquence de Larmor par exemple, elles induisent alors la relaxation nucléaire des spins en question. En ce sens, pour des solutions de polymères, des mesures de temps de relaxation, T_1 et T_2 par exemple, permettent de déterminer la mobilité des molécules d'eau et leur interaction avec la chaîne polymère. En particulier la RMN du deutérium (RMN 2H) apporte des informations spécifiques sur les temps de corrélation des mouvements de rotations des molécules d'eau ainsi que sur la géométrie de ces mouvements.

4.1.1 Choix du cadre de l'étude

La RMN, du fait de sa grande richesse, offre une multitude de séquences d'impulsions pouvant être modifiées et adaptées suivant les informations que l'expérimentateur souhaite recueillir. Pour les solutions aqueuses de PMAA, il a été décidé d'étudier la mobilité des molécules d'eau par l'intermédiaire d'expériences de relaxation transverse sur les deutérons de l'eau lourde (RMN 2H) par l'intermédiaire de la séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Ces choix expérimentaux s'expliquent de la façon suivante :

i) D_2O vs H_2O

L'étude de la mobilité de D_2O est effectuée par le biais de la RMN du deutérium, qui présente l'avantage d'une analyse des résultats en terme de spins indépendants. Les noyaux de spin 1 comme le deutéron possèdent un moment quadrupolaire et une distribution non sphérique de charges. Le moment dipolaire du deutérium étant de plus très faible en comparaison de celui du proton, l'interaction quadrupolaire est prépondérante devant les couplages dipolaires. Par conséquent, en solution aqueuse deutérée, la réponse mesurée pour l'ensemble des deutérons est la somme de la réponse de chaque deutéron, réponse traduisant de façon directe la dynamique réorientationnelle de la molécule de D_2O . Au contraire, dans le cadre d'une étude dans l'eau légère et par conséquent une étude par RMN 1H , le signal mesuré est gouverné par les différentes interactions (dipôle-dipôle) d'un proton avec l'ensemble des protons voisins dans l'espace. Il est difficile d'extraire des informations sur chaque contribution de la réponse globale mesurée pour l'ensemble des protons (système de spins couplés) sans émettre des hypothèses parfois discutables.

ii) T_2 vs T_1

L'étude de la relaxation transverse des deutérons permet de sonder uniquement les réorientations de la molécule sur des échelles de temps plus longues que des études basées sur l'analyse de la relaxation en T_1 .

iii) Séquence CPMG

Le montage expérimental utilisé, constitué d'un rotor placé dans un tube de RMN en quartz, est à l'origine d'inhomogénéités du champ magnétique au sein de l'échantillon. De plus, la diffusion de l'eau contribue également à la relaxation transverse des deutérons et se traduit par une décroissance plus rapide du signal de relaxation, aux temps longs notamment. L'utilisation de la séquence CPMG (présentée en annexe) permet de refocaliser les effets d'inhomogénéités de champ magnétique et de diffusion. C'est pourquoi cette séquence a été préférée à l'expérience d'écho de Hahn.

4.1.2 Séquence CPMG

Les expériences ont été effectuées sur un spectromètre Bruker opérant à 300 MHz (46.1 MHz pour 2H) équipé d'une sonde directe X- 1H dotée d'un contrôle de la température à ± 0.1 °C. Les mesures du temps de relaxation transverse T_2 ont été réalisées par l'intermédiaire de la séquence $90^\circ - \tau - (180^\circ - 2\tau)_n$ pour des températures allant de 25 à 63 °C. Le temps entre chaque impulsion de 180° au sein de la séquence CPMG est fixé à 0.5 ms. Seuls les échos correspondant à des valeurs paires de n ont été enregistrés afin de déterminer le signal de relaxation transverse du 2H . L'étalonnage de la sonde de température a été effectué préalablement à toute expérience. Le protocole de calibration repose sur le suivi du déplacement chimique des protons d'une solution d'éthylène glycol dans le DMSO deutéré¹⁶⁴. Cette solution est placée au sein du montage présenté précédemment. Cette calibration

164. CLAUDE, A. et al. *Journal of Magnetic Resonance* **1982**, 46, 319–321.

permet de calibrer la sonde en température, d'évaluer le gradient de température et d'estimer le temps nécessaire pour atteindre la température de consigne, temps qui est lié à la conductivité thermique du montage.

4.1.3 Protocole

La LCST du PMAA a été précédemment déterminée autour de 50 °C par turbidimétrie. La durée d'une expérience de RMN peut être de l'ordre de plusieurs heures ce qui implique, pour les températures étudiées, de s'intéresser aux problématiques liées à l'évaporation du solvant. L'utilisation d'un simple tube de RMN fermé par un capuchon et scellé par du para-film ne permet pas d'assurer une étanchéité parfaite. Afin de s'affranchir de cette difficulté et d'obtenir des résultats d'expériences reproductibles, il a fallu utiliser un rotor de 7 mm de diamètre rempli d'une quantité d'environ 280 mL. Ce type de rotor est habituellement utilisé en RMN du solide. Ce rotor est fermé par un bouchon hermétique puis placé dans un tube RMN classique de 10 mm qui permet d'assurer un ajustement parfait entre les parois du tube et le rotor et de fait une parfaite reproductibilité des expériences.

4.2 Système à température ambiante

A température ambiante, quel que soit la concentration, les solutions de PMAA sont parfaitement limpides et aucun phénomène de transition de phase n'a encore eu lieu. L'étude du phénomène de relaxation transverse a donc été menée à température ambiante afin d'obtenir un signal de référence.

4.2.1 Signal de relaxation transverse de l'eau seule à 29 °C (température réelle)

L'analyse du signal de relaxation transverse de l'eau deutérée permet de déterminer la valeur du T_2 . La figure 4.22 présente l'évolution de l'aimantation des deutérons en fonction du temps $2n\tau$ de l'expérience CPMG.

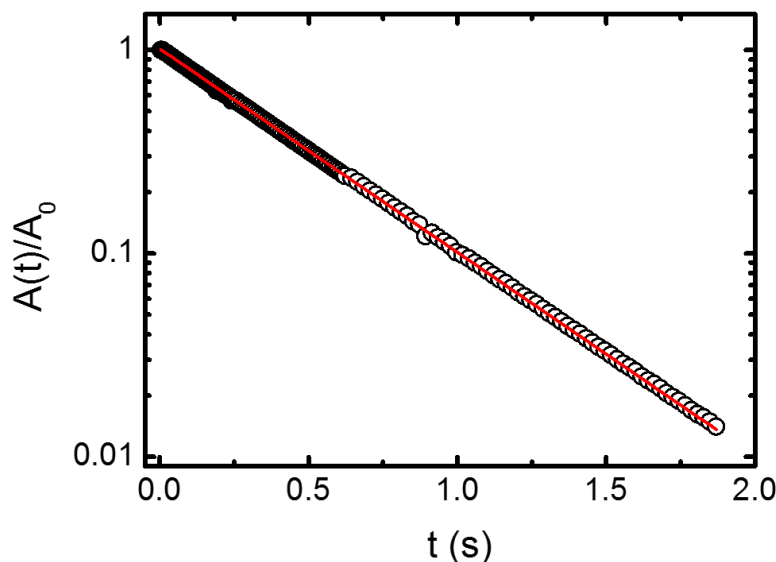


FIGURE 4.22 – Signal de relaxation transverse 2H de l'eau seule à 29 °C (température réelle).

En représentation lin-log, le signal de relaxation transverse de l'eau seule à 29 °C (température réelle) est linéaire sur une gamme de deux décades en ordonnées ce qui implique la présence d'une seule composante de relaxation. L'eau libre présente une forte mobilité reliée à des mouvements moléculaires très rapides et isotropes par rapport à la direction du champ magnétique. En présence d'une seule composante de relaxation, la courbe peut être décrite par l'équation suivante :

$$A(t) = A(0) \exp \frac{-t}{T_2} \quad (4.27)$$

où $A(t)$ représente l'amplitude de l'aimantation transverse des deutérons à l'instant t et $A(0)$, sa valeur à $t = 0$. La pente de la droite obtenue correspond à $-1/T_2$ et permet de déterminer la valeur de : $T_2 = 420$ ms. Cette valeur de T_2 est inversement proportionnelle au temps de corrélation τ_c de la molécule de D_2O . τ_c correspond au temps nécessaire à une molécule d'eau pour effectuer une rotation de 1 radian¹⁶⁵ :

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{3}{2} \pi^2 \tau_c \nu_q^2 \quad (4.28)$$

ν_q est la constante de couplage quadrupolaire des deutérons de l'eau, reliée au gradient de champ électrique du noyau, eq , et à son moment quadrupolaire Q par la relation :

$$\nu_q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (4.29)$$

avec h la constante de Planck. La constante de couplage quadrupolaire ν_q peut être directement mesurée expérimentalement (analyse du spectre de l'eau à très basse température), i.e. en l'absence de mouvements. En utilisant la valeur de $\nu_q = 253.6$ kHz¹⁶⁶, il vient $\tau_c \approx 2.4$ ps.

4.2.2 Solution à 298 K de PMAA

La figure 4.23 montre l'évolution du signal de relaxation transverse 2H obtenu à 29 °C (température réelle) pour une solution de 50 g/L de PMAA à $\alpha \approx 0$ dans D_2O .

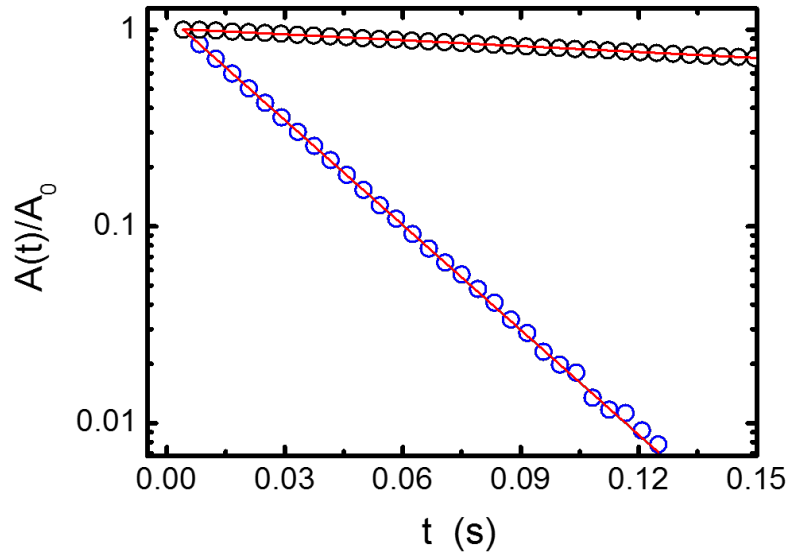


FIGURE 4.23 – Comparaison du signal de relaxation transverse 2H d'une solution de PMAA à 50 g/L (bleu) avec celui de l'eau seule (noir) à 29 °C (température réelle).

Tout comme pour la solution d'eau seule, une seule composante de relaxation transverse est observée. Néanmoins, la valeur de T_2 est plus faible que pour D_2O seul. La première hypothèse pouvant expliquer ce résultat repose sur le ralentissement des mouvements de réorientation de D_2O du fait de l'augmentation de viscosité de la solution :

$$\tau_c \approx \frac{\eta V}{kT} \quad (4.30)$$

Par conséquent le rapport entre les temps de corrélation est relié au rapport entre les viscosités de solutions :

165. LANKHORST, D. et al. en *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, 86, 215–221.

166. EGGENBERGER, R. et al. en *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 5898.

$$\frac{\tau_c}{\tau_c(D_2O_{seule})} \approx \frac{\eta}{\eta(D_2O_{seule})} \quad (4.31)$$

D'après les mesures de viscosités présentées au cours du chapitre 3, ce rapport est égal à environ 1.5. Sachant que $1/T_2 \propto \tau_c$, il vient pour le système étudié :

$$\frac{T_2}{T_2(D_2O_{seule})} \approx \frac{2}{3} \quad (4.32)$$

Ce facteur 2/3 ne permet pas de rendre compte de la forte diminution observée pour T_2 ce qui signifie que la viscosité n'est pas la seule origine même si elle peut y contribuer. La seconde possibilité pouvant alors expliquer cette forte réduction de valeur de T_2 est la présence d'échange entre l'eau dite "liée" et l'eau libre¹⁶⁷. En effet, sous l'effet de l'échange de différentes populations de deutérons, le temps T_2 observé est déterminé à la fois par la relaxation intrinsèque de chaque espèce de deutérons et par le transfert d'aimantation qui peut avoir lieu entre ces populations. Pour une solution de polymère, plusieurs espèces de deutérons peuvent être discriminées en fonction de leur affinité avec la macromolécule. Les deutérons liés, situés dans la couche d'hydratation des chaînes de PMAA, constituent la première population tandis que les deutérons de l'eau "libre", i.e. située en dehors de la couche d'hydratation sont associés à une seconde population (population dite "bulk" et notée "b" par la suite). Les deutérons liés ont une mobilité plus faible que l'eau libre ce qui implique une plus faible valeur de T_2 en comparaison de l'eau dite "bulk". Si l'échange est dit rapide, il vient l'expression du temps de relaxation T_2 mesuré en fonction des contributions de chaque population :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{p_b}{T_{2,bulk}} + \frac{1-p_b}{T_{2,lie}} \quad (4.33)$$

p_b représente la fraction de la population totale de deutérons associés à l'eau "bulk". $T_{2,bulk}$ et $T_{2,lie}$ sont les T_2 respectifs des deutérons de l'eau "bulk" et des deutérons proches de la chaîne polymère.

Ce modèle ne prend néanmoins pas en compte la présence de protons échangeables sur le squelette de la macromolécule. Pour un polyacide, ces protons sont ceux des groupements acides. Puisque le solvant utilisé est le D_2O , l'échange COOH/COOD est à considérer et les deutérons des groupements acides (COOD) interagissent avec le gradient de champ électrique associé à la chaîne polymère par interaction quadrupolaire. Par conséquent, il existe deux populations de deutérons au sein de la couche d'eau liée et le modèle décrit par l'équation (4.33) doit être repensé en ajoutant une troisième composante correspondant à la population p_{COOD} de deutérons des groupements acides COOD :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{p_b}{T_{2,bulk}} + \frac{p_{COOD}}{T_{2,COOD}} + \frac{1-(p_b+p_{COOD})}{T_{2,lie}} \quad (4.34)$$

$T_{2,COOD}$ est la valeur de T_2 des deutérons des groupements COOD. Ce modèle rappelle, par exemple, celui développé par McConville et al.^{168,169} pour des hydrogels en solution aqueuse. D'après la littérature^{170,171}, les deutérons des groupements COOD relaxent très rapidement et ce terme domine au niveau de l'équation (4.34). Cette valeur très réduite de $T_{2,COOD}$ permet d'expliquer la diminution très significative de la valeur de T_2 mesurée pour D_2O , en présence de PMAA. De plus, l'importance de cette contribution à la relaxation transverse ne permet pas de discuter, de façon fiable, la contribution faible liée aux deutérons de la couche d'hydratation (cf. équation (4.34)).

4.3 Comportement au-delà du point de trouble

Afin de déterminer le signal de relaxation transverse des deutérons pour des températures au delà de la température de transition de phase, la séquence CPMG est conduite après un saut de température. La sonde est préchauffée à la température souhaitée puis le tube RMN est placé dans le spectromètre. La séquence CPMG est démarrée environ 15 s après l'introduction de l'échantillon. Ce protocole permet de s'affranchir de l'histoire thermique de la

167. SWIFT, T. J. ; CONNICK, R. E. en *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 307.

168. McCONVILLE, P. et al. en *Macromolecules* **2002**, 35, 6961–6969.

169. McCONVILLE, P. ; POPE, J. M. *Polymer* **2001**, 42, 3559–3568.

170. V D KLINK, J. J. et al. *Berichte der Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie* **1974**, 78, 369–374.

171. SCHRIEVER, J. et al. en *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1977**, 81, 287–298.

solution introduite si une rampe de chauffe avait été employée¹⁷². Le temps d'acquisition de chaque séquence CPMG a été réduit à 15 minutes. Lorsque l'échantillon est placé dans le spectromètre sa température interne n'atteint pas instantanément celle de son environnement et un temps est nécessaire pour que cet équilibre soit atteint. Dans le but de quantifier le temps nécessaire pour atteindre la température de la sonde, l'échantillon d'éthylène glycol, déjà utilisé lors de la calibration en température, a été analysé en utilisant un protocole strictement identique. Cette étude a montré que la température interne de l'échantillon atteignait la température de consigne environ 4 minutes après l'insertion du tube RMN dans le spectromètre.

4.3.1 Saut de température à $T = T_{PdT}$

La première expérience de CPMG ne se fait pas à une température strictement constante et égale à T_{PdT} . La seconde expérience de CPMG, démarrée consécutivement à la première, sera donc considérée. Pour un système classique sans transition de phase, une augmentation de température entraîne une augmentation de la valeur de T_2 associée, à des mouvements de réorientation plus rapides. Afin d'observer l'influence de l'augmentation de la température sur une solution de PMAA, des mesures de temps de relaxation $T_2(^2H)$ ont été effectuées à différentes températures bien inférieures à T_{PdT} . Pour chacune de ces températures, une unique composante de relaxation en T_2 est observée, comme attendu. Les valeurs de T_2 ainsi déterminées sont présentées sur la figure 4.24.

172. YUSHMANOV, P. V. et al. en *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, 1972–1979.

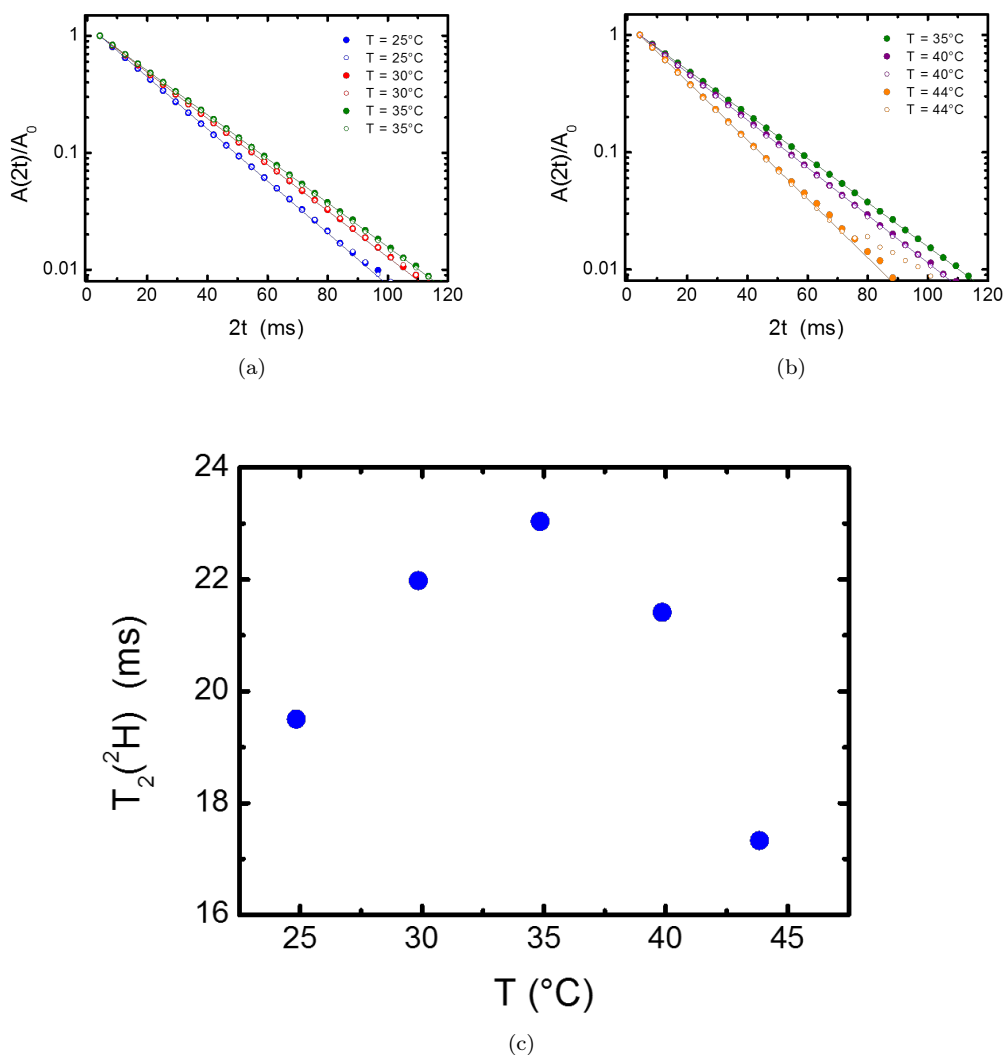


FIGURE 4.24 – Influence de la température sur la valeur de T_2 d'une solution de PMAA à 50 g/L dans le D_2O de 25°C à 49°C .

A noter le fait que l'ensemble des signaux de relaxation transverse 2H mesurés ne présente qu'une seule composante de relaxation, ce qui indique qu'il existe donc toujours un échange très rapide entre les différentes populations de deutérons. Pour des températures inférieures à la température de transition de phase, le T_2 augmente avec la température, comme attendu. Pour des valeurs plus élevées de température, une importante chute du T_2 est observée. A $T=35^\circ\text{C}$, la relaxation transverse est en effet beaucoup plus rapide que pour des températures plus faibles, ce qui implique qu'à cette température, l'organisation locales des chaînes de PMAA est modifiée. Cette modification (réduction de la valeur de T_2) suggère que la dynamique réorientationnelle de l'eau est très ralentie. Ce résultat montre que du point de vue des molécules d'eau le système évolue très rapidement proche de T_{PdT} . La diminution de la valeur de T_2 indique que la probabilité qu'un deutéron soit présent sous forme COOD ou au sein de la couche d'hydratation est augmentée durant les 15 premières minutes à $T = T_{PdT}$. Ce résultat est en accord qualitatif avec un schéma de déstabilisation de la couche d'hydratation, de l'"éjection" de l'eau appartenant à la couche hydratée des globules de PMAA et la contraction de ces derniers. Néanmoins, la structure des macromolécules de PMAA n'est pas totalement compacte puisque les résultats montrent qu'il y a toujours un échange rapide entre les différentes populations de molécules d'eau et donc un seul environnement moyen perçu pour toutes les molécules d'eau aux échelles de temps sondées par ces expériences de RMN.

4.3.2 Analyse dans le temps

En réalisant plusieurs expériences CPMG consécutives sur le même échantillon à la température $T = T_{PdT}$, il est possible d'observer l'évolution du signal de relaxation transverse 2H dans le temps au delà de la transition de phase. La figure 4.25 présente l'évolution des fonctions de relaxation de l'aimantation transverse en fonction du temps à 56.6 °C. Cette expérience a été réalisée sur une durée totale de 2 jours.

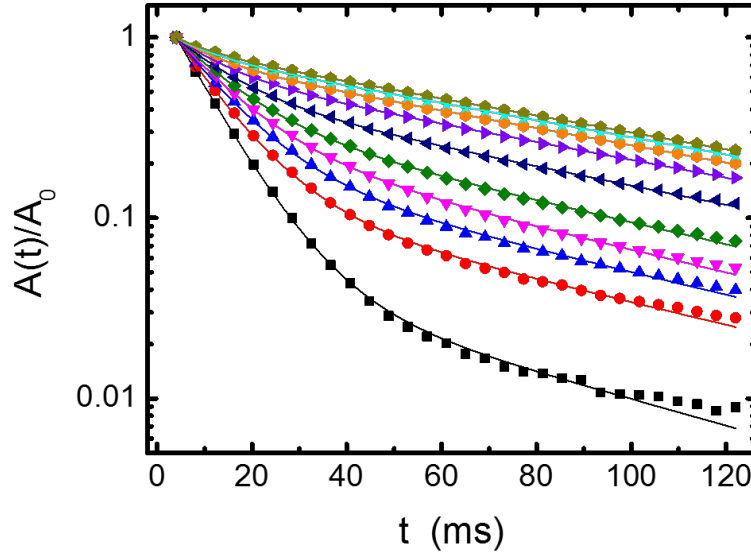


FIGURE 4.25 – Évolution du signal de relaxation transverse 2H pour une solution de PMAA à 50 g/L dans D_2O à 56.6 °C.

D'après le protocole utilisé, la deuxième expérience CPMG est effectuée en totalité à la température de consigne contrairement à la première mesure. Comme le montre la figure 4.25, cette deuxième expérience montre que le signal de relaxation présente une seule composante exponentielle et donc, une seule valeur de T_2 . En revanche, dès la troisième expérience qui correspond à $t=45$ min, le signal de relaxation ne peut plus être décrit par une seule composante de relaxation en T_2 . Pour un temps suffisamment long passé à 56.6 °C, le signal correspond de nouveau à un signal mono-exponentiel associé à une seule valeur de T_2 . Il est intéressant de noter que cette valeur correspond au temps de relaxation le plus élevé, lorsque le signal mesuré présente deux composantes de relaxation. Un modèle comprenant deux valeurs de T_2 permet de décrire l'évolution des courbes intermédiaires :

$$A = A_c \exp \frac{-t}{T_{2,c}} + A_l \exp \frac{-t}{T_{2,l}} \quad (4.35)$$

$T_{2,c}$ correspond à la composante "rapide" tandis que $T_{2,l}$ désigne la composante de relaxation demeurant aux temps longs. La figure 4.25 montre que $T_{2,l}$ ne varie pas de manière significative au cours du temps. Dans la procédure d'ajustement des données de relaxation, $T_{2,l}$ sera donc fixé, égal à la valeur déduite de la dernière courbe. De la même façon, l'ajustement des courbes expérimentales en fixant $T_{2,l}$, mais en laissant $T_{2,c}$ libre, indique une variation modérée de ce dernier. Aussi, il a été choisi de décrire l'ensemble des fonctions de relaxation 2H de cette expérience en fixant $T_{2,c}$ et $T_{2,l}$. Le seul paramètre variable est alors A_c , puisque $A_l = 1 - A_c$. Par ailleurs, le caractère bi-exponentiel des signaux de relaxation mesurés après 45 minutes et pour les temps intermédiaires plus généralement indique qu'il n'y a plus d'échanges rapides entre l'eau dite "bulk" et l'eau liée. Dans ce modèle à deux phases, la composante aux temps courts correspondrait à des molécules d'eau contrainte, piégée dans les globules de PMAA. La composante aux temps longs est quant à elle associée à l'eau dite "bulk", i.e. non piégée dans les globules. A noter que $T_{2,l}$ reste inférieur à la valeur du $T_{2,l}$ de l'eau seule ce qui suggère qu'il existe une influence des chaînes libres en solution ainsi que les globules formés sur la relaxation de l'eau libre.

4.3.3 Cinétique

Le modèle à deux phases utilisé pour décrire le signal de relaxation transverse 2H permet de se placer à un temps fixe (60 ms) durant la séquence CPMG. Cette approche permet de réduire la résolution temporelle accessible : un seul point de l'expérience CPMG est à présent enregistré, au lieu de la totalité du signal de relaxation. De cette façon, il est possible de suivre la cinétique du processus de déshydratation des globules de PMAA précédemment décrit. De ces mesures, il est possible de déterminer la proportion d'eau "libre" au sein de la solution en fonction du temps. En effet, le signal mesuré est donné par $A_l * \exp(-60ms/T_{2,l}) / (A_c + A_l)$. Afin de remonter à la fraction d'eau "libre", il s'agit de multiplier les données obtenues par $\exp(-60ms/T_{2,l})$. Cette correction a été effectuée sur les différentes séries de données reportées en figure 4.26.

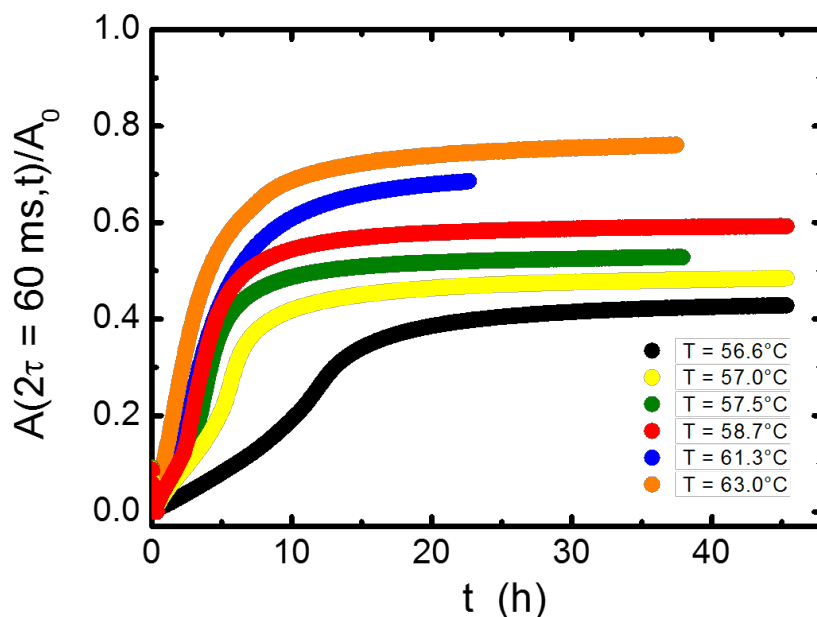


FIGURE 4.26 – Évolution au cours du temps de la proportion d'eau libre dans la solution de PMAA à 50 g/L dans D_2O pour différentes températures comprises entre 56.6 et 63.0 °C.

Il faut attendre une douzaine d'heures, à 56.6 °C, afin de voir la fraction d'eau libre atteindre un plateau. L'évolution du système s'étend donc sur des temps très longs, résultats en accord avec les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles.

5 Propriétés viscoélastiques durant la transition de phase

Au cours de la transition de phase, la solution passe d'un état liquide à un état de gel. Lorsqu'un tube contenant une solution de PMAA est chauffé au dessus de sa température de point de trouble, la solution ne s'écoule plus et se comporte comme un solide élastique. La formation de ce gel physique peut être étudiée par rhéologie afin de déterminer ses caractéristiques mécaniques durant sa formation ainsi que sa durée de vie. Un gel physique se forme du fait de l'existence de liens physiques non permanents entre les chaînes polymères tels que des liaisons hydrogènes, des interactions de van der Waals, des interactions hydrophobes... La LCST du PMAA étant très différente dans l'eau deutérée et l'eau hydrogénée, une étude du ratio D_2O/H_2O au sein du solvant a été réalisée à la fois par turbidimétrie et rhéologie. Le but étant de déterminer les causes physiques influençant une telle différence de température de transition de phase.

5.1 Étude rhéologique au cours de la transition dans D_2O

5.1.1 Montage expérimental

La formation du gel est étudiée à l'aide d'une rampe de température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ identique à celle utilisée pour les essais effectués en turbidimétrie. Le premier montage envisagé fut d'utiliser une géométrie cône-plan de 60 mm de diamètre et d'angle 0.017 rad. Afin de limiter l'évaporation et par conséquent la naissance d'inhomogénéités au sein de l'échantillon, une huile de faible viscosité a été déposée à l'interface entre la géométrie et le plan comme le montre la figure 4.27. Cette technique ne fut pas fructueuse du fait de la trop forte augmentation température qui entraînait une baisse de la viscosité de l'huile et donc son écoulement sur le plan. Cette dernière ne respectait plus son rôle de séparateur hermétique entre la solution chauffée et l'air ambiant. De plus, le chauffage de la solution ne se faisait que par l'intermédiaire du plan Peltier ce qui entraînait un gradient de température au sein de l'échantillon.

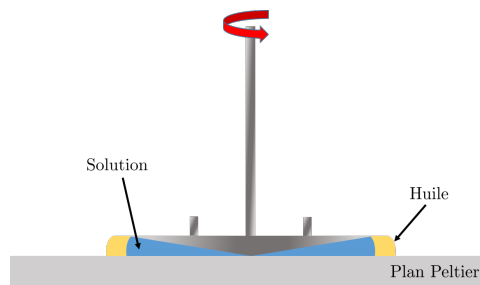


FIGURE 4.27 – Montage avec dépôt d'huile à l'interface air/géométrie. Montage utilisé avec un bain d'huile autour de la géométrie.

Dans le but d'obtenir une température homogène au sein de l'échantillon durant la rampe en température, un module UHP (Upper Heated Plate) a été utilisé. Il permet d'avoir une géométrie chauffante à la même température que le plan Peltier. Pour palier au problème d'évaporation, la solution adoptée fût de plonger la totalité de la géométrie dans l'huile afin d'empêcher tout contact air/solution. La viscosité de l'huile étant suffisamment faible pour ne pas influencer les mesures rhéologiques. L'huile est maintenue sur le plan Peltier à l'aide d'une section circulaire en PVC et d'un joint silicone. Le joint ayant pour fonction de maintenir le PVC mais aussi d'assurer l'étanchéité du montage et d'empêcher l'huile de couler. Un schéma du montage utilisé est présenté sur la figure 4.28 :

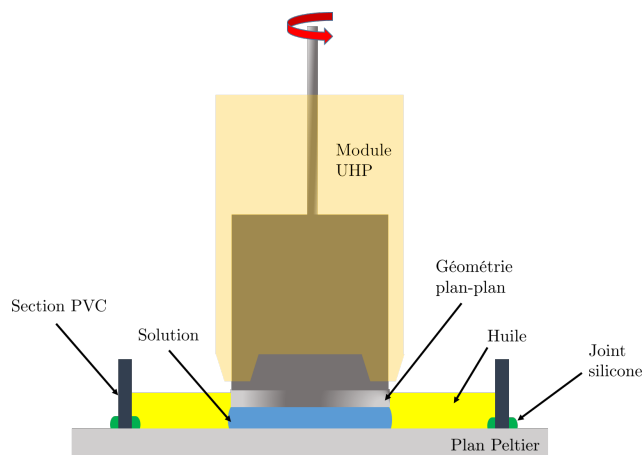


FIGURE 4.28 – Montage utilisé avec un bain d'huile autour de la géométrie chauffante.

La géométrie associée à ce module est une géométrie plan-plan de diamètre 40 mm. Le gap de travail choisi est de $400\text{ }\mu\text{m}$.

5.1.2 Cinétique de formation du gel

Une solution de concentration $c_p = 100$ g/L dans D_2O est étudiée en utilisant une rampe en température de 1 °C/min. Afin de constater la formation du gel, des essais en oscillations à déformation constante de 0.1 % et à une fréquence de 1 Hz sont réalisés. A noter que des mesures préalables sur le gel ont été effectuées afin de s'assurer que ces valeurs correspondent au domaine linéaire. La vitesse de rampe est la même que lors des essais en turbidimétrie réalisées sur une solution aux caractéristiques identiques. La figure 4.29 présente les modules de conservation G' et de perte G'' mesurés lors de cette rampe ainsi que la courbe de transmittance obtenue précédemment par turbidimétrie.

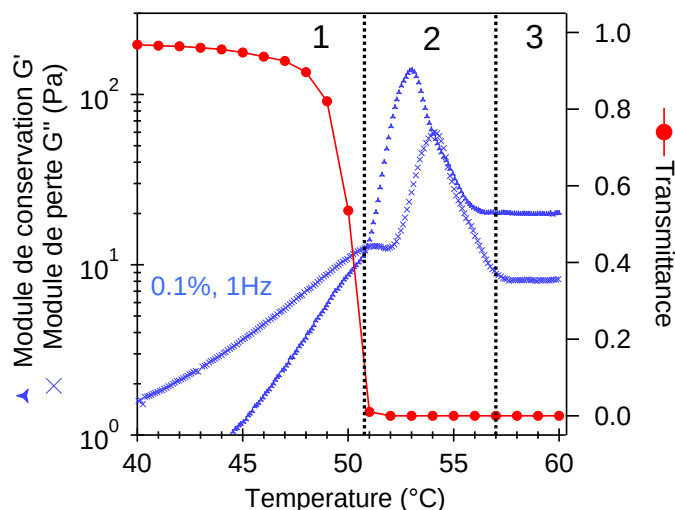


FIGURE 4.29 – Modules et transmittance mesurées lors d'une rampe de 1 °C/min sur un échantillon de PMAA à $c_p = 100$ g/L dans D_2O .

Pour des températures inférieures à la température de transition de phase (1), G' est inférieur à G'' . A $T \approx 52$ °C, les deux modules sont égaux et au delà de cette température le module élastique devient supérieur au module visqueux. Un domaine transitoire (2) peut être défini pour 52 °C $< T < 57$ °C durant lequel les modules augmentent puis diminuent jusqu'à atteindre un certain équilibre. Ce domaine est peut être dû à la vitesse de chauffe utilisée au cours de cette expérience. Au delà de $T \approx 57$ °C (3), G' et G'' sont constants avec $G' > G''$ ce qui traduit la formation d'un gel élastique. La température au point de croisement des modules visqueux et élastiques est appelé température de point de gel et noté T_{gel} ¹⁷³. T_{gel} et T_{PdT} sont relativement proches l'un de l'autre ce qui montre que la séparation de phase est reliée au niveau macroscopique à la formation d'un réseau physique formé entre les chaînes polymères.

5.2 Influence du ratio D_2O/H_2O

Du fait de sa masse plus importante, le deutérium forme des liaisons hydrogène plus stables que l'hydrogène. Pour un système dans lequel les liaisons hydrogène sont les interactions responsables d'un comportement physique, la nature isotopique de l'hydrogène peut avoir une grande importance. Par exemple la viscosité ainsi que le point d'ébullition de l'eau deutérée sont plus élevés que celles de l'eau hydrogénée¹⁷⁴. Concernant le PNIPAM, la transition de phase dans D_2O a lieu à environ 1 degré de plus que dans H_2O . Lors de la transition de phase, le réseau de liaisons hydrogène est détruit. Ainsi plus l'interaction polymère/solvant est importante et plus la température de transition de phase est élevée¹³⁶. Cependant, la température de point de trouble du PMAA en solution dans l'eau deutérée est 16 °C moins élevée que dans l'eau hydrogénée ce qui s'oppose totalement au comportement observé pour le PNIPAM. H_2O semble donc être un meilleur solvant que D_2O pour ce polyélectrolyte. L'objectif de cette partie

173. WINTER, H. H. en *Journal of Rheology* **1986**, 30, 367.

174. NÉMETHY, G.; SCHERAGA, H. A. en *The Journal of Chemical Physics* **1964**, 41, 680.

136. WANG, X.; WU, C. en *Macromolecules* **1999**, 32, 4299–4301.

est d'étudier des solutions de PMAA dans différents ratios de solvant deutéré/hydrogéné à la même concentration et à un degré d'ionisation $\alpha = 0$ à la fois par turbidimétrie et rhéologie.

5.2.1 Mesures en transmittance

L'évolution de la transmittance de solutions à 100 g/L de PMAA dans des ratios D_2O/H_2O différents et pour $\alpha = 0$ en fonction de la température est présentée sur la figure 4.30. La rampe utilisée est 1 °C/min.

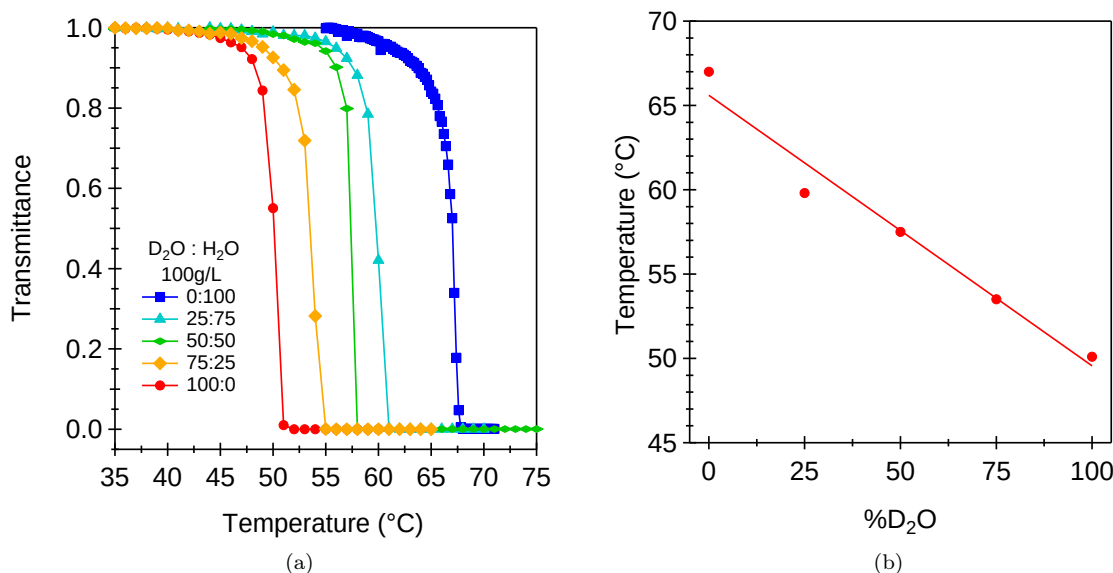


FIGURE 4.30 – (a) Transmittance en fonction de la température pour différent ratio H_2O/D_2O pour une solution de PMAA à 100 g/L avec une rampe de 1 °C/min (b) Influence du ratio H_2O/D_2O sur la température de transition, la ligne pleine représente une évolution linéaire.

Le ratio deutérium/hydrogène du solvant a une grande influence sur la température de transition du polymère. Plus le solvant est deutéré et moins la température de transition est élevée. De plus, l'évolution de T_{PdT} en fonction du ratio H_2O/D_2O semble être linéaire. Ces résultats se rapprochent fortement de ceux observés pour le poly[N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-pyrrolidone] (PNMEP) pour lequel la différence de température de transition de phase est de 8 ° entre D_2O et H_2O ¹⁷⁵. Tout d'abord, pour le PMAA, une couche d'hydratation dynamique est formée par des interactions de type van der Waals autour des macromolécules (cf chapitre 2). Ces forces de vdW étant principalement définies entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et l'atome de carbone du groupement hydrophobe. Lorsque plusieurs groupements hydrophobes se regroupent, la suppression de leur couche d'hydratation respective permet de fournir de l'énergie libre qui contribue au repli de la chaîne sur elle-même et par conséquent à la conformation globulaire. Contrairement au PNIPAM la stabilité de la conformation du PMAA n'est donc pas assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et le polymère. Néanmoins, les liaisons hydrogène sont les interactions essentielles au maintien de la structure compacte des globules au delà de la transition de phase¹⁷⁶. Le PMAA possède un groupement acide carboxylique qui est à la fois donneur (-OH) et accepteur (C=O) de liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène étant plus forte dans D_2O que H_2O , la structure très compacte au delà de la transition est plus stabilisée dans D_2O que H_2O . Ces deux facteurs semblent expliquer pourquoi la LCST du PMAA possède une telle dépendance vis à vis de la nature isotopique du solvant. Finalement, il est évident que des expériences complémentaires sont nécessaires à une compréhension plus complète et rigoureuse de ce phénomène.

175. SUN, J. et al. en *Macromolecules* **2010**, 43, 4041–4049.

176. CHO, Y. et al. en *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 15188–15193.

5.2.2 Comparatif avec la rhéologie

Comme pour l'échantillon en solvant deutéré, des mesures de modules ont été effectuées sur les solutions précédemment étudiées en transmittance en utilisant une rampe de température identique. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.31.

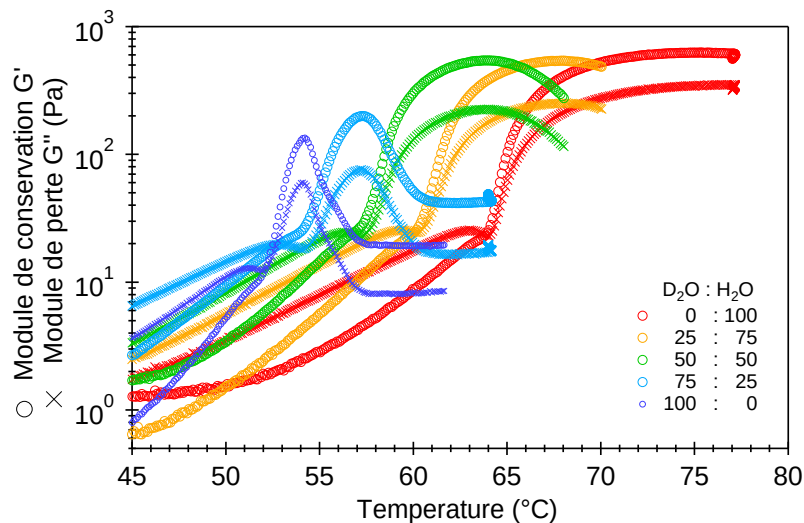


FIGURE 4.31 – Influence du ratio D_2O/H_2O sur l'évolution des modules pour des solutions de PMAA à 100 g/L pour une rampe de 1 °C/min

L'allure globale reste la même malgré le changement de solvant mais certaines caractéristiques semblent se dégager. La valeur des modules au point de croisement est quasiment identique pour les cinq mélanges étudiés. Le régime transitoire, est quand à lui différent avec une augmentation plus ou moins importante des modules. A ce sujet, des mesures de reproductibilités ont été effectuées et ont montré une évolution aléatoire des modules au sein de ce domaine transitoire. Le maximum atteint n'ayant pas toujours la même valeur. Il semble donc difficile de discuter de l'influence du ratio D_2O/H_2O sur l'intensité de ce pic. Enfin, suivant le ratio D_2O/H_2O , les modules n'ont pas tous atteint un équilibre. Il faudra regarder leur évolution sur des temps plus longs afin de discuter de la nature des gels formés. Les températures de gel obtenues en rhéologie sont comparées avec celles déterminées par turbidimétrie sur la figure 4.32.

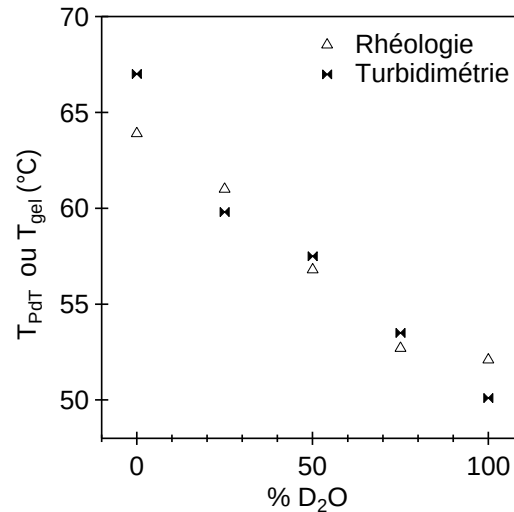


FIGURE 4.32 – Comparatif des températures de transitions de phase obtenues en rhéologie et par turbidimétrie en fonction du ratio D_2O/H_2O pour des solutions de PMAA à 100 g/L et $\alpha = 0$.

Il existe un très bon accord entre les deux températures ce qui confirme le fait que la transition de phase du PMAA est accompagnée par la formation d'un gel physique.

5.2.3 Étude temporelle

Dans l'objectif de discuter de l'évolution des modules au delà de la transition de phase pour des temps longs, des expériences de cinétique sur le gel formé ont été effectuées. Il était impossible d'utiliser un protocole identique à celui réalisé en diffusion de neutrons aux petits angles et en RMN pour lesquels l'échantillon était placé directement à une température supérieure à sa température de point de trouble (expérience de "T-jump"). En effet, il faut un certain temps entre le dépôt de la solution sur le plan Peltier et la mise en place du montage précédemment exposé. Il a donc été décidé de réaliser une rampe de 1 °C/min partant de 25 °C jusqu'à une température $T = T_{PdT} + 10$ °C. Puis la température est fixée à cette dernière valeur afin d'observer l'évolution des modules dans le temps. La concentration des solutions est égale à 120 g/L afin d'obtenir des modules suffisamment élevés. La rampe en température étant plus ou moins longue suivant la composition du solvant, l'échelle de temps a été modifiée telle que $t=0$ corresponde au point de croisement des modules et donc au point de gel pour chaque échantillon.

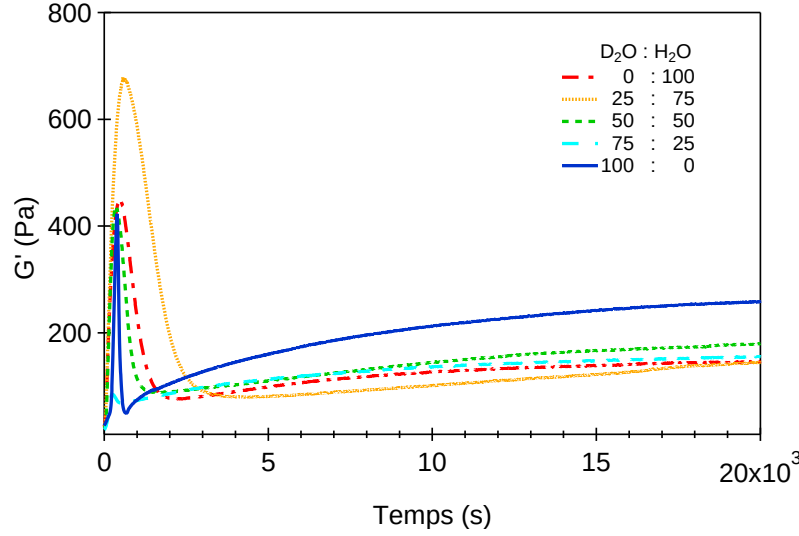


FIGURE 4.33 – Évolutions des modules élastiques des gels au delà du point de gel T_{gel} pour des solutions de PMAA à 120 g/L et pour différentes fractions de solvant D_2O/H_2O .

Les modules mesurés pour les gels varient sur des temps très longs comparables à ceux mesurés en RMN ou bien en diffusion aux petits angles. Le gel physique formé au delà de la transition de phase possède des propriétés mécaniques reliés à l'architecture au niveau macromoléculaire. De plus, le domaine transitoire (2) existe dès lors que l'échantillon se situe au delà de T_{PdT} . A l'exception de l'échantillon 25 : 75 (D_2O/H_2O), le pic du régime transitoire est de plus en plus large lorsque la quantité de H_2O au sein du mélange de solvant augmente. Il est cependant très difficile de discuter de l'influence du solvant sur les caractéristiques mécaniques du gel. Il semblerait que plus le solvant est deutéré et plus le module élastique du gel est important mais le manque de reproductibilité des mesures ne permet pas de conclure sur ce phénomène.

6 Conclusion

L'acide poly(méthacrylique) en solution aqueuse est un polymère à LCST. Ce caractère LCST existe seulement lorsque le degré d'ionisation de la chaîne est nul. La présence de charges sur le squelette macromoléculaire du PMAA supprime son caractère LCST. Les interactions électrostatiques répulsives et de longue portée semblent responsables de ce phénomène bien qu'aucune preuve n'ait été apportée à ce sujet au cours de ce travail.

Les expériences de RMN et de diffusion de neutrons aux petits angles ont permis d'établir un mécanisme pour cette transition. Dans les premières minutes au delà de la température de point de trouble, les pelotes de polymères se contractent ce qui se traduit par un ralentissement de la dynamique des molécules de solvant. Les interactions polymère/solvant ne sont plus attractives mais répulsives. Des agrégats de globules de PMAA se forment par l'intermédiaire de liens physiques ce qui coïncide avec l'apparition d'un comportement de type gel. L'évolution structurale des agrégats s'effectue en deux régimes distincts dont la durée dépend de la concentration. Le premier régime dit diffusif correspond à la formation des deux phases riches en polymère et riches en eau selon des processus diffusifs de décomposition spinodale ou nucléation croissance selon la température d'étude. Le second régime est un régime de séparation de phase viscoélastique durant lequel la croissance des deux phases est contrôlée par les propriétés viscoélastiques du gel. Ce mécanisme de déshydratation des globules de polymère et de formation d'agrégats semble assez similaire à celui observé pour des solutions aqueuses de PNIPAM.

La transition de phase dépend de façon spectaculaire de la nature isotopique des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. A concentration égale, la température de point de trouble est plus faible de 16 °C dans D_2O en comparatif de celle observée dans H_2O . Ce comportement est attribué à la meilleure stabilisation des globules déshydratés par D_2O vis à vis de H_2O .

Interactions PMAA-nanoparticules de silice en solution

1	Nanocomposites polymère-particule	142
1.1	Généralités sur les nanocomposites	142
1.1.1	Les différents types de charges	143
1.1.2	Interactions matrice-charge	143
1.1.3	Élaboration des nanocomposites	143
1.1.4	Cas particulier des nanoparticules de silice	144
1.2	Système PMAA-Ludox en solutions aqueuses	144
1.2.1	Caractérisation des particules nues	145
1.2.2	Diffusion de rayons X aux petits angles	148
1.2.3	Interactions PMAA-Ludox LS	151
2	Renforcement des interactions PMAA/charge	153
2.1	Modifications chimiques des nanoparticules	154
2.1.1	Réactifs de silanisation	154
2.1.2	Protocoles expérimentaux	154
2.2	Caractérisation des nanoparticules greffées	155
2.2.1	Analyse par RMN ^{13}C et ^{29}Si à l'état solide	156
2.2.2	Potentiel zêta	157
2.2.3	Diffusion de rayons X aux petits angles	158
2.3	Adsorption	161
2.3.1	Influence de l'agent greffé	161
2.3.2	Influence de la masse molaire du polymère	162
3	Stabilité des solutions PMAA/nanoparticules de silice	162
3.1	Préparation des nanocomposites en solution	163
3.2	Étude des systèmes PMAA/Ludox LS par diffusion de rayons X aux petits angles	163
3.3	Étude des systèmes PMAA/nanoparticules <i>SAQ2</i> par diffusion de rayons X aux petits angles	164
4	Conclusion	166

Comme il a été vu dans les chapitres précédents, le PMAA en solution est un polyélectrolyte, sa conformation dépend de son taux d'ionisation. Son comportement rhéologique peut être modifié par changement de pH. A pH suffisamment faible, i.e. dans sa conformation globulaire, il possède un caractère antithixotrope relativement complexe qui dépend à la fois de la concentration et du taux d'ionisation. Le PMAA est aussi un polymère à LCST en solution aqueuse à $\alpha = 0$. Ces nombreuses caractéristiques en font un polyélectrolyte aux propriétés stimulables en solution.

L'obtention d'un nanocomposite se fait par ajout de nanoparticules au sein d'une matrice polymère. Les propriétés finales du nanocomposite sont étroitement reliées à la nature du polymère et de la charge ainsi qu'aux interactions entre les deux constituants. Du fait de son caractère stimuable, le PMAA est un candidat très intéressant dans l'optique de comprendre la relation entre les propriétés en solution d'un nanocomposite et ses propriétés à l'état solide après évaporation du solvant. En effet, les propriétés mécaniques du nanocomposite pourraient être influencées par la conformation adoptée par la chaîne lors de sa préparation en solution. De même, les interactions PMAA/nanoparticule en solution sont susceptibles de dépendre du pH. Lors de l'élaboration d'un nanocomposite à l'état solide par évaporation du solvant (séchage), le recours à ce polymère stimuable permettrait d'étudier l'influence des interactions polymère/nanoparticule, de la température, de la conformation adoptée par le polymère et des sollicitations rhéologiques en solution sur les caractéristiques mécaniques finales du nanocomposite.

Préalablement, à l'étude complète de l'influence des caractéristiques en solution du nanocomposite sur ses propriétés à l'état final, la nature des interactions entre le polymère et les nanoparticules doit être déterminée. L'objectif de ce chapitre est par conséquent l'étude des interactions nanoparticules de silice/PMAA en solution aqueuse diluée.

1 Nanocomposites polymère-particule

L'ajout de charges inorganiques nanométriques dans une matrice polymère a pour objectif l'amélioration significative des propriétés mécaniques et thermiques notamment, de la matrice. Une voie possible pour l'élaboration de matériaux nanocomposites actuels repose sur l'évaporation de solvant. La formation de la microstructure au cours de ce procédé de mise en œuvre reste un phénomène mal compris. Cette problématique est importante dans le cas par exemple de peintures dont les propriétés macroscopiques, rhéologiques en particulier, doivent être maîtrisées à la fois à l'état liquide et solide. Dans ce contexte, des systèmes modèles composés de poly(acide méthacrylique), de nanoparticules de silice en solvant aqueux seront étudiés, chacun des composants de ces systèmes étant choisi de façon à mimer les peintures. La formulation de matériau aux propriétés rhéologiques et mécaniques contrôlées passe par la compréhension des relations entre la structure et la dynamique de ces matériaux de l'échelle nanométrique à l'échelle microscopique au cours de chacune des étapes de leur élaboration. En solution, les charges affectent l'organisation des chaînes polymères et induisent, au niveau des interfaces, un ordre local des chaînes pouvant modifier la structuration en phase solide de ces composites. C'est pourquoi la dispersion des charges au sein de la matrice est étudiée ainsi que les interactions entre les deux composants du nanocomposite. Il a été précédemment vu que le PMAA en solution aqueuse est sensible au changement de pH, de température ainsi qu'au cisaillement. L'utilisation du PMAA comme polymère stimuable a pour objectif de corréler le comportement en solution et son évolution au cours du séchage à son organisation à l'état solide.

1.1 Généralités sur les nanocomposites

Un nanocomposite est composé de deux éléments : une matrice polymère et des charges dont l'une des dimensions se situe dans la gamme nanométrique. Il existe une grande variété de nanocomposites du fait de la grande diversité des éléments les constituant. Le nanocomposite se différencie du composite classique par le fait que la charge possède une taille du même ordre de grandeur qu'une chaîne de polymère. En règle générale, l'échelle de longueur est la dizaine de nanomètres pour le rayon de giration du polymère et le diamètre de la charge renforçante d'où l'appellation nanocomposite. Du fait de cette taille caractéristique très similaire, la surface de contact entre la charge et le polymère est maximisée et l'intensité des interactions peut être très importante suivant la nature de l'interaction charge/matrice. L'influence de la nature des charges et du polymère est évoquée par la suite afin de comprendre la problématique d'interaction polymère/charge en solution.

1.1.1 Les différents types de charges

Les nanocharges sont caractérisées par leur forme, leur taille, la nature chimique de leur surface ainsi que leur charge surfacique. L'ensemble de ces paramètres détermine les interactions avec la matrice polymère et en partie les propriétés finales du nanocomposite. Les principaux types de charges rencontrées dans l'élaboration de nanocomposites sont : le noir de carbone¹⁷⁷, les nanotubes de carbone¹⁷⁸, les argiles¹⁷⁹ ou encore les particules de silice¹⁸⁰. La surface des charges peut également être modifiée chimiquement afin de modifier leur dispersion et/ou interactions avec la matrice polymère. En ce sens, le greffage chimique de molécules à la surface des particules¹⁸¹ ou bien directement de chaînes polymères de la matrice ont montré une amélioration de la dispersion des charges¹⁸².

1.1.2 Interactions matrice-charge

L'interface polymère-matrice joue un rôle essentiel dans les propriétés finales du nanocomposite. Plus les particules sont petites et plus la surface disponible par atome est importante (en supposant une dispersion optimale de ces charges). A titre d'exemple une charge cubique contenant 4096 atomes possède 33% de ces atomes en surface. Lorsque ce cube est divisé en 8 cubes identiques de plus petite taille, le pourcentage d'atomes en surface passe à 58% et atteint 88% si l'opération est répétée une fois supplémentaire¹⁸³. La surface développée par unité de masse aussi appelée surface spécifique (exprimée en m²/g) est une caractéristique intrinsèque de la charge. Il existe deux catégories distinctes d'interface définies par la nature des interactions avec le polymère :

i) Liens physiques

Cette catégorie d'interfaces regroupe les interactions polymère-charge ayant lieu par l'intermédiaire d'interactions physiques faibles telles que les liaisons hydrogènes, les interactions de van der Waals ou encore les liaisons ioniques.

ii) Liens chimiques

Le polymère est relié de façon covalente à une ou plusieurs nanocharges ce qui crée des liaisons fortes.

Le principal objectif dans la préparation des nanocomposites est d'obtenir une bonne dispersion des charges au sein de la matrice polymère afin de maximiser l'interface. En règle générale, les interactions de type vdW entre nanoparticules ont tendance à favoriser la formation de clusters voire d'agrégats. L'obtention d'un nanocomposite au sein duquel la dispersion des charges est optimale est difficile à accomplir¹⁸⁴.

1.1.3 Élaboration des nanocomposites

En règle générale, il existe trois façons de disperser les charges inorganiques au sein de la matrice polymère. La première consiste à directement introduire les charges dans la matrice à l'état fondu ou dans une solution du polymère considéré. Il s'agit d'une méthode dite "top-down". La seconde consiste à polymériser *in situ* le monomère au sein de la solution de nanoparticules. Enfin, il peut être envisagé de préparer simultanément le polymère et la charge *in-situ*. Les deux dernières méthodes sont qualifiées d'approches "bottom-up". L'objectif de ce chapitre étant d'étudier l'influence des propriétés stimulables du PMAA en solution, la méthode top-down illustrée par la figure 5.1 a été adoptée.

177. EHRBURGER-DOLLE, F. et al. *Langmuir* **2001**, 17, 329–334.

178. BOKOBZA, L. en *Polymer* **2007**, 48, 4907–4920.

179. WANG, Y. et al. en *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 1879–1883.

180. BUGNICOURT, E. et al. *Polymer* **2007**, 48, 949–958.

181. PAQUIEN, J.-N. et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, 260, 165–172.

182. KUMAR, S. K. et al. *Macromolecules* **2013**, 46, 3199–3214.

183. CASERI, W. en in *Hybrid Materials*, KICKELBICK, G., éd. ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA : 2006, p. 49–86.

184. JUDEINSTEIN, P. ; SANCHEZ, C. en *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511–525.

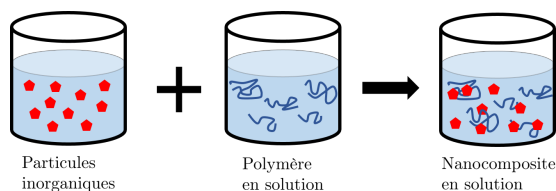


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de l'approche "top-down" adoptée pour l'élaboration de nanocomposites à base de poly(acide méthacrylique).

L'approche "top-down" nécessite l'emploi de méthodes physiques afin de rompre les liens physiques entre charges et de les disperser au sein de la matrice polymère préalablement préparée.

1.1.4 Cas particulier des nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice sont des nanocharges très utilisées dans le domaine des nanocomposites. Elles peuvent être obtenues via différentes voies de synthèses mais la plus utilisée reste le procédé sol-gel développé par Stöber¹⁸⁵. Ce procédé est basé sur des réactions d'hydrolyse et condensation d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). La réaction catalysée en milieu basique permet d'obtenir des oligomères qui vont croître jusqu'à atteindre une taille colloïdale. La surface des nanoparticules de silice est composée d'une multitude de groupements chimiques comme le montre la figure 5.2¹⁸⁶.

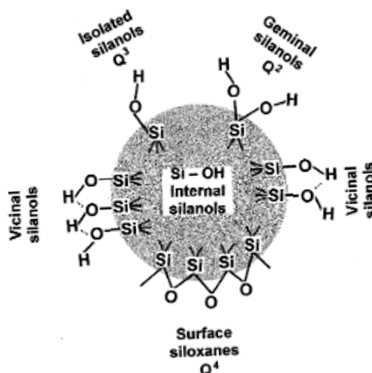


FIGURE 5.2 – Schéma d'une nanoparticule de silice comportant différents groupements de surface¹⁸⁶.

La densité moyenne de groupements OH à la surface des nanoparticules¹⁸⁷ est comprise entre 4 et 6 nm^{-2} . Les groupements silanols de surface constituent des sites d'adsorption idéaux notamment par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. De plus, l'un des intérêts des groupements silanols situés en surface des nanoparticules de silice réside en leur grande réactivité autorisant le greffage de groupements chimiques variés par réaction de silanisation notamment¹⁸⁸. C'est pourquoi, il a été décidé dans ce travail d'utiliser ce type de nanoparticules.

1.2 Système PMAA-Ludox en solutions aqueuses

Le PMAA étant un polyélectrolyte dont la conformation évolue en milieu aqueux avec le pH, il a été choisi d'utiliser des nanoparticules stables en solution aqueuse sur une large gamme de pH afin de créer un système composite en solution. Les nanoparticules de silice (Ludox) constituent le candidat idéal du fait de leur caractère

185. STÖBER, W. et al. *Journal of colloid and interface science* **1968**, 26, 62–69.

186. ZHURAVLEV, L. T. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1–38.

187. ZHURAVLEV, L. T. *Langmuir* **1987**, 3, 316–318.

188. ROSENHOLM, J. M. et al. *Langmuir* **2007**, 23, 4315–4323.

hydrophile et de leur stabilité dans l'eau. De plus, leur surface est sensible au changement de pH, ce qui va influencer les interactions polymère-particule. Une solution aqueuse commerciale (Sigma-Aldrich) de Ludox LS a été utilisée au cours de ce travail. Les nanoparticules ont été caractérisées et leur stabilité en fonction du pH a été analysée. Des études d'adsorption du PMAA à la surface des nanoparticules ont ensuite été réalisées afin de caractériser les interactions polymère-charge en solution aqueuse en fonction du pH.

1.2.1 Caractérisation des particules nues

Les nanoparticules Ludox se présentent sous la forme de solutions concentrées à 300 g/L pour les Ludox LS. Avant tout emploi les nanoparticules sont diluées pour atteindre une concentration de 100 g/L puis dialysées pendant 48 heures contre de l'eau ultra-pure afin de supprimer toute trace de stabilisants tels que des tensioactifs. Suite à cette opération leur pH se situe autour de 8. La solution mère de nanoparticules de silice est utilisée pendant une quinzaine de jour et sa stabilité colloïdale est régulièrement vérifiée par DLS afin de détecter tout phénomène d'aggrégation. Les principales caractéristiques de ces nanoparticules données par le fabricant sont présentées dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Caractéristiques des nanoparticules de Ludox LS selon le fournisseur.

Lot	Diamètre (nm)	Surface Spécifique (m^2/g)
Ludox LS	12	215

1.2.1.1 Stabilité en fonction du pH

La stabilité des nanoparticules se reflète au travers de leur charge de surface. Les nanoparticules de silice possèdent des groupements silanols à leur surface dont la charge dépend du pH. Par conséquent la charge globale des particules devrait être influencée par le pH. La présence de particules chargées en solution induit une modification de la répartition des ions près de cette surface afin d'assurer l'électro-neutralité. D'un point de vue électrochimique, la répartition des charges à la surface des nanoparticules et dans les couches d'hydratation proches est décrite par le modèle de Stern. La figure 5.3 représente les différentes couches de contre-ions à la surface d'une nanoparticule de silice ainsi que l'évolution du potentiel électrostatique.

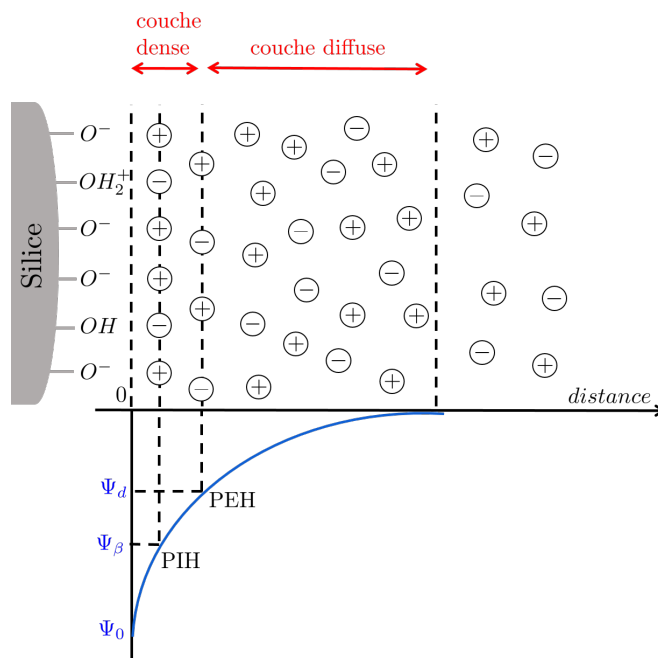


FIGURE 5.3 – Schéma de la répartition des contre-ions proches d'une nanoparticule de silice chargée négativement en surface.

La couche de surface, de potentiel Ψ_0 , est composée d'ions OH^- et H^+ . Tout proche de cette couche se trouvent des contre-ions fortement adsorbés. L'ensemble forme la couche dense limitée par le plan interne de Helmholtz (PIH), qui possède un potentiel Ψ_β . La couche diffuse, allant de 10 Å à quelques μm , s'étend du plan externe de Helmholtz (PEH) au point pour lequel le potentiel devient nul. Elle est composée de contre-ions qui achèvent de compenser le surplus de charges apporté par la nanoparticule. Les interactions entre ces ions et la surface des colloïdes peuvent être considérées comme négligeables.

1.2.1.2 Potentiel zeta et point de zéro charge

Expérimentalement, il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel de chacune des couches décrites par le modèle de Stern. Une nanoparticule chargée au sein d'une solution est en mouvement (mouvement Brownien) et seule une partie du liquide contenant les contre-ions reste liée à elle tandis que l'autre partie est beaucoup plus mobile. Il est possible dans ce cadre de définir localement un plan de cisaillement qui sépare ces deux entités. Il existe ainsi une différence de potentiel entre la solution neutre et le plan de cisaillement qui se nomme potentiel zêta, noté ζ . En première approximation, le potentiel zêta peut être considéré comme égal au potentiel du PEH. Le potentiel zêta dépend de la force ionique de la solution. Lors de l'ajout d'ions en solution, la double couche est comprimée et en particulier la couche diffuse. Le potentiel zêta diminue et l'électro-neutralité est atteinte à une distance plus faible du colloïde. L'adsorption de molécules à la surface du colloïde a aussi pour effet la diminution du potentiel zêta.

Le point de charge nulle ou point isoélectrique correspond au point d'annulation de charge au niveau du plan de cisaillement de la particule. Celui-ci peut être déterminé par simple dosage acido-basique d'une solution de nanoparticules par le biais de la détermination de la charge de surface σ exprimée en C/m^2 . Pour une solution de particules de silices chargées négativement, la mesure de la consommation de protons par la surface donne accès au potentiel de surface à l'aide de la formule suivante¹⁸⁹ :

$$\sigma = \frac{(H_{tot} - h + OH)V_{tot}F}{A} \quad (5.1)$$

H_{tot} représente la concentration totale de protons ajoutés en solution. OH et h représentent la concentration en ions hydroxyde et en protons libres respectivement. Enfin V_{tot} désigne le volume total de la solution, F la constante de Faraday exprimée en C/mol et A la surface spécifique des nanoparticules.

1.2.1.3 Méthode expérimentale

Le transport de charges nécessite la présence d'un électrolyte au sein de la solution. De plus, le potentiel zêta de solutions de silice dépend de la force ionique totale de la solution. Avant de réaliser des mesures de potentiel zêta à différents pH, il a donc été décidé de vérifier l'influence de l'ajout de NaCl à différentes concentrations sur la mesure de ζ . Pour ce faire, des solutions de Ludox LS à 2 g/L sont préparées par dilution puis la quantité souhaitée de sel est ajoutée. Les mesures de potentiel zêta sont réalisées sur un appareil Nanozetasizer de Malvern à l'aide de cuves possédant deux électrodes. La figure 5.4 montre la dépendance du potentiel zêta (calculée par le logiciel à partir de l'approximation de Schmoluchowski) de solutions de silice LS à 2 g/L et pH=8 en fonction de la concentration en NaCl ajoutée.

189. DOVE, P. M. ; CRAVEN, C. M. en *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, 69, 4963–4970.

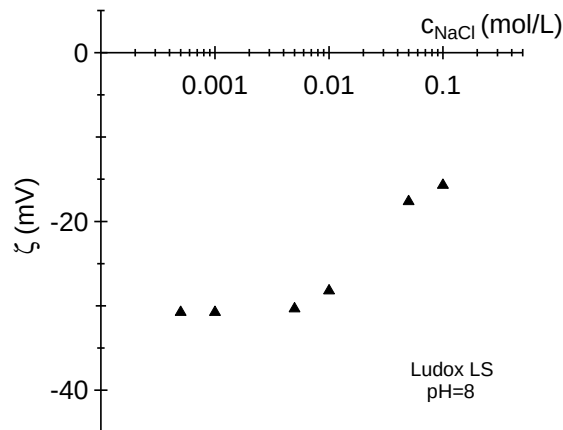


FIGURE 5.4 – Dépendance du potentiel zêta à la concentration en sel de solutions de nanoparticules Ludox LS à 2 g/L et pH=8.

Au delà d'une concentration en sel égale à 0.01 M, le potentiel zêta n'est plus indépendant de la concentration en sel. Il a donc été décidé de travailler à une concentration de 0.01 M en sel ajouté pour le reste de l'étude.

1.2.1.4 Mesures sur les Ludox LS

Afin de déterminer l'influence du pH sur le potentiel zêta des nanoparticules de silice, des solutions à 2 g/L en Ludox LS à des pH différents ont été préparées. Le pH est ajusté à l'aide de solutions de $NaOH$ et HCl à 0.1 M. Puis la quantité exacte de $NaCl$ à ajouter est calculée afin d'obtenir la force ionique souhaitée. De même, le dosage d'une solution de Ludox LS par une solution de HCl à 0.01 M a permis de calculer la dépendance de la charge surfacique des particules au pH, à l'aide de l'équation (5.1). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.5.

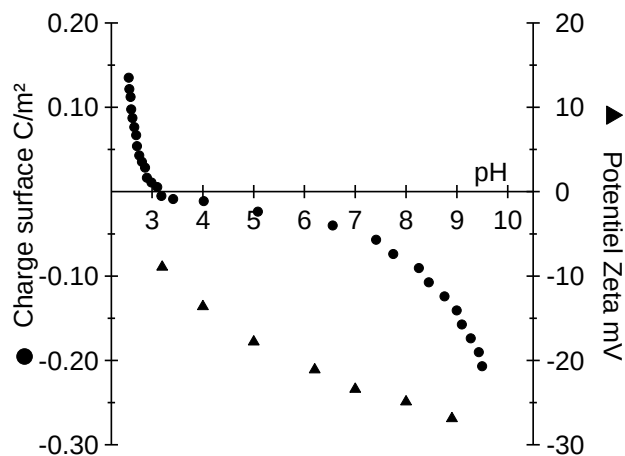


FIGURE 5.5 – Évolution du potentiel zêta et de la charge surfacique de solutions de nanoparticules Ludox LS à 2 g/L et 0.01 M $NaCl$ en fonction du pH.

Plus le pH augmente et plus la charge surfacique des particules de silice diminue ce qui coïncide avec l'augmentation du nombre de groupements chargés négativement à la surface des particules. Le point à $pH \approx 3$ pour lequel la charge surfacique est nulle correspond au point de charge nulle de la silice. A ce pH, les particules sont globalement neutres. Le potentiel zêta suit globalement la même évolution que la charge de surface. Il est négatif sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée. En terme de stabilité, plus les particules sont chargées et plus elles se repoussent mutuellement

et par conséquent plus la stabilité colloïdale est importante. Une solution à pH=9 et donc plus stable que la même solution à pH=3.

1.2.2 Diffusion de rayons X aux petits angles

Les solutions de nanoparticules de silice ont été caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles. Les résultats ont été obtenus au synchrotron SOLEIL sur le spectromètre Swing. La gamme de vecteur de diffusion associée à ses expériences est comprise entre $0.003 \text{ \AA}^{-1}$ et $0.35 \text{ \AA}^{-1}$.

1.2.2.1 Taille et surface spécifique

La taille et la polydispersité des silices ont été déterminées à pH=3 et 1 g/L. Un modèle de type sphère dure est utilisé pour décrire la courbe de diffusion. Le facteur de forme $P(q, r)$ d'une sphère dure de rayon r s'écrit :

$$P(q, R) = \frac{9}{q^6} \left(\frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{r^3} \right)^2 \quad (5.2)$$

L'intensité diffusée dépend aussi de la polydispersité de l'échantillon. Le modèle de sphère dure est convolué avec une fonction de polydispersité de type log-normale $p(r, r_0, \sigma)$ où r_0 représente le rayon moyen et σ la variance.

$$I(q) \propto \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} P(q, r) r^3 p(r, r_0, \sigma) dr \quad (5.3)$$

où N est le nombre d'objets diffusant et V leur volume total. La fonction de type log-normale s'écrit :

$$p(r, r_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} r \sigma} \exp \left(-\frac{\ln(r/r_0)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (5.4)$$

La mesure effectuée en diffusion de rayons X (figure 5.6) donne un rayon $r=8.0 \text{ nm}$ très similaire à celui fournit par le fabricant. La polydispersité est assez faible avec $\sigma=0.15$. L'intensité diffusée présente une pente proportionnelle à q^{-4} caractéristique d'objets de type sphère dure. Aux petits vecteurs de diffusion, un plateau est atteint et aucun pente synonyme d'aggrégation n'est observée. Cela confirme la bonne dispersion des silices après l'étape de dialyse.

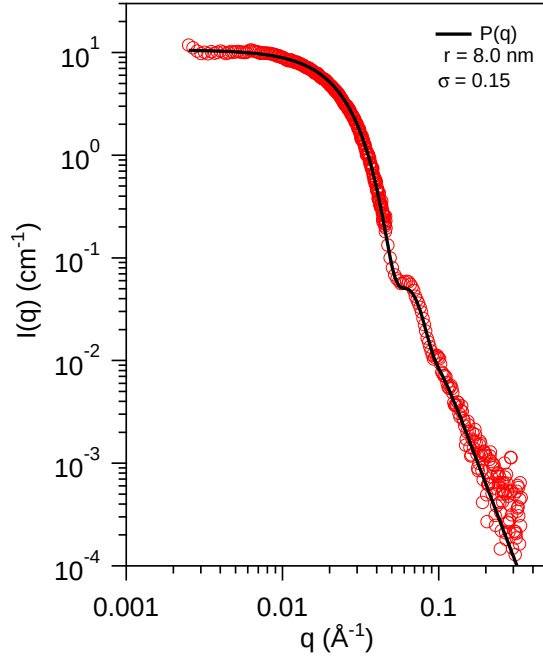


FIGURE 5.6 – Intensité diffusée d’une solution de nanoparticules Ludox LS à 1 g/L et pH=3. Le trait plein correspond à la description par un facteur de forme avec $r=8.0$ nm et $\sigma=0.15$.

Aux grandes valeurs du vecteur de diffusion q (i.e. $q \gg 0.08 \text{ \AA}^{-1}$, le régime de Porod fournit des renseignements sur le type d’interface entre les particules et le solvant (voir annexe). La surface spécifique S_{spe} des nanoparticules est calculée à partir de la valeur aux grands q de $f(q) = Iq^4$ ainsi que de la fraction volumique Φ en nanoparticules et de la densité de la silice $d=2.2 \text{ g/cm}^3$:

$$S_{spe} = \frac{Iq^4}{2\pi\Phi(\Delta\rho)^2d} \quad (5.5)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité de longueur de diffusion entre les particules et l’eau. La surface spécifique des particules de Ludox obtenue par l’intermédiaire de la loi de Porod est d’environ $185 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est en accord avec la valeur $215 \text{ m}^2/\text{g}$ indiquée par le fournisseur.

1.2.2.2 Influence du pH et de la concentration

Les solutions de nanoparticules ont aussi été étudiées à pH=6 et pH=9 afin d’observer l’influence de l’augmentation du nombre de charges négatives à la surface des nanoparticules. La figure 5.7 présente l’évolution de l’intensité diffusée $I(q)$ avec le pH pour deux concentrations différentes : 1 g/L et 20 g/L.

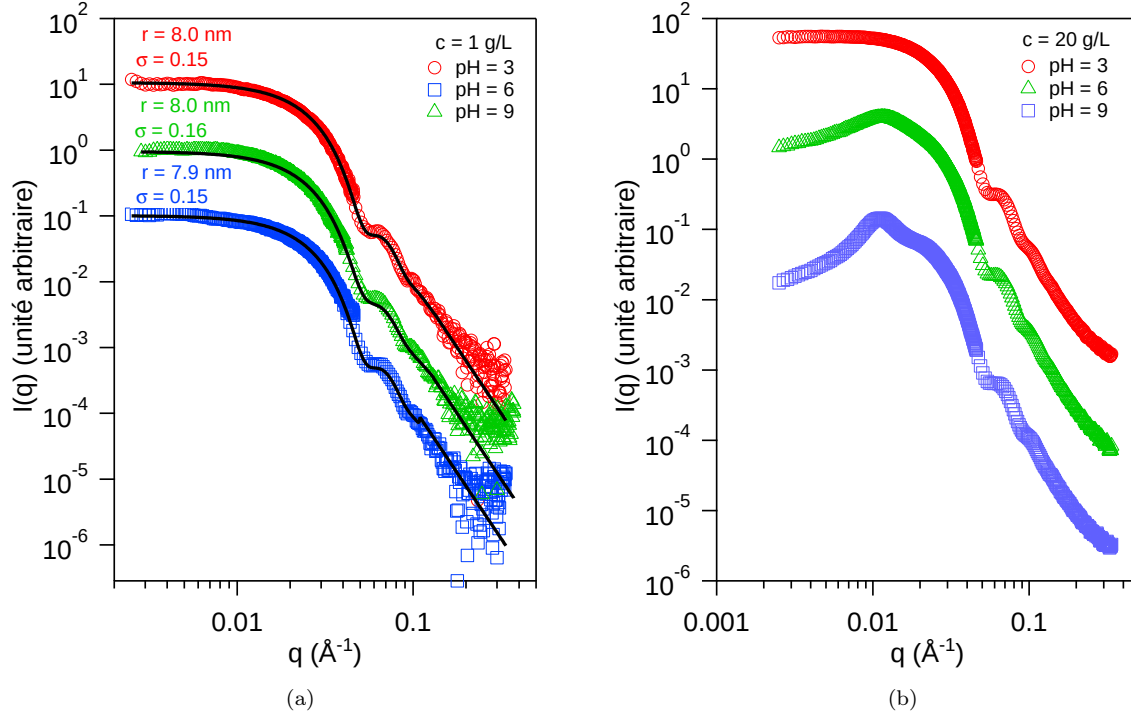


FIGURE 5.7 – Intensité diffusée de solutions de nanoparticules Ludox LS à pH=3, pH=6 et pH=9 à (a) 1 g/L et (b) 20 g/L. Les traits pleins correspondent à la description des données par un facteur de forme de sphère dure. Les intensités à pH=6 et pH=9 ont été multipliées par un facteur afin de visualiser la différence d'allure entre courbes.

Pour des solutions à 1 g/L, la courbe de diffusion est strictement identique quel que soit le pH et l'ajustement par un facteur de forme de sphère dure donne les mêmes rayons ainsi que les mêmes valeurs de polydispersité. L'absence de pente aux petits vecteurs de diffusion est une preuve de la stabilité de la suspension de silice sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée. En revanche pour une concentration en nanoparticules de 20 g/L, les courbes ne sont plus identiques et un pic de structure apparaît à pH=6 et pH=9. Aucun pic n'est visible pour la solution à pH=3. Le pic de structure traduit la présence d'interactions inter-particules. Lorsque le pH augmente, des charges négatives apparaissent à la surface des nanoparticules, et des répulsions électrostatiques interviennent alors.

1.2.2.3 Évolution du pic de structure

Pour les figures de diffusion possédant un pic de structure, la division de l'intensité diffusée par le facteur de forme obtenu à 1 g/L permet d'obtenir le facteur de structure répulsif $S(q)$ (figure 5.8). La position du premier maximum noté q^* permet de déterminer la distance entre deux particules ainsi que le nombre d'aggrégation N_{agg} d'après la relation¹⁹⁰ :

$$N_{agg} = \left(\frac{2\pi}{q^*} \right)^3 \frac{\Phi}{V_{si}} \quad (5.6)$$

au sein de laquelle V_{si} est le volume d'une nanoparticule primaire de rayon $r=6$ nm d'après le fabricant. Dans le cadre des mesures effectuées sur les échantillons de la figure 5.8, le calcul donne $N_{agg} \approx 1.22$ et $N_{agg} \approx 1.70$ à pH=6 et pH=9 respectivement. Malgré le fait que le potentiel zêta des silices montre une augmentation de la valeur absolue de la charge de surface qui devrait induire une augmentation de la stabilité colloïdale avec le pH, l'aggrégation des nanoparticules semble un peu plus importante à pH=9.

190. OBERDISSE, J. et al. *arXiv :cond-mat/0412480* **2004**.

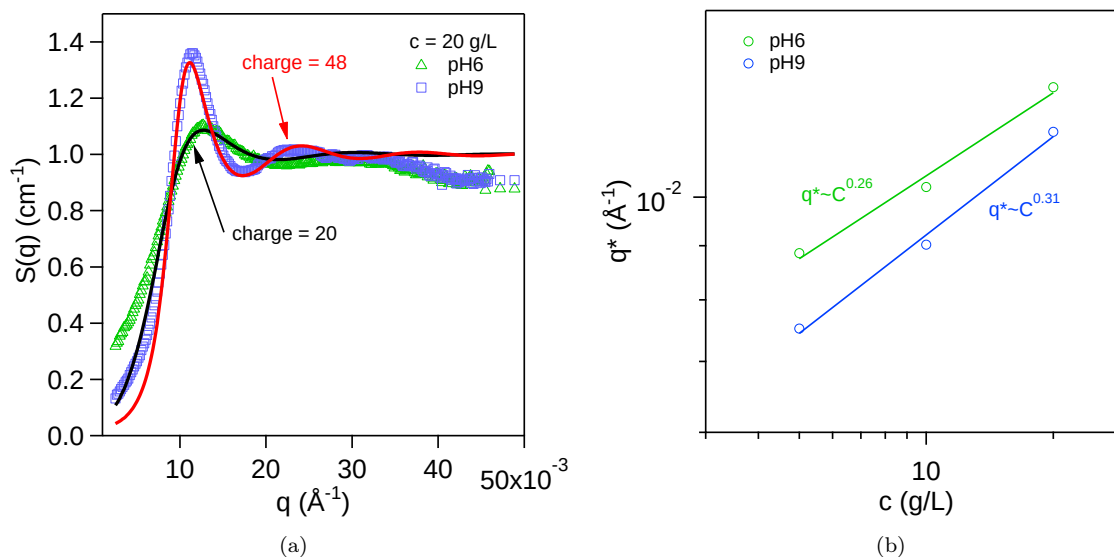


FIGURE 5.8 – (a) Facteur de structure $S(q)$ pour des solutions de Ludox LS à $c=20$ g/L à pH=6 et pH=9. L’ajustement des données, représenté par les traits pleins, est réalisé par un facteur de structure de type HayterMSA. (b) Évolution de la position du pic de structure en fonction de la concentration. Les traits pleins représentent un ajustement des données expérimentales par une loi de puissance de la concentration.

La position du pic de structure évolue en fonction de la concentration. D’après la figure 5.8, une loi de puissance proportionnelle en $c^{0.3}$ semble décrire son évolution. Cet exposant correspond au modèle isotrope développé pour des solutions de particules diluées.

Le facteur de structure a été ajusté par un modèle de de HayterMSA¹⁹¹. La méthode de calcul de ce facteur de structure est présentée sur le site internet du NIST. Ce modèle est adapté puisqu’il prend en compte le rayon des particules et leur charge de surface ainsi que la constante diélectrique du solvant. Le paramètre calculé à partir de ce modèle est la charge des particules exprimée sans unité. Le rayon des particules, la température, la fraction volumique et la constante diélectrique du solvant sont fixés selon les caractéristiques de l’étude. D’après les résultats de la figure 5.8.a, l’augmentation du pH entraîne avec une augmentation de la charge des particules (exprimé en nombre d’électrons) ce qui coïncide avec les résultats obtenus en zétamétrie. Les particules de silice sont d’avantage chargées négativement à pH=9 que pH=6.

1.2.3 Interactions PMAA-Ludox LS

L’adsorption des polymères à l’interface liquide-solide est un processus complexe totalement différent de l’adsorption de petites molécules. Les polymères possèdent la particularité de pouvoir adopter différentes conformations en solution mais aussi à la surface des nanoparticules. La théorie de Scheutjens-Fleer décrit la conformation adoptée par les macromolécules à la surface, qui fait intervenir des trains, des boucles et des queues¹⁹². L’adsorption d’un polyélectrolyte à la surface de nanoparticules dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la force ionique, sa masse moléculaire, sa polydispersité⁹.

Le but de cette section est de déterminer l’influence du pH sur l’adsorption du PMAA à la surface des nanoparticules (Ludox) de silice en solution aqueuse. Les caractéristiques du PMAA utilisé au cours de cette étude sont présentées dans la table 5.2 :

191. HANSEN, J.-P. ; HAYTER, J. B. en *Molecular Physics* **1982**, 46, 651–656.

192. SCHEUTJENS, J. ; FLEER, G. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 178–190.

9. DOBRYNIN, A. ; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049–1118.

TABLE 5.2 – Masses molaires déterminées par SEC.

Lot	$M_w(kg/mol)$	$M_n(kg/mol)$	PDI
1	451	372	1.2

1.2.3.1 Protocole expérimental

Afin de quantifier la quantité de PMAA adsorbé à la surface des particules de Ludox LS, des mesures par TOC (Total Organic Carbon) ont été effectuées. Le principe d'un analyseur TOC est d'oxyder thermiquement le carbone d'un échantillon en CO_2 . Une analyse spectroscopique par infrarouge détermine la quantité de CO_2 ce qui permet de remonter à la quantité de carbone au sein de l'échantillon. Dans le cadre de l'analyse de PMAA par TOC, une courbe d'étalonnage représentant la quantité de carbones en fonction de la concentration en polymère a préalablement été réalisée.

Le protocole expérimental utilisé pour l'étude est le suivant :

- Des solutions contenant 12.5 g/L de Ludox LS et différentes concentrations de PMAA sont préparées. Le pH est ajusté à l'aide de solutions de HCl et $NaOH$ à 0.1 M.
- Les solutions sont centrifugées à l'aide d'une ultra-centrifugeuse à 40000 tours/min pendant 1 h. Les particules de silices ainsi que le polymère adsorbé à leur surface forment un culot solide au fond du tube de centrifugation.
- Le surnageant contenant le polymère non adsorbé est prélevé délicatement puis analysé par mesure TOC afin de déterminer la quantité de PMAA non adsorbé.

1.2.3.2 Adsorption du PMAA à la surface des nanoparticules

Les isothermes d'adsorption du PMAA sur les particules de Ludox LS, réalisées à $T=20\text{ }^{\circ}C$, sont présentées sur la figure 5.9. c_p représente la concentration en PMAA libre.

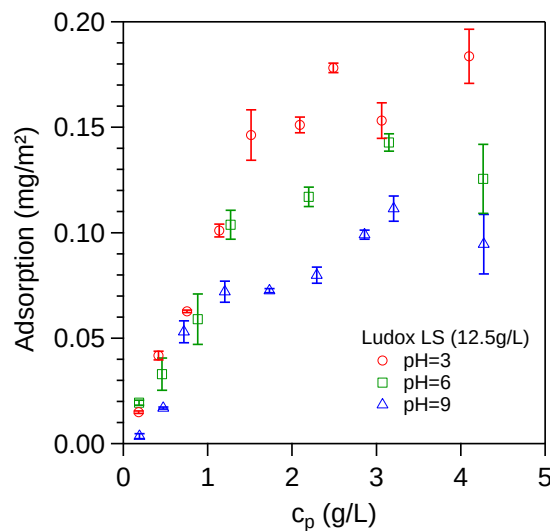


FIGURE 5.9 – Adsorption du PMAA sur des particules de Ludox LS à différents pH.

Les 3 isothermes présentent une allure similaire. Pour des concentrations en polymère libre supérieures à 2.5 g/L la quantité de PMAA adsorbée atteint une valeur limite (plateau). En revanche pour $0 < c_p < 2.5$, la quantité de polymère adsorbée augmente avec la concentration de PMAA. La quantité de polymère adsorbée est faible ce qui traduit le peu d'interactions entre la particule et le PMAA.

Le pH de la solution a une grande influence sur la quantité de polymère adsorbée. La quantité de PMAA adsorbée à la surface des nanoparticules de Ludox décroît lorsque le pH augmente. Le changement de pH influence le processus

de dissociation des groupements carboxyles de la chaîne polymère. Avant la valeur $pH \approx 4.7$ correspondant au pK_a du PMAA (voir chapitre 2), les groupements $COOH$ sont majoritaires devant les groupements COO^- . Au delà de cette valeur, le nombre de groupements carboxylates est majoritaire. De plus, la densité de charge surfacique σ des nanoparticules est négative et décroît lorsque le pH augmente. Cela signifie que les nanoparticules sont de plus en plus chargées négativement. En prenant en compte ces deux facteurs, des répulsions électrostatiques entre la surface des nanoparticules de silice et les macromolécules de PMAA ont lieu sur l'ensemble de la gamme de pH considérée. La quantité de polymère adsorbée diminue lorsque le pH augmente du fait que les macromolécules sont de plus en plus dissociées et les nanoparticules possèdent une surface de plus en plus négative.

1.2.3.3 Interprétation des résultats

L'adsorption du PMAA à la surface des nanoparticules de silice se fait principalement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les groupements silanols des nanoparticules et les groupements acide carboxylique des macromolécules¹⁹³. L'adsorption du PMAA à la surface des nanoparticules a pour effet de diminuer le potentiel zêta des particules comme le montre la figure 5.10. Seule une faible quantité de segments de PMAA est adsorbés à la surface des nanoparticules. La majorité des segments de macromolécules adsorbées se retrouvent sous forme de boucles et queues comme le prédit la théorie de l'adsorption de macromolécules¹⁹². Une partie de ces segments se trouve dans la couche de Stern des nanoparticules ce qui entraîne une baisse du potentiel zêta des nanoparticules puisqu'ils sont chargés négativement du fait de la présence de groupements carboxylate. Le nombre de segments sous forme de queues et boucles étant beaucoup plus important que le nombre de segments adsorbés, le potentiel zêta des nanoparticules de type Ludox LS diminue lors de l'adsorption du PMAA.

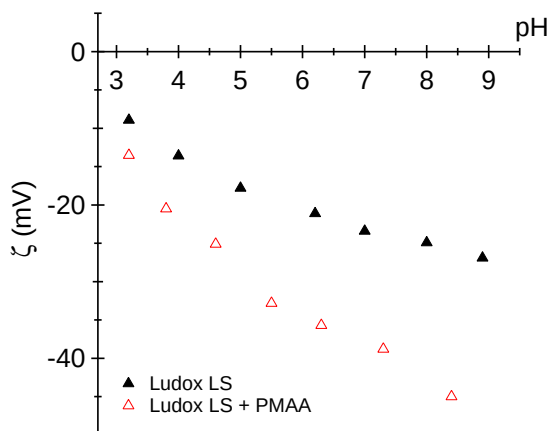


FIGURE 5.10 – Potentiel zêta des nanoparticules de silice Ludox LS à 2 g/L avec ($c_{PMAA}=1$ g/L) et sans PMAA adsorbée.

La baisse du potentiel zêta des nanoparticules est d'autant plus marquée que le pH augmente du fait que le nombre de groupements dissociés des chaînes adsorbées augmente et par conséquent la couche de Stern contient d'avantage d'ions négatifs. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus pour des l'adsorption de poly(acide acrylique) à la surface de nanoparticules de silice¹⁹⁴.

2 Renforcement des interactions PMAA/charge

Les nanoparticules Ludox LS n'interagissent que très peu avec le PMAA. L'un des avantages des particules de silice réside dans la présence de groupements silanols à leur surface qui en font des particules aux propriétés physico-chimiques facilement modifiables par greffage de nouvelles fonctions chimiques. Afin d'augmenter les interactions

193. CHIBOWSKI; WIŚNIEWSKA *Adsorption Science & Technology* **2001**, *19*, 409–421.

192. SCHEUTJENS, J.; FLEER, G. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 178–190.

194. WIŚNIEWSKA, M. et al. en *Colloid and Polymer Science* **2014**, *292*, 699–705.

avec le PMAA chargé négativement, il a été envisagé de silaniser les particules de silice pour rendre leur charge de surface positive. Cependant la modification de surface peut perturber la stabilité colloïdale des solutions de nanoparticules. C'est pourquoi préalablement aux études d'adsorptions, les nanoparticules greffées ont été caractérisées à la fois par potentiel zêta et par diffusion de rayons X aux petits angles.

2.1 Modifications chimiques des nanoparticules

Le greffage de nanoparticules de silice par silanisation permet de créer une grande variété de nanoparticules aux propriétés de surface différentes. L'idée est donc d'identifier un groupement chimique interagissant avec la fonction acide carboxylique du PMAA. En ce sens, les travaux de Tiraferri et al.¹⁹⁵ ont montré une forte adsorption de nanoparticules de silice greffées par des fonctions amines à la surface de membranes de polyamides. Les fonctions amides étant très semblables aux fonctions acide carboxylique, il a été décidé de fonctionnaliser les nanoparticules en utilisant le même processus expérimental.

2.1.1 Réactifs de silanisation

Deux ligands ont été utilisés afin de synthétiser deux lots différents de nanoparticules silanisées. Le premier réactif est le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (Sigma-Aldrich) qui possède une fonction amine terminale (NH_3^+/NH_2) sensible au pH. Le second alcoxysilane est le N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (commercialisé par Gelest) sous le nom de réactif *SIT8415.0*. Il possède une fonction amine quaternaire ($^+N(NH_3)_3$) chargée positivement quelle que soit la valeur du pH. La figure 5.11 présente la structure chimique de ces deux ligands.



FIGURE 5.11 – Réactifs de silanisation utilisés pour greffer les nanoparticules de silice. A gauche le (3-aminopropyl)triméthoxysilane et à droite le N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium.

2.1.2 Protocoles expérimentaux

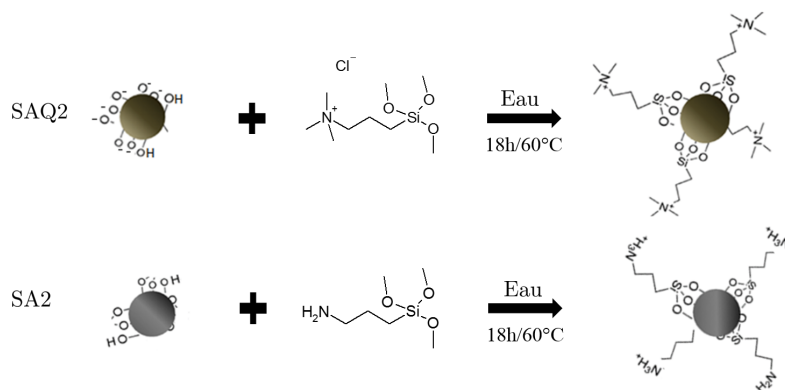


FIGURE 5.12 – Réactions de silanisation pour la fonctionnalisation des Ludox LS. Les nanoparticules obtenues sont nommées *SA2* et *SAQ2* respectivement.

La réaction de silanisation possède l'avantage de se dérouler en milieu aqueux ce qui évite tout transfert de solvant par dialyse. Pour des nanoparticules de silices nommées *SA2* greffées par l'alkoxysilane (3-aminopropyl)triméthoxysilane,

195. TIRAERRI, A. et al. en *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 5044–5053.

6 g de Ludox LS à 30% sont dilués dans 30 mL d'eau ultra-pure, puis la solution est placée dans un bain à ultrason durant 15 minutes. 2.1g de réactif sont mélangés à un volume de 24 mL d'eau ultra-pure puis ajoutées à la dispersion de particules sous forte agitation. Concernant les particules greffées par des groupements $^+N(NH_3)_3$, notées *SAQ2* par la suite, 6 g de Ludox LS à 30% sont dilués dans 54 mL d'eau ultra-pure, puis la solution est soniquée durant 15 minutes. 6.4 mL de réactif sont ajoutés à la dispersion de particules là aussi sous forte agitation. Le pH des deux solutions est ensuite ajusté par ajout de *HCl* à 1 M jusqu'à atteindre une valeur proche de 5. Un montage à reflux est utilisé afin de conduire les deux réactions sous l'agitation d'un barreau aimanté à 60 °C pendant 18 h. Pour finir, les solutions sont dialysées contre de l'eau ultra-pure pendant 48 h afin d'éliminer les éventuels sous-produits de réactions ou les molécules n'ayant pas réagi. Les dispersions de silices *SA2* et *SAQ2* peuvent être conservées pendant deux semaines. Au delà de cette période, les solutions ne sont plus limpides ce qui traduit la formation d'agrégats de nanoparticules. Un schéma récapitulant les deux réactions de greffage est présenté sur la figure 5.12.

2.2 Caractérisation des nanoparticules greffées

Le greffage des nanoparticules de silice peut entraîner un changement de dispersion du fait de la modification des interactions inter-particules. Préalablement aux mesures de potentiel zêta, il convient de s'assurer de l'efficacité du greffage des alkoxyxilanes à la surface des nanoparticules. Pour ce faire, une analyse thermogravimétrique est réalisée sur les nanoparticules. A noter que les solutions de particules sont dialysées suite à leur fonctionnalisation ce qui permet de supprimer les éventuels traces de réactifs en solution. Des solutions de *SA2* et *SAQ2* sont évaporées à l'air libre puis sous vide poussée afin d'éliminer toute trace d'eau et de récupérer les particules sous forme solide.

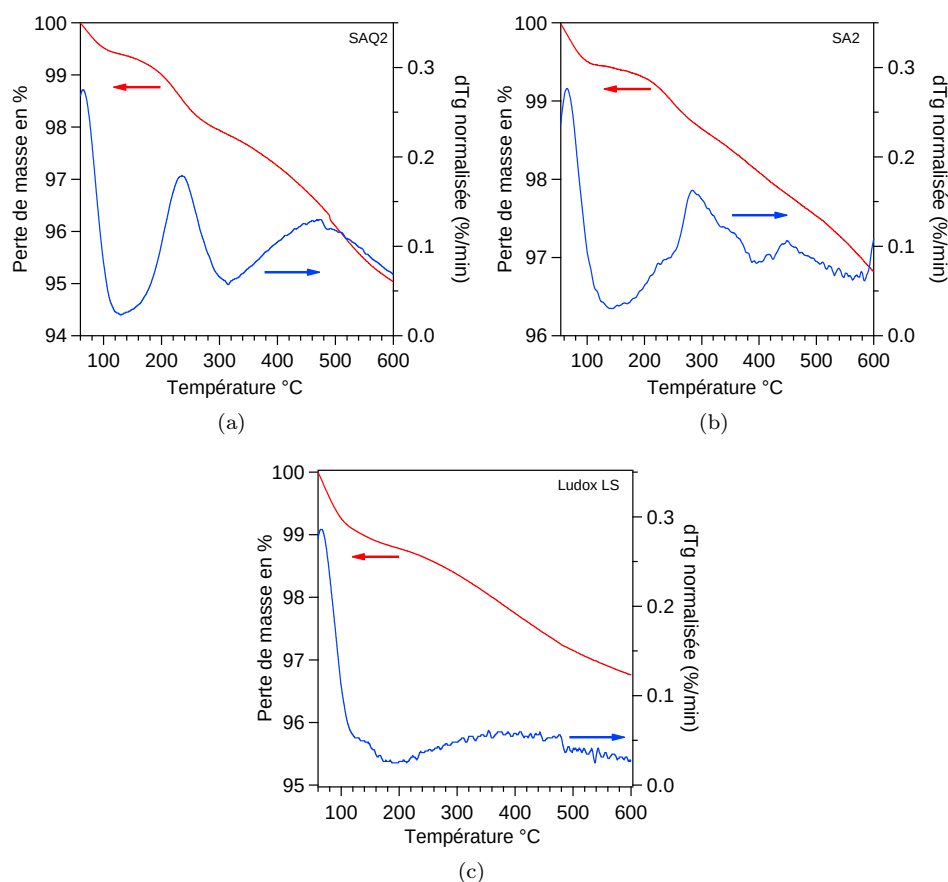


FIGURE 5.13 – Analyse thermogravimétrique des nanoparticules (a)*SAQ2* (b) *SA2* et (c) Ludox LS.

Les courbes de perte de masses sont différentes pour les 3 types de nanoparticules étudiées. Néanmoins, elles présentent toutes une perte de masse autour de $T=100$ °C pouvant être relié à la perte de l'eau résiduelle. Concernant

les particules *SA2* et *SAQ2*, deux pics de dégradation se situant autour de $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ apparaissent. Ces pics pourraient être reliés à la thermo-oxydation des alcoxysilanes greffés à la surface des particules¹⁹⁵. Ces expériences tendent à montrer la présence de groupements alcoxysilane à la surface des nanoparticules greffées. Néanmoins, il est possible que les alcoxysilanes ne soient pas greffés chimiquement mais seulement adsorbés à la surface des nanoparticules. C'est pourquoi, des expériences de caractérisation à l'état solide et en solution ont été effectuées.

2.2.1 Analyse par RMN ^{13}C et ^{29}Si à l'état solide

Les nanoparticules de silice greffées ont été analysées par RMN ^{13}C et ^{29}Si en phase solide. Préalablement, les solutions de silice ont été placées dans l'étuve à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 72 heures afin d'évaporer l'eau et d'obtenir des silices sous forme solide. Deux noyaux différents ont été étudiés :

i) RMN ^{13}C

L'étude par RMN ^{13}C permet la détection des carbones des molécules d'alkoxysilane, supposées greffées à la surface des nanoparticules. La figure 5.14 présente les spectres de RMN ^{13}C obtenus à $27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

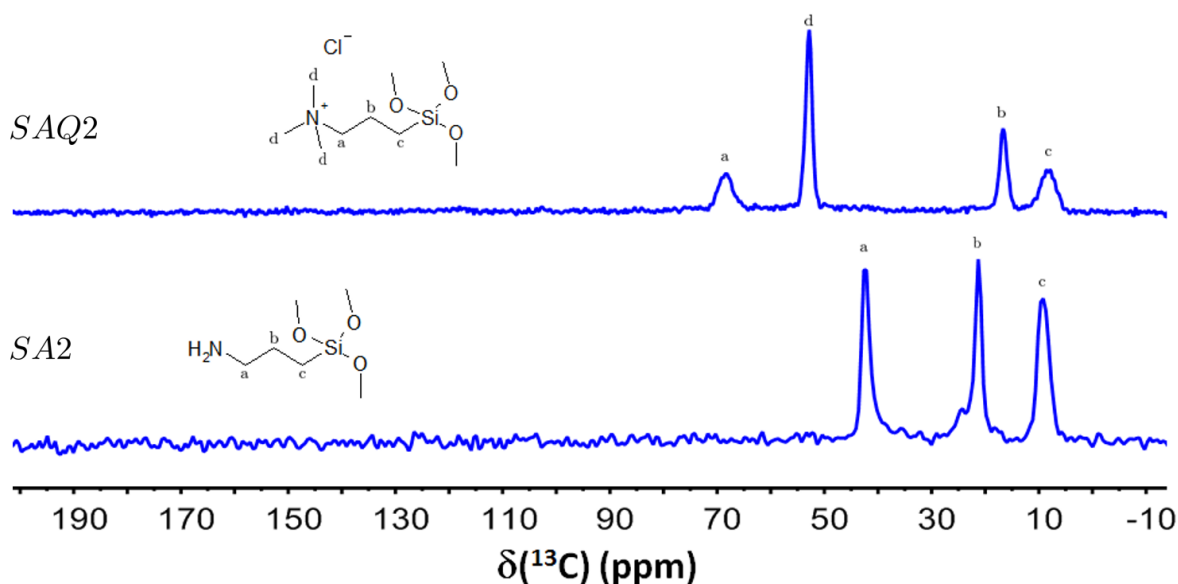


FIGURE 5.14 – Spectres de RMN ^{13}C en phase solide des nanoparticules *SAQ2* (haut) et *SA2* (bas). Ce spectre a été obtenu à l'aide d'une expérience de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Le temps de contact a été fixé à 1 ms ; la vitesse de rotation de l'échantillon, à 5 kHz. La durée de l'impulsion à 90° sur le canal ^1H était de 3.6 μs et l'intensité du découplage dipolaire des protons durant l'acquisition, de 70 kHz.

Le spectre des silices *SA2* présente trois pics attribués aux carbones a, b et c du groupement propyle des alcoxysilanes. Le spectre des silices *SAQ2* présente 1 pic supplémentaire correspondant au carbone, d, des groupements méthyle chimiquement équivalents liés à l'atome d'azote quaternaire. Ces spectres montrent la présence des agents de type alcoxysilane à la surface des nanoparticules mais rien n'indique qu'ils soient effectivement greffés chimiquement. L'étude par RMN ^{29}Si a donc pour objectif de déterminer si les alcoxysilanes sont greffés ou adsorbés.

ii) RMN ^{29}Si

La figure 5.15 présente les spectres de RMN ^{29}Si à $27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

195. TIRAFERRI, A. et al. en *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 5044–5053.

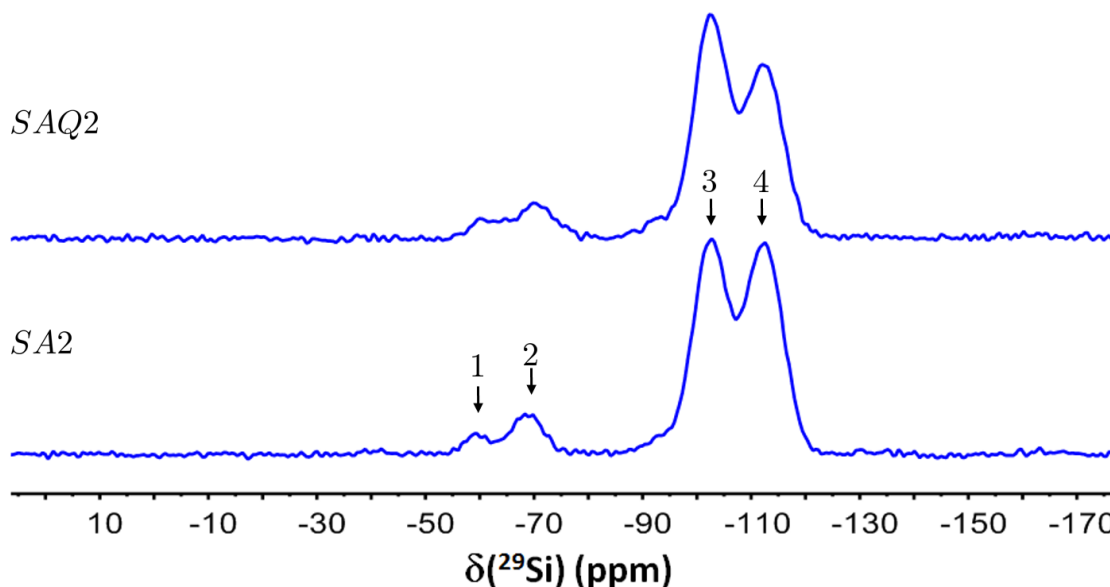


FIGURE 5.15 – Spectres de RMN ^{29}Si à l'état solide des nanoparticules *SAQ2* (haut) et *SA2* (bas). Ce spectre a été obtenu à l'aide d'une expérience de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$. Le temps de contact a été fixé à 5 ms ; la vitesse de rotation de l'échantillon, à 5 kHz. La durée de l'impulsion à 90° sur le canal ^1H était de 3.6 μs et l'intensité du découplage dipolaire des protons durant l'acquisition, de 70 kHz.

Deux ensembles de pics peuvent être distingués entre -50 et 75 ppm (pics 1 et 2) et entre -90 et -120 ppm (pics 3 et 4). Les pics 3 et 4 sont attribués aux sites Q_3 (pic 3) et Q_4 (pic 4). Il faut rappeler que les sites Q_3 correspondent à un silicium dans un environnement de type SiO_3OH et les sites Q_4 , à SiO_4 . Les sites Q_3 et Q_4 sont ceux situés à la surface des nanoparticules. L'intensité relative de ces deux pics dépend de l'efficacité du transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$. Par conséquent, il n'est pas possible, à partir de ces expériences, de déterminer les proportions relatives de sites Q_3 et Q_4 .

Les pics 1 et 2 sont attribués aux atomes de silicium des alcoxysilanes. Leur déplacement chimique indique que le pic 2 est un atome de silicium greffé à la surface des nanoparticules par trois liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ (T_2). Tandis que le pic 1 correspond à un atome de silicium greffé par deux liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ (T_2) à la surface des particules. L'absence de pic correspondant au silicium de type T_0 montre que les alcoxysilanes sont effectivement greffés à la surface des nanoparticules et non adsorbés. La différence de résolution entre les pics des particules *SA2* et *SAQ2* peut être dû au désordre local. Enfin, il n'est pas possible de quantifier par l'intermédiaire de ces expériences le nombre d'alkoxysilanes greffés à la surface d'une nanoparticule.

Les spectres de RMN ^{29}Si ont montré que les alcoxysilanes étaient bien greffés à la surface des nanoparticules de silice. Néanmoins il n'est pas possible de quantifier le nombre de molécules greffées à la surface d'une nanoparticule.

2.2.2 Potentiel zêta

L'évolution avec le pH du potentiel zêta des particules modifiées *SAQ2* et *SA2* sont très différents de celles des particules natives Ludox LS comme le montre la figure 5.16. L'allure des courbes de potentiel zêta est quasi similaire pour les silices *SA2* et *SAQ2*. Le potentiel zêta des particules greffées est positif pour des valeurs du pH comprises entre 3 et 8. En revanche, pour une valeur du pH supérieure à 8 le ζ est négatif. Cela confirme le bon greffage des alcoxysilanes.

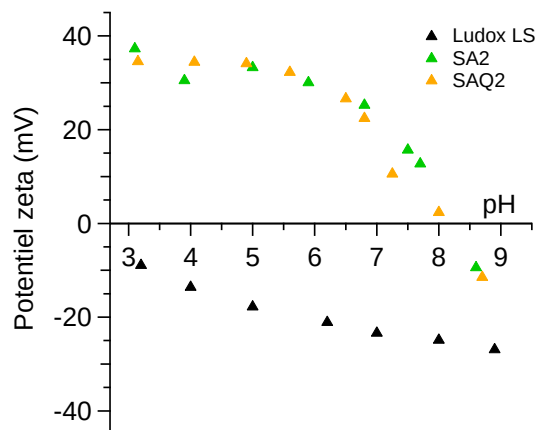


FIGURE 5.16 – Comparaison du potentiel zêta de solutions de silices Ludox LS et silices greffées *SA2*, *SAQ2* à 2 g/L en fonction du *pH*.

Le potentiel zêta des nanoparticules greffées est en accord qualitatif avec la nature des fonctionnalités introduites par les alkoxy-silanes. Pour les nanoparticules *SAQ2*, le groupement amine quaternaire est chargé positivement sur l'ensemble de la gamme de *pH* étudiée ce qui se traduit par un potentiel zêta des nanoparticules positif. A faible *pH*, ζ est le plus élevé puisque les sites non silanisés à la surface des nanoparticules sont sous la forme de silanols non chargés. En revanche, lorsque le *pH* augmente ces silanols se déprotonnent et portent une charge négative qui entraîne une baisse du potentiel zêta. Autour de $\text{pH} \approx 8$ le potentiel zêta des nanoparticules est nul avant de devenir négatif pour des valeurs de *pH* supérieures. Pour les particules *SA2*, la tendance est quasi identique malgré la présence du groupement amine fonctionnel dont la charge dépend du *pH*. Cependant le pK_a de la fonction amine étant situé autour de $\text{pH} = 9$, le groupement est majoritairement sous sa forme NH_3^+ dans la gamme de *pH* de l'étude. Ces résultats montrent que la fonctionnalisation des particules n'est pas totale, ce qui donne un potentiel zêta qui dépend de la valeur du *pH*.

2.2.3 Diffusion de rayons X aux petits angles

Les lots de silices fonctionnalisées *SA2* et *SAQ2* ont été étudiés en diffusion de rayons X aux petits angles à l'aide du même protocole expérimental utilisé pour les nanoparticules de type Ludox LS. A noter qu'au moment des expériences effectuées sur le spectromètre, les particules de silice de type *SA2* en solution se sont trouvées agrégées au sein des capillaires bien que lors de leur préparation, les solutions ne présentaient pas de signe macroscopique d'aggrégation. Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous ne concernent que les échantillons de Ludox *SAQ2*.

2.2.3.1 Allure des courbes de diffusion

La présence de ligands greffés à la surface des particules modifie les interactions entre particules et de fait l'intensité diffusée comme le montre la figure 5.17.

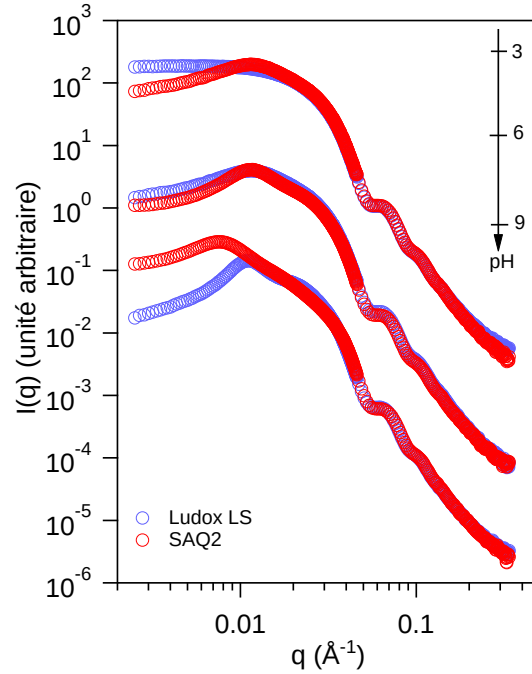


FIGURE 5.17 – Comparaison des courbes de diffusion de rayons X aux petits angles obtenues pour des nanoparticules Ludox LS et *SAQ2* à 20 g/L en fonction du pH. Les intensités ont été corrigées par des facteurs multiplicatifs pour une meilleure visualisation des résultats.

A pH=3 les silices sont fortement chargées positivement et un facteur de structure est visible tandis que pour les Ludox LS aucun facteur de structure n'est visible car les particules sont très peu chargées. A pH=6, la position du pic de structure ne semble pas avoir évoluée. Les distances inter-particules sont de ce fait quasi similaires ce qui coïncide avec le potentiel zêta des nanoparticules identiques à pH=3 et pH=6. À pH=9, le pic se déplace vers les petits vecteurs de diffusion, ce qui veut dire que les distances inter-particules sont plus faibles que celles observées à pH=3 et pH=6. Ce résultat concorde avec le potentiel zêta qui devient négatif et en valeur absolue moins élevé.

2.2.3.2 Nombre d'agrégation

Le nombre d'agrégation permet de préciser la dispersion des nanoparticules greffées qui est déterminée par l'organisation spatiale des nanoparticules. Le tableau 5.3 résume les nombres d'agrégaions obtenus à partir de la position du pic de structure q^* .

TABLE 5.3 – Nombres d'agrégation N_{agg} pour les silices fonctionnalisées *SAQ2* en fonction du pH et de la concentration exprimée en g/L.

$[SAQ2]/pH$	3	6	9
5	1.1	1.2	4.5
10	1.1	1.2	6.3
20	1.2	1.4	5.2

Les nanoparticules sont parfaitement dispersées pour les deux valeurs de pH les plus faibles. Ce résultat s'explique par le fait que le potentiel zêta de ces particules est élevé et par conséquent celles-ci se repoussent fortement. En revanche à pH=9, le nombre d'agrégation est élevé. Cela s'explique par le fait que le potentiel zêta en valeur absolue est faible à cette valeur de pH. Par conséquent les forces répulsives entre particules ne sont pas assez importantes pour empêcher la formation de petits agrégats contenant en moyenne 5 particules.

2.2.3.3 Facteur de structure

Les facteurs de structure sont obtenus en divisant l'intensité diffusée aux différentes concentrations par l'intensité diffusée à une concentration de 1 g/L (pour chaque pH correspondant) pour laquelle les interactions inter-particules sont négligeables. La figure 5.18 présente l'évolution des facteurs de structure à pH=3 et pH=9 ainsi que la position du pic de corrélation q^* et son évolution avec la concentration en nanoparticules et le pH de la solution. Les facteurs de structure obtenus à pH=6 ne sont pas représentés par soucis de visibilité car ils se superposent à ceux obtenus à pH=3.

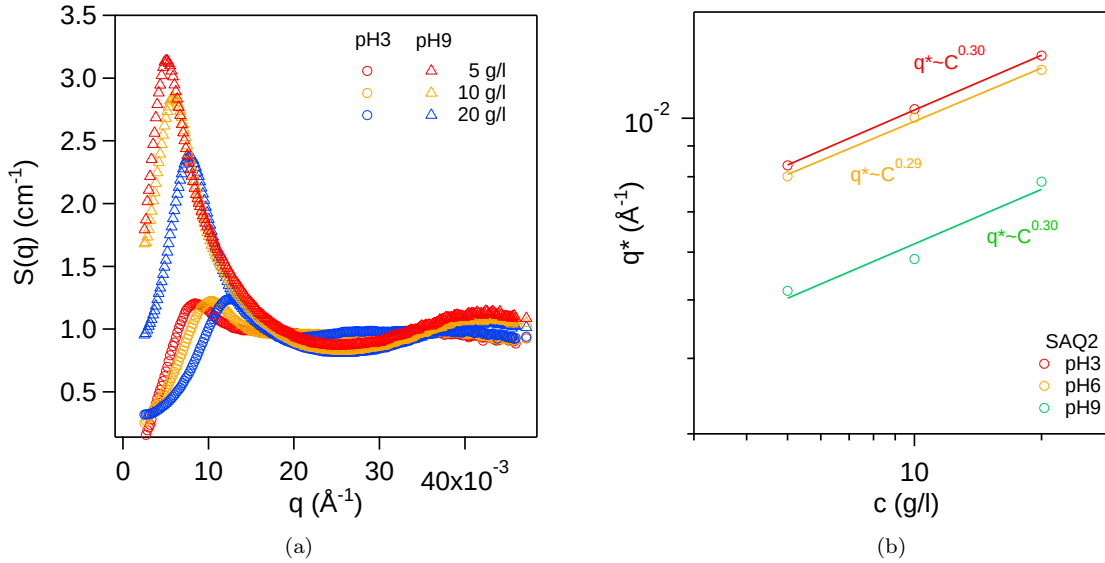


FIGURE 5.18 – (a) Facteurs de structure des solutions des suspensions de nanoparticule *SAQ2* à pH=3 et pH=9 pour différentes concentrations. (b) Évolution de la position du pic de corrélations q^* en fonction de la concentration pour les trois valeurs de pH étudiés. Les traits pleins représentent l'ajustement des données par des lois d'échelles en puissance de la concentration.

Aux faibles valeurs du vecteur de diffusion, les facteurs de structure à pH=3 sont très inférieurs à 1 ce qui symbolise un système très répulsif. A pH=9, le pic de structure se décale vers de plus faibles valeurs du vecteur de diffusion donnant l'impression que le facteur de structure est supérieur à 1. Cependant en extrapolant, $S(q \rightarrow 0)$ est bien inférieur à 1 et le système est répulsif. La figure 5.18.b montre que l'évolution de la position du pic de corrélation en fonction de la corrélation suit un modèle isotrope classique de suspensions colloïdales diluées.

Le modèle de HayterMSA précédemment utilisé pour ajuster les courbes de facteur de structure des silices non fonctionnalisées peut-être utilisé pour les silices greffées *SAQ2* à pH=3. Pour les facteurs de structure à pH=9, l'ajustement des données ne fonctionne pas. En effet, ce modèle ne fonctionne pas pour des charges faibles proches de zéro et il a été vu précédemment par zétamétrie que le ζ à pH=9 est très faible. La figure 5.19 présente l'ajustement des données réalisé par un facteur de structure de type HayterMSA sur les particules greffées *SAQ2* à pH=3. Facteurs de structure des solutions des suspensions de nanoparticule *SAQ2* à pH=3 et pH=9 pour différentes concentrations.

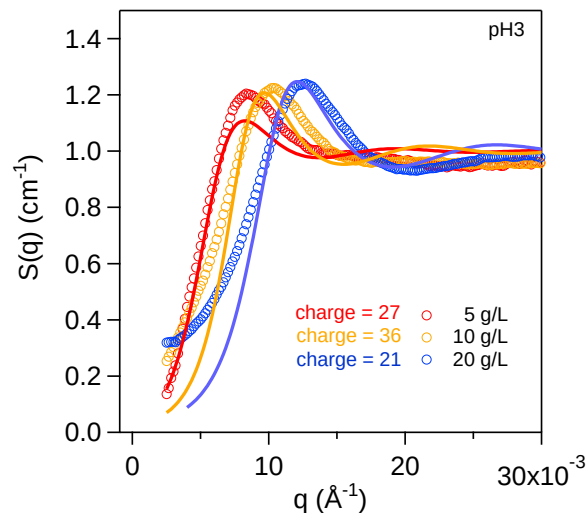


FIGURE 5.19 – Facteurs de structure des solutions des suspensions de nanoparticule *SAQ2* à pH=3. L’ajustement des données, représenté par les traits pleins, est réalisé par un facteur de structure de type HayterMSA.

Au regard de la figure 5.19, il est possible que le modèle choisi afin d’ajuster les données expérimentales ne soit pas le plus pertinent. Néanmoins, la charge des particules déterminée par cette méthode se situe autour de 30 ce qui correspond quasiment à la valeur obtenue pour les silices nues à pH=9 qui possèdent un potentiel zêta en valeur absolu très proche des particules *SAQ2* à pH=3.

2.3 Adsorption

Le greffage d’alkoxysilanes à la surface des nanoparticules de silice a pour objectif de créer des interactions électrostatiques attractives avec les macromolécules de PMAA portant des charges négatives. L’adsorption du PMAA à la surface des nanoparticules greffées *SAQ2* est étudiée à l’aide du même protocole expérimental que pour les particules nues.

2.3.1 Influence de l’agent greffé

Les isothermes d’adsorption réalisées à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentées sur la figure 5.20. Les valeurs d’adsorption au plateau sont nettement plus élevées (d’un facteur 5 en moyenne) que pour les particules Ludox LS. L’adsorption est maximale à pH=3 puis diminue avec l’augmentation du pH. À pH=3, les macromolécules de PMAA ne contiennent qu’une très faible quantité de groupements carboxylates ($\alpha \approx 0.03$) et s’adsorbent à la surface des nanoparticules vraisemblablement dans leur conformation globulaire. La forte quantité adsorbée au plateau est en accord avec un tel mécanisme d’adsorption. Lorsque le pH augmente, les interactions particule-polymère sont de plus en plus faibles du fait de la diminution du potentiel zêta des silices. À pH=9 malgré un potentiel zêta négatif et des répulsions électrostatiques défavorables, l’adsorption du polymère n’est pas négligeable. Cela suggère que des interactions spécifiques telles que des liaisons hydrogènes avec les alkoxysilanes greffés sont aussi responsables de l’adsorption du polymère.

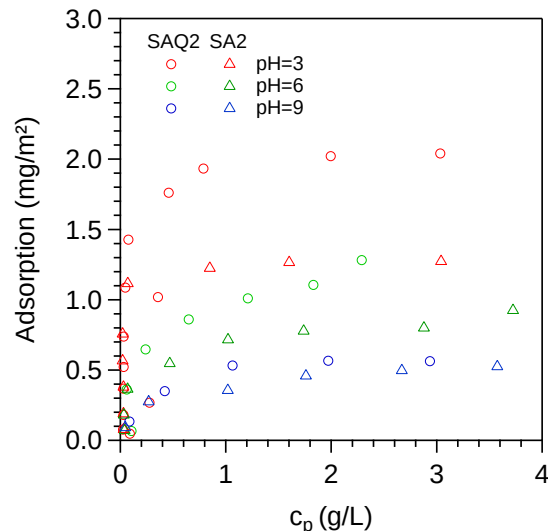


FIGURE 5.20 – Isothermes d’adsorption du PMAA sur des particules de Ludox fonctionnalisées *SA2* et *SAQ2* à 12.5 g/L pour différentes valeurs du pH.

2.3.2 Influence de la masse molaire du polymère

L’adsorption de chaînes de PMAA de masse molaire $M_w \approx 20$ kg/mol (déterminée par SEC) à la surface des particules greffées *SAQ2* est étudiée. Le tableau 5.4 présente la comparaison des quantités adsorbées de PMAA relevées sur le plateau de l’isotherme d’adsorption à différents pH pour les deux masses de polymère utilisées.

TABLE 5.4 – Comparaison des quantités adsorbées de PMAA à la surface des silices greffées *SAQ2* pour différentes valeurs du pH .

	PMAA 20k	PMAA 450k
pH=3	1.42	2.02
pH=6	0.83	1.1
pH=9	0.50	0.56

La relation entre la quantité adsorbée de polymère et sa masse molaire dépend de la conformation qu’il adopte lors de l’adsorption à la surface des particules. En effet, si un polymère s’adsorbe majoritairement sous forme de trains, la quantité adsorbée ne varie pas ou très peu avec la masse molaire. En revanche, si un polymère s’adsorbe en conformation globulaire, la quantité adsorbée varie avec la taille des globules. Pour le PMAA, il semblerait que la quantité adsorbée à pH=3 et pH=6 dépende de la masse tandis qu’à pH=9 les valeurs du plateau de l’isotherme d’adsorption sont quasiment identiques. Ce résultat est très similaires à ceux obtenues dans le cadre de l’adsorption d’acide poly(acrylique) à la surface de particules de silice aluminées¹⁹⁴.

3 Stabilité des solutions PMAA/nanoparticules de silice

Les nanocomposites de PMAA et de nanocharges de silice sont élaborés en solution aqueuse. Différents systèmes ont été élaborés en fonction des interactions polymère/particule. L’idée est donc d’étudier la stabilité de ces systèmes en solution en fonction de la concentration, à un rapport PMAA/charge constant. En effet, l’augmentation de la concentration des constituants du nanocomposite mime le séchage du nanocomposite en solution.

194. WIŚNIEWSKA, M. et al. en *Colloid and Polymer Science* **2014**, 292, 699–705.

3.1 Préparation des nanocomposites en solution

Le mode de préparation des nanocomposites peut influencer la structure polymère/charge au niveau nanoscopique. Un unique protocole a donc été utilisé afin de permettre la comparaison des résultats. L'objectif est d'obtenir un nanocomposite en solution à une valeur de pH donnée ainsi qu'un ratio polymère/silice prédéterminé. Au cours de cette étude, il a été décidé d'utiliser un ratio massique polymère/silice constant, égal à 20/80. Ce ratio a été choisi dans l'optique d'obtenir une nette amélioration des propriétés mécaniques du nanocomposite et s'appuie sur des résultats présents dans la littérature¹⁹⁶.

Les solutions de nanoparticules et de polymère sont préparées séparément, la concentration et le pH de ces dernières étant préalablement ajustés en fonction des caractéristiques finales désirées pour le nanocomposite. La solution de polymère est placée sur un mélangeur durant 48 heures afin d'assurer une dissolution complète tandis que la dispersion de silice obtenue par dilution des nanoparticules dialysées est conservée au repos. Le mélange se fait par ajout de la solution de polymère au sein de la dispersion de nanoparticules sous agitation mécanique modérée. La même agitation est appliquée pour chaque mélange. La solution de nanocomposite est ensuite analysée.

3.2 Étude des systèmes PMAA/Ludox LS par diffusion de rayons X aux petits angles

Le PMAA ne s'adsorbe qu'en très faible quantité à la surface des nanoparticules de Ludox LS non fonctionnalisées. Néanmoins l'ajout de polymère non adsorbé au sein d'une solution de nanoparticules peut entraîner l'apparition de forces attractives de déplétion¹⁹⁷. Celles-ci se manifestent à très courte distance du fait de l'existence d'un gradient de concentration entre le polymère situé à suffisamment grande distance des nanoparticules et la surface de celles-ci où la concentration en polymère est nulle au sein de la couche de déplétion. L'existence de cette couche de déplétion entraîne la naissance d'un gradient de pression osmotique. Lorsque deux couches de déplétion de deux particules différentes se recouvrent, une force osmotique entraîne l'agrégation des particules. Au niveau macroscopique, cela peut se traduire par une transition de phase entre des domaines riches en particules et des domaines riches en polymère.

Lors d'expériences de diffusion de rayons X, l'intensité diffusée par les particules de silice est beaucoup plus élevée que l'intensité diffusée par le PMAA. En effet, les intensités observées pour le PMAA, décrites au sein du chapitre 2 sont environ de 10 à 100 fois moins élevées que celles des nanoparticules. Ainsi, la contribution du polymère à l'intensité diffusée par le nanocomposite en solution sera négligée par la suite.

La figure 5.21 présente l'intensité diffusée pour les solutions de nanocomposites aux trois pH étudiés et à la concentration la plus élevée correspondant à 20 g/L de PMAA et 5 g/L de silice.

196. JOUAULT, N. et al. en *Macromolecules* **2014**, *47*, 5246–5255.

197. TUINIER, R. et al. en *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *103*, 1–31.

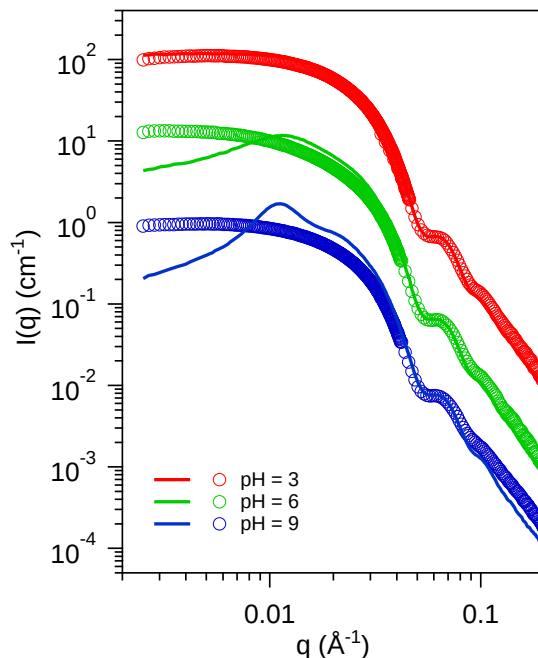


FIGURE 5.21 – Intensité diffusée par les particules de silice au sein des solutions PMAA/Ludox LS (cercles) à une concentration en polymère de 20 g/L et en silice de 5 g/L pour différents pH. Les courbes ont été multipliées par un facteur vertical. Les traits pleins représentent les courbes d'intensité diffusée obtenues précédemment pour les nanoparticules seules dans les mêmes conditions expérimentales.

Les courbes de diffusion ne présentent pas de pente en q^{-4} caractéristique d'un phénomène d'agrégation ce qui confirme l'absence d'agrégats microscopiques. Cependant, il faut noter que les pics de structure observés à pH=6 et pH=9 pour les particules seules ne sont plus présents. Cela signifie que les chaînes de PMAA modifient l'organisation locale des nanoparticules de silice (phénomène d'écrantage). Il a été vu précédemment que la valeur absolue du potentiel zêta des particules de silice avec le PMAA est plus importante, en valeur absolue, que celui des particules seules. Les interactions entre particules sont donc plus répulsives en présence de PMAA. Cela pourrait entraîner un décalage du pic de structure vers de plus petits vecteurs de diffusion (i.e. vers de plus grandes distances dans l'espace réel) qui ne sont pas accessibles par les mesures présentées ici.

3.3 Étude des systèmes PMAA/nanoparticules SAQ2 par diffusion de rayons X aux petits angles

Les chaînes de polymères adsorbées à la surface des nanoparticules de silice peuvent créer des liens entre ces dernières et ainsi entraîner l'agrégation des particules. La solution devient bi-phasique avec un domaine riche en particules qui sédimente et un surnageant composé du polymère non adsorbé en solution. Dans le cas des particules greffées SAQ2, les solutions PMAA/nanoparticules ne sont pas bi-phasiques et sont étudiées par diffusion de rayons X aux petits angles en fonction du pH et de la concentration. La figure 5.22 présente les intensités diffusées pour les solutions PMAA/ nanoparticules SAQ2, aux trois pH étudiés et à trois concentrations différentes.

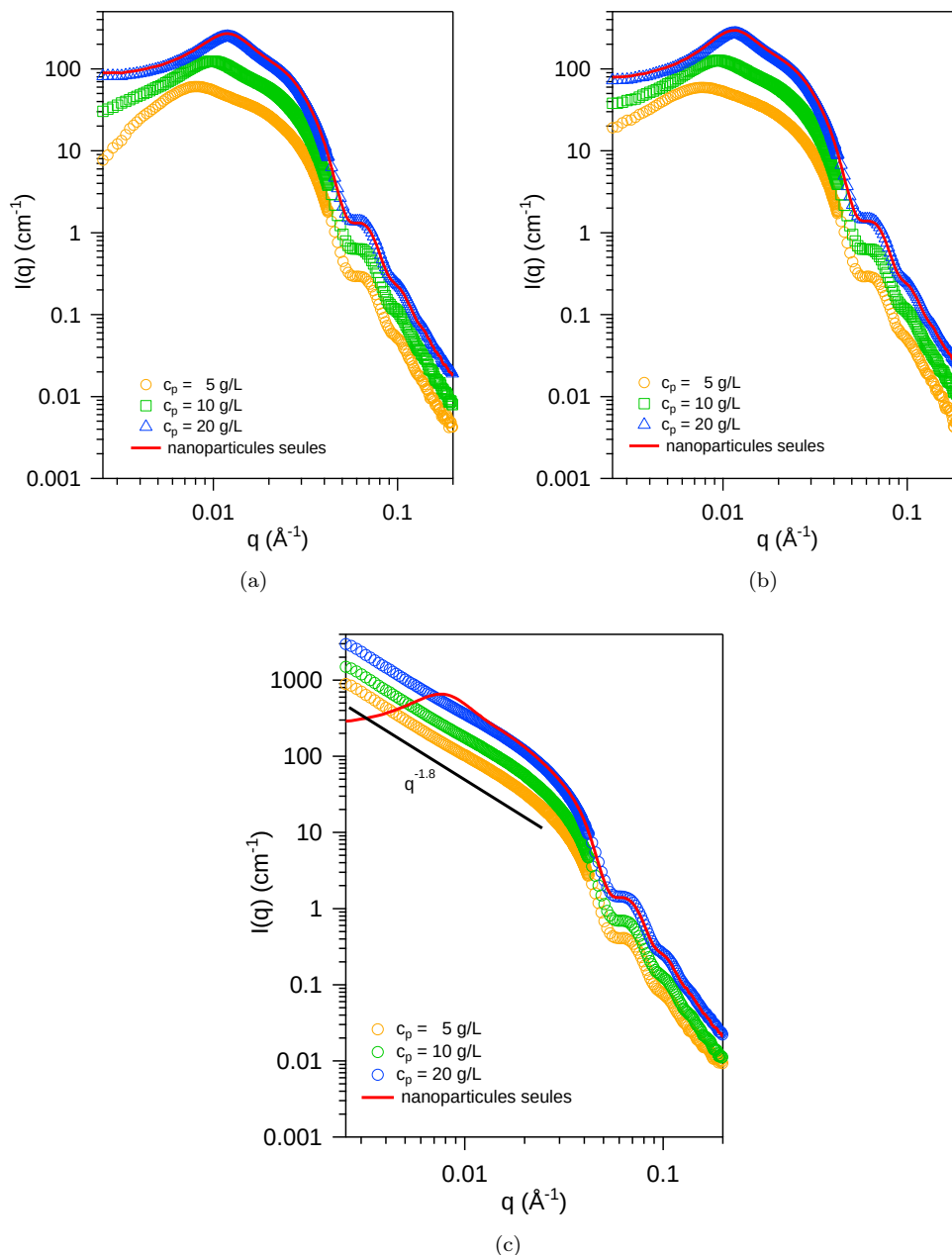


FIGURE 5.22 – Intensité diffusée par les particules de silice au sein des solutions PMAA/SAQ2 à (a) pH=3 (b) pH=6 et (c) pH=9.

A pH=3, la position du pic de structure est quasi-identique à celui observé pour les nanoparticules SAQ2 seules. L'adsorption du PMAA en conformation globulaire à la surface des nanoparticules ne modifie pas la dispersion de ses dernières. A noter que la taille d'un globule de PMAA est du même ordre de grandeur que la taille des nanoparticules.

En revanche à pH=9, l'ajout de PMAA modifie l'intensité diffusée par les particules. Aux faibles vecteurs de diffusion une pente proportionnelle à $q^{-1.8}$ apparaît quelle que soit la concentration de l'échantillon. Ce phénomène pourrait être expliqué par la formation d'agrégats de nanoparticules de silice. En effet, à pH=9, les chaînes de PMAA adoptent une conformation très étendue et leur rayon de giration (voir chapitre 2) est approximativement 5 fois plus important que la distance interparticule déterminée par la relation $2\pi/q^*$, où q^* correspond au vecteur

de diffusion pour lequel la pente caractéristique de l'agrégation débute. Par conséquent, une chaîne de PMAA peut s'adsorber à la surface de plusieurs particules de silice et les macromolécules de PMAA pourraient ainsi former des "ponts" reliant les nanoparticules entre elles¹⁹⁸. De plus, il est possible que deux chaînes soient adsorbées à la surface d'une même particule. Ce phénomène combiné à la formation des "ponts" de PMAA pourrait être à l'origine de la formation d'un réseau de particules reliées par des chaînes de PMAA.

A pH=6, le PMAA adopte aussi une conformation étendue et les quantités de polymère adsorbé à la surface des particules sont plus importantes qu'à pH=9. Le phénomène d'agrégation des nanoparticules, observé à pH=9, devrait donc aussi être observé à pH=6. L'absence d'agrégation peut s'expliquer par le fait que la transition de conformation du PMAA s'effectue à pH $\approx$ 5.5. Cette valeur est très proche du pH=6 des solutions étudiées en diffusion de rayons X. Une petite erreur sur la mesure du pH des solutions ferait que la chaîne de PMAA se retrouve en conformation globulaire et non étendue. Ceci expliquerait pourquoi le comportement des solutions à pH=3 et pH=6 est quasi similaire.

4 Conclusion

Les interactions PMAA/silice en solution aqueuse ont été caractérisées pour deux types de charges différentes. Un système peu interactif entre le PMAA et les nanoparticules de silice nues est caractérisé par une très faible adsorption quel que soit le pH de la solution. Les nanoparticules de silice commerciales ont été greffées par des alcoxysilanes aminés afin d'augmenter les interactions avec le PMAA. Des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles ainsi que des études de potentiel zêta ont montré l'influence des alcoxysilanes sur la charge des nanoparticules. Le greffage a également permis d'augmenter considérablement l'adsorption du PMAA à la surface des particules et de créer ainsi un système très interactif et pH dépendant. L'adsorption du PMAA diminue avec l'augmentation du pH. L'étude des solutions des solutions de PMAA et nanoparticules ont montré que la présence du polymère modifie l'état de dispersion des particules. Dans le cas des particules greffées *SAQ2*, la conformation de la chaîne de PMAA semble elle aussi influencer la dispersion des particules. Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont aussi été effectuées sur ces solutions de PMAA/nanoparticules. Leur objectif était d'observer la chaîne de PMAA en utilisant une méthode de "matching" des particules de silice par variation des proportions D_2O/H_2O du solvant. Néanmoins ces expériences n'ont pas donné de résultat concluant du fait que les densités de longueur de diffusion du PMAA et des particules de silice sont très proches, ce qui entraîne un contraste très faible. Des tests de séchages ont aussi été réalisés au cours de ces travaux. Néanmoins malgré le changement de nombreuses conditions expérimentales telles que la vitesse de séchage, le taux d'humidité, la température, aucun protocole n'a permis l'obtention de films ou éprouvettes de nanocomposites pouvant être testés mécaniquement. Une piste de travail afin de compléter l'étude de ces nanocomposites en solution serait donc de parvenir au nanocomposite à l'état solide dans le but de tester l'influence de différents paramètres expérimentaux tels que les interactions entre le PMAA et les particules, la conformation du PMAA ou encore la quantité de charges au sein du nanocomposite sur les propriétés mécaniques des nanocomposites en masse.

198. BHARTI, B. et al. en *Soft Matter* **2014**, 10, 718–728.

Conclusions et perspectives

Conclusions

L'objectif principal de ce travail était de relier le comportement macroscopique de solutions aqueuses de poly(acide méthacrylique) (PMAA), principalement en régime semi-dilué, à l'organisation locale des chaînes de PMAA. L'étude sous cisaillement du comportement antithixotrope en fonction du taux d'ionisation et de la concentration avait pour enjeu d'améliorer la compréhension du comportement rhéologique des solutions de PMAA. De plus, une étude complète de l'influence de la température et notamment l'existence d'une température critique inférieure de solubilité pour des solutions non ionisées de PMAA devait permettre d'établir un mécanisme moléculaire de séparation de phase. Finalement l'ensemble de ces travaux avait pour objectif de comprendre le comportement du PMAA en solution afin de pouvoir s'intéresser aux nanocomposites PMAA/silice et à leur évolution au cours du séchage.

Dans un premier temps, la conformation du PMAA en régime dilué a été étudiée par l'intermédiaire d'expériences de diffusion de rayonnement aux petits angles (neutrons, rayons X) et de rhéologie. Les mesures de viscosité montrent l'existence de deux régimes de part et d'autre d'un taux d'ionisation critique de la chaîne polymère. Pour des valeurs du taux d'ionisation inférieures à cette valeur critique, les solutions aqueuses de PMAA en régime dilué présentent un comportement très proche de celui d'un polymère neutre en mauvais solvant. Nous avons pu attribuer ces propriétés rhéologiques à la structure compacte observée par diffusion de rayons-X aux petits angles. En effet, le PMAA adopte, en dessous du taux d'ionisation critique, une conformation de chaîne de type globulaire dont les dimensions sont intermédiaires entre celles d'une sphère compacte et d'une chaîne gaussienne. En revanche, au dessus du taux d'ionisation critique, l'évolution de la viscosité du PMAA en fonction de la concentration est totalement différente et semblable à celle d'un polyélectrolyte à fort taux de charge. Ces propriétés rhéologiques sont associées à la forte augmentation des dimensions de la chaîne de PMAA. Le comportement de type polyélectrolyte a été confirmé par l'apparition d'un pic polyélectrolyte en diffusion de neutrons et rayons X aux petits angles. En résumé, nous avons, au cours de la première partie de cette étude, mis en évidence comment la conformation locale des chaînes de PMAA gouvernait le comportement rhéologique des solutions en régime dilué.

En dessous du taux d'ionisation critique, les solutions suffisamment concentrées de PMAA en régime semi-dilué présentent un comportement antithixotrope. L'étude rhéologique de ce phénomène, mené au cours de la deuxième partie de cette thèse, a permis d'établir que la formation du gel induite par cisaillement se produit à une valeur critique de la contrainte de cisaillement indépendante de la concentration. De même, le changement du taux d'ionisation lorsque la chaîne est dans son état globulaire influence cette valeur critique. Nous avons montré que plus le taux de charge du globule de PMAA augmente, plus le taux de cisaillement critique est élevé. Cette évolution présente de nombreuses similitudes avec le comportement rhéoépaississant de suspensions colloïdales nanométriques. Par ailleurs, nous avons proposé un mécanisme, à l'échelle macromoléculaire, afin d'expliquer la formation du gel induite par cisaillement à partir des expériences rhéologiques effectuées dans les domaines linéaire et non linéaire. En régime semi-dilué, au delà d'une concentration critique, la formation d'interactions intermoléculaires entre les macromolécules de PMAA entraîne la formation de petits agrégats dont la taille est inférieure à une centaine de nanomètre. Plus le taux d'ionisation de la chaîne est important, moins la taille des agrégats est importante. Lorsque le taux de cisaillement est suffisamment élevé pour permettre la déformation des agrégats sans leur laisser le temps de relaxer, les interactions intramoléculaires au sein des agrégats sont modifiées et de nouvelles interactions intermoléculaires peuvent se former entre les agrégats ce qui entraîne la naissance d'un système percolant d'agrégats et donc d'un gel physique. Des expériences de rhéologie couplées à la diffusion de neutrons aux petits angles ont montré que le réseau local des chaînes de PMAA n'était pas modifié au cours du rhéoépaississement, ce qui corrobore le mécanisme établi à partir des expériences de rhéologie. Ainsi, ce deuxième volet de la thèse a permis de relier le comportement sous cisaillement des solutions de PMAA à l'organisation locale des chaînes de PMAA dans le régime

semi-dilué.

En régime semi-dilué, la température influence le comportement macroscopique des solutions aqueuses non ionisées de PMAA. Nous avons déterminé une température critique inférieure de solubilité (LCST) autour de 67 °C dans l'eau légère. Cette évolution macroscopique est reliée à l'évolution des chaînes de PMAA à l'échelle macromoléculaire. En effet, au delà de la température de transition, les chaînes de PMAA se déshydratent ce qui provoque une modification de la mobilité des molécules d'eau. Les globules se rétractent et forment des agrégats par interactions intermoléculaires. La formation de ces agrégats provoque une diminution importante et rapide de la taille caractéristique du réseau. Des interfaces entre domaines riches en polymère et domaines riches en solvant apparaissent et évoluent sur des temps longs (plusieurs heures, quelques degrés au dessus de la température de point de trouble). A l'échelle macroscopique, les changements de conformation et d'organisation des chaînes de PMAA sont à l'origine de l'observation d'un point de trouble qui permet de caractériser la transition de phase ainsi que d'un point de gel pour lequel un gel viscoélastique se forme. Ainsi, les solutions de PMAA en régime semi-dilué sont thermosensibles. Il faut également souligné que nous avons établi une température de point de trouble du PMAA dans D_2O inférieure de 16 °C à celle observée dans H_2O .

Si la température et le cisaillement permettent d'induire la formation de gel, les caractéristiques macroscopiques des gels formés sont en revanche différentes. Ces variations s'expliquent par une structure et une organisation locale différentes des chaînes de PMAA au cours de la formation du gel.

Dans la dernière partie de cette thèse, les interactions entre le PMAA et des nanoparticules de silices ont été étudiées en solution. Nous avons vu que le PMAA ne s'adsorbe que très peu à la surface de ces nanoparticules quel que soit le pH de la solution. La fonctionnalisation de la silice par des alkoxysilanes aminés a permis d'augmenter significativement l'adsorption du PMAA. Ces alkoxysilanes, qui possèdent un groupement cationique, interagissent fortement avec le PMAA chargé négativement. La quantité de polymère adsorbé correspondant au plateau de l'isotherme d'adsorption diminue avec le pH ce qui fait de ce système polymère/silice un système aux interactions stimulables par simple changement de pH.

Perspectives

Le PMAA possède des propriétés stimulables par changement de pH, de concentration ou de température. Le mécanisme à l'échelle macromoléculaire proposé pour décrire le comportement antithixotrope des solutions semi-diluées de PMAA pourrait être confirmé par des expériences de biréfringence couplées à la rhéologie. De plus, pour les solutions de polyélectrolyte, l'ajout de sel modifie la structure des solutions semi-diluées. Par conséquent, il serait très intéressant d'étudier l'influence du sel sur les comportements rhéologique et en température du PMAA. De plus, des études complémentaires sont nécessaires à la compréhension de la différence de 16 °C de la température de point de trouble de solutions de PMAA dans l'eau deutérée et l'eau légère. Des mesures de diffusion de lumière en température pourraient apporter des éléments de réponse à l'étude de ce phénomène.

Par ailleurs, les propriétés stimulables du PMAA et des systèmes PMAA/nanoparticules de silice sont très intéressantes dans l'optique de l'étude de nanocomposites préparés en solution. En effet, une partie des matériaux nanocomposites actuels est préparée par évaporation de solvant. La formation de la microstructure de ces nanocomposites et, en particulier, l'organisation des charges, au cours de ce procédé de mise en œuvre reste un phénomène relativement mal compris. La formulation de nanocomposites, de propriétés rhéologiques et mécaniques voulues, passe par la compréhension des relations entre la structure et la dynamique de ces matériaux de l'échelle nanométrique à l'échelle microscopique au cours de chacune des étapes de leur élaboration. Pour comprendre les mécanismes intervenant lors de la préparation de ces systèmes, et leur impact sur l'état solide final, les systèmes PMAA/nanoparticules de silice étudiés dans la dernière partie de ce travail pourront être utilisés. Cette thèse ayant permis de caractériser les propriétés rhéologiques du PMAA seul en solution, une des perspectives consisterait à comprendre les mécanismes intervenant lors de la préparation des mélanges PMAA/silices, et leur impact sur l'état solide final. En d'autres termes, l'influence de l'histoire de l'écoulement du matériau alors qu'il est sollicité en régime "liquide" sur l'état final "solide" du nanocomposite pourra être abordé.

Diffusion aux petits angles

La diffusion aux petits angles est une technique très utilisée dans le domaine de la matière molle. Les principales sources de rayonnement utilisées sont les neutrons, la lumière ou encore des rayons X. L'utilisation d'une telle technique apporte des renseignements sur la structure géométrique de l'échantillon. La diffusion aux petits angles est produite à partir des hétérogénéités de l'échantillon. Cet annexe contient les éléments théoriques nécessaires à la compréhension de ces techniques ainsi que les dispositifs expérimentaux suivant la nature de la source de rayonnement.

1 Principes de la diffusion aux petits angles

Les principes théoriques établis pour la diffusion aux petits angles ne dépendent pas de la nature du rayonnement utilisé. De ce fait, les expériences de SAXS (Small Angle X-ray Scattering), de SANS (Small Angle Neutron Scattering) et de diffusion de lumière mettent un jeu le même phénomène de diffusion. Au cours du développement seul le cas particulier de la diffusion élastique sera abordé. La diffusion dite élastique se produit lorsque qu'un rayonnement est réémis dans toutes les directions de l'espace par l'échantillon irradié sans perte d'énergie, ni de modification de la longueur d'onde.

1.1 Rayonnement et ondes

Un rayonnement est toujours relié à un champ défini dans l'espace et le temps. Ce champ est magnétique pour les sources que sont la lumière et les rayons X. En revanche pour les neutrons, le champ est associé une amplitude de probabilité de présence. La propagation du rayonnement dans un milieu ou bien le vide se matérialise par des équations d'onde. Un champ magnétique est décrit par les équations de Maxwell tandis que les équations de mécanique quantique de Schrödinger décrivent l'amplitude de probabilité de présence des neutrons. En un point x de l'espace et à un temps t , l'onde plane s'écrit :

$$\Psi_i(x, t) = \Psi_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (\text{A.1})$$

où Ψ_0 est l'amplitude de l'onde. Cette dernière est constante dans le cadre de la diffusion élastique. k représente la direction de propagation de l'onde et est appelé vecteur d'onde tandis que ω est la pulsation de cette onde. La fréquence f est reliée à la pulsation $\omega = 2\pi f$, et la longueur d'onde λ au vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$. L'énergie E_i de cette onde est définie de sorte que :

$$E_i = \hbar\omega \quad (\text{A.2})$$

Une onde plane se distingue d'une onde sphérique par le fait qu'elle se dirige dans une et unique direction de l'espace symbolisée par le vecteur d'onde. De plus, sa densité d'énergie Ψ_0 est constante tandis qu'elle décroît en $1/r$ (r étant la distance à laquelle se situe la source) pour une onde sphérique. Lorsque l'onde plane émise par la source de rayonnement rencontre une hétérogénéité au sein de l'échantillon, elle est diffusée sous la forme d'une onde sphérique¹⁹⁹ :

199. LAIREZ, D. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 43–69.

$$\Psi_d(\vec{r}, t) = \Psi_d(0, 0) \exp i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{A.3})$$

Le vecteur diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ traduit l'échange de moment entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Le déphasage ω entre l'onde diffusée et l'onde incidente est défini par l'égalité $\omega = \omega_d - \omega_i$. Le terme $\Psi_d(0, 0)$ renferme les caractéristiques de l'interaction entre le rayonnement et l'hétérogénéité ainsi que le déphasage induit par la distance entre le lieu de l'interaction et le lieu d'observation. La totalité des hétérogénéités de l'échantillon crée une superposition d'ondes sphériques cohérentes qui constituent le rayonnement diffusé comme le montre la figure A.1.

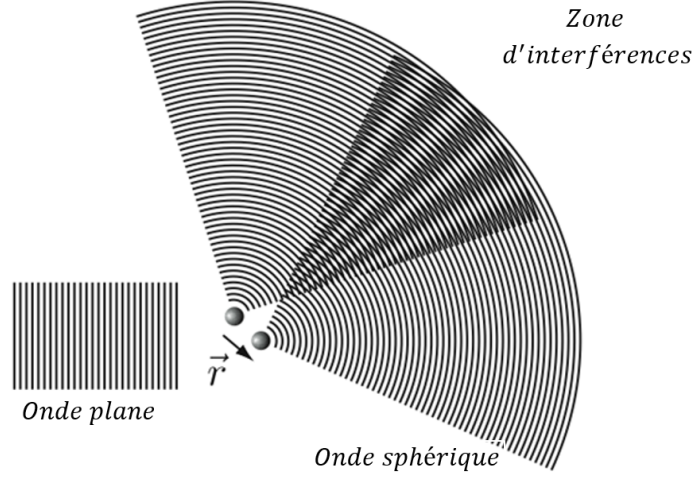


FIGURE A.1 – Schéma d'une onde plane incidente rencontrant deux hétérogénéités au sein d'un échantillon et des ondes sphériques réémises.

Le spectre d'interférence dépend de la distance entre les hétérogénéités de l'échantillon et par conséquent renferme des renseignements sur la structure de l'échantillon. Du fait que ces hétérogénéités ne se situent pas à égale distance de l'onde incidente, une différence de phase existe entre l'onde diffusée et l'onde incidente. Dans l'approximation de la diffusion simple ou approximation de Born, qui suppose que les hétérogénéités sont de petites tailles, le rayonnement diffusé Ψ_d à une distance r de la source par N atomes s'écrit :

$$\Psi_d = \frac{\Psi_i}{r_{obs}} \sum_{a=1}^N h e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{A.4})$$

$h = h(\vec{r}, t)$ décrit la distribution des hétérogénéités au sein de l'échantillon. Cette fonction varie selon la nature du rayonnement et sera étudiée en détail dans la suite de cette annexe. Pour des raisons pratiques, le volume irradié d'échantillon V_{irr} calculé à partir de l'intégrale sur l'ensemble de l'échantillon irradié²⁰⁰ est introduit :

$$\Psi_d(\vec{q}, t) = \frac{\Psi_i}{r_{obs}} e^{-i\omega t} \int_{V_{irr}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} h(\vec{r}, t) d^3r \quad (\text{A.5})$$

L'équation (A.5) montre que l'onde diffusée par l'échantillon est la transformée de Fourier spatiale de la fonction de distribution des hétérogénéités au sein de l'échantillon.

200. NALLET, F. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 17–42.

1.2 Fonction de distribution des hétérogénéités et contraste

L'onde diffusée contient des informations sur la distribution relative des hétérogénéités $h = h(\vec{r}, t)$. Plus exactement, à l'échelle du vecteur de diffusion $\vec{q}$, l'onde diffusée est la transformée de Fourier de $h = h(\vec{r}, t)$. Cette dernière est la seule fonction reliée à la nature du rayonnement utilisé comme source.

1.2.1 Diffusion de neutrons et incompressibilité

Au cours d'une expérience SANS, les neutrons sont utilisés comme source de rayonnement. Ils n'interagissent qu'avec le noyau des atomes contenus dans l'échantillon. La fonction de distribution des hétérogénéités s'écrit en fonction de la densité de longueur de diffusion ρ_n des noyaux de l'échantillon :

$$h(\vec{r}, t) = \rho_n(\vec{r}, t) \quad (\text{A.6})$$

La densité de longueur de diffusion est pondérée par la longueur caractéristique de l'interaction neutron-noyau aussi appelée longueur de diffusion cohérente notée b_N . Chaque isotope possède sa propre longueur de diffusion cohérente. ρ_n s'écrit alors :

$$\rho_n = \frac{\sum_N b_N}{\delta V} \quad (\text{A.7})$$

où δV est le volume sondé par le rayonnement qui est de l'ordre de $1/q$. Dans une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles, le volume utilisé est le volume moléculaire des espèces de l'échantillon qui est supposé constant. En effet, la thermodynamique permet de démontrer que pour $q < 0.6 \text{\AA}^{-1}$, les fluctuations de densité sont négligeables au sein d'un liquide. Cette hypothèse d'incompressibilité permet de réécrire l'équation (A.7) en utilisant le volume molaire partiel ν propre à chaque molécule. Ce dernier est déterminé par de simples mesures de densité.

$$\rho_n = \frac{\sum_i b_i}{\nu} \quad (\text{A.8})$$

1.2.2 Diffusion de rayons X

Lors d'une expérience de diffusion de rayons X aux petits angles, l'interaction rayonnement-matière est produite à partir des hétérogénéités électroniques. Celles-ci se manifestent au travers de la variation du nombre d'électrons par unité de volume $\rho_e(\vec{r}, t)$ aussi appelée densité électronique :

$$h(\vec{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \rho_e(\vec{r}, t) \quad (\text{A.9})$$

e est la charge de l'électron, m sa masse, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et c la vitesse de la lumière dans le vide. Le premier terme peut être assimilé à une constante propre à l'électron qui est la particule en interaction avec le rayonnement. Il est égal à $2.82 \times 10^{-13} \text{cm}$. La densité de longueur de diffusion ρ_e d'une molécule est proportionnelle à son numéro atomique Z_i de sorte que :

$$\rho_e = \frac{\sum_i Z_i}{\nu} \quad (\text{A.10})$$

La densité de longueur de diffusion d'une solution composé d'un soluté et de molécules de solvant est calculée par une méthode quasi identique à celle expliquée précédemment pour la diffusion de neutrons. Le nombre d'électrons du solvant Z_s et des molécules diffusantes Z_m sont introduits pour donner une expression similaire à l'équation (??) :

$$\rho_e = \sum_m \phi_m \left(\frac{Z_m}{\nu_m} - \frac{Z_s}{\nu_s} \right) + \frac{Z_s}{\nu_s} \quad (\text{A.11})$$

Néanmoins, contrairement à la diffusion de neutrons, la densité de longueur de diffusion ne varie pas d'un isotope à un autre puisque le nombre d'électrons est le même pour deux isotopes. Cela rend notamment impossible la réalisation d'expériences de contraste en utilisant des mélanges de molécules deutérées et hydrogénées.

1.2.3 Diffusion de lumière

La diffusion de lumière utilise, dans la majorité des situations, une source LASER de lumière visible monochromatique. Les fluctuations locales de la constante diélectrique ϵ_r sont responsables de l'interaction rayonnement-matière :

$$h(\vec{r}, t) = \frac{\omega^2}{4\pi c^2} \delta\epsilon_r(\vec{r}, t) \quad (\text{A.12})$$

La variation de la constante diélectrique s'exprime en fonction des constantes diélectriques de chaque molécule de l'échantillon et de leur fraction volumique :

$$\delta\epsilon_r = \sum_m \frac{\partial\epsilon_r}{\partial\phi_m} \delta\phi \quad (\text{A.13})$$

Les fluctuations locales de la composition de l'échantillon ont pour effet d'entraîner des fluctuations de la constante diélectrique.

2 Immersion au sein de la diffusion de neutrons

Malgré des interactions rayonnement-matière différentes selon la source utilisée, une courbe de diffusion aux petits angles s'analyse de façon universelle. Seul le traitement du signal adjacent à l'obtention de l'intensité diffusé (exprimée en cm^{-1}) est différent puisque le montage utilisé n'est pas le même suivant le type d'expérience mise en œuvre. Les calculs permettant de comprendre et d'analyser une expérience de diffusion de neutrons seront développés par la suite. Néanmoins les notions de facteur de forme et de facteur de structure sont universelles quelle que soit la source de rayonnement utilisée.

2.1 Section efficace différentielle de diffusion

2.1.1 Diffusion par un atome

En diffusion de neutrons aux petits angles, le détecteur qui permet de recueillir des informations sur l'onde diffusée n'est pas sensible à son amplitude ψ_d mais à la densité de probabilité de présence qui correspond au carré de l'amplitude de l'onde diffusée de sorte que :

$$|\psi_d|^2 = \psi_d \psi_d^* \quad (\text{A.14})$$

Expérimentalement le détecteur d'aire s enregistre une intensité diffusée qui correspond aux nombres de neutrons diffusés par unité de temps et qui dépend du flux de neutrons diffusés J_d :

$$I = J_d s = |\psi_d|^2 v_d s = \left(\frac{\Psi_i b}{r_{obs}} \right)^2 v_d s \quad (\text{A.15})$$

où v_d est la vitesse du neutron diffusé. Il convient alors d'introduire l'angle solide $\Delta\Omega = s/r_{obs}^2$ que forme le détecteur avec l'échantillon :

$$I = \Psi_i^2 b^2 v_d \Delta\Omega \quad (\text{A.16})$$

Finalement connaissant le flux incident de neutrons J :

$$I = J \frac{v_d}{v_i} b^2 \Delta\Omega \quad (\text{A.17})$$

En considérant les fluctuations d'intensité dI mesurées par unité d'angle solide, il apparait une section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ qui représente le nombre de neutrons diffusés par dans l'angle solide $\Delta\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dI}{J \Delta\Omega} = \frac{k_d}{k_i} b^2 \quad (\text{A.18})$$

Ici la fonction de distribution des hétérogénéités est représentée au travers de la longueur de diffusion b .

2.1.2 Diffusion par n atomes

Les n atomes constituant l'échantillon ne sont pas situés à une distance identique de la source de rayonnement, ce qui entraîne un déphasage exprimé au travers de la différence $k_d - k_i$. L'équation (A.4) est l'équation générale de diffusion par n atomes, présentée en début de cette annexe pour laquelle la fonction de distribution des hétérogénéités a été remplacée par la longueur de diffusion b .

$$\Psi_d = \frac{\Psi_i}{r_{obs}} \sum_{a=1}^n b_i e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{A.19})$$

Au sein l'expression de la section efficace différentielle partielle de diffusion les transferts d'énergie ne sont pas négligeables devant l'énergie des neutrons incidents. L'existence d'un transfert d'énergie entre l'onde incidente et l'onde réfléchie donne naissance à une distribution de pulsations et donc d'énergies. L'équation (A.18) doit donc être écrite en prenant en compte ces variations dE :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_d}{k_i} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_i b_j e^{i(\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \omega t)} \quad (\text{A.20})$$

2.1.3 Approximation statique

Dans le cadre de l'approximation statique, les transferts d'énergie sont négligeables devant les énergies des neutrons incidents. Il s'agit alors du cas particulier de la diffusion élastique ou l'énergie du neutron incident et la même que celle du neutron diffusé. L'intégrale de la section efficace différentielle partielle de diffusion sur le spectre d'énergie des neutrons incidents donne :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_{-\infty}^E \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_i b_j e^{i(\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \omega t)} dt dE \quad (\text{A.21})$$

Dans le cadre d'une diffusion élastique, $k_d = k_i$ ce qui permet d'obtenir l'expression finale de la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_i b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (\text{A.22})$$

La section efficace différentielle de diffusion s'exprime en cm^2 et d'un point de vue théorique, elle correspond à la probabilité de trouver un élément de diffusion de longueur de diffusion b_i à une distance $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ d'un autre élément de longueur de diffusion b_j .

2.2 Diffusion cohérente et incohérente

La notion de diffusion cohérente et incohérente est propre à la diffusion de neutrons. La suite de cette section présente l'origine de ce phénomène ainsi que son influence sur l'expression de la section efficace différentielle de diffusion. A noter que seul le phénomène d'incohérence de spin sera abordé. L'incohérence isotopique introduite par la présence d'isotopes naturels d'un même noyau n'est pas abordée.

2.2.1 Interaction neutron-noyau

La longueur de diffusion notée b , propre à chaque isotope, quantifie l'interaction rayonnement matière. Le neutron étant une particule neutre, l'interaction de son spin $1/2$ avec le spin I du noyau détermine deux types de longueur de diffusion notées b_+ et b_- , correspondant respectivement aux états de spin $I + 1/2$ et $I - 1/2$. Ces deux états ont la même probabilité d'existence dans le cas de neutrons non polarisés et leur spin est donc orienté de manière aléatoire. Le dénombrement du nombre d'états associés à chaque spin du système "neutron-noyau" donne accès à la

probabilité des longueurs de diffusion de chaque état. En pratique, une longueur de diffusion cohérente est associée à chaque isotope et représente la moyenne des longueurs de diffusion sur la totalité des états de spin b_{coh} :

$$b_{coh} = \bar{b} \quad (\text{A.23})$$

Cependant, il existe des fluctuations de la longueur de diffusion autour de sa valeur moyenne. Ces fluctuations sont représentées par l'écart à la moyenne quadratique au travers de la longueur de diffusion incohérente b_{inc} :

$$b_{inc} = \sqrt{\overline{b^2} - \bar{b}^2} \quad (\text{A.24})$$

Le niveau d'incohérent est primordial dans une expérience de diffusion puisqu'il détermine en quelque sorte l'intensité du bruit de fond.

2.2.2 Interactions de N molécules contenant n atomes

Lors d'une expérience SANS, l'échantillon soumis au flux de neutrons ne peut être limité à une assemblée de n atomes mais plutôt à une assemblée de N molécules contenant n atomes de longueur de diffusion respective b_i . Il convient de réécrire la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha\beta}^N \sum_{ij}^n b_i^\alpha b_j^\beta e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} \quad (\text{A.25})$$

Si $\alpha = \beta$, les interactions sont intramoléculaires et au contraire pour $\alpha \neq \beta$ elles sont intermoléculaires. Dans le premier cas, il apparaît un terme de diffusion incohérente lorsque $i = j$. La section efficace différentielle de diffusion est alors la combinaison de diffusions cohérente et incohérente :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha\beta}^N \sum_{i \neq j}^n b_{icoh}^\alpha b_{jcoh}^\beta e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} + N n b_{inc}^2 \quad (\text{A.26})$$

Le premier terme de l'équation contenant les composantes de diffusion cohérente est souvent réécrit en utilisant le facteur de structure partiel $S_{\alpha\beta}^{i,j}(\vec{q})$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha\beta}^N \sum_{i \neq j}^n b_{icoh}^\alpha b_{jcoh}^\beta S_{\alpha\beta}^{i,j}(\vec{q}) \quad (\text{A.27})$$

Le facteur de structure partiel est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation entre les espèces α et β . En pratique, c'est la section efficace $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ s'exprimant en cm^{-1} qui est reportée dans une expérience de SANS. Cette dernière s'exprime en fonction de la section efficace différentielle homogène à des cm^2 :

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \\ \frac{d\Sigma}{d\Omega_{coh}} &= \frac{1}{V} b_{coh}^2 \sum_{\alpha\beta}^N \sum_{i \neq j}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

où V est le volume de l'échantillon. À noter que la diffusion incohérente parasite est soustraite de la diffusion totale de l'échantillon lors du traitement du signal. Ce processus sera abordé dans la section suivante.

2.2.3 Facteur de forme et facteur de structure

Il existe Nn^2 interactions intramoléculaires pour lesquelles $\alpha = \beta$. Au contraire, lorsque $\alpha \neq \beta$, il y a $N(N-1)n^2 \approx N^2n^2$ relatif aux interactions intermoléculaires. La section efficace de diffusion se scinde en deux termes :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{coh}} = \frac{1}{V} b_{coh}^2 (Nn^2 P(\vec{q}) + N^2n^2 Q(\vec{q})) \quad (\text{A.29})$$

Le facteur de forme $P(\vec{q})$ regroupe les interactions intramoléculaires.

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{n^2} \sum_{i\alpha}^n \sum_{j\alpha}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\alpha)} \quad (\text{A.30})$$

$$Q(\vec{q}) = \frac{1}{n^2} \sum_{i\alpha}^n \sum_{j\beta}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} \quad (\text{A.31})$$

Si le système est centrosymétrique, il est possible de factoriser la somme de l'équation (A.29) et de faire apparaître le facteur de structure $S(\vec{q})$ regroupant les interactions intermoléculaires tel que :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{coh}} = \frac{1}{V} b_{coh}^2 N n^2 (P(\vec{q}) S(\vec{q})) \quad (\text{A.32})$$

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} \quad (\text{A.33})$$

2.3 Exploitation des résultats

L'interaction neutron-noyau en diffusion de neutrons est quantifiée par la densité de longueur de diffusion définie par l'équation (A.8). La section efficace de diffusion cohérente (équation (A.28)) de la solution s'écrit en fonction de la différence de densité de longueur de diffusion $\Delta\rho = \rho_e - \rho_s$ du composé e avec celle du solvants s :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{coh}} = \frac{1}{V} \Delta\rho^2 \nu^2 \sum_{\alpha\beta}^N \sum_{i \neq j}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} \quad (\text{A.34})$$

La présence du terme $\Delta\rho$ permet d'introduire la notion de contraste. Le contraste représente en quelque sorte la différence de pouvoir diffusant du soluté et du solvant. Il ouvre la voix aux expériences de variation de contraste ("matching") très utilisées en diffusion de neutrons. En effet, la longueur de diffusion cohérente d'une espèce diffère en fonction de son nombre de masse. Deux isotopes comme l'hydrogène et le deutérium n'ont pas la même longueur de diffusion. Dans une solution aqueuse contenant deux objets de longueur de diffusion différentes, cela signifie qu'en jouant sur le rapport D_2O/H_2O , la longueur de diffusion du solvant peut être égale à celle d'un des deux solutés qui sera par conséquent masqué. Après soustraction du signal du solvant, l'intensité diffusée sera celle provenant uniquement de la diffusion du soluté non masqué.

2.3.1 Système d'objets indépendants

Pour un système dilué, la distance entre les objets en solutions est grande devant la portée des interactions intermoléculaires. Ces dernières sont donc négligées et seules les interactions intramoléculaires contribuent à l'intensité diffusée :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{coh}} = \frac{1}{V} \Delta\rho^2 \nu^2 N n^2 P(\vec{q}) \quad (\text{A.35})$$

Le facteur de forme s'exprime sous la forme suivante :

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{n^2} \left| \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (\text{A.36})$$

2.3.1.1 Régime de Guinier

Le domaine de Guinier est défini lorsque $qR_g \ll 1$, c'est-à-dire dans les petits domaines de vecteur de diffusion q . Un développement limité de l'exponentielle dans le calcul du facteur de forme donne :

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \quad (\text{A.37})$$

Cette approximation ne dépend en aucun cas de la forme de l'objet, ce qui veut dire qu'elle donne accès au rayon de giration de l'objet quelle que soit sa forme. Il suffit en effet de tracer $\ln(I)$ en fonction de q^2 . La pente de la courbe est égale à $-R_g/3$. Plus l'objet est grand et plus il faut atteindre des domaines de vecteur de diffusion petits afin d'atteindre ce régime. Lorsque les particules ont un rayon trop élevé, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, il devient difficile de respecter la condition $qR_g \ll 1$.

2.3.1.2 Régime intermédiaire

Le régime intermédiaire se situe pour des valeurs de vecteurs de diffusion plus élevées que celles du domaine de Guinier. En considérant l_{DE} , la taille du diffuseur élémentaire, le régime intermédiaire est défini dans l'intervalle $4/R_g \leq q \leq 1/\lambda_{DE}$. Le facteur de forme correspond à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire qui elle-même s'exprime en fonction de la dimension fractale D_f de l'objet :

$$P(q) \approx \frac{1}{q^{D_f}} \quad (\text{A.38})$$

Ce régime permet clairement de mettre en évidence la forme de l'objet car la pente de la courbe de diffusion est reliée à la dimension fractale. Ainsi, il n'est pas rare d'utiliser une représentation de la forme $I(q)q^{D_f}$ en fonction de q . La représentation de Kratky en $I(q)$ vs q^2 est celle notamment utilisée pour la diffusion d'une chaîne gaussienne de polymère.

2.3.1.3 Régime de Porod

L'interface des objets diffusants constitue également un domaine d'étude accessible par une expérience SANS. Pour des grandes valeurs de vecteur d'onde de diffusion, c'est-à-dire lorsque la taille de l'objet est très grande devant l'échelle de la sonde, la courbe de diffusion traduit les fluctuations à l'interface. Il s'agit alors du domaine de Porod caractéristique des petites échelles du milieu. Les propriétés à l'interface évoluent selon la loi :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi\Delta\rho_{coh}^2 \frac{S}{V} \quad (\text{A.39})$$

En règle générale, la représentation $I(q)q^4 = f(q)$ permet d'observer un plateau aux grands q . À mesure que q diminue, la pente qui apparaît est caractéristique de l'observation d'un système constitué de 2 phases : la surface diffusante et le solvant. Si une déviation de cette loi est observée aux grands q , elle traduit au contraire une surface non nette. Une déviation peut aussi être observée en présence d'une couche de polymère adsorbée.

2.3.1.4 Modèles courant du facteur de forme

Lors du traitement de données, les courbes de diffusion sont ajustées à l'aide de différents modèles mathématiques. La sphère pleine est un modèle souvent utilisé dans le domaine des colloïdes car il se rapporte notamment à la représentation de particules dures comme les silices ou les latex. Le facteur de forme s'exprime en fonction du vecteur d'onde et du rayon R_s de la sphère pleine :

$$P(q) = 9 \left(\frac{\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)}{qR_s^3} \right)^2 \quad (\text{A.40})$$

Pour un polymère gaussien, le facteur de forme est en relation directe avec le rayon de giration de la chaîne R_g :

$$P(q) = \frac{2}{q^2 R_g^2} (e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2) \quad (\text{A.41})$$

2.3.2 Système d'objets interagissants

Si la concentration en objets diffusants est suffisamment importante, les interactions intermoléculaires contribuent à l'intensité diffusée. Ces interactions peuvent être attractives, répulsives, de courtes ou longues distances et sont représentées au travers d'un potentiel d'interaction de paire $V(r)$. Il dépend directement de la fonction de densité de corrélation de pair $g(r)$:

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N}{V} \int_V g(r) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{A.42})$$

Le facteur de structure est la transformée de Fourier de $g(r)$. Lorsque $q \rightarrow \infty$, le facteur de structure tend vers 1. Plus précisément, cette limite est atteinte lorsque q est grand devant l'inverse de la taille des objets. De même, sans interactions $g(r) = 1$ et $S(q) = 1$, ce qui revient au système dilué pour lequel seule le facteur de forme contribue à l'intensité diffusion.

2.3.2.1 Pression osmotique

Lorsque $q \rightarrow 0$, le facteur de structure est proportionnel à la compressibilité isothermale χ_T ²⁰¹. Cette grandeur thermodynamique concerne les échelles moléculaires tandis que les objets étudiés en diffusion ont une taille plus importante. Le terme qui permet de déterminer la pression au sein d'un tel système est la pression osmotique Π :

$$\frac{1}{S(0)} = \left(\frac{\partial \Pi}{kT \partial (N/V)} \right)_T \quad (\text{A.43})$$

Cette équation montre que la compressibilité isotherme donne des informations sur la nature des interactions. En effet, pour des interactions répulsives le système est peu compressible et par conséquent $S(0)$ est inférieur à 1. Au contraire si les interactions sont attractives le système est très compressible est $S(0)$ est supérieur à 1.

2.3.2.2 Pic de corrélation

Dans un système où les objets sont interaction, pour une gamme de vecteurs de diffusion intermédiaire, un pic de corrélation q^* apparaît suivi de ses harmoniques. La position de ce premier pic q^* permet de remonter à la distance approximative entre les objets d :

$$d \approx \frac{2\pi}{q^*} \quad (\text{A.44})$$

Ce pic de diffusion se déplace en fonction de la concentration en objets. Plus la concentration est importante, plus la distance entre objets d est petite et par conséquent q^* augmente. Au contraire, lorsque la concentration diminue, q^* se déplace vers les petites valeurs. Il est possible d'exprimer l'équation (A.44) en fonction de la fraction volumique en objets Φ et du volume des objets V_{obj} en remarquant que $\Phi = \frac{NV_{obj}}{Nd^3}$:

$$q^* \approx \frac{2\pi}{V_{obj}^{1/3}} \Phi^{1/3} \quad (\text{A.45})$$

Il existe donc une loi de dilution théorique pour la position du pic de corrélation. Des déviations peuvent cependant être observées comme dans le cas de solutions semi-dilués de polyélectrolytes³¹.

2.3.2.3 Second coefficient du Viriel

Les interactions entre macromolécules dans le domaine des polymères en solution sont souvent décrites au travers du second coefficient du viriel A_2 . Ce dernier apparaît dans le développement du viriel de la pression osmotique :

$$\Pi \approx kT \left[\left(\frac{N}{V} \right) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 A_2 + \left(\frac{N}{V} \right)^3 A_3 + \dots \right] \quad (\text{A.46})$$

A_2 représente l'interaction à deux corps et A_3 l'interaction à trois corps. Pour des solutions diluées, le développement est limité au second ordre et la compressibilité devient :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{kT \partial (N/V)} \right)_T \approx 1 + 2 \frac{N}{V} A_2 \quad (\text{A.47})$$

201. COUSIN, F. *EPJ Web of Conferences* **2015**, 104, sous la dir. de CERETTI, M. et al., 01004.

31. COMBET, J. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 153–176.

Le signe de A_2 dépend de la nature de l'interaction. Une interaction attractive donne $A_2 < 0$ et au contraire $A_2 > 0$ pour un système répulsif. La compressibilité étant directement reliée à la densité en nombre d'objets N/V et par conséquent à la concentration, une façon de déterminer A_2 est de réaliser des mesures à petit vecteur de diffusion pour différentes concentrations. En effet, dans ce régime de q , la combinaison du facteur de forme et du facteur de structure se retrouve au travers de la formule de Zimm^{120,202} souvent utilisée pour une solution de polymère :

$$\frac{K_n \phi}{I(q)} = \frac{1}{n\nu P(q)} + 2A_2 \phi \quad (\text{A.48})$$

$K_n = N_A \Delta \rho^2$ est le facteur de contraste, Φ la fraction volumique en polymère et n le degré de polymérisation. Le second coefficient du Viriel A_2 s'exprime ici en mol/L. Il n'est pas rare de voir également ce coefficient exprimé dans d'autres unités⁴⁶.

3 Montages expérimentaux et traitements des signaux

3.1 Diffusion de neutrons

3.1.1 Le spectromètre

Les neutrons sont produits au sein d'un réacteur par l'intermédiaire de la fission de l'uranium 235 puis ensuite thermalisés à l'aide d'eau lourde pour atteindre une énergie de l'ordre de la centaine de *meV*. Les neutrons utilisés dans une expérience de diffusion aux petits angles sont ensuite transportés par des guides jusqu'à la plateforme expérimentale. Un schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre de diffusion aux petits angles est présenté sur la figure A.2 :

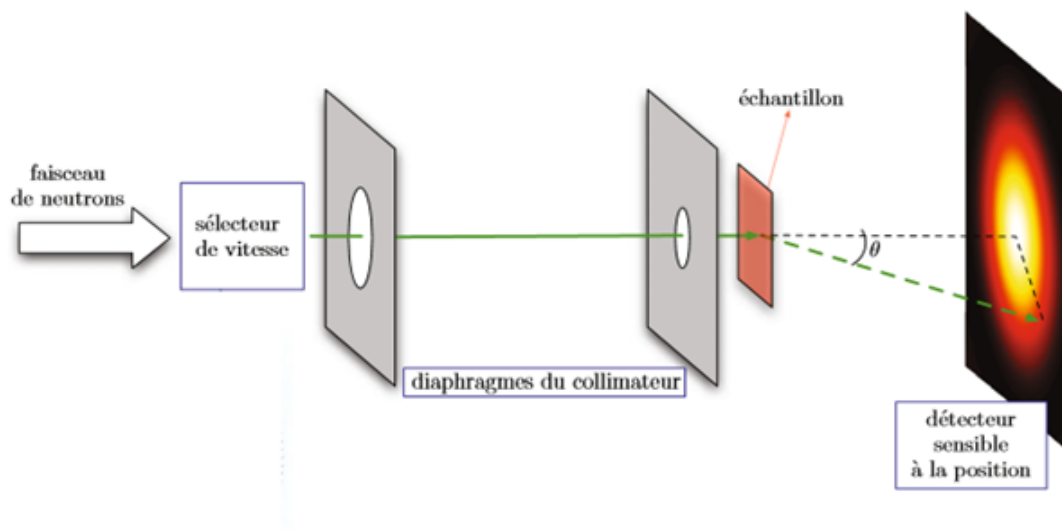


FIGURE A.2 – Schéma d'un appareil de diffusion aux petits angles.

3.1.1.1 Le monochromateur

Le flux de neutrons parcourant le guide est un flux polychromatique qui varie en fonction de la source. Afin de sélectionner une longueur d'onde pour l'expérience, un sélecteur de vitesse mécanique aussi appelé monochromateur est utilisé. Il consiste en un cylindre de longueur donnée sur lequel des sillons hélicoïdaux ont été creusés. Lors

120. ZIMM, B. H. en *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, 1093.

202. BRIBER, R. M. et al. *The Journal of chemical physics* **1994**, 101, 2592–2599.

46. HEITZ, C. et al. *Polymer* **1999**, 40, 1637–1650.

de la rotation du cylindre, seuls les neutrons ayant une vitesse leur permettant de passer au travers de la fenêtre seront sélectionnés. En variant la vitesse du monochromateur, on sélectionne une longueur d'onde de neutrons. Le flux résultant est monochromatique et perd en intensité puisque la grande majorité des neutrons incidents ne possèdent pas la bonne vitesse. Une fenêtre de longueur d'onde allant de 0.5 Å à 20 Å est accessible avec ce type de monochromateur.

3.1.1.2 Le collimateur

En sortie de monochromateur, le flux de neutrons est divergent et nécessite le passage par un collimateur pour atteindre l'échantillon sous la même incidence et donc le même vecteur d'onde. Les neutrons incidents traversent deux diaphragmes de rayon différent avant d'atteindre l'échantillon. Il est nécessaire de choisir une géométrie pour laquelle la variance de l'angle d'incidence du faisceau sur le détecteur est nulle.

3.1.1.3 Le détecteur

La nature du détecteur varie selon le type d'appareil et le type d'échantillon. En effet, en présence d'une diffusion isotrope, un détecteur à anneaux concentriques est utilisé. Au contraire si la diffusion est anisotrope, un détecteur multi-cellules X,Y est utilisé. Sur le spectromètre PACE de du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay), la détection des neutrons se fait par l'intermédiaire de l'ionisation d'un gaz comme le BF_3 par exemple. Dans ce cas, le BF_3 est enrichi en isotope ^{10}B (à hauteur d'environ 96 %), très sensible à la désintégration de type α suite à l'adsorption d'un neutron.

3.1.2 Traitement de données

3.1.2.1 Intensité diffusée brute

Au cours d'une expérience de SANS la section efficace différentielle dépend du flux de neutrons incident, et de la section efficace du détecteur. Elle s'exprime en cm^2 :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I}{J\Delta\Omega} \quad (\text{A.49})$$

Pour accéder à la section efficace de diffusion homogène à des cm^{-1} , il faut diviser par le volume $V = eA$ de l'échantillon où A représente la section du faisceau de neutron et e l'épaisseur de la cuve utilisée :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I}{J\Delta\Omega eA} \quad (\text{A.50})$$

En pratique, la totalité des neutrons du flux incident n'est pas diffusée lors d'une expérience de diffusion, une partie étant absorbée par l'échantillon. Il faut donc diviser l'intensité reçue par le détecteur par la transmission T qui est définie comme le rapport entre les intensités transmises et incidentes. De plus, le détecteur possède une erreur interne, notée ϵ , qui correspond à son efficacité. Au final la section efficace expérimentale devient :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I}{J\Delta\Omega eAT\epsilon} \quad (\text{A.51})$$

Finalement, en regroupant les constantes d'appareil dans un unique terme $C(\lambda)$:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I}{C(\lambda)eT} \quad (\text{A.52})$$

En pratique, différentes étapes de traitement sont nécessaires à l'obtention de la section efficace propre à l'échantillon.

3.1.2.2 Soustraction

Si l'échantillon est liquide, il est nécessaire d'utiliser un contenant qui le plus souvent est une cuve en quartz. Cette cuve diffuse une partie des neutrons incidents. Cette contribution n'est pas négligeable et doit être soustraite. L'intensité de diffusion correspondant à la cuve vide est notée I_{CV} :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{ech}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{CV}}{e_{CV}T_{CV}} \quad (\text{A.53})$$

Toute expérience de mesure enregistre un signal total, somme du signal propre de l'échantillon et de signaux parasites issus de l'environnement. Ce dernier est nommé bruit de fond électronique. Afin d'obtenir le signal propre à l'échantillon, il faut soustraire ce bruit de fond à l'intensité recueillie par le détecteur. Le carbure de bore (B_4C) qui a pour particularité d'absorber la totalité des neutrons issus du guide est utilisé. L'intensité diffusée pour un échantillon de B_4C est I_{B_4C} . Il suffit de soustraire ce signal à l'ensemble des intensités mesurées :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{ech} - I_{B_4C}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{CV} - I_{B_4C}}{e_{CV}T_{CV}} \quad (A.54)$$

3.1.2.3 Normalisation

L'efficacité des cellules du détecteur intervient au niveau de la normalisation avec l'eau légère. En divisant le signal par la diffusion correspondante, l'efficacité de chaque cellule est prise en compte :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\frac{I_{ech} - I_{B_4C}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{CV} - I_{B_4C}}{e_{CV}T_{CV}}}{\frac{I_{H_2O} - I_{B_4C}}{e_{H_2O}T_{H_2O}} - \frac{I_{CV} - I_{B_4C}}{e_{CV}T_{CV}}} \quad (A.55)$$

A ce stade, la section efficace n'est plus exprimée en cm^{-1} mais en unité H_2O . Il est nécessaire de multiplier le résultat précédent par la section efficace de l'eau pour obtenir le résultat en cm^{-1} :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{d\Sigma}{d\Omega_{H_2O}} \frac{\frac{I_{ech} - I_{B_4C}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{CV} - I_{B_4C}}{e_{CV}T_{CV}}}{\frac{I_{H_2O} - I_{B_4C}}{e_{H_2O}T_{H_2O}} - \frac{I_{CV} - I_{B_4C}}{e_{CV}T_{CV}}} \quad (A.56)$$

3.2 Diffusion de rayons X

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles ont été réalisés au synchrotron SOLEIL de Saclay sur le spectromètre SWING (Small angle and Wide angle X-ray scattering). Le faisceau incident d'électrons est produit à partir d'un générateur de lumière synchrotron. Les électrons sont tout d'abord accélérés dans un accélérateur linéaire avant d'être envoyés dans un anneau d'accélération où leur énergie va être augmentée et peut atteindre jusqu'à 2 GeV. Lorsque les électrons ont atteint l'énergie souhaitée, ils sont envoyés dans un anneau de stockage de grand diamètre. Sur cet anneau sont réparties des lignes de lumière qui collectent les électrons dont elles ont besoin pour leur fonctionnement.

3.2.1 Le spectromètre SWING

Lorsque le faisceau de lumière rentre dans la ligne, il nécessite d'être focalisé à l'aide de lentilles et de miroirs. De plus, un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde adéquate à l'expérience. Dans le cadre des mesures réalisées au cours de cette thèse, le faisceau incident possède une énergie de 12 keV et une longueur d'onde de 1.03 Å. Le détecteur est une caméra CCD placée dans une enceinte sous vide. Deux configurations différentes ont été utilisées en plaçant le détecteur à 0.6 m et 6 m. La gamme de vecteur de diffusion accessible au cours de cette expérience est par conséquent $0.003 < q < 0.3$ Å.

Les solutions aqueuses de silice sont stockées dans des capillaires en quartz puis ces derniers sont placés sur un passeur. Concernant les solutions de polymères, le signal très faible a rendu obligatoire l'utilisation d'un capillaire unique afin de soustraire toujours le même signal provenant de la diffusion de ce dernier. De plus, l'énergie élevée du faisceau incident entraîne une détérioration très rapide de l'échantillon ce qui ne permet pas de faire des mesures sur des temps longs et d'augmenter la statistique. L'idéal aurait été l'utilisation d'un capillaire en écoulement continu.

3.2.2 Traitement des données

La courbe de diffusion de l'échantillon étudié est corrigée en soustrayant l'intensité diffusée de l'eau. Ainsi, les contributions provenant de la diffusion du capillaire et du solvant sont supprimées.

$$I = \frac{I_{ech}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{eau}}{e_{eau}T_{eau}} \quad (A.57)$$

Rhéologie

1 Grandeurs rhéologiques usuelles

Lorsque le glissement d'une couche de liquide sur l'autre s'effectue sans transfert de matière d'une couche vers l'autre, l'écoulement est qualifié de laminaire. Cette caractéristique de l'écoulement reste vraie jusqu'à une certaine vitesse critique au-delà de laquelle, le mouvement des couches vis à vis de leurs voisines ne peut se faire sans transfert de matière. La quantité d'énergie nécessaire pour maintenir l'écoulement est considérable et des écoulements secondaires ont lieu comme par exemple l'instabilité de Taylor Couette. Les mouvements laminaires étudiés en rhéologie sont engendrés à l'aide de rhéomètres.

1.1 Vitesse et taux de cisaillement

La viscosité d'un fluide est définie comme la résistance à un écoulement uniforme et sans turbulence. Dans une vision de milieu continu, un liquide peut être divisé en couches infinitésimales qui glissent les unes par rapport aux autres. Plus un liquide est visqueux, moins il s'écoule facilement. Lors du cisaillement simple, le liquide est confiné entre un plan en mouvement et un plan fixe. La déformation du matériau se fait par le mouvement relatif des couches sans transfert de matière. Dans le cadre d'un écoulement laminaire, il existe des forces de frottements tangentiels à la surface de chaque couche qui correspondent aux forces de cisaillement. Dans le cadre d'un écoulement laminaire, il existe des forces de frottements tangentiels à la surface de chaque couche qui correspondent aux forces de cisaillement. La figure B.1 représente un cisaillement simple entre un plan fixe et un plan mobile distant d'une hauteur h .

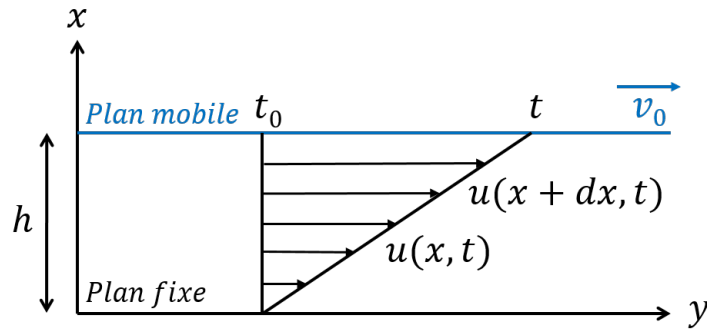


FIGURE B.1 – Représentation d'un cisaillement simple en plan 2D.

La vitesse de la couche de fluide en contact avec la paroi fixe est nulle tandis que celle en contact avec la paroi mobile se déplace à $\vec{v}_0$. Il existe alors un gradient de vitesse au sein des couches intermédiaires de fluide, la vitesse augmentant avec la distance au plan fixe. La vitesse $\vec{v}_y$ d'une couche de fluide en x à l'instant t s'écrit :

$$v_y = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

Le gradient de vitesse correspond au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui s'exprime en s^{-1} et se définit par la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad (\text{B.2})$$

A un instant t , le fluide subit une déformation :

$$\gamma(t) = \frac{\partial u(x)}{\partial x} \quad (\text{B.3})$$

1.2 Viscosité dynamique et contrainte

La viscosité témoigne du mouvement relatif des couches voisines d'un fluide qui donne naissance à un gradient de vitesse au sein de la matière. Elle s'oppose à l'écoulement et représente le frottement entre les différentes couches de fluide. Afin de provoquer cet écoulement et observer la viscosité d'un fluide, il doit être mis en mouvement en lui appliquant une contrainte. La contrainte de cisaillement σ est le rapport entre la force appliquée à la surface F d'un liquide et la surface S sur laquelle s'applique cette force :

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial S} \quad (\text{B.4})$$

Pour un liquide Newtonien, cette contrainte est proportionnelle au gradient de vitesse par l'intermédiaire de la formule de Newton :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{B.5})$$

La viscosité dynamique η est ainsi définie comme le rapport d'une contrainte d'entraînement et d'un gradient de vitesse et s'exprime en unité du système international en Pa.s. Dans la littérature, le Poiseuille PI et le Poise P sont aussi utilisés et respectent les égalités suivantes : 1 Pa.s=1 PI=10 P. Á titre d'exemple, à 25 °C la viscosité de l'eau est égale à 0.89 cP tandis qu'à 50 °C elle vaut 0.547 cP. Á noter qu'il convient de préciser la température pour chaque valeur mesurée de la viscosité puisque celle-ci en dépend directement. Plus la température augmente et plus la viscosité diminue. Il en va d'une évolution inverse avec la pression, plus cette dernière augmente et plus la viscosité augmente.

1.3 Contraintes normales

Lors d'un écoulement sous cisaillement simple d'un fluide Newtonien, seule la contrainte tangentielle notée σ_{xy} est modifiée. Les contraintes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} dites normales restent elles isotropes au cours de l'écoulement. Cependant, la micro-structure de certaines solutions de polymères ou suspensions colloïdales est modifiée sous cisaillement. Cela se caractérise par une différence sur les contraintes normales :

$$\begin{aligned} N_1(\dot{\gamma}) &= \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \\ N_2(\dot{\gamma}) &= \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

2 Rhéométrie

De nombreuses et diverses techniques ont été développées afin de mesurer les propriétés rhéologiques d'un fluide. Les rhéomètres rotatifs sont répartis en deux familles : les rhéomètres à déformation imposée et les rhéomètres à contrainte imposée. Dans le cadre de cette thèse, un rhéomètre TA DHR-2, à contrainte imposée, a été utilisé. Trois types de géométries ont été employées : une géométrie cône-plan, une géométrie plan-plan et une géométrie de Couette.

2.1 Géométrie cône-plan

La géométrie cône-plan (voir figure B.2) est constituée d'un cône tronqué et d'un disque plan possédant le même axe.

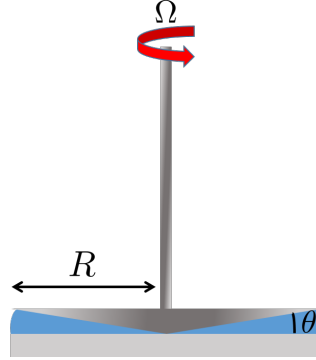


FIGURE B.2 – Représentation d'une géométrie cône-plan.

Dans la plupart des situations, le cône est en rotation et le plan est immobile. Pour un tel système, le profil de vitesse reste linéaire lorsque l'angle du cône est suffisamment faible, alors le cisaillement local en un point du cône situé à une distance r dépend de la vitesse angulaire Ω et de l'angle θ du cône de sorte que :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \theta} \quad (\text{B.7})$$

Dans ces conditions, la contrainte de cisaillement au sein de la géométrie est elle-aussi considérée comme constante. La contrainte est reliée au couple Γ par l'équation :

$$\sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad (\text{B.8})$$

où R représente le rayon du cône. Dans une géométrie cône plan, l'anisotropie au sein d'un fluide complexe provoque l'apparition de forces normales notées F_z qui s'exercent sur le cône. La première différence des contraintes normales N_1 s'écrit :

$$N_1 = \frac{2F_z}{\pi R^2} \quad (\text{B.9})$$

La géométrie cône-plan possède donc l'avantage de donner accès directement à une mesure de la première différence des contraintes normales en plus de la contrainte de cisaillement. A noter, que dans ce calcul, les effets inertiels qui tendent à rapprocher le cône du plan lors du cisaillement du liquide ne sont pas pris en compte. Les effets inertiels apportent une contribution négative à la force normale notée $F_{z/in}$ et s'écrivent :

$$F_{z/in} = -0.075\pi\rho\Omega^2 R^2 \quad (\text{B.10})$$

où ρ désigne la masse volumique du fluide étudié.

2.2 Géométrie plan-plan

Une géométrie plan-plan est constituée de deux disques coaxiaux en rotation l'un par rapport à l'autre comme le montre la figure B.3. Dans la plupart des situations, un plan est fixe tandis que le second est en rotation. La distance entre les plans est appelée entrefer et est notée h . Le champ de vitesse $\vec{v}$ généré par un écoulement entre les deux disques, en un point situé à une distance r de l'axe du disque plan et à une hauteur z au sein de l'entrefer, s'écrit sous la forme :

$$v(r, z) = \Omega r \frac{z}{h} \quad (\text{B.11})$$

où le taux de cisaillement dépend de la position dans l'entrefer. Le gradient de vitesse est nul au centre de la géométrie et maximal en à sa périphérie. Dans ces conditions, le taux de cisaillement s'écrit quant à lui :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h} \quad (\text{B.12})$$

En négligeant les effets inertiels dus à la géométrie, il est possible d'associer au cisaillement $\dot{\gamma}(3R/4)$, une bonne approximation de la contrainte tel que :

$$\sigma\left(\frac{3}{4}R\right) = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad (\text{B.13})$$

Contrairement à une géométrie cône-plan, le système plan-plan ne permet pas de faire une mesure direct de la première différence des contraintes normales. Néanmoins, il est possible d'accéder à la différence $N_1 - N_2$, où N_2 est la seconde différence des contraintes normales.

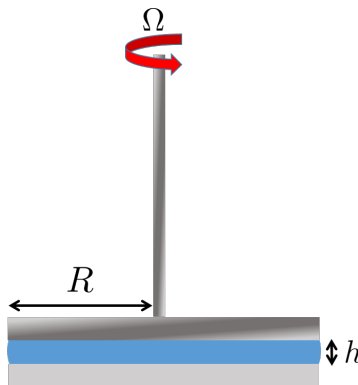


FIGURE B.3 – Représentation d'une géométrie plan-plan.

2.3 Géométrie de Couette

La cellule de Couette, présentée sur la figure B.4, est composée de deux cylindres concentriques. Le cylindre intérieur est appelé rotor et le cylindre extérieur est le stator. L'écoulement est généré par la rotation de l'un des deux cylindres.

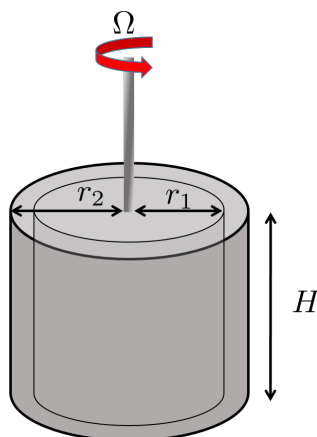


FIGURE B.4 – Représentation d'une géométrie de Couette.

La contrainte et le taux de cisaillement ne sont pas homogènes au sein de l'entrefer. La contrainte de cisaillement, mesurée par le cylindre intérieur, est inversement proportionnelle au rayon r_1 du cylindre :

$$\sigma(r_1) = \frac{\Gamma}{2\pi H r_1^2} \quad (\text{B.14})$$

où H est la hauteur de la géométrie de Couette. Le taux de cisaillement dépend de la taille de l'entrefer et plus précisément du rapport des rayons des cylindres κ :

$$\kappa = \frac{r_1}{r_2} \quad (\text{B.15})$$

Pour $0.5 < \kappa < 0.99$, le taux de cisaillement est relié au coefficient $n = \frac{d \ln \Gamma}{d \ln \Omega}$ de sorte que :

$$\dot{\gamma}(r_1) = \frac{2\Omega}{n(1 - \kappa^{-2/n})} \quad (\text{B.16})$$

3 Lois de comportement

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un fluide, ce dernier se déforme mais du fait de la grande mobilité des molécules le constituant, contrairement à un solide purement élastique, il ne retrouve pas sa position initiale. D'un point de vue mécanique, la viscosité permet d'établir une relation entre le taux de cisaillement (aussi appelé taux de déformation) $\dot{\gamma}$ et la contrainte en cisaillement σ .

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{B.17})$$

Pour les fluides dits Newtonien, la relation de Newton est linéaire c'est-à-dire que les contraintes en cisaillement sont directement proportionnelles au taux de cisaillement. Cette définition implique que la viscosité de la solution est indépendante de la vitesse de cisaillement. Les fluides non Newtoniens voient leur viscosité varier avec le taux de cisaillement. Les fluides non Newtoniens peuvent être divisés en différentes catégories selon les comportements macroscopiques observés. Ces comportements peuvent aussi être interprétés au niveau de la structure à l'échelle microscopique du fluide.

3.1 Viscoélasticité et modules

Certains fluides présentent un comportement viscoélastique : ils peuvent stocker de l'énergie élastique de façon transitoire. Le domaine viscoélastique linéaire est définie lorsqu'il existe une relation linéaire entre la contrainte, la déformation et leurs dérivées temporelles. Une méthode expérimentale utilisée afin de déterminer la réponse linéaire d'un matériau à de faibles déformations est de le soumettre à une faible déformation de type sinusoïdale. Au bout de quelques cycles de déformation, la contrainte oscille à la même fréquence mais avec un déphasage d'angle δ par rapport à la sollicitation de déformation. La déformation de type sinusoïdale s'écrit sous la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{B.18})$$

où γ_0 représente l'amplitude de la déformation et ω la pulsation du signal. L'expression de la contrainte est alors :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{B.19})$$

où σ_0 est l'amplitude de la contrainte mesurée. Le signal sinusoïdal de la contrainte est analysé par décomposition de deux fonctions sinusoïdales. La première fonction σ' est en phase avec le signal de déformation tandis que la seconde, notée σ'' , est déphasée d'un angle $\delta = \pi/2$ de sorte que :

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \sin(\omega t) + \sigma''_0 \cos(\omega t) \quad (\text{B.20})$$

3.1.1 Modules élastique et visqueux

Le module élastique G' et le module visqueux G'' peuvent être déterminés par une expérience de rhéologie dans le domaine linéaire par analogie avec les comportements purement élastiques et purement visqueux. Le module élastique concerne la partie du signal en phase avec la déformation tandis que le module visqueux est reliée à la

partie du signal déphasée de d'un angle $\delta = \pi/2$. Il n'est pas rare que le module élastique soit qualifié de module de conservation et le module visqueux de module de perte. Leurs expressions sont les suivantes :

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\sigma_0'}{\gamma_0} \\ G'' &= \frac{\sigma_0''}{\gamma_0} \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Le formalisme des nombres complexes est à l'origine des notations introduites précédemment. L'utilisation de ce formalisme permet de définir un module complexe, noté G^* , de sorte que :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{B.22})$$

L'introduction du taux de cisaillement pour une expérience de déformation sinusoïdale permet de définir la viscosité dynamique pour des échantillons viscoélastiques. l'expression de $\dot{\gamma}$ se déduit simplement de celle de γ :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (\text{B.23})$$

où $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$. En prenant le taux de cisaillement comme référence, σ'' est en phase avec $\dot{\gamma}$ tandis que σ' est déphasé de $\delta = \pi/2$ avec $\dot{\gamma}$. La contribution visqueuse de la viscosité dynamique est donc η' :

$$\eta' = \frac{\sigma_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{B.24})$$

La contribution élastique η'' s'écrit quand à elle :

$$\eta'' = \frac{\sigma_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{B.25})$$

Finalement le module de la viscosité complexe $|\eta^*|$ s'exprime en fonction des modules élastiques et visqueux :

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left(\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{B.26})$$

3.1.2 Modèle de Maxwell

La réponse d'un liquide viscoélastique à une déformation sinusoïdale est complexe. Le modèles viscoélastique général a été introduit par Boltzmann qui a établi qu'une petite évolution de contrainte correspondait à une faible évolution du module multipliée par la déformation de sorte que :

$$d\sigma = \gamma dG \quad (\text{B.27})$$

Le développement des calculs permet de montrer la dépendance du module à la contrainte¹¹⁹ :

$$\sigma = \int_0^\infty G(s) \dot{\gamma}(t-s) ds \quad (\text{B.28})$$

Le modèle du liquide de Maxwell consiste en l'association d'un amortisseur (contribution visqueuse) et d'un ressort(contribution élastique) en série (voir figure B.5).

¹¹⁹. MACOSKO, C. W., *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*; Wiley : 1994.

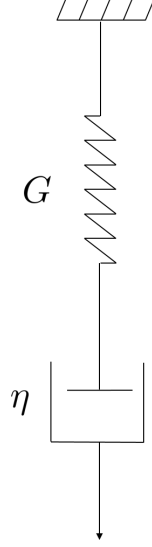


FIGURE B.5 – Schéma du modèle de liquide viscoélastique de Maxwell.

Pour un modèle en série les déformations de chaque élément s'additionnent et l'équation rhéologique associé au taux de cisaillement est :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\sigma/dt}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{B.29})$$

Le module de relaxation s'écrit sous une forme exponentielle avec λ le temps de relaxation du matériau :

$$G(t) = G_0 e^{-t/\lambda} \quad (\text{B.30})$$

La combinaison des équations (B.28) et (B.30) donne :

$$\sigma = \int_0^\infty G_0 e^{-s/\lambda} \dot{\gamma}(t-s) ds \quad (\text{B.31})$$

En terme de module élastique et de module visqueux le modèle de Maxwell s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= G_0 \frac{\omega^2 \lambda_k^2}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \\ G''(\omega) &= G_0 \frac{\omega \lambda_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Pour de faibles valeurs de ω , le module élastique d'un liquide de Maxwell est, au second ordre, proportionnel à ω^2 tandis que le module visqueux est proportionnel à ω . Le liquide viscoélastique de Maxwell possède un unique temps de relaxation λ qui est égal à $1/\omega_0$ où ω_0 est le point de croisement entre le module élastique et le module visqueux comme le montre la figure B.6.

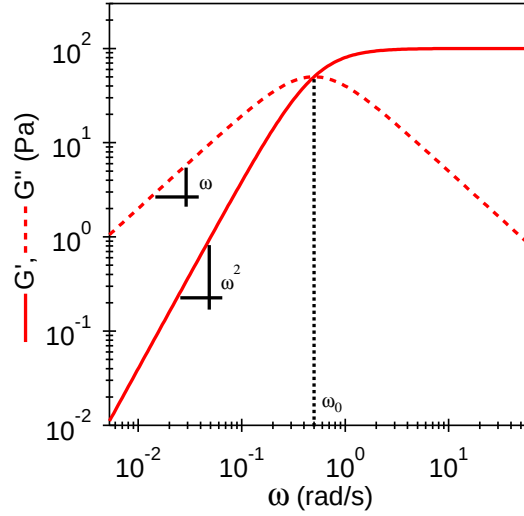


FIGURE B.6 – Modèle de Maxwell pour un liquide viscoélastique.

Le modèle de Maxwell échoue généralement dans la représentation du comportement de solutions de polymères. Afin de l'améliorer une distribution de N temps de relaxation est introduite de sorte que l'équation (B.30) devienne :

$$G(t) = \sum_{k=1}^N G_k e^{-t/\lambda_k} \quad (\text{B.33})$$

Les équations de Maxwell généralisées pour les modules G' et G'' s'écrivent :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \sum_k G_k \frac{\omega^2 \lambda_k^2}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \\ G''(\omega) &= \sum_k G_k \frac{\omega \lambda_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

3.2 Comportements non linéaire

De nombreux matériaux opposent une résistance non linéaire à l'écoulement. De nombreuses relations empiriques permettent de décrire l'évolution de la viscosité pour certaines gammes de cisaillements. Une simple loi de puissance suffit parfois à modéliser le comportement d'un fluide tel que :

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (\text{B.35})$$

où k est la consistance de l'écoulement et n représente l'indice d'écoulement qui se rapporte à l'écart au comportement Newtonien pour lequel $n = 1$. Parmi les fluides associés à une loi de puissance, il convient de distinguer les fluides rhéo-fluidifiants et les fluides rhéo-épaississants. L'augmentation du taux de cisaillement entraîne une diminution de la viscosité pour un liquide rhéo-fluidifiant. Plus la contrainte augmente et plus l'écoulement est facilité. Pour une solution de polymère de grande masse, la réorientation des macromolécules selon une direction commune dans le sens de l'écoulement entraîne une rhéo-fluidification. Quant aux fluides rhéo-épaississants (par opposition à rhéo-fluidifiant), leur comportement rhéologique est caractérisé par une augmentation de la viscosité pour des taux de cisaillement croissants.

3.2.1 Antithixotropie

L'antithixotropie est un phénomène qui se produit lorsque l'augmentation brutale du taux de cisaillement à partir d'un état stationnaire, entraîne une augmentation de la viscosité du fluide dans le temps. L'antithixotropie s'oppose par définition à la thixotropie pour lequel la viscosité du fluide diminue. Ce phénomène temporel ne doit pas être confondu au phénomène de rhéo-épaississement qui correspond à une augmentation instantanée de viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Lorsque le cisaillement cesse et après un certain temps de repos variable, la viscosité du fluide retourne à son état initial. Des modèles rhéologiques permettant de décrire ces comportements sont disponibles dans la littérature²⁰³.

3.2.2 Anisotropie des contraintes normales

L'anisotropie des contraintes normales est un phénomène non linéaire. Deux coefficients de cisaillements, Ψ_1 et Ψ_2 sont définis afin de rendre compte de la non linéarité du phénomène :

$$\begin{aligned} N_1(\dot{\gamma}) &= -\Psi_1 \dot{\gamma}^2 \\ N_2(\dot{\gamma}) &= -\Psi_2 \dot{\gamma}^2 \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

L'exemple d'une solution de macromolécules de grande masse soumise à un cisaillement simple permet en partie d'expliquer ce phénomène. Les macromolécules en bon solvant adoptent une conformation gaussienne. Ces chaînes sont représentées par l'intermédiaire d'une pelote statistique qui lorsqu'elle est soumise à un cisaillement suffisamment important va se déformer. Elle peut alors être représentée par un ellipsoïde dont le grand axe va s'orienter selon direction principale de l'écoulement (voir figure B.7.a). Il y a par conséquent une elongation de la matière selon le grand axe de l'ellipse et une compression selon le petit axe qui donne naissance à des contraintes normales. Le terme entropique responsable de l'élasticité de la chaîne polymère va tendre à ramener le polymère dans sa conformation sphérique initiale et ainsi créer une compression le long de l'écoulement.

Cette anisotropie est à l'origine d'effets surprenants pour des solutions de polymères. Par exemple, l'effet Weissenberg, lorsque le fluide soumis à la rotation d'un barreau remonte le long de celui-ci (voir figure B.7.b). Le fluide tend à se diriger vers le centre de rotation à cause des tensions produites par l'allongement des chaînes.

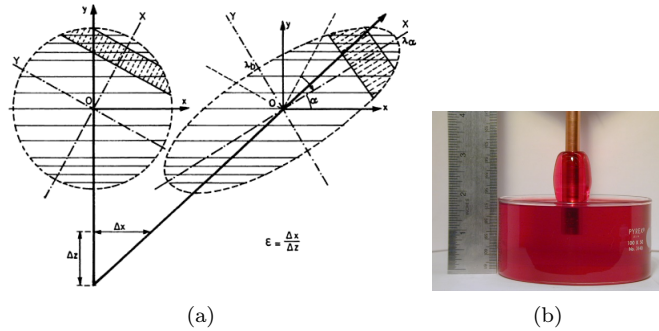


FIGURE B.7 – (a) Déformation d'une sphère en ellipsoïde sous l'effet d'un cisaillement simple et (b) illustration de l'effet Weissenberg avec la montée le long d'un barreau en rotation d'une solution de polystyrène à 100 g/L.

3.3 Loi de Cox-Merz

La loi de Cox-Merz¹¹¹ est une relation empirique qui permet de relier la viscosité dynamique mesurée dans le domaine non-linéaire et la viscosité complexe mesurée dans le domaine linéaire. Tout d'abord, il faut noter que la viscosité dynamique $\eta(\dot{\gamma})$ et la viscosité mesurée dans le domaine linéaire $\eta'(\omega)$ sont reliées par la relation suivante :

$$\eta'(\omega)_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (\text{B.37})$$

203. BAUTISTA, F. et al. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1999**, 80, 93–113.

111. COX, W. P.; MERZ, E. H. *Journal of Polymer Science* **1958**, 28, 619–622.

Or dans la limite des faibles fréquences, la contribution élastique de la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ est quasi nulle. Lorsque $\omega = \dot{\gamma}$, la relation de Cox-Merz s'écrit finalement sous la forme :

$$|\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (\text{B.38})$$

Cette loi s'applique à la fois aux fondus de polymère et aux solutions semi-diluées et concentrées de polymère. Cependant, la relation n'est pas vérifiée lorsque des phénomènes de thixotropie ou d'inertie apparaissent. La relation de Cox-Merz ne possède pas réellement de démonstration théorique. Néanmoins, pour des polymères possédant une large distribution de masse molaire, le modèle de reptation de Doi-Edwards a été utilisé afin de démontrer partiellement la validité de la relation²⁰⁴.

204. MILNER, S. T. *Journal of Rheology* **1996**, 40, 303.

RMN et phénomènes de relaxation

1 Introduction à la RMN

La RMN ou spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire est une technique expérimentale très puissante. Elle fut l'une des premières méthodes de caractérisation utilisée pour les polymères à la fois en solution mais aussi à l'état solide. La popularité de cette technique tient à ce qu'elle donne accès à des caractéristiques moléculaires à différents niveaux. Des informations sur la micro-structure des macromolécules, la conformation de la chaîne ou encore la dynamique sont accessibles par RMN. Elle permet d'obtenir à la fois des informations structurales et des détails sur les propriétés physico-chimiques du système. Les applications de cette technique sont aussi très diverses et multidisciplinaires et ne se limitent pas au simple cadre de l'étude de systèmes polymères. L'une des applications la plus connue est l'imagerie par Résonance Magnétique ou IRM, très utilisée en médecine. La découverte de ce phénomène ainsi que son développement ont valu plusieurs prix Nobel dont celui attribué à Rabi en 1944 pour sa découverte du phénomène de résonance magnétique nucléaire. En 1952, Purcell et Bloch reçoivent également le prix Nobel pour leurs mesures du magnétisme nucléaire par induction magnétique, à l'origine des méthodes actuelles utilisées en RMN.

1.1 Interaction avec un champ magnétique

La RMN repose sur l'utilisation de l'aimantation associée à certains noyaux atomiques de spin nucléaire non nul, placés au sein d'un champ magnétique. En présence d'un rayonnement électromagnétique appelé champ radio-fréquence (appliqué sous forme d'impulsions), les noyaux peuvent absorber de l'énergie puis en réémettre au cours de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance est relié à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique.

1.1.1 Magnétisme nucléaire

Un noyau atomique est composé de neutrons et de protons excepté le noyau d'hydrogène qui ne possède qu'un proton. Le noyau est caractérisé par une masse et une charge électrique qui dépendent de sa nature chimique. Le noyau peut être assimilé à une sphère homogène chargée en rotation sur elle-même et possède par conséquent un moment cinétique noté $\vec{L}$. La mécanique quantique prévoit que la norme L de ce moment dépende de la nature du noyau et ne prenne qu'un nombre limité de valeurs. Celles-ci dépendent directement du spin I du noyau, I pouvant être un nombre entier ou demi-entier. Le nombre m_I , varie par valeurs entières en respectant la condition :

$$-I \leq m_I \leq I \quad (\text{C.1})$$

La norme du moment cinétique ainsi que sa projection $L_{\vec{u}}$ sur l'axe $\vec{u}$ s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} L &= \sqrt{I(I+1)}\hbar \\ L_{\vec{u}} &= m_I\hbar \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

La rotation interne du noyau assimilé à une sphère chargée entraîne la naissance d'un moment magnétique $\vec{M}$ dont les caractéristiques dépendent du moment cinétique. $\vec{L}$ et $\vec{M}$ sont reliés par un coefficient de proportionnalité γ appelé rapport gyromagnétique qui peut prendre des valeurs à la fois positive ou négative suivant la nature du noyau considéré. La norme M et la projection $M_{\vec{u}}$ du moment magnétique s'expriment ainsi :

$$\begin{aligned} M &= \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \\ M_{\vec{u}} &= \gamma m_I \hbar \end{aligned} \quad (C.3)$$

1.1.2 Action d'un champ magnétique

Un noyau placé dans un champ magnétique externe $\vec{B}_0$ interagit avec celui-ci par l'intermédiaire de son moment magnétique. Un couple $\vec{\Gamma}$ s'exerce sur le noyau tel que :

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (C.4)$$

L'état de référence du système est défini lorsque le champ magnétique $\vec{B}_0$ externe est nul. L'énergie d'interaction E qui représente l'énergie nécessaire pour faire passer le système de l'état de référence à un autre état s'écrit :

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 \quad (C.5)$$

Pour un champ magnétique défini selon l'axe O_z , en notant M_z la norme de la projection de $\vec{M}$ selon cet axe :

$$E = -M_z B_0 = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad (C.6)$$

Les niveaux énergétiques accessibles sont reliés à la valeur de m_I et par conséquent au spin I du noyau. Pour un noyau de spin $I = 1/2$, l'hydrogène par exemple, deux niveaux énergétiques sont accessibles en présence d'un champ $\vec{B}_0$. Le noyau de deutérium possède quant à lui un spin $I = 1$ et présente trois niveaux énergétiques sous l'action d'un champ magnétique $\vec{B}_0$ comme le montre la figure C.1.

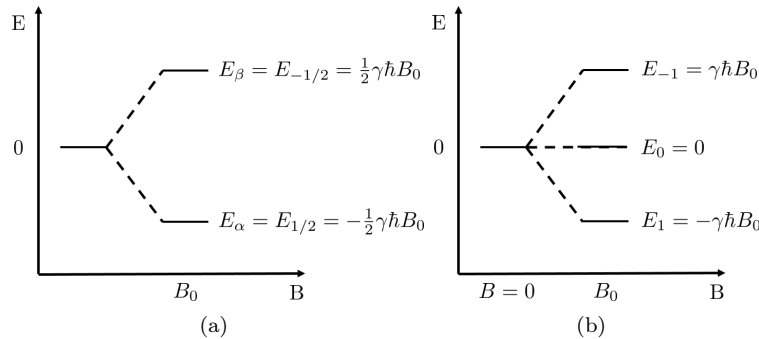


FIGURE C.1 – Niveaux énergétiques (a) d'un noyau de spin 1/2 et (b) d'un noyau de spin 1, au sein d'un champ magnétique.

1.2 Mise en résonance

L'application d'une onde électromagnétique (OEM) de fréquence ν permet de fournir au système l'énergie nécessaire pour passer d'un état énergétique à un autre. L'échange d'énergie ΔE entre l'OEM et le noyau s'écrit en fonction de la constante de Planck h :

$$\Delta E = h\nu \quad (C.7)$$

En mécanique quantique, des règles de sélections déterminent si la transition énergétique est autorisée ou non. Ici la condition nécessaire est $\Delta m_I = \pm 1$. Les différences d'énergies entre deux états consécutifs permettent d'écrire :

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0 \quad (\text{C.8})$$

La pulsation de l'OEM doit donc être égale, au premier ordre, à ω_0 afin d'observer la transition. A noter que l'intensité du champ radio-fréquence $\vec{B}_1$ associé à l'OEM est environ 10000 fois plus faible que celle du champ $\vec{B}_0$.

1.2.1 Aimantation macroscopique

La somme vectorielle des moments magnétiques $\vec{M}$ des différents noyaux de l'échantillon correspond à l'aimantation totale $\vec{M}_{eq}$. Lorsque l'échantillon n'est soumis qu'au champ $\vec{B}_0$, $\vec{M}_{eq}$ possède la même direction que ce dernier. La population p de chaque état, α et β , est décrite par la statistique de Boltzmann et dépend de la température T de l'échantillon :

$$p_\alpha = \frac{Pe^{-E_\alpha/kT}}{Pe^{-E_\alpha/kT} + Pe^{-E_\beta/kT}} \quad (\text{C.9})$$

$$p_\beta = \frac{Pe^{-E_\beta/kT}}{Pe^{-E_\alpha/kT} + Pe^{-E_\beta/kT}}$$

où P est la population totale de l'échantillon. Lors de la mise en résonance de certains noyaux, les populations p_α et p_β se trouvent modifiées et par conséquent l'énergie d'interaction avec le champ $\vec{B}_0$ ainsi que la composante de l'aimantation selon l'axe O_z évoluent. L'aimantation totale de l'échantillon est par conséquent modifiée. L'action de l'OEM se traduit par un état hors équilibre où $\vec{M}$ et $\vec{B}_0$ ne sont pas alignés et forment un angle θ . D'après la mécanique classique, $\vec{M}$ tourne alors autour de l'axe O_z à la pulsation $\omega_0 = \gamma B_0$ qui est égale à la pulsation de l'OEM capable d'induire des sauts énergétiques. Ce phénomène est appelé précession, et ω_0 est nommé "pulsation de Larmor". La figure C.2 présente les différentes composantes de l'aimantation :

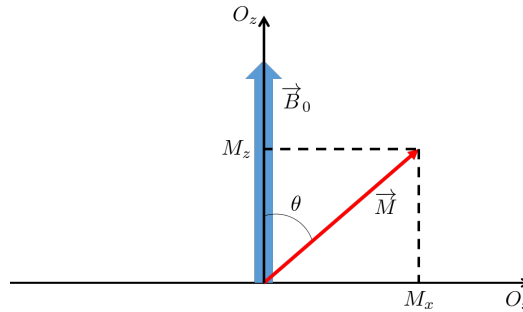


FIGURE C.2 – Représentation de l'aimantation totale de l'échantillon sous l'action d'une OEM créée par des spires placées dont l'axe est dirigé selon (Oy).

Lorsque l'OEM est active pendant une durée telle que $\theta = 90^\circ$, le champ bascule dans le plan Oxy et sa composante selon l'axe Oz est nulle. Lors de l'arrêt de l'OEM, $\vec{M}$ présente un mouvement de précession couplé à la relaxation et la variation de $\vec{M}$ et donc du flux magnétique créée une tension induite dans les spires des bobines proportionnelle à la variation de M_x .

Un échantillon est constitué d'une multitude de noyaux atomiques de nature chimique différente. Le choix de la fréquence de l'OEM permet de sélectionner une famille de noyaux atomiques analysée comme par exemple l'hydrogène 1H . Cependant, pour un type de noyau donné, les noyaux présents au sein de l'échantillon n'ont pas tous la même fréquence de résonance du fait d'un nuage électronique environnant différent. La RMN par impulsion repose sur l'analyse de la tension $e(t)$ induite dans les bobines lors du retour à l'équilibre initial. $e(t)$ est une somme de tensions d'amplitudes, de fréquences et de phases différentes. La transformée de Fourier de cette tension permet d'obtenir le spectre RMN $S(\omega)$.

1.2.2 Anisotropie de déplacement chimique

Le champ magnétique réellement perçu par les noyaux correspond à un champ magnétique local noté $\vec{B}_{loc}$ qui dépend de la densité électronique au voisinage des noyaux. Ce champ est proportionnel à $\vec{B}_0$ par l'intermédiaire d'une constante d'écran σ tel que :

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0(1 - \sigma) \quad (C.10)$$

Des calculs théoriques permettent de déterminer les valeurs de σ à partir de la fonction densité électronique. Ces calculs sont relativement rapides dans le cadre de molécules possédant une dizaine d'atomes mais nécessitent des outils plus puissants dans le cadre de molécules complexes constituées d'un nombre d'atomes plus important. En pratique, l'expérimentateur préfère utiliser le déplacement chimique δ , exprimé en ppm, qui est généralement défini à partir de la fréquence de résonance ν_{TMS} du tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme substance de référence (RMN 1H , ^{13}C et ^{29}Si).

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_0} \quad (C.11)$$

La valeur du déplacement chimique est déterminée à partir de la fréquence de Larmor afin d'obtenir des résultats indépendants de la valeur du champ magnétique utilisé. Le déplacement chimique est sensible à l'environnement électronique du noyau étudié. Plus un noyau électronégatif est proche du noyau étudié, plus ce dernier est dit déblindé ce qui entraîne une augmentation de sa fréquence de résonance. En effet, les noyaux électronégatifs tendent à attirer les électrons de la liaison ce qui crée un environnement appauvri en électrons pour le noyau considéré. A titre d'exemple, pour un spectre RMN 1H , le déplacement chimique des protons $-CH_3$ d'une molécule de méthanol est de 3.4 ppm tandis que celui des protons du fluorométhane est égal à 4.26 ppm. Cela s'explique par le fait que le fluor est d'avantage électronégatif que l'oxygène.

1.2.3 Couplage spin-spin

En solution, le spectre RMN 1H d'un composé organique présente généralement plus de raies qu'il n'y a de protons chimiquement différents. Ce phénomène provient des interactions magnétiques entre noyaux et est appelé couplage. Il y a couplage direct lorsque les noyaux interagissent dans l'espace et couplage indirect lorsqu'ils interagissent par l'intermédiaire des électrons de liaison (interactions de contact). Le couplage dipolaire correspondant à l'interaction directe à travers l'espace (interaction dipôle-dipôle) possède une moyenne nulle en milieu liquide isotrope. Il peut néanmoins intervenir au niveau des phénomènes de relaxation abordés ultérieurement. En revanche, en milieu solide, le couplage dipolaire est très intense. Le couplage indirect ou couplage scalaire ne fait pas intervenir l'angle entre $\vec{B}_0$ et la direction liant les deux noyaux considérés. Un ensemble de spins couplés de façon scalaire est appelé système de spins. Le couplage est dit hétéronucléaire lorsque le système de spins est constitué de noyaux de nature chimique différente et au contraire homonucléaire pour des noyaux de nature chimique identique.

1.2.3.1 Couplage scalaire de deux noyaux

Deux noyaux d'hydrogène notés H_a et H_b se comportent comme deux moments magnétiques placés au sein du champ magnétique extérieur du spectromètre. Schématiquement, ils se retrouvent alignés parallèlement (α) ou anti-parallèlement (β) au champ $\vec{B}_0$ avec des probabilités quasiment égales puisque les niveaux énergétiques sont très proches en comparaison de kT . Ainsi, la moitié des protons H_a se trouvent à proximité de noyaux H_b dans la configuration α et l'autre moitié possède comme voisins des noyaux H_b dans la configuration β . Cette description s'applique réciproquement pour les voisins des noyaux H_b . Par conséquent, un proton H_a ayant pour voisin un proton H_b aligné parallèlement au champ est soumis à la fois au champ extérieur $\vec{B}_0$ mais également au champ local créé par le spin dans l'état α de H_b . L'énergie nécessaire pour permettre la résonance du proton H_a est donc moins importante que pour un proton isolé. Au contraire l'énergie nécessaire pour atteindre la résonance d'un proton H_a ayant pour voisin un proton H_b aligné anti-parallèlement est plus importante puisque le champ local créé par le spin dans l'état β de H_b est de même sens que $\vec{B}_0$. Finalement, le spectre observé pour H_a est constitué d'un doublet constitué de deux composantes d'égale intensité, situées de part et d'autre de la fréquence de résonance en l'absence de couplage comme le montre la figure C.3.

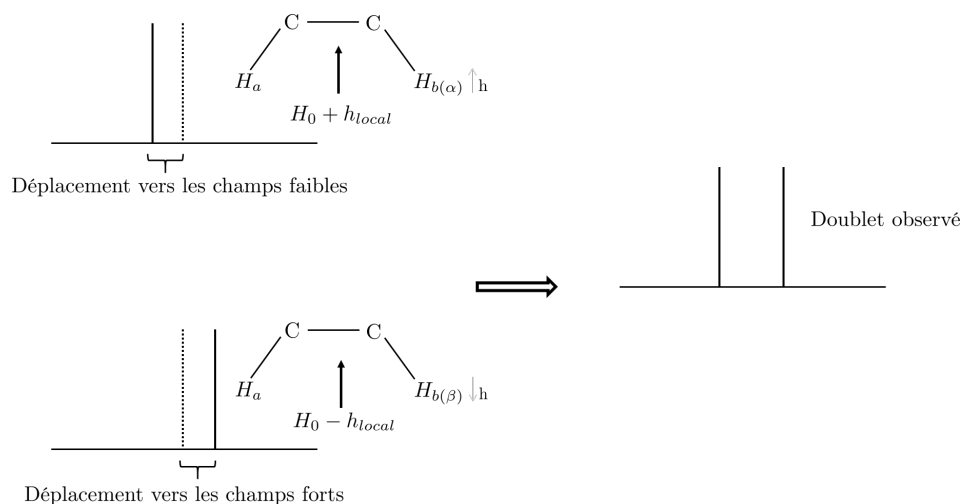


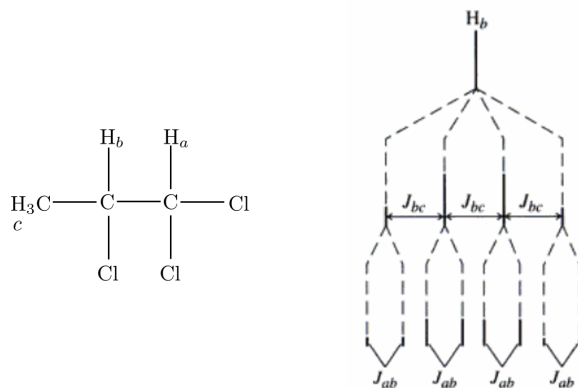
FIGURE C.3 – Effet d'un noyau d'hydrogène H_b sur le déplacement chimique de son voisin H_a en interaction par couplage scalaire.

Le couplage spin-spin est caractérisé par une constante de couplage exprimée en Hertz et noté $^nJ_{ab}$. L'indice n représente le nombre de liaisons séparant les noyaux couplés. Pour $n = 2$, on parle de couplage géminé, pour $n = 3$ de couplage vicinal et pour $n \geq 4$ de couplage à longue distance. À noter que les couplages à longue distance n'apparaissent sur les spectres que pour des structures complexes comme les polyènes par exemple (présence d'une triple liaison qui transmet le couplage). Le couplage est parfaitement réciproque de sorte que $J_{ab} = J_{ba}$. Sa valeur dépend de la nature des noyaux couplés et de leur environnement. De plus, cette constante est indépendante du champ appliqué.

1.2.3.2 Couplage scalaire de plusieurs noyaux

Le couplage spin-spin intervient pour des noyaux non équivalents. En présence de plusieurs voisins, il est possible au 1^{er} ordre, de prendre en considération l'influence de chaque voisin séparément. Les noyaux équivalents qui sont situés à proximité de n hydrogènes équivalents résonnent sous la forme d'un signal possédant $n+1$ pics. Afin d'obtenir le rapport d'intégration, il suffit d'utiliser le triangle de Pascal. Les rapports d'intensité prévus par le triangle de Pascal ne s'observent que lorsque le spectre est du premier ordre, c'est-à-dire que la différence de déplacement chimique entre des protons couplés est beaucoup plus grande que leur constante de couplage $\Delta\nu \gg J$. Comme la constante de couplage est indépendante de la valeur du champ, l'approximation du 1^{er} ordre est d'autant plus justifiée que la mesure se fait sous un champ magnétique plus important.

Lorsque des noyaux d'hydrogène sont couplés à deux ensembles voisins non équivalents, il est possible de voir apparaître des multiplets d'allure plus complexe. La règle des $n + 1$ pics ne s'applique plus strictement mais de façon séquentielle. Cette méthode permet de prévoir l'allure du multiplet ainsi que les intensités relatives de chaque composante du multiplet. La figure C.4 illustre cette méthode pour un hydrogène H_b couplé avec deux groupements voisins non équivalents (H_a et H_c).

FIGURE C.4 – Multiplet associé à H_b au sein du 1,1,2-trichloropropane.

2 Dynamique et relaxation

L'application d'impulsions radio-fréquence modifie l'équilibre des populations de spins. Le retour à l'équilibre du système de spins consécutif à l'arrêt du champ radio-fréquence contient de nombreuses informations à propos de la dynamique moléculaire du système. Différents temps de relaxation peuvent être mesurés tels que le temps de relaxation spin-spin ou le temps de relaxation spin-réseau. Chacun de ces temps dépend de façon différente de la dynamique moléculaire et renferme donc des informations complémentaires.

2.1 La relaxation en RMN

Les fluctuations de position des atomes influence le champ magnétique perçu par les atomes voisins. Par conséquent, les mouvements moléculaires sont à l'origine de la relaxation nucléaire. Ces fluctuations peuvent avoir lieu sur une large gamme de fréquence et dépendre également de la structure chimique de la molécule ainsi que de son environnement. La fonction de densité spectrale $J(\omega)$ regroupe ces fréquences :

$$J(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (\text{C.12})$$

où $G(\tau)$ est la fonction d'auto-corrélation associée, par exemple, à un vecteur inter-nucléaire. Si $G(\tau)$ décroît rapidement alors le temps de corrélation τ_c associé est très court ce qui correspond à des mouvements moléculaires très rapides. Au contraire si $G(\tau)$ décroît lentement, τ_c est long et les mouvements moléculaires associés sont lents. L'utilisation de modèles de dynamique pour proposer une expression analytique de $G(\tau)$ permet de décrire la relaxation de molécules. La transformée de Fourier de $G(\tau)$ donne accès à la densité spectrale. L'exemple le plus simple concerne l'utilisation d'une fonction d'auto-corrélation associée à une sphère immergée dans un milieu visqueux. La perte de mémoire du précédent état occupé par la sphère est exponentielle $G(t) = \exp(-t/\tau_c)$ et la fonction d'auto-corrélation s'écrit alors :

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{C.13})$$

La dépendance du temps de relaxation au temps caractéristique dépend fortement du type de temps de relaxation mesuré.

2.1.1 Équations de Bloch

Un échantillon composé de N noyaux identiques acquiert une aimantation macroscopique $\vec{M}$ sous l'effet d'un champ magnétique $\vec{B}_0$. Après l'application du champ radio-fréquence permettant de faire basculer l'aimantation

dans le plan Oxy et sachant que le couple s'exerçant sur le moment cinétique du noyau est égal à $\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{L}}{dt}$, l'équation (C.4) s'écrit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (\text{C.14})$$

La projection de cette équation donne :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y B_0 \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x B_0 \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Pour un système réel, les noyaux interagissent à la fois avec le réseau mais aussi entre eux, ces interactions entraînant la relaxation des composantes de l'aimantation. Les phénomènes de relaxation agissent afin que le système retourne à son état d'équilibre initial : la relaxation transverse agit de façon à ce que $M_x = 0$ et $M_y = 0$ et la relaxation longitudinale qui œuvre afin que $M_z = B_0$.

2.1.2 Introduction de T_1 et T_2

Dans l'hypothèse où le retour à l'équilibre de la composante M_z se fait à vitesse constante proportionnelle à $M_0 - M_z$:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z) \quad (\text{C.16})$$

T_1 est appelé temps de relaxation spin-réseau et décrit la vitesse avec laquelle M_z retourne à M_0 par l'intermédiaire de l'échange énergétique entre le système de spin et son environnement. L'interaction spin-spin est à l'origine de la relaxation de la composante transversale :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y B_0 - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

T_2 est le temps de relaxation spin-spin qui gouverne la décroissance de l'aimantation M_x et M_y dans le plan Oxy .

2.1.3 Équations de Bloch

Dans le référentiel du laboratoire, l'équation (C.14) régissant l'évolution au cours du temps de l'aimantation macroscopique peut s'écrire en tenant compte des composantes de relaxation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 + \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z) \vec{z} - \frac{1}{T_2} \vec{M}_{xy} \quad (\text{C.18})$$

Finalement, par projection sur les trois axes du référentiel du laboratoire :

$$\begin{aligned} M_x(t) &= (M_x(0) \cos(\omega t) - M_y(0) \sin(\omega t)) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \\ M_y(t) &= (M_y(0) \cos(\omega t) + M_x(0) \sin(\omega t)) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \\ M_z(t) &= M_z(0) \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) + M_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right) \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

L'aimantation longitudinale retourne à sa valeur d'équilibre M_0 en suivant un comportement exponentiel auquel est associé le temps de relaxation T_1 . L'évolution au cours du temps de l'aimantation transversale, combine relaxation, à l'origine de la décroissance exponentielle en T_2 et précession suivant le sens horaire autour de l'axe Oz . Il s'agit de la précession de Larmor. Dans le repère tournant et suite à une impulsion de $\pi/2$ afin que l'aimantation se trouve initialement dans le plan Oxy , les équations de Bloch donnent :

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_y(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \\ M_z(t) &= M_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right) \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Ces deux équations représentent l'évolution avec le temps des composantes transversale et longitudinale de l'aimantation, évolution qui fait intervenir les temps de relaxation T_2 et T_1 associés respectivement à la relaxation spin-spin et à la relaxation spin-réseau.

2.2 Mesures expérimentales et séquences d'impulsions

Le spectromètre RMN est composé d'un aimant qui génère le champ magnétique $\vec{B}_0$ selon la direction $\vec{z}$. Une bobine placée dans le plan Oxy produit les impulsions radio-fréquence et permet de détecter un signal proportionnel à l'aimantation transverse de l'échantillon.

2.2.1 Écho de Hahn et mesure du T_2

D'un point de vue expérimental, le champ magnétique $\vec{B}_0$ n'est pas homogène en tout point de l'échantillon. Les spins de l'échantillon résonnent ainsi à des fréquences légèrement différentes les uns des autres et l'effet de déphasage (noté $\delta(1/T_2)$) des composantes transverses de l'aimantation des spins est accéléré. Ce phénomène entraîne une décroissance de l'aimantation transversale plus rapide que celle donnée par le temps de relaxation T_2 . Cette décroissance plus rapide se traduit par une constante de temps T_2^* égale à :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \delta\left(\frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{C.21})$$

Une impulsion $\pi/2$ n'est pas suffisante pour obtenir le temps de relaxation T_2 . La solution est d'utiliser une séquence d'écho de spin (SE) présentée sur la figure C.5 qui correspond à l'écho de Hahn.

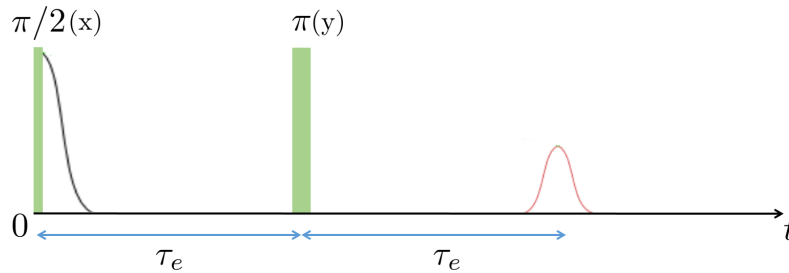


FIGURE C.5 – Illustration d'une séquence d'écho de spin : l'écho de Hahn.

Dans le référentiel tournant, une impulsion de $\pi/2$ le long de l'axe $\vec{x}$ permet de basculer l'aimantation dans le plan Oxy afin qu'elle se retrouve alignée selon l'axe $\vec{y}$. Le champ magnétique perçu par chaque noyau est la somme du champ magnétique B_0 et du champ local généré par les autres noyaux de l'échantillon. Par conséquent, des noyaux

chimiquement identiques ne résonnent pas tous à la même fréquence mais selon une distribution de fréquence. Du fait de ces inhomogénéités de champ magnétique, les composantes transverses de l'aimantation des spins précessent autour de l'axe $\vec{z}$ à des fréquences différentes (plus petites ou plus grandes que la fréquence de résonance). Après un temps noté τ_e , les spins sont déphasés. Une impulsion π de refocalisation est alors appliquée selon $\vec{y}$. Après un temps supplémentaire τ_e , les spins sont de nouveau en phase selon l'axe $\vec{y}$ ce qui forme un écho appelé écho de Hahn. Au cours de l'intervalle de temps égale à $2\tau_e$, la relaxation spin-spin a amené la valeur de l'aimantation transverse à :

$$M_x(2\tau_e) = M_y(2\tau_e) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau_e}{T_2}\right) \quad (\text{C.22})$$

Il suffit alors de faire varier les valeurs de τ_e afin de construire point par point la courbe complète de l'évolution de l'aimantation transverse au cours du temps. Néanmoins ce raisonnement ne demeure valable que lorsque les spins ne sont pas soumis à des effets de diffusion moléculaire importants. En effet, en présence de diffusion, les spins étudiés sont soumis à des inhomogénéités ce qui peut entraîner un déphasage supplémentaire pour des temps d'échos τ_e suffisamment longs. L'aimantation transverse s'exprime en fonction du gradient de champ magnétique G et du coefficient de diffusion D ²⁰⁵ :

$$M_x = M_y = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau_e}{T_2}\right) \exp\left(-\gamma^2 G^2 D \frac{(2\tau_e)^3}{3}\right) \quad (\text{C.23})$$

L'emploi de la séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), illustrée par la figure C.6, permet de refocaliser les effets de diffusion lors de la mesure du signal de relaxation transverse.

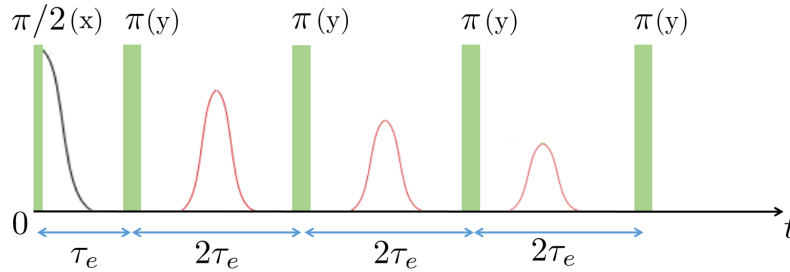


FIGURE C.6 – Illustration de la séquence CPMG.

La séquence d'écho de Hahn est modifiée par l'ajout de N impulsions π de refocalisation séparé d'un temps égal à $2\tau_e$. Seules les échos d'ordre pair sont considérés avec cette séquence. L'équation (C.23) est réécrite²⁰⁵ :

$$M_x = M_y = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau_e}{T_2}\right) \exp\left(-\gamma^2 G^2 D \frac{(2\tau_e)^2 t}{12N^2}\right) \quad (\text{C.24})$$

2.2.2 Mesure du T_1

Le système de détection utilisé au sein d'un spectromètre RMN ne permet pas la mesure de la composante transverse de l'aimantation. Une séquence de mesure utilisée pour déterminer T_1 est la séquence d'inversion récupération illustrée sur la figure C.7.

²⁰⁵. BROWN, R. W. et al., *Magnetic resonance imaging : physical principles and sequence design*, 2ed. ; Wiley-Blackwell : 2014.

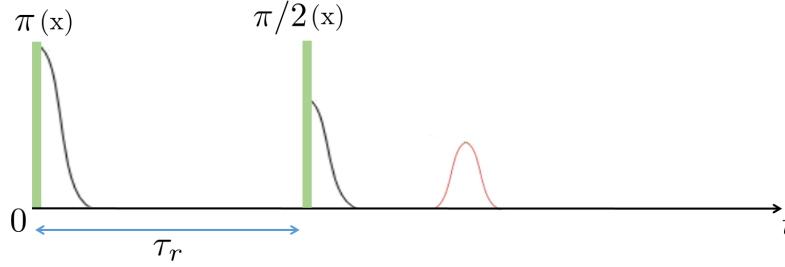


FIGURE C.7 – Illustration de la séquence d'inversion-récupération.

Une première impulsion π est appliquée le long de l'axe $\vec{x}$ et permet de basculer l'aimantation $\vec{M}$ à 180° , i.e. selon la direction $(-\vec{z})$. L'interaction spin-réseau est responsable du retour du signal d'aimantation longitudinale, initialement égal à $-M_0$, à sa valeur d'équilibre, i.e. $+M_0$. Après un temps τ_r , la valeur de M_z est donnée par l'équation suivante :

$$M_z(\tau_r) = M_0 \left(1 - 2 \exp \left(\frac{-\tau_r}{T_1} \right) \right) \quad (\text{C.25})$$

Il suffit d'appliquer une nouvelle impulsion $\pi/2$ le long de l'axe $\vec{x}$ (axe de lecture) pour mesurer la valeur de M_z . La variation de l'amplitude du signal détecté avec la valeur de τ_r permet de construire la fonction de relaxation du signal d'aimantation longitudinale en fonction du temps.

2.2.3 Mécanismes de relaxation

La relaxation des composantes longitudinale et transversale de l'aimantation dépend des fluctuations locales du champ magnétique. La principale source de ces fluctuations magnétiques est la mobilité moléculaire. Le temps de corrélation τ_c précédemment défini correspond au temps nécessaire pour que la molécule effectue une rotation de 1 radian. Il est de l'ordre de la picoseconde pour de petites molécules en solution. Il existe différents mécanismes d'interaction moléculaires par l'intermédiaire desquels la mobilité moléculaire influence la relaxation des noyaux.

i) L'anisotropie de déplacement chimique (CSA)

La contribution de ce mécanisme de relaxation aux taux de relaxation dépend de la valeur au carré du champ magnétique. Le champ magnétique perçu par un noyau est relié à l'écrantage électronique des noyaux voisins. Lorsque la molécule est en rotation au sein de la solution, l'anisotropie de déplacement chimique peut entraîner la relaxation du noyau. Son efficacité comme mécanisme de relaxation dépend de la différence de constante d'écran $\Delta\sigma$.

ii) Interaction dipôle-dipôle (DD)

Pour la plupart des noyaux de spin $1/2$, l'interaction dipôle-dipôle est le mécanisme de relaxation le plus efficace. Elle résulte de l'interaction directe dans l'espace des spins et l'énergie d'interaction est proportionnelle au produit des rapports magnétiques de chaque noyau divisé par le cube de la distance inter-nucléaire.

iii) Interaction quadrupolaire (QUAD)

Ce mécanisme n'intervient que pour des noyaux de spin supérieur à $1/2$ ne se situant pas au centre d'une symétrie tétraédrique ou octaédrique. En effet, les noyaux de spin $1/2$ possèdent une distribution de charge sphérique et ne sont pas affectés par l'environnement électronique au sein même de la molécule. Au contraire, les noyaux de spin supérieur à $1/2$ possèdent une distribution de charge non sphérique et l'énergie de leur charge dépend de leur orientation au sein du champ magnétique. Ce mécanisme de relaxation est le mécanisme prépondérant pour des noyaux tels que le deutérium et son efficacité est reliée au moment quadrupolaire eQ du noyau.

Il existe d'autres mécanismes de relaxation telles que la rotation de spin, la relaxation paramagnétique ou encore la relaxation scalaire. Les temps de relaxation spin-spin et spin-réseau peuvent être écrit, comme la somme des contributions de chaque mécanisme de relaxation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{DD}} + \frac{1}{T_1^{ADC}} + \frac{1}{T_1^{QUAD}} + \frac{1}{T_{1autres}} \quad (C.26)$$

Bibliographie

- (1) BARRAT, J.-L. ; JOANNY, F. in *Advances in Chemical Physics*, PRIGOGINE, I., RICE, S. A., eds. ; John Wiley & Sons, Inc. : 1996, p. 1–66.
- (2) OOSAWA, F., *Polyelectrolytes*, en ; M. Dekker : 1971.
- (3) DAUTZENBERG, H. ; PHILIPP, B., *Polyelectrolytes : Formation, Characterization, and Application*, en ; Hanser Publishers : 1994.
- (4) RUBINSTEIN, M. ; COLBY, R. H., *Polymer Physics* ; Oxford University Press : 2003.
- (5) FLORY, P. J., *Principles of Polymer Chemistry* ; The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University ; Cornell University Press : Ithaca, NY, 1953.
- (6) LE GUILLOU, J. C. ; ZINN-JUSTIN, J. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 95.
- (7) DOBRYNIN, A. V. ; COLBY, R. H. ; RUBINSTEIN, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1859–1871.
- (8) DEBYE, P. ; HÜCKEL, E. *Physik. Z.* **1923**, *24*, 185.
- (9) DOBRYNIN, A. ; RUBINSTEIN, M. en *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 1049–1118.
- (10) HOLST, M. J. *An analysis and multilevel numerical solution* **1994**.
- (11) MANNING, G. S. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **1996**, *231*, 236–253.
- (12) MANNING, G. S. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 924–933.
- (13) DOBRYNIN, A. V. ; RUBINSTEIN, M. ; OBUKHOV, S. P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2974–2979.
- (14) KATCHALSKY, A. ; EISENBERG, H. *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 145–154.
- (15) KHOKHLOV, A. R. *Journal of Physics A : Mathematical and General* **1980**, *13*, 979.
- (16) RAYLEIGH, L. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, *14*, 184–186.
- (17) BAIGL, D. Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.
- (18) LIMBACH, H. J. ; HOLM, C. ; KREMER, K. en *EPL (Europhysics Letters)* **2002**, *60*, 566.
- (19) MICKA, U. ; HOLM, C. ; KREMER, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 4033–4044.
- (20) FUOSS, R. M. ; KATCHALSKY, A. ; LIFSON, S. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1951**, *37*, 579–589.
- (21) ALFREY, T. ; BERG, P. W. ; MORAWETZ, H. en *Journal of Polymer Science* **1951**, *7*, 543–547.
- (22) DE GENNES, P. ; PINCUS, P. ; VELASCO, R. ; BROCHARD, F. *Journal de Physique* **1976**, *37*, 1461–1473.
- (23) PFEUTY, P. *Le Journal de Physique Colloques* **1978**, *39*, C2–149–C2–160.
- (24) KHOKHLOV, A. R. ; KHACHATURIAN, K. A. *Polymer* **1982**, *23*, 1742–1750.
- (25) DOI, M. ; EDWARDS, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, en ; Clarendon Press : 1988.
- (26) YVON, J., *Les corrélations et l'entropie en mécanique statistique classique* ; Monographies Dunod, 60 ; Dunod : Paris, 1966 [c1965].
- (27) MABROUK, B. Séparation de phase des mélanges de polymères., 2006.
- (28) DOI, M., *Introduction to Polymer Physics*, en ; Clarendon Press : 1996.
- (29) JOANNY, J. ; LEIBLER, L. *Journal de Physique* **1990**, *51*, 545–557.

- (30) LORCHAT, P., *Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés*; Strasbourg : 2012.
- (31) COMBET, J. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, *11*, 153–176.
- (32) NISHIDA, K.; KAJI, K.; KANAYA, T. en *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 8671.
- (33) MORAWETZ, H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2689–2690.
- (34) ARMSTRONG, R.; STRAUSS, U. in *Encyclopedia of polymer science and technology*; Interscience Publishers : New York ; London ; Sydney ; Toronto, 1968, p. 781–861.
- (35) KAWAGUCHI, Y.; NAGASAWA, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 4382–4384.
- (36) NAGASAWA, M.; HOLTZER, A. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 531–538.
- (37) NITTA, K.; SUGAI, S. en *Biopolymers* **1972**, *11*, 1893–1901.
- (38) TANAKA, T. *Physical Review Letter* **1978**, *40*, 820.
- (39) PHILIPPOVA, O. E.; HOURDET, D.; AUDEBERT, R.; KHOKHLOV, A. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8278–8285.
- (40) SAKURAI, M.; IMAI, T.; YAMASHITA, F.; NAKAMURA, K.; KOMATSU, T.; NAKAGAWA, I. T. en *Polymer Journal* **1993**, *25*, 1247–1255.
- (41) CASTELNOVO, M.; SENS, P.; JOANNY, J.-F. *The European Physical Journal E* **2000**, *1*, 115–125.
- (42) VALLAT, P.; CATALA, J.-M.; RAWISO, M.; SCHOSSELER, F. *EPL (Europhysics Letters)* **2008**, *82*, 28009.
- (43) RAPHAEL, E.; JOANNY, J.-F. *EPL (Europhysics Letters)* **1990**, *13*, 623.
- (44) UYAYER, S.; SEIDEL, C. *EPL (Europhysics Letters)* **2003**, *64*, 536.
- (45) BORYU, V. Y.; ERUKHIMOVICH, I. Y. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3240–3249.
- (46) HEITZ, C.; RAWISO, M.; FRANÇOIS, J. *Polymer* **1999**, *40*, 1637–1650.
- (47) COLOMBANI, O.; LEJEUNE, E.; CHARBONNEAU, C.; CHASSENIEUX, C.; NICOLAI, T. en *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 7560–7565.
- (48) LEYTE, J. C.; MANDEL, M. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers* **1964**, *2*, 1879–1891.
- (49) SCHEINER, S.; CUMA, M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 1511–1521.
- (50) PURLEE, E. L. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 263–272.
- (51) LIDE, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, English ; CRC Press ; Boca Raton, Fla., 2000.
- (52) KREŽEL, A.; BAL, W. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, *98*, 161–166.
- (53) NG, W. K.; TAM, K. C.; JENKINS, R. D. *European Polymer Journal* **1999**, *35*, 1245–1252.
- (54) HUGGINS, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 2716–2718.
- (55) SUDDUTH, R. D. en *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66*, 2319–2332.
- (56) KRAEMER, E. O. *Industrial & Engineering Chemistry* **1938**, *30*, 1200–1203.
- (57) FLORY, P. J.; FOX, T. G. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 1904–1908.
- (58) PLEŠTIL, J.; OSTANEVICH, Y. M.; BEZZABOTNOV, V. Y.; HLAVATÁ, D. *Polymer* **1986**, *27*, 1241–1246.
- (59) PLEŠTIL, J.; OSTANEVICH, Y. M.; BEZZABOTONOV, V. Y.; HLAVATÁ, D.; LABSKÝ, J. *Polymer* **1986**, *27*, 839–842.
- (60) FUOSS, R. M. en *Journal of Polymer Science* **1948**, *3*, 603–604.
- (61) RABIN, Y.; COHEN, J.; PRIEL, Z. en *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters* **1988**, *26*, 397–399.
- (62) COHEN, J.; PRIEL, Z. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2356–2358.
- (63) PLEŠTIL, J.; MIKEŠ, J.; DUŠEK, K.; OSTANEVICH, J. M.; KUNCHENKO, A. B. en *Polymer Bulletin* **1981**, *4*, 225–231.
- (64) SEDLÁK, M.; KOŇÁK, Č.; ŠTĚPÁNEK, P.; JAKEŠ, J. *Polymer* **1987**, *28*, 873–880.

- (65) YING, Q. ; CHU, B. *Macromolecules* **1987**, *20*, 362–366.
- (66) ESSAFI, W. ; LAFUMA, F. ; WILLIAMS, C. E. en in *Macro-ion Characterization*, SCHMITZ, K. S., éd. ; American Chemical Society : Washington, DC, 1993 ; t. 548, p. 278–286.
- (67) TONDRE, C. ; ZANA, R. *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 3451–3459.
- (68) KLOFUTAR, C. ; RUDAN-TASIC, D. ; MANCIC-KLOFUTAR, V. *Journal of solution chemistry* **1997**, *26*, 1037–1047.
- (69) POISSON, A. ; CHANU, J. *Limnology and Oceanography* **1976**, *21*, 853–861.
- (70) BARNES, H. A. *Journal of Rheology* **1999**, *33*, 329.
- (71) WINNIK, M. A. ; YEKTA, A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, *2*, 424–436.
- (72) TANAKA, F. ; EDWARDS, S. F. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1992**, *43*, 247–271.
- (73) LAFLÈCHE, F. ; DURAND, D. ; NICOLAI, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1331–1340.
- (74) SERERO, Y. ; AZNAR, R. ; PORTE, G. ; BERRET, J.-F. ; CALVET, D. ; COLLET, A. ; VIGUIER, M. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 5584.
- (75) BHARGAVA, S. ; COOPER, S. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 508–514.
- (76) TAM, K. C. ; JENKINS, R. D. ; WINNIK, M. A. ; BASSETT, D. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4149–4159.
- (77) CHASSENIEUX, C. ; TASSIN, J.-F. ; GOHY, J.-F. ; JÉRÔME, R. en *Macromolecules* **2000**, *33*, 1796–1800.
- (78) MARRUCCI, G. ; BHARGAVA, S. ; COOPER, S. L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6483–6488.
- (79) RUBINSTEIN, M. ; SEMENOV, A. N. en *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.
- (80) WITTEN JR, T. A. ; COHEN, M. H. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1915–1918.
- (81) BALLARD, M. J. ; BUSCALL, R. ; WAITE, F. A. *Polymer* **1988**, *29*, 1287–1293.
- (82) BOKIAS, G. ; HOURDET, D. ; ILIOPOULOS, I. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2929–2935.
- (83) CADIX, A. ; CHASSENIEUX, C. ; LAFUMA, F. ; LEQUEUX, F. en *Macromolecules* **2005**, *38*, 527–536.
- (84) LAYEC-RAPHALEN, M.-N. ; WOLFF, C. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1976**, *1*, 159–173.
- (85) MOLDENAERS, P. ; YANASE, H. ; MEWIS, J. ; FULLER, G. G. ; LEE, C. S. ; MAGDA, J. J. *Rheologica acta* **1993**, *32*, 1–8.
- (86) VRAHOPOULOU, E. P. ; MCHUGH, A. J. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1987**, *25*, 157–175.
- (87) DUPUIS, D. ; LEWANDOWSKI, F. Y. ; STEIERT, P. ; WOLFF, C. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1994**, *54*, 11–32.
- (88) KISHBAUGH, A. J. ; MCHUGH, A. J. *Rheologica acta* **1993**, *32*, 9–24.
- (89) WU, X.-L. ; PINE, D. J. ; DIXON, P. K. *Physical Review Letters* **1991**, *66*, 2408–2411.
- (90) JI, H. ; HELFAND, E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3869–3880.
- (91) ELIASSAF, J. ; SILBERBERG, A. ; KATCHALSKY, A. en *Nature* **1955**, *176*, 1119–1119.
- (92) ELIASSAF, J. ; SILBERBERG, A. *Polymer* **1962**, *3*, 555–564.
- (93) SILBERBERG, A. ; MIJNLIEFF, P. F. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics* **1970**, *8*, 1089–1110.
- (94) SEIJI OHOYA, S. H. *Polymer Journal* **2000**, *32*, 133–139.
- (95) ONO, K. ; MURAKAMI, K. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition* **1977**, *15*, 507–511.
- (96) KATCHALSKY, A. ; EISENBERG, H. en *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 145–154.
- (97) MORAWETZ, H. en *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **2002**, *40*, 1080–1086.
- (98) SEMENOV, A. N. ; RUBINSTEIN, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1373–1385.
- (99) RUBINSTEIN, M. ; SEMENOV, A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386–1397.
- (100) RUBINSTEIN, M. ; DOBRYNIN, A. V. *Current opinion in colloid & interface science* **1999**, *4*, 83–87.

- (101) WITTEN, T. A. *Journal de Physique* **1988**, *49*, 1055–1063.
- (102) OHYA, S.; MATSUO, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *68*, 593–595.
- (103) MANDEL, M.; LEYTE, J.; STADHOUDER, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 603–612.
- (104) MANDEL, M.; LEYTE, J. C. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers* **1964**, *2*, 2883–2899.
- (105) JERMAN, B.; PODLIPNIK, Č.; KOGEJ, K. *Acta Chimica Slovenica* **2007**, *54*.
- (106) BEDNAR, B.; MORAWETZ, H.; SHAFER, J. A. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1940–1944.
- (107) RUIZ-PÉREZ, L.; PRYKE, A.; SOMMER, M.; BATTAGLIA, G.; SOUTAR, I.; SWANSON, L.; GEOGHEGAN, M. en *Macromolecules* **2008**, *41*, 2203–2211.
- (108) KUNIO NAKAMURA, T. I. *Polymer Journal* **1992**, *24*, 1419–1427.
- (109) COUVREUR, L.; LEFAY, C.; BELLENEY, J.; CHARLEUX, B.; GUERRET, O.; MAGNET, S. en *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260–8267.
- (110) REGALADO, E. J.; SELB, J.; CANDAU, F. en *Macromolecules* **1999**, *32*, 8580–8588.
- (111) COX, W. P.; MERZ, E. H. *Journal of Polymer Science* **1958**, *28*, 619–622.
- (112) FALL, A.; BERTRAND, F.; OVARLEZ, G.; BONN, D. *Journal of Rheology (1978-present)* **2012**, *56*, 575–591.
- (113) SERERO, Y.; JACOBSEN, V.; BERRET, J.-F.; MAY, R. en *Macromolecules* **2000**, *33*, 1841–1847.
- (114) MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10514.
- (115) MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. en *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 10291.
- (116) JOMHA, P. D. A. I.; REYNOLDS, P. A. en *Rheologica Acta* **1993**, *32*, 457–464.
- (117) OKAMOTO, H.; NAKAJIMA, H.; WADA, Y. en *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **1974**, *12*, 1035–1052.
- (118) KUHN, W.; KÜNZLE, O.; KATCHALSKY, A. en *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 1994–2037.
- (119) MACOSKO, C. W., *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*; Wiley : 1994.
- (120) ZIMM, B. H. en *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 1093.
- (121) SHIBAYAMA, M.; TANAKA, T.; HAN, C. C. en *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 6829.
- (122) WANG, J. Etude rhéologique du comportement rhéo-épaississant d'un polymère amphiphile., thèse de doct., Université du Maine, 2008.
- (123) FINDIK, F. *Materials and Design* **2012**, *42*, 131–146.
- (124) LARSSON, A.; KUCKLING, D.; SCHÖNHOF, M. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *190*, 185–192.
- (125) WINNIK, F. M.; RINGSDORF, H.; VENZMER, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2415–2416.
- (126) TAO, H.; HUANG, C.-i.; LODGE, T. P. en *Macromolecules* **1999**, *32*, 1212–1217.
- (127) KOBERSTEIN, J. T.; MORRA, B.; STEIN, R. S. *Journal of applied crystallography* **1980**, *13*, 34–45.
- (128) JAKSCH, S.; SCHULZ, A.; KYRIAKOS, K.; ZHANG, J.; GRILLO, I.; PIPICH, V.; JORDAN, R.; PAPADAKIS, C. M. en *Colloid and Polymer Science* **2014**, *292*, 2413–2425.
- (129) RINGSDORF, H.; VENZMER, J.; WINNIK, F. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1678–1686.
- (130) TIKTOPULO, E. I.; BYCHKOVA, V. E.; RICKA, J.; PTITSYN, O. B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2879–2882.
- (131) BADIGER, M. V.; WOLF, B. A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 600–606.
- (132) TAM, K. C.; WU, X. Y.; PELTON, R. H. *Polymer* **1992**, *33*, 436–438.
- (133) XUE, W.; HUGLIN, M. B.; JONES, T. G. J. en *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1956–1965.
- (134) OTAKE, K.; INOMATA, H.; KONNO, M.; SAITO, S. *Macromolecules* **1990**, *23*, 283–289.
- (135) PANG, J.; YANG, H.; MA, J.; CHENG, R. en *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* **2011**, *10*, 359–370.

- (136) WANG, X. ; WU, C. en *Macromolecules* **1999**, *32*, 4299–4301.
- (137) MEIER-KOLL, A. ; PIPICH, V. ; BUSCH, P. ; PAPADAKIS, C. M. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. en *Langmuir* **2012**, *28*, 8791–8798.
- (138) TANFORD, C., *The hydrophobic effect : formation of micelles and biological membranes 2d ed.* English ; J. Wiley. : New York, 1980.
- (139) BINKERT, T. ; OBERREICH, J. ; MEEWES, M. ; NYFFENEGGER, R. ; RICKA, J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5806–5810.
- (140) WANG, X. ; QIU, X. ; WU, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972–2976.
- (141) KUBOTA, K. ; HAMANO, K. ; KUWAHARA, N. ; FUJISHIGE, S. ; ANDO, I. en *Polymer Journal* **1990**, *22*, 1051–1057.
- (142) PRANGE, M. M. ; HOOPER, H. H. ; PRAUSNITZ, J. M. *AIChE journal* **1989**, *35*, 803–813.
- (143) FURYK, S. ; ZHANG, Y. ; ORTIZ-ACOSTA, D. ; CREMER, P. S. ; BERGBREITER, D. E. en *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1492–1501.
- (144) BALU, C. ; DELSANTI, M. ; GUENOUN, P. ; MONTI, F. ; CLOITRE, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 2404–2407.
- (145) HALPERIN, A. ; KRÖGER, M. ; WINNIK, F. M. en *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 15342–15367.
- (146) FREITAG, R. ; GARRET-FLAUDY, F. *Langmuir* **2002**, *18*, 3434–3440.
- (147) BURBA, C. M. ; CARTER, S. M. ; MEYER, K. J. ; RICE, C. V. en *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 10399–10404.
- (148) JEAN, B. Un polymère thermosensible à l'interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces., thèse de doct., UNIVERSITE PARIS 6, 2000.
- (149) SIBAND, E. Associations macromoléculaires en solution et aux interfaces : stimulation et ciblage par le pH et la température., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.
- (150) SKOURI, R., *Etude des proprietes structurales de gels polyelectrolytes* ; Strasbourg 1 : 1994.
- (151) DIÉZ-PEÑA, E. ; QUIJADA-GARRIDO, I. ; BARRALES-RIENDA, J. M. *Polymer* **2002**, *43*, 4341–4348.
- (152) BECER, C. R. ; HAHN, S. ; FIJTEN, M. W. M. ; THIJIS, H. M. L. ; HOOGENBOOM, R. ; SCHUBERT, U. S. en *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 7138–7147.
- (153) GIL, E. ; HUDSON, S. en *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1173–1222.
- (154) DURAND-GASSELIN, C. ; KOERIN, R. ; RIEGER, J. ; LEQUEUX, N. ; SANSON, N. en *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *434*, 188–194.
- (155) CHENG, H. ; SHEN, L. ; WU, C. en *Macromolecules* **2006**, *39*, 2325–2329.
- (156) KHADEMZADEH YEGANEH, J. ; GOHARPEY, F. ; FOUDAZI, R. en *Macromolecules* **2010**, *43*, 8670–8685.
- (157) OSTWALD, W. **1900**, 495.
- (158) WEITZ, D. A. ; HUANG, J. S. ; LIN, M. Y. ; SUNG, J. *Physical Review Letters* **1984**, *53*, 1657–1660.
- (159) TANAKA, H. *Physical review letters* **1996**, *76*, 787.
- (160) TANAKA, H. en *Journal of Physics : Condensed Matter* **2000**, *12*, R207.
- (161) TANAKA, H. *Physical review letters* **1993**, *71*, 3158.
- (162) SMOLDERS, C. A. ; VAN AARTSEN, J. J. ; STEENBERGEN, A. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1971**, *243*, 14–20.
- (163) CHAN, K. ; PELTON, R. ; ZHANG, J. en *Langmuir* **1999**, *15*, 4018–4020.
- (164) CLAUDE, A. ; ANDRE, E. M. ; PIERRE, M. *Journal of Magnetic Resonance* **1982**, *46*, 319–321.
- (165) LANKHORST, D. ; SCHRIEVER, J. ; LEYTE, J. C. en *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86*, 215–221.
- (166) EGGENBERGER, R. ; GERBER, S. ; HUBER, H. ; SEARLES, D. ; WELKER, M. en *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 5898.

- (167) SWIFT, T. J. ; CONNICK, R. E. en *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *37*, 307.
- (168) McCONVILLE, P. ; WHITTAKER, M. K. ; POPE, J. M. en *Macromolecules* **2002**, *35*, 6961–6969.
- (169) McCONVILLE, P. ; POPE, J. M. *Polymer* **2001**, *42*, 3559–3568.
- (170) V D KLINK, J. J. ; SCHRIEVER, J. ; LEYTE, J. *Berichte der Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie* **1974**, *78*, 369–374.
- (171) SCHRIEVER, J. ; WESTRA, S. W. T. ; LEYTE, J. C. en *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1977**, *81*, 287–298.
- (172) YUSHMANOV, P. V. ; FURÓ, I. ; ILIOPOULOS, I. en *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 1972–1979.
- (173) WINTER, H. H. en *Journal of Rheology* **1986**, *30*, 367.
- (174) NÉMETHY, G. ; SCHERAGA, H. A. en *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 680.
- (175) SUN, J. ; PENG, Y. ; CHEN, Y. ; LIU, Y. ; DENG, J. ; LU, L. ; CAI, Y. en *Macromolecules* **2010**, *43*, 4041–4049.
- (176) CHO, Y. ; SAGLE, L. B. ; IIMURA, S. ; ZHANG, Y. ; KHERB, J. ; CHILKOTI, A. ; SCHOLTZ, J. M. ; CREMER, P. S. en *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15188–15193.
- (177) EHRBURGER-DOLLE, F. ; HINDERMANN-BISCHOFF, M. ; LIVET, F. ; BLEY, F. ; ROCHAS, C. ; GEISSLER, E. *Langmuir* **2001**, *17*, 329–334.
- (178) BOKOBZA, L. en *Polymer* **2007**, *48*, 4907–4920.
- (179) WANG, Y. ; ZHANG, L. ; TANG, C. ; YU, D. en *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 1879–1883.
- (180) BUGNICOURT, E. ; GALY, J. ; GÉRARD, J.-F. ; BOUÉ, F. ; BARTHEL, H. *Polymer* **2007**, *48*, 949–958.
- (181) PAQUIEN, J.-N. ; GALY, J. ; GÉRARD, J.-F. ; POUCHELON, A. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *260*, 165–172.
- (182) KUMAR, S. K. ; JOUAULT, N. ; BENICEWICZ, B. ; NEELY, T. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3199–3214.
- (183) CASERI, W. en in *Hybrid Materials*, KICKELBICK, G., éd. ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA : 2006, p. 49–86.
- (184) JUDEINSTEIN, P. ; SANCHEZ, C. en *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511–525.
- (185) STÖBER, W. ; FINK, A. ; BOHN, E. *Journal of colloid and interface science* **1968**, *26*, 62–69.
- (186) ZHURAVLEV, L. T. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*, 1–38.
- (187) ZHURAVLEV, L. T. *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318.
- (188) ROSENHOLM, J. M. ; CZURYSZKIEWICZ, T. ; KLEITZ, F. ; ROSENHOLM, J. B. ; LINDÉN, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 4315–4323.
- (189) DOVE, P. M. ; CRAVEN, C. M. en *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 4963–4970.
- (190) OBERDISSE, J. ; HARRAK, A. E. ; CARROT, G. ; JESTIN, J. ; BOUE, F. *arXiv :cond-mat/0412480* **2004**.
- (191) HANSEN, J.-P. ; HAYTER, J. B. en *Molecular Physics* **1982**, *46*, 651–656.
- (192) SCHEUTJENS, J. ; FLEER, G. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 178–190.
- (193) CHIBOWSKI ; WIŚNIEWSKA *Adsorption Science & Technology* **2001**, *19*, 409–421.
- (194) WIŚNIEWSKA, M. ; URBAN, T. ; GRZĄDKA, E. ; ZARKO, V. I. ; GUN'KO, V. M. en *Colloid and Polymer Science* **2014**, *292*, 699–705.
- (195) TIRAFERRI, A. ; KANG, Y. ; GIANNELIS, E. P. ; ELIMELECH, M. en *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 5044–5053.
- (196) JOUAULT, N. ; ZHAO, D. ; KUMAR, S. K. en *Macromolecules* **2014**, *47*, 5246–5255.
- (197) TUINIER, R. ; RIEGER, J. ; DE KRUIF, C. en *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *103*, 1–31.
- (198) BHARTI, B. ; MEISSNER, J. ; KLAPP, S. H. L. ; FINDENEGG, G. H. en *Soft Matter* **2014**, *10*, 718–728.
- (199) LAIREZ, D. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, *11*, 43–69.

- (200) NALLET, F. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2010**, 11, 17–42.
- (201) COUSIN, F. *EPJ Web of Conferences* **2015**, 104, sous la dir. de CERETTI, M.; PAULUS, W.; MATHON, M.-H.; RITTER, C., 01004.
- (202) BRIBER, R. M.; BAUER, B. J.; HAMMOUDA, B. *The Journal of chemical physics* **1994**, 101, 2592–2599.
- (203) BAUTISTA, F.; DE SANTOS, J. M.; PUIG, J. E.; MANERO, O. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1999**, 80, 93–113.
- (204) MILNER, S. T. *Journal of Rheology* **1996**, 40, 303.
- (205) BROWN, R. W.; CHENG, Y.-C. N.; HAACKE, E. M.; THOMPSON, M. R.; VENKATESAN, R., *Magnetic resonance imaging : physical principles and sequence design*, 2ed. ; Wiley-Blackwell : 2014.

Résumé

Le poly(acide méthacrylique) (PMAA) est un polyélectrolyte relativement peu étudié qui présente cependant des caractéristiques physico-chimiques variées et très intéressantes. La présence d'un groupement méthyle en alpha du groupement acide carboxylique lui confère un comportement très différent de son homologue beaucoup plus étudié : le poly(acide acrylique). En solvant aqueux et à faible taux d'ionisation, la synergie entre les interactions hydrophobes provenant des groupements méthyle et les liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupements acides carboxyliques sont à l'origine de la conformation très compacte adoptée par la chaîne polymère. Néanmoins, au-delà d'un taux d'ionisation critique, la chaîne de PMAA adopte une conformation très étendue semblable à celle adoptée par un polyélectrolyte classique à taux de charges élevé. L'objectif principal de ce travail est de relier les propriétés rhéologiques à la structure de solutions semi-diluées de PMAA.

Le comportement rhéologique des solutions de PMAA a été étudié en fonction du régime de concentration et du taux d'ionisation. Les solutions semi-diluées suffisamment concentrées de PMAA présentent un comportement antithixotrope lorsque les macromolécules sont dans leur état globulaire. Le cisaillement entraîne la formation de liaisons intermoléculaires à l'origine de la formation d'un gel physique. Cette évolution a été reliée à une valeur de contrainte critique de cisaillement indépendante de la concentration pour laquelle le gel se forme. Ce phénomène présente des caractéristiques analogues à celles observées pour des suspensions colloïdales nanométriques.

En solution aqueuse, les chaînes de PMAA non ionisées présentent une température critique inférieure de solubilité (LCST) située autour 67 °C. Une étude de ce phénomène par RMN a permis de sonder la mobilité des molécules d'eau au cours de la transition et de mettre en évidence un phénomène de déshydratation des macromolécules. Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles en température ont également montré la formation d'interfaces entre domaines riches et pauvres en polymère. L'emploi de ces différentes approches expérimentales a permis d'identifier un mécanisme de transition de phase très semblable à celui du poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM). La température de point de trouble coïncide également avec une température de gel pour laquelle un gel viscoélastique se forme.

La compréhension du comportement rhéologique et en température du PMAA est une étude nécessaire préalablement à l'élaboration de nanocomposites à base de PMAA et de nanoparticules de silice. Les nanocomposites sont préparés en solution et la fonctionnalisation des particules de silice permet d'augmenter les interactions polymère/silice. Le choix des groupements fonctionnels greffés à la surface des particules de silice a permis de rendre ces interactions variables par le pH de la solution. Une perspective à ce travail sera de corrélérer les propriétés structurales du nanocomposite à ses propriétés rhéologiques au cours du séchage.

Mots clés : polymère, polyélectrolyte, poly(acide méthacrylique), rhéologie, SAXS, SANS, RMN, LCST, colloïdes, adsorption

Abstract

Poly(methacrylic acid) (PMAA) is a polyelectrolyte which has been rather scarcely investigated in the literature, despite its various and very interesting physical properties. The behavior of PMAA solutions is drastically different from the one displayed by the extensively studied poly(acrylic acid), due to the methyl group located in the alpha position of the carboxylic acid function. At low ionization degrees in aqueous solvent, synergetic effects resulting from both hydrophobic interactions (methyl groups) and intramolecular hydrogen bonds between acidic groups are responsible for the hypercoiled conformation of the PMAA chains. Nevertheless, above a critical ionization degree, the PMAA macromolecule behaves as an extended chain similar to a usual highly charged polyelectrolyte. The main purpose of this work is to correlate the rheological properties to the structure of the chains for semi-dilute solutions of PMAA.

In the semi-dilute regime, above a critical concentration, PMAA solutions display a sharp increase in their viscosity over time under shear. This phenomenon known as antithixotropy occurs only when the macromolecules adopt a hypercoiled conformation. The influence of both concentration and ionization degree on the rheological behavior of PMAA solutions was studied. Shear induces the formation of intermolecular bonds which are responsible for the formation of a physical gel. We have demonstrated that the critical shear stress at which the gel is formed does not depend on the concentration. Interestingly, the results obtained remind some features observed in the case of the shear thickening of charged colloids.

Neutral PMAA chains in water also display a Lower Critical Solution Temperature (LCST) around 67 °C. The reorientational dynamics of water molecules above the LCST was studied by means of NMR experiments, which evidenced the dehydration of the polymer coils during phase separation. The formation of interfaces between polymer-rich and polymer-poor domains was investigated by small-angle neutron scattering experiments. A possible mechanism describing the transition at the molecular level was derived from the results obtained throughout the use of complementary experimental approaches. This mechanism is very similar to the one proposed for the LCST transition of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM). The cloud point temperature of PMAA solutions is the same as the gel temperature at which a viscoelastic gel is formed.

The understanding of the behavior of PMAA solutions under shear as well as under temperature is an essential prerequisite to the design of PMAA/silica nanocomposites. These nanocomposites were prepared in the solution state. The interactions between PMAA chains and silica were clearly increased by the functionalization of the silica particles. Such interactions between PMAA and filler particles were found to be related to the pH of the solutions, due to the nature of the chemical groups at the surface of the functionalized silica. A possible perspective to this work would be the correlation between the structural features of the nanocomposites and their rheological properties during the drying process.

Keywords : polymer, polyelectrolyte, poly(methacrylic acid), rheology, SAXS, SANS, NMR, LCST, colloids, adsorption