



Université Louis Pasteur

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Discipline : Physique

Spécialité : Physico-chimie

par

Perrine VALLAT

**Synthèse et étude des structures électronique et
macromoléculaire d'un polyélectrolyte conjugué : le
poly(thiophène 3-acide acétique)**

Soutenue le 27 novembre 2006 devant la Commission d'examen :

Mme Marguerite BARZOUKAS	Rapporteur interne
M. François BOUÉ	Examineur
M. Jean-François JOANNY	Président
Mme Regine von KLITZING	Rapporteur externe
M. Jean-Pierre TRAVERS	Rapporteur externe
M. Michel RAWISO	Directeur de thèse
M. Jean-Marie CATALA	Invité
M. François SCHOSSELER	Invité

MERCI !

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Charles Sadron. Je remercie Jean-Claude Wittman et Jean-François Legrand qui m'y ont accueillie. La région Alsace et le CNRS ont financé ce travail : que leurs représentants, Mrs Zeller et Pieri en soient remerciés.

Au cours de ces trois années, j'ai été soutenue et épaulée quotidiennement par Michel Rawiso, Jean-Marie Catala et François Schosseler. Si le but de ce travail était de marier les propriétés des polymères conjugués et des polyélectrolytes, eux ont su marier leurs qualités humaines et leurs compétences pour les mettre au service de ce projet. Grâce à leurs connaissances et à leur culture scientifique, j'ai découvert le vaste monde des polyélectrolytes et ses subtilités. La rigueur scientifique et l'exigence de Michel, François et Jean-Marie ont fait évoluer mon approche du travail de recherche. De même, ils m'ont appris à constamment argumenter, justifier et moduler mes choix et mes opinions. Enfin, ils ont toujours cru en moi et m'ont permis d'avoir davantage confiance. Merci pour tout.

Ce travail n'aurait pas évolué de la sorte si d'autres personnes ne s'y étaient pas investies. En particulier, je tiens à remercier Jean-Philippe Lamps, mon acolyte au laboratoire de chimie ; ses coups de main et sa gentillesse ont été grandement appréciés. Pour les caractérisations des échantillons par SEC et par FFF, j'ai bénéficié de l'expertise du service Caractérisation. Merci donc à Catherine Foussat, Alain Rameau et Joseph Selb pour leur aide malgré les difficultés inhérentes aux systèmes conjugués. Je souhaiterais également remercier Marc Schmutz et Michel Duval qui ont commencé l'étude des solutions par microscopie électronique à transmission et par diffusion de la lumière respectivement. Les essais furent moins fructueux qu'escomptés, mais tout n'est pas perdu : je garde espoir pour la suite ! Nous avons également amélioré notre compréhension du système grâce aux discussions, souvent fructueuses, avec (entre autres) Jérôme Combet, Yves Frère, Albert Johner, Philippe Mésini et Marguerite Barzoukas. Merci à eux d'avoir partagé leurs savoirs. Enfin, les expériences de diffusion de rayonnement X et neutrons ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin (Saclay), à l'ESRF (Grenoble) et à l'institut Laue Langevin (Grenoble). Je tiens donc à remercier nos « local contacts » : François Boué, Theyencheri Narayanan et Bruno Demé.

Je souhaite également remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Jean-François Joanny en tant que président, Marguerite Barzoukas, Régine von Klitzing et Jean-Pierre Travers en tant que rapporteurs et François Boué en tant qu'examineur.

Les rencontres faites au cours de ces trois années m'ont beaucoup enrichie et ont rendu la vie quotidienne plus belle. Au sein du personnel de l'ICS, je pense entre autres à Sylvia (qui m'a fait voyager bien souvent vers le Vietnam), à Marc (Uschumutsu) qui a constamment été présent, à Roger, notre spécialiste ès-BD parti bien trop tôt, à Catherine et à Katia pour leurs choix musicaux et cinématographiques, à Alain pour ses conseils avisés.

Les moments passés avec les thésards et post-docs ont souvent été de véritables bouffées d'oxygène. Merci à Fix qui a accru mes connaissances footballistiques, à Armelle pour son excentricité et sa gentillesse, à Nawel pour son sourire et les pauses café. Merci à Maryline pour son soutien lors du JEPO, pour les concerts et pour les pauses thé. Merci à Maggie pour nos soirées fitness et ses délicieuses recettes. Merci à Shoko pour son optimisme, son calme et son soutien perpétuel. Merci à Emilie, ma voisine-mais-néanmoins-amie pour sa présence rassurante et son humour (mais si, Emilie !) ; le nouveau voisinage va nous paraître bien austère à présent. Enfin, merci à Claudine pour nos discussions sur des sujets aussi divers que variés, pour nos soirées tranquilles et pour tant d'autres choses que nous avons partagées.

En dehors du labo, de nombreuses personnes m'ont accompagnée : Carla, Unai, Nadia, Nadine et Rémi, Rachel, Nico, Anne-Laure et Christophe. De près ou de loin, leurs mots gentils ont été de merveilleux réconforts. Je n'oublie pas non plus Marie, Caro et Matthieu (et petit bout !) et bien sûr Maya. Les mots me manquent, mais dans tous les cas, votre présence a été essentielle à mon équilibre. Vos conseils m'ont permis de souvent voir les choses plus sereinement.

Je voudrais de tout cœur remercier ma famille, au sens le plus large du terme (alsacienne, francomtoise et castelroussine), qui a toujours été présente. Je pense tout particulièrement à mes grands-parents (Brebotte, Guebwiller et Pochat) qui m'ont toujours acceptée comme je suis et m'ont appris tant de choses essentielles.

Mes parents sont à l'origine de tout ce que je suis, leur confiance et leur amour a toujours éclairé et guidé mes pas : merci. Thibaud, par son calme et sa détermination, a été et reste un exemple et un repère. La valeur n'attend décidément pas le nombre des années.

Enfin, last but certainly not least, Julien est ma lumière. Il a cru en moi, me rend plus forte et me donne envie de continuer. Tant de choses à faire, tant de choses à découvrir encore. Ensemble.

Introduction

1^{ère} partie : Synthèse et caractérisation

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION DE P3TAA

1.	Introduction à la chimie du polythiophène	7
1.1.	Régiorégularité	7
1.2.	Méthodes de synthèse	8
2.	Synthèse du Poly(Thiophène 3-Acétate de Méthyle)	13
2.1.	Introduction – travaux préliminaires	13
2.2.	Optimisation des conditions opératoires	14
2.3.	Cinétique de la polymérisation	16
2.4.	Reproductibilité de la synthèse	22
2.5.	Traitement des échantillons et caractérisation	23
3.	Synthèse du Poly(Thiophène-3-Acétate d'Hexyle)	31
3.1.	Étude de la réaction d'activation	31
3.2.	Étude de la polymérisation	33
3.3.	Caractérisation des polymères	36
4.	Saponification	37
4.1.	Étude de la saponification	37
4.2.	Mode opératoire	39
4.3.	Dialyse	40
4.4.	Caractérisation	40
5.	Conclusions	44
6.	Références bibliographiques	45

2^{ème} partie : Étude des solutions de P3TAA en régime hydrophile

CHAPITRE 2 : STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES SOLUTIONS DE P3TNAA

1.	Rappels	49
1.1.	Interaction électrostatique	49
1.2.	Chaîne isolée	50
1.3.	Les solutions réelles	55
1.4.	De la théorie aux preuves expérimentales	57
2.	Méthodes de préparation des échantillons	65
2.1.	Remontées aux petits angles et homogénéité des solutions	65
2.2.	Choix d'une méthode de préparation	67
3.	Solutions en absence de sel ajouté	71
3.1.	Fonction de structure totale	71
3.2.	Proportion d'hétérogénéités en solution	74
3.3.	Position du maximum des fonctions de structure	75
3.4.	Comparaison SAXS et SANS	80
3.5.	Courbe universelle	81
4.	Solution en présence de sel ajouté	83
4.1.	Ajout d'un sel monovalent : NaCl	83
4.2.	Ajout d'un sel divalent : CaCl ₂	88
5.	Conclusions	93
6.	Références bibliographiques	94

CHAPITRE 3 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES POLYIONS DE P₃TNAA

1.	Rappels	99
1.1.	Structure électronique des polymères conjugués	99
1.2.	Spectroscopie d'absorption UV-visible	108
2.	Structure électronique des polyélectrolytes conjugués	113
3.	Préparation des solutions	117
4.	Effets non spécifiques aux polyélectrolytes conjugués	119
4.1.	Influence du degré de polymérisation moyen des chaînes	119
4.2.	Influence de la température	120
4.3.	Influence de la régiorégularité	121
5.	Effets spécifiques aux polyélectrolytes conjugués	125
5.1.	Du polymère conjugué neutre au polyélectrolyte conjugué	125
5.2.	Influence des contre-ions condensés	127
5.3.	Influence de la force ionique	131
6.	Conclusions du chapitre	136
7.	Références bibliographiques	137

3^{ème} partie :***Transition conformationnelle hydrophile/hydrophobe*****CHAPITRE 4 TRANSITION HYDROPHILE/HYDROPHOBE**

1.	Rappels	144
1.1.	Polyélectrolytes hydrophobes	144
1.2.	Potentiométrie	151
1.3.	Couplage structure électronique – conformation	154
2.	Expérience	156
2.1.	Mode opératoire	156
2.2.	Couplage potentiométrie : spectroscopie UV-visible	157
3.	Potentiométrie	161
3.1.	Titration du monoacide et du polyélectrolyte correspondant	161
3.2.	Influence de la force ionique	162
4.	Spectroscopie d'absorption UV-visible	164
4.1.	Régime hydrophile	165
4.2.	Régime hydrophobe : transitions de couleur	167
5.	Étude de la transition conformationnelle	176
5.1.	Influence du degré de polymérisation	176
5.2.	Influence de la force ionique	178
5.3.	Influence de la température	179
5.4.	Influence de la régiorégularité	181
6.	Conclusions du chapitre	183
7.	Références bibliographiques	185

Conclusions et perspectives

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les travaux novateurs de Shirakawa, MacDiarmid et Heeger, récompensés du prix Nobel de chimie en l'an 2000, ont révélé l'intérêt des polymères conjugués. Depuis, ces polymères constituent une nouvelle classe de matériaux prometteurs pour lesquels la recherche est extrêmement active.

Contrairement à leurs homologues saturés, les polymères conjugués présentent une alternance de simples et de doubles voire de triples liaisons le long de leur squelette. De ce fait, ils possèdent une structure électronique particulière qui conduit à une délocalisation des électrons π le long de la structure chimique et qui est à l'origine des propriétés uniques de ces chaînes :

- Bien qu'étant des isolants dans leur état fondamental, les polymères conjugués peuvent acquérir des propriétés de conducteur métallique lorsqu'ils sont dopés.
- Suivant la structure chimique du squelette conjugué, ils peuvent présenter des propriétés optiques remarquables (photo- et électroluminescence, susceptibilité non-linéaire) qui sont à l'origine de l'intérêt de nombreux laboratoires.
- De par leur polarisabilité anisotrope, ils peuvent également présenter une thermodynamique des solutions tout à fait originale.

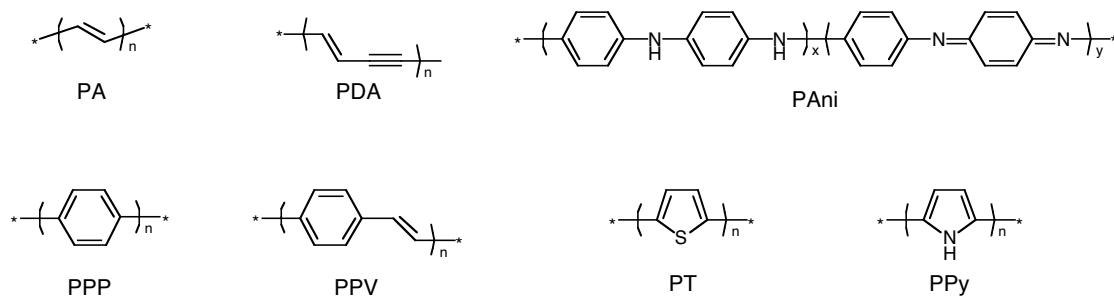


Figure 1 Structure chimique des principaux polymères conjugués

Les polymères conjugués les plus couramment étudiés sont les polyacétylènes (PA), les polydiacétylènes (PDA), la polyaniline (PAni), les poly(para-phénylènes) (PPP), les poly(para-phénylènevinylène) (PPV), les polythiophènes (PT), les polypyrroles (PPy). Malgré leurs propriétés prometteuses, les polymères conjugués présentent un inconvénient majeur puisqu'ils sont infusibles et insolubles dans la plupart des solvants à cause de leur forte polarisabilité. Afin de les solubiliser à l'échelle moléculaire, une option consiste à ajouter des substituants volumineux sur les squelettes conjugués de manière à stabiliser stériquement les chaînes en solution.

Une autre voie, beaucoup moins utilisée jusqu'à présent, consiste à introduire sur le squelette conjugué des chaînes latérales plus courtes mais porteuses de charges électrostatiques. Dans ce cas, les polymères conjugués deviennent des polyélectrolytes conjugués hydrosolubles. Le potentiel répulsif stabilisateur est cette fois à longue portée.

La structure des solutions de polyélectrolytes conjugués résulte de la compétition entre deux forces antagonistes : d'une part l'attraction de Van der Waals entre les squelettes conjugués rendus hydrophobes par la délocalisation des électrons π et d'autre part la répulsion électrostatique induite par les charges localisées des groupements latéraux. Nous avons donc affaire à des systèmes très analogues aux systèmes colloïdaux mais avec une complexité supplémentaire due à l'anisotropie des macromolécules.

Le nombre croissant de brevets déposés pour des dispositifs à base de polyélectrolytes conjugués reflète leur intérêt croissant pour des applications tant sous forme de films (dispositifs électroniques) qu'en solution (bio- ou chemosenseurs). Pour aboutir à une optimisation rapide et efficace de ces derniers systèmes, la compréhension du comportement des chaînes en solution est primordiale.

La rigidité plus ou moins grande du squelette joue un rôle important dans le comportement des polyélectrolytes conjugués en solution. Les études antérieures concernant les propriétés structurales de ces solutions ont porté plutôt sur des systèmes rigides. Les premières datent de 1987 et ont été faites sur les PPV par le groupe d'Alan Heeger (Santa Barbara – USA). Depuis, de nombreux travaux sur les PPP ont été menés par les groupes de Gerhard Wegner (Mainz – Allemagne) et de Matthias Ballauff (Bayreuth – Allemagne). Tous ces polyélectrolytes sont fortement rigides. Leur forte polarisabilité conduit le plus souvent à une agrégation côté par côté. De cette manière apparaissent des structures secondaires tridimensionnelles qui allient la solubilité au caractère conjugué des

chaînes. Ces structures sont particulièrement intéressantes pour la mise au point de nouveaux matériaux.

À notre connaissance, aucune étude complète des structures moléculaire et électronique n'a été présentée pour les polyélectrolytes conjugués flexibles. Parmi les squelettes flexibles, le polythiophène est particulièrement intéressant. En effet, contrairement au polyacétylène, sa structure chimique basée sur des hétérocycles est particulièrement stable à l'air. De plus, le polythiophène s'est rapidement imposé comme étant une structure d'avenir grâce à une synthèse relativement aisée, qui permet d'obtenir de nombreuses structures dérivées, et à la possibilité de dopage des chaînes. Malgré les travaux des groupes (entre autres) de Richard McCullough (Pittsburgh – USA), de Mario Leclerc (Québec – Canada) et de Yoshihito Osada (Sapporo – Japon), de nombreuses questions restent encore ouvertes.

Nous nous sommes intéressés au cas particulier du poly(thiophène 3-acide acétique) en solution aqueuse. Ce polyélectrolyte est considéré comme flexible et les électrons π délocalisés rendent son squelette fortement hydrophobe. D'un autre côté, les groupements carboxyliques font de ce polyélectrolyte un polyélectrolyte à distribution de charge recuite ou dynamique. De cette manière, il est possible de modifier de manière continue et réversible la distribution des charges le long de la séquence chimique par simple variation du pH des solutions aqueuses. Notre étude porte donc sur le cas particulier d'un **polyélectrolyte conjugué flexible à distribution de charge dynamique**.

Ce travail a comme point de départ l'idée d'utiliser le couplage fort entre la conformation et la structure électronique des polymères conjugués pour tenter d'obtenir des informations sur la conformation des polyélectrolytes en solution en mesurant la délocalisation des électrons π par spectroscopie d'absorption UV-visible. Un avantage prévisible de cette approche réside dans la très grande sensibilité de la spectroscopie d'absorption UV-visible qui permet l'étude, inaccessible par d'autres techniques, de solutions très diluées pour lesquelles les prédictions théoriques sont les plus élaborées.

Ce travail est présenté en trois grandes parties :

- La première partie correspond aux méthodes de synthèse des chaînes de poly(thiophène 3-acide acétique) à régiorégularité aléatoire ou contrôlée ainsi qu'à leur caractérisation sous formes organo- et hydrosoluble.

- La deuxième partie explore le comportement des chaînes de ce polyélectrolyte conjugué, totalement chargées et globalement hydrophiles. Un premier chapitre traite de la structure moléculaire de leurs solutions aqueuses. Il y est question de la conformation moyenne des macroions ainsi que de leur état de dispersion en solution relativement concentrée, $c \geq 0.1$ M. Nous montrons que leur comportement, très similaire à celui des polyélectrolytes flexibles saturés, est correctement décrit par le modèle isotrope proposé par de Gennes et al. et les lois d'échelle afférentes. Dans un deuxième chapitre, notre attention se porte sur la structure électronique de ces chaînes en solution très diluée, $c \approx 10^{-3}$ M. Nous montrons que la présence des charges électriques introduit un effet électrostatique direct sur la délocalisation des électrons π . Cet effet dépend du taux d'ionisation, de la force ionique et de la taille des contreions.

- La troisième partie concerne l'étude par spectroscopie d'absorption UV-visible de la transition conformationnelle hydrophile/hydrophobe qui apparaît lorsque le taux d'ionisation des chaînes en solution très diluée est modifié via une variation du pH. Nous montrons que cette transition est du premier ordre et correspond à la coexistence sur une large gamme de pH de chaînes effondrées et de chaînes étirées.

1^{ÈRE} PARTIE

SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION

DU P3TAA

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU POLY(THIOPHÈNE 3-ACIDE ACÉTIQUE)

L'objectif de cette étude est de synthétiser un polyélectrolyte conjugué flexible et à distribution de charge dynamique. Notre choix s'est porté rapidement vers le poly(thiophène 3-acide acétique) (P3TAA) car ce polymère présente, d'une part une chaîne centrale polythiophène caractérisée par une faible longueur de persistance et, d'autre part des groupements carboxyliques connus pour être des acides faibles. Afin de limiter l'interaction directe des charges sur la délocalisation des électrons π de la chaîne conjuguée et ne pas augmenter l'hydrophobie du squelette principal, un seul groupement méthylène sépare la fonction ionisable du noyau thiophène.

La synthèse d'un tel polyélectrolyte conjugué n'est pas possible directement. Il est nécessaire dans un premier temps de synthétiser le polymère conjugué correspondant. Nous décrivons donc la synthèse et nous aborderons la caractérisation de deux polymères conjugués : le poly(thiophène 3-acétate de méthyle) (P3TMA) et le poly(thiophène 3-acétate d'hexyle) (P3THA). Outre une chaîne latérale différente, ces polymères présentent une régiorégularité aléatoire et contrôlée respectivement.

Nous décrivons ensuite la réaction de saponification des chaînes de P3TMA et de P3THA qui conduit à l'hydrolyse des groupements esters des chaînes latérales. Suivant la régiorégularité du polymère conjugué initial, les chaînes de P3TAA présentent une régiorégularité aléatoire ou 100% tête-queue.

1. Introduction à la chimie du polythiophène	7
1.1. Régiorégularité	7
1.2. Méthodes de synthèse	8
1.2.1. Électropolymérisation	8
1.2.2. Polymérisation par voie oxydante	9
1.2.3. Polymérisation par couplage via un métal de transition	11
2. Synthèse du Poly(Thiophène-3-Acétate de Méthyle)	13
2.1. Introduction – travaux préliminaires	13
2.2. Optimisation des conditions opératoires	14
2.2.1. Introduction des réactifs	14
2.2.2. Température de polymérisation	15
2.2.3. Élimination de l'acide chlorhydrique formé	15
2.3. Cinétique de la polymérisation	16
2.3.1. Mise en place de l'expérience	16
2.3.2. Suivi de la concentration des espèces en solution	17
2.3.3. Suivi des vapeurs acides	18
2.3.4. Influence du débit d'argon sur l'élimination des vapeurs acides	18
2.3.5. Comparaison des techniques de suivi	20
2.4. Reproductibilité de la synthèse	22
2.5. Traitement des échantillons et caractérisation	23
2.5.1. Précipitation dans le méthanol	23
2.5.2. Fractionnement	24
2.5.3. GPC des différentes fractions (Chromatographie d'exclusion stérique)	25
2.5.4. Régiorégularité des fractions par RMN	26
2.5.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible	28
3. Synthèse du Poly(Thiophène-3-Acétate d'Hexyle)	31
3.1. Étude de la réaction d'activation	31
3.2. Étude de la polymérisation	33
3.3. Caractérisation des polymères	36
4. Saponification	37
4.1. Étude de la saponification	37
4.1.1. Conditions de l'étude	37
4.1.2. Relation temps/température	38
4.1.3. Extrapolation à une concentration supérieure	38
4.2. Mode opératoire	39
4.3. Dialyse	40
4.4. Caractérisation	40
4.4.1. Vérification du taux de modification	40
4.4.2. FFF (Field Flow Fractionation)	41
4.4.3. Titration des chaînes de polyélectrolytes	42
5. Conclusions du chapitre	44

1. INTRODUCTION À LA CHIMIE DU POLYTHIOPHÈNE

La synthèse de polythiophènes a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies et plusieurs voies de synthèse sont décrites dans la littérature. Malgré leur diversité, ces méthodes ne permettent pas d'accéder directement à des polyélectrolytes possédant un squelette conjugué thiophène. Pour obtenir ce type de polymère, il est nécessaire de synthétiser au cours d'une première étape un polythiophène porteur de groupements ester, soluble en milieu organique et dans une deuxième étape d'effectuer l'hydrolyse de ces fonctions portées par les groupements latéraux.

Ce passage par un intermédiaire soluble en solvant organique présente un avantage indéniable. En effet, il permet de parfaitement caractériser les échantillons à partir de l'ensemble des techniques de caractérisation (GPC, RMN...) couramment utilisées pour les polymères organo-solubles. Avant d'aborder les différentes méthodes de synthèse à proprement parler, il est indispensable de définir un paramètre souvent évoqué dans la littérature : la régiorégularité. En effet, celle-ci joue un rôle tant au niveau de la différenciation des synthèses de polymères conjugués qu'au niveau des propriétés physico-chimiques des chaînes.

1.1. Régiorégularité

La solubilité des polythiophènes en milieu organique a toujours constitué un problème majeur aussi bien au niveau de leur synthèse que de leur mise en œuvre. Pour faciliter leur solubilisation, il est souvent nécessaire d'introduire des groupements latéraux le long du squelette conjugué. Ces substituants sont à l'origine d'une répulsion stérique entre les chaînes ce qui limite fortement leur agrégation. L'ajout d'un tel groupement modifie également la géométrie du monomère et introduit une dissymétrie au sein de la molécule. Cette dissymétrie a une double conséquence. D'une part, les sites du monomère capables de créer une liaison n'ont plus la même réactivité et/ou la même accessibilité et un certain type d'enchaînements est favorisé. D'autre part, la manière dont les unités répétitives s'enchaînent modifie la conjugaison. Le taux de régiorégularité constitue ainsi le paramètre caractéristique des chaînes formées.

Deux monomères peuvent s'enchaîner de trois manières différentes. L'enchaînement tête-queue (TQ) résulte d'un couplage entre les positions 2 et 5' de deux monomères successifs. Les enchaînements tête-tête (TT) et queue-queue (QQ) sont issus de couplages entre les positions 2 et 2' et 5 et 5' respectivement. La régiorégularité de la chaîne est

définie à partir des enchaînements possibles de trois monomères successifs. Il existe statistiquement quatre différents arrangements possibles au sein d'une triade.

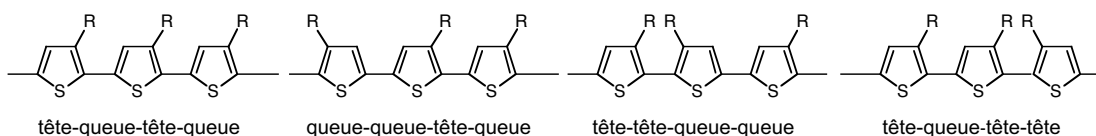


Figure 1-1 Arrangements possibles au sein d'une triade

La régiorégularité des chaînes a une influence directe sur la délocalisation des électrons π et donc sur la conjugaison le long de la macromolécule. Celle-ci est maximale lorsque tous les motifs monomères sont en conformation planaire. L'introduction de groupements latéraux génère une répulsion stérique entre eux et une rotation des unités répétitives le long de la chaîne. La planéarité de la macromolécule est considérée comme maximale si l'enchaînement TQTQ prédomine. En première approximation, une maîtrise de la régiorégularité TQTQ des chaînes est donc essentielle pour maximiser les propriétés électroniques des polythiophènes. Toutefois, une plus grande conjugaison présente également un inconvénient non négligeable. En effet, plus la délocalisation est importante, plus la polarisabilité des chaînes augmente. Dans le cas où la répulsion stérique due au groupement latéral est trop faible, les chaînes s'agrègent. Afin d'aboutir à des chaînes moléculairement dispersées possédant des caractéristiques satisfaisantes, il est nécessaire de trouver un compromis entre la taille du groupement latéral, la régiorégularité des chaînes et la délocalisation des électrons π .

1.2. Méthodes de synthèse

Trois voies de synthèse sont généralement utilisées pour préparer des polythiophènes :

- L'électropolymérisation
- La polymérisation par voie oxydante
- La polymérisation par couplage

1.2.1. Électropolymérisation

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode. La polymérisation a lieu à partir d'une solution électrolytique contenant le monomère. Un potentiel est alors appliqué entre deux électrodes placées au

cœur de la solution. Les thiophènes étant des systèmes riches en électrons (donneurs d'électrons), la polymérisation a lieu sur l'anode via une oxydation irréversible du monomère : c'est une polymérisation anodique.

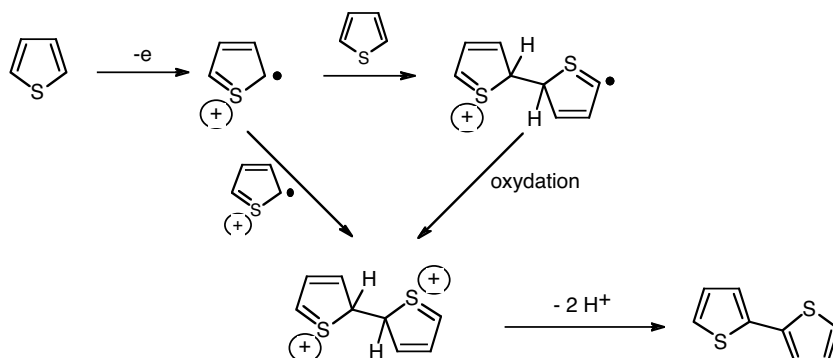


Figure 1-2 Premières étapes d'une électropolymérisation de thiophènes

L'état final des chaînes de polythiophène formées par électropolymérisation dépend grandement des paramètres expérimentaux. Suivant la nature de l'électrode, l'intensité du courant, la température, le solvant utilisé, la concentration en monomère, il est possible d'obtenir des chaînes linéaires ou branchées¹. Il est également difficile de maîtriser parfaitement les masses des chaînes obtenues par cette méthode. De plus, la présence de nombreux couplages 2,4 entre monomères réduit de manière drastique l'efficacité de la conjugaison. Enfin, les quantités de polymère sont généralement faibles et inférieures à celles obtenues par les synthèses chimiques.

Malgré tout, ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisé car sa mise en œuvre est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

1.2.2. Polymérisation par voie oxydante

La polymérisation par voie oxydante a été décrite pour la première fois par Yoshino et Sugimoto et al.^{2,3} Depuis, elle a été largement reprise et développée. Le concept en est relativement simple. Il consiste en une réaction chimique entre le monomère et un acide de Lewis. La plupart du temps, l'acide de Lewis considéré est le chlorure ferrique FeCl_3 mais d'autres réactifs sont également efficaces comme le chlorure de molybdène MoCl_5 , le chlorure de ruthénium RuCl_3 , le perchlorate de fer $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ou l'acétylacétonate de vanadium $(\text{VO}(\text{acac})_2)$ ⁴ par exemple.

Cette voie de synthèse présente toutefois deux inconvénients : un faible taux de régiorégularité et l'absence de contrôle des masses molaires. Le premier de ces paramètres a fait l'objet de nombreuses études afin d'optimiser les conditions opératoires et aboutir à des chaînes présentant des taux d'enchaînements TQTQ plus élevé. En 1994, Andersson et al.⁵ ont observé que plus l'addition du chlorure ferrique sur des monomères de type thiophène d'octyle phényle est lente, plus les chaînes présentent un enchaînement TQ. De même en ajustant le rapport entre le catalyseur et le monomère, la régiorégularité est également augmentée dans le cadre de la polymérisation du thiophène de 3-dodécyle⁶. Enfin, lorsque la température de réaction est fortement abaissée⁷ (de 20 à -45°C), la régiorégularité TQ des chaînes de poly(3-hexylthiophène) est améliorée (de 68 à 76%). À partir des travaux de Leclerc et al.⁸ sur des thiophènes d'alkyle, Amou et al.⁷ ont également mis en évidence plusieurs couplages au cours de la polymérisation. Ceux-ci sont induits par les conditions opératoires et conduisent à des chaînes qui sont soit alternées soit à régiorégularité contrôlée.

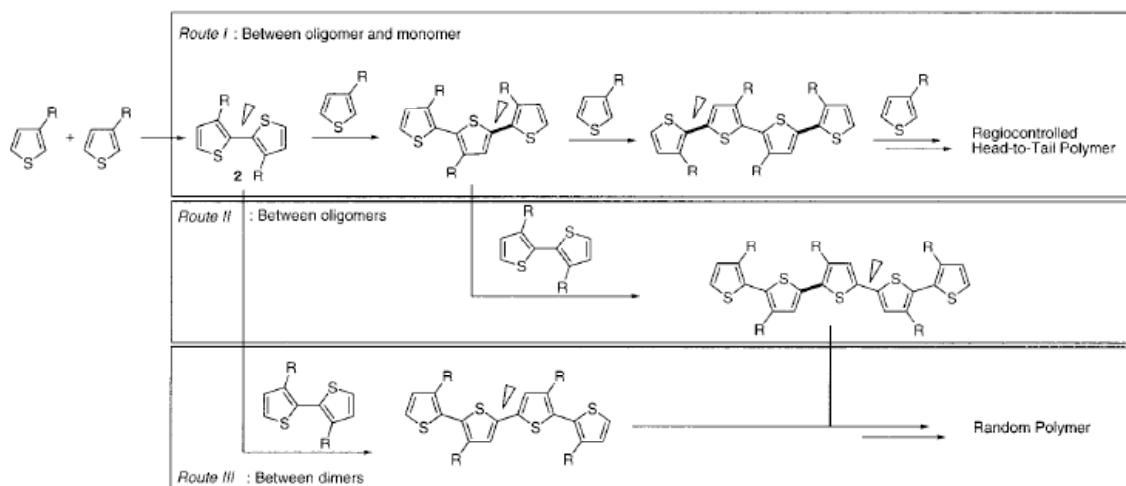


Figure 1-3 Mécanismes possibles conduisant à des chaînes à régiorégularité contrôlée ou aléatoire. (schéma d'après Amou et al.⁷)

Outre la maîtrise des paramètres réactionnels, il est également envisageable de synthétiser un oligomère présentant des enchaînements spécifiques⁹. La polymérisation de ce dernier conduit à un polymère dont la régiorégularité est directement reliée à celle de l'oligomère précurseur.

Malgré le nombre important d'études réalisées sur la polymérisation par voie oxydante, le mécanisme exact des réactions mises en jeu n'est pas encore parfaitement défini de même que les conditions expérimentales permettant un contrôle des masses molaires^{10,5,11}. Dans la littérature, il est généralement admis que la réaction a lieu à la surface des grains de

chlorure ferrique FeCl_3 . L'encombrement stérique et la nature chimique du monomère ont donc nécessairement une influence sur cette interaction en phase hétérogène. De ce fait, il est difficile de définir des conditions opératoires identiques pour l'ensemble des monomères de type thiophène. Ces dernières doivent être systématiquement optimisées pour chaque monomère étudié.

Malgré la difficulté de contrôler la régiorégularité et la masse molaire des chaînes, la polymérisation par voie oxydante reste largement utilisée car elle est relativement simple à mettre en œuvre. De plus, la réaction est applicable à plusieurs types de monomères à base thiophène et notamment au thiophène porteur de fonctions esters directement utilisables dans le cadre de notre étude¹².

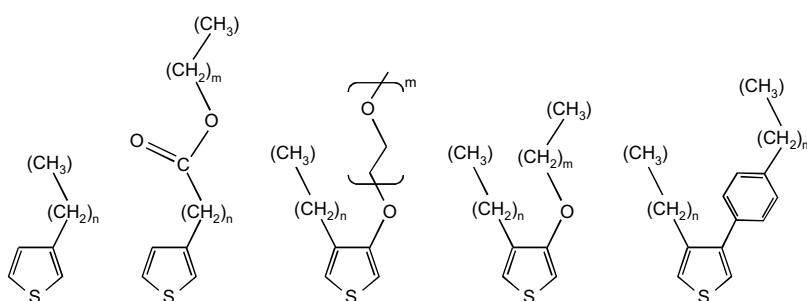


Figure 1-4 Exemples de monomères polymérisables via chlorure ferrique. De gauche à droite : thiophène substitué par un groupement alkyle¹³, par un acétate d'alkyle¹², par une chaîne d'oxyéthylène et une chaîne alkyle¹⁴, par un groupement alkoxy et un groupement alkyle¹⁵, par un groupement phényle et une chaîne alkyle⁵.

1.2.3. Polymérisation par couplage via un métal de transition

Pour parvenir à des chaînes présentant exclusivement un enchaînement TQTQ, différentes méthodes de synthèse ont été mises au point. L'idée principale est de synthétiser un monomère asymétrique pour lequel la réactivité des sites diffère. Dès le début des années 1990, l'utilisation d'halogènes pour fonctionnaliser les monomères a été largement développée^{16,17,18,19}. Cette méthode permet l'obtention de chaînes 100% régiorégulières TQ.

L'activation du monomère doit être effectuée à très basse température (entre -40 et -80°C) pour n'aboutir qu'à un seul type de monomère substitué par un halogène (en position 2) et un organo-magnésien (en position 5). La polymérisation a lieu par ajout de catalyseur à température ambiante. Les conditions opératoires sont donc sévères. De plus, bien que la régiorégularité des chaînes soit améliorée, les produits synthétisés par cette méthode présentent une grande polydispersité. Une étape de fractionnement est donc indispensable comme dans le cas d'une synthèse par voie oxydante.

Une voie prometteuse a été ouverte à partir de travaux de Loewe sur la synthèse des poly(3-alkylthiophènes)²⁰. Dans cette approche, la stratégie de synthèse consiste à faire réagir un catalyseur à base de nickel ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) avec un monomère thiophène substitué en position 2 et 5 par un halogène et un organomagnésien respectivement via un couplage de Kumada. L'élément mécanistique essentiel de ce type de réaction est la création d'une paire non diffusive composée de la chaîne en croissance et du catalyseur $\text{Ni}(0)$. La croissance de la chaîne se fait alors par ajout d'un monomère à chaque cycle.

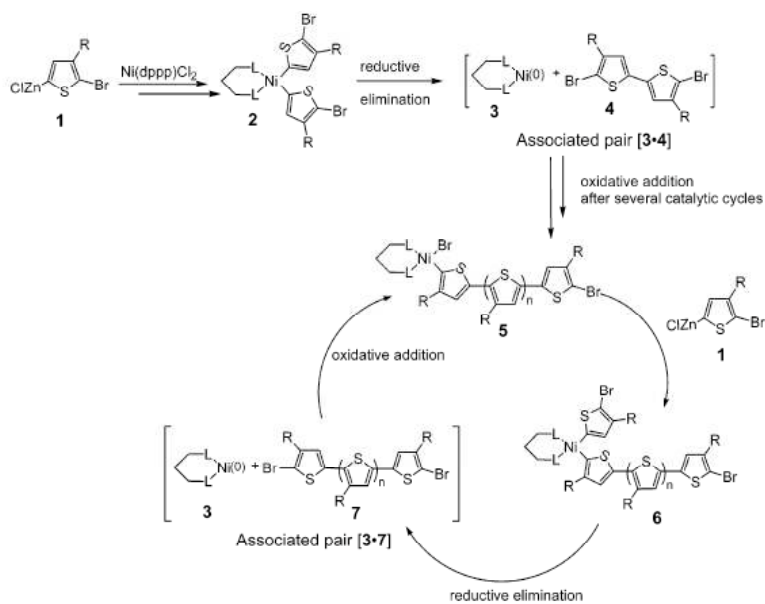


Figure 1-5 Mécanisme réactionnel proposé par McCullough²⁰ d'une polymérisation contrôlée de poly(3-alkylthiophène)

Les études cinétiques de telles réactions de polymérisation ont conduit parallèlement Yokoyama et al.²¹ et Sheina et al.²² à la conclusion que cette polymérisation est contrôlée. En effet, la masse finale des chaînes est directement liée au rapport molaire entre les monomères et le catalyseur. De plus, la polydispersité des échantillons reste faible (de l'ordre de 1.2) quelles que soient les masses des chaînes obtenues. Par cette méthode, il devient donc possible de synthétiser des poly(3-alkylthiophènes) à masse et à régiorégularité contrôlée. Cette voie est d'autant plus intéressante que les conditions réactionnelles sont peu exigeantes. En effet, la synthèse du monomère activé est faite à 0°C tandis que la polymérisation a lieu directement à température ambiante. A priori, cette stratégie de synthèse peut s'appliquer à d'autres substituants des thiophènes que les chaînes alkyles. Par la suite, nous vérifierons qu'elle est également applicable à des monomères présentant des fonctions ester sur la chaîne latérale.

2. SYNTHÈSE DU POLY(THIOPHÈNE-3-ACÉTATE DE MÉTHYLE)

2.1. Introduction – travaux préliminaires

La synthèse du poly(thiophène 3-acétate de méthyle) (P3TMA) constitue la première étape nécessaire à l'obtention du poly(thiophène 3-acide acétique) non régiorégulier. Ce polymère a été synthétisé pour la première fois par Kim et al.¹² en utilisant un procédé mettant en jeu le chlorure ferrique. La réaction consiste en deux étapes successives : la protection de la fonction acide du monomère via le passage par une fonction ester puis sa polymérisation.

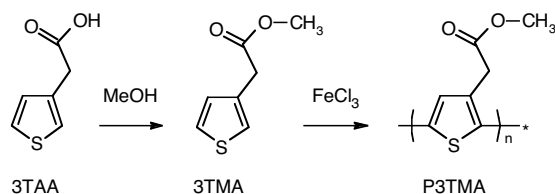


Figure 1-6 Schéma réactionnel de la polymérisation de P3TMA

Les conditions opératoires de la polymérisation décrite dans la littérature sont les suivantes :

Solvant : CHCl₃

Température : 0 °C

[3TMA] = 0.2 mol·L⁻¹, addition goutte à goutte dilué

[FeCl₃] = 0.8 mol·L⁻¹

Temps de réaction : 24 heures

Rendement : 75%

Les premières réactions réalisées au laboratoire ont été effectuées en reproduisant au plus près le protocole expérimental préconisé par Kim et al. Les résultats rassemblés dans le tableau 1 montrent clairement une non-reproductibilité des expériences. Aucun paramètre ne semble être déterminant quant au contrôle de cette réaction. Quel que soit le temps de réaction, les taux de conversion en polymère restent très faibles. Dans certains cas, une proportion non négligeable de chaînes insolubles est observée, ce qui diminue encore le rendement global.

Afin de maîtriser au mieux cette synthèse, une optimisation des conditions opératoires et une étude cinétique ont donc été entreprises.

Tableau 1-1 Conditions opératoires et résultats de la synthèse suivant le protocole de Kim¹².

[3TMA] mol·L ⁻¹	[FeCl ₃]/ [3TMA]	Mode d'ajout de 3TMA	Durée h	Précipité %	dont insoluble %	Rendement %	M _w (équiv. PS) g·mol ⁻¹
0.18	4.7	dilué	24	24	33	12	13000
0.2	4.0	dilué	24	11	45	4	8000
0.16	6.0	pur	48	25	21	18	12000
0.15	6.0	pur	84	41	16	28	14000
0.14	6.4	pur	144	12	8	7	5000
0.14	5.6	pur	240	34	8	23	3500

2.2. Optimisation des conditions opératoires

Au vu des réactions et des réactifs mis en jeu, différents paramètres peuvent être modifiés parmi lesquels la méthode d'introduction des réactifs, la température de polymérisation, et l'élimination des vapeurs acides du milieu réactionnel.

2.2.1. Introduction des réactifs

Le monomère peut être introduit pur ou bien dilué dans le solvant de réaction. Compte tenu du temps de réaction apparemment nécessaire (24h), l'état de dilution du monomère ne doit pas influencer de manière drastique l'évolution de la réaction. L'addition du monomère a donc été effectuée au goutte-à-goutte et à l'état pur.

Le chlorure ferrique se présente sous forme de poudre de couleur brune. C'est un produit extrêmement hygroscopique qui s'hydrate rapidement au contact de l'air. Pour pallier cet inconvénient majeur, le chlorure ferrique a été conditionné individuellement. Par l'intermédiaire d'une boîte à gants placée sous argon, le chlorure ferrique est réparti dans des ampoules individuelles. Ces dernières sont ensuite scellées sous vide avant d'être pesées et répertoriées. De cette manière, la qualité et la quantité de chlorure ferrique anhydre introduit dans le réacteur sont parfaitement définies.

2.2.2. Température de polymérisation

Dans leurs travaux, Kim et al. déclarent s'être inspirés des travaux novateurs de Sugimoto et al. Cependant, contrairement à ces derniers, la polymérisation a été réalisée à 0°C et non pas à température ambiante. Les raisons de cette modification ne sont pas clairement explicitées mais peuvent être liées aux différentes études montrant une amélioration de la régiorégularité par abaissement de la température. Cependant, comme il a été explicité dans le paragraphe 1.2.2, un effet notable n'a été observé qu'entre 20 °C et -45°C. Entre 20 et 0°C, l'amélioration de la régiorégularité est négligeable (3%).

Afin de mieux cerner l'influence de la température sur la régiorégularité de nos échantillons, différents essais ont été menés à 0 et 15°C. L'analyse RMN des polymères obtenus n'a révélé aucune différence significative du taux de régiorégularité selon la température. La cinétique de polymérisation étant plus rapide à 15°C, toutes les études qui ont suivi ont été réalisées à cette température.

2.2.3. Élimination de l'acide chlorhydrique formé

Au cours de la polymérisation, il y a couplage entre deux monomères ou oligomères. Conséquemment, deux molécules de chlorure d'hydrogène (HCl_g) sont formées ainsi que deux molécules de FeCl_2 . La présence de HCl_g a différentes conséquences sur le milieu réactionnel :

HCl_g peut interagir avec FeCl_3 et conduire à la formation d'un complexe FeCl_4^- . De cette manière, FeCl_3 est en partie consommé et rendu inactif vis-à-vis de la polymérisation.

HCl_g peut aussi réagir avec les doubles liaisons ou avec la fonction ester du monomère étudié et ainsi être la cause de défauts chimiques le long du squelette.

Il est donc nécessaire de réduire la quantité d'acide présent dans la solution. Dans la littérature²³, il a été montré que le bullage d'air sec dans le milieu réactionnel conduit à des masses molaires plus élevées sans modification de la structure. L'oxygène n'étant pas à l'origine du phénomène observé, cette technique a été appliquée en substituant l'air par de l'argon. Le mélange argon HCl gazeux, récupéré en sortie de montage, est amené directement dans une solution aqueuse par l'intermédiaire d'un fritté. Les vapeurs d'HCl sont ainsi piégées et peuvent être dosées si nécessaire.

2.3. Cinétique de la polymérisation

Les différentes conditions expérimentales ayant été définies, une étude cinétique de la réaction a été entreprise. Celle-ci n'a pas pour but d'étudier les mécanismes réactionnels mais de connaître l'état d'avancement de la réaction afin d'optimiser le rapport temps de réaction / rendement et de garantir la reproductibilité de la synthèse. Pour ce faire, la variation de la concentration en monomère dans le milieu réactionnel a été déterminée ainsi que l'évolution de la quantité d'acide piégé en sortie de réacteur.

2.3.1. Mise en place de l'expérience

La réaction est effectuée dans un réacteur à double paroi et à une température contrôlée de 15°C. Un tube plongeant dans la solution est relié à une arrivée d'argon et permet d'imposer un flux d'argon (100 mL/min) dans la solution. Afin d'éviter un entraînement du solvant par ce flux d'argon, un réfrigérant refroidi à -5°C permet de condenser les vapeurs de chloroforme et d'éviter toute variation de la concentration.

Dans ce montage préalablement placé sous argon sont introduits successivement le chloroforme puis le chlorure ferrique. Le réacteur est alors relié à deux bulleurs placés en série. Le premier bulleur est doté d'un tube plongeant terminé par un fritté de porosité 2 afin d'augmenter le nombre de bulles formées et leur surface de contact avec la solution aqueuse. La solubilisation d' HCl_g est alors facilitée. Le second bulleur permet de contrôler la présence de vapeurs d' HCl résiduelles. Le monomère est ensuite additionné rapidement sous forte agitation à la solution.

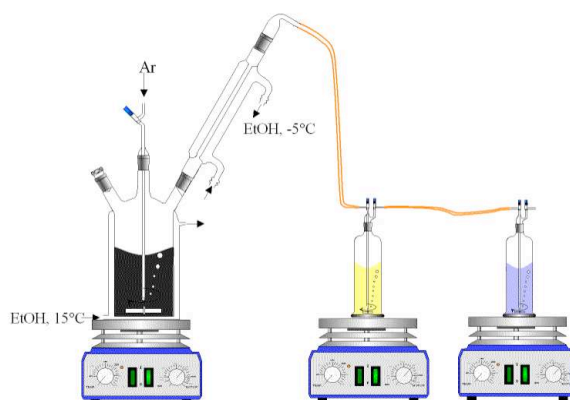


Figure 1-7 Montage de la réaction. Des vapeurs acides sont déjà solubilisées dans le 1^{er} bulleur ($\text{pH} < 4.6$) mais pas dans le 2^{ème} ($\text{pH} > 4.6$). (réalisation du schéma : Jean-Philippe Lamps)

2.3.2. Suivi de la concentration des espèces en solution

Au cours de la réaction de polymérisation, des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués à intervalles réguliers. Chaque prélèvement (0.5 à 1mL) est lavé avec 20mL d'eau distillée. Pour faciliter l'extraction des polymères et des oligomères, 20mL de chloroforme sont alors rajoutés. Après décantation, la phase organique est récupérée, séchée sur $MgSO_4$ puis filtrée et évaporée. Le solide ainsi obtenu est solubilisé dans le THF et caractérisé par GPC. Cette procédure permet d'obtenir pour chaque prélèvement un chromatogramme de l'ensemble des masses formées. Il est à noter que pour limiter toute agrégation et toute adsorption sur les colonnes de GPC, les concentrations des solutions injectées ont été volontairement diminuées. Pour parvenir à une détection satisfaisante des espèces, un détecteur UV-visible basé sur une longueur d'onde de 240 nm a été placé en sortie de colonne.

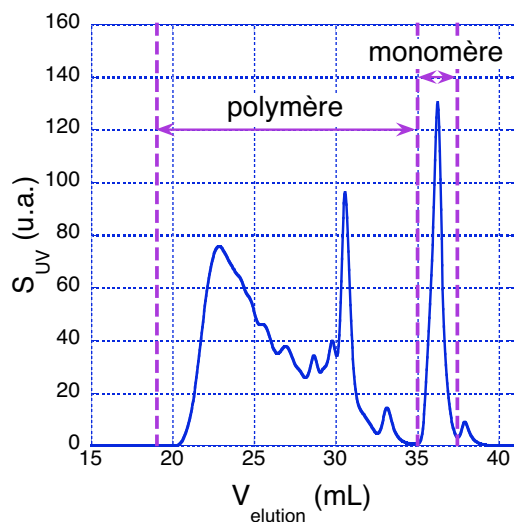


Figure 1-8 Spectre GPC d'un prélèvement au cours de la polymérisation. Les aires du monomère et de l'ensemble {oligomères+polymères} sont délimitées par les pointillés.

Un exemple de chromatogramme est représenté sur la figure 8. Le pic du monomère est bien défini sur le spectre GPC global et son maximum se situe à un volume d'éluat égal à 35.7mL (± 0.1 mL). Le signal du polymère apparaît à des volumes d'éluat inférieurs. Le signal émis par le détecteur dépend directement de la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance A d'une molécule à sa concentration c en fonction de son coefficient d'absorption molaire ε :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

Ainsi, pour chaque volume d'élution, le signal est proportionnel à la concentration de l'espèce en solution. En intégrant le signal sur des intervalles correspondant au monomère ([35-38mL]) ou au polymère ([19-35mL]), le pourcentage x_i de l'espèce i (monomère ou polymère) en solution est donné par le rapport des aires. Cette valeur n'est parfaitement exacte que lorsque les coefficients d'absorption molaires de toutes les espèces sont égaux. Ce n'est bien évidemment pas le cas entre un monomère et des chaînes de différents degrés de polymérisation. Cependant, la détermination de chaque coefficient est difficilement accessible car chaque espèce (c'est-à-dire chaque oligomère de degré n) devrait être isolée séparément.

Cette méthode donne malgré tout une bonne indication quant à la présence de monomère dans le mélange réactionnel et quant à l'avancement de la réaction. Ce dernier est donné par la relation :

$$x_i(\%) = \frac{A_i}{A_{\text{monomère}} + A_{\text{polymère}}} \times 100$$

2.3.3. Suivi des vapeurs acides

Les vapeurs acides formées lors de la réaction de polymérisation sont éliminées du milieu réactionnel via le bullage d'argon. Ces vapeurs sont piégées dans une solution contenant un indicateur coloré, le bleu de bromophénol. Cette solution présente une teinte bleutée pour un pH supérieur à 4.6 et une teinte jaune en-dessous.

Au cours de la réaction, le pH de la solution est maintenu à 4.6 par addition d'une solution concentrée de soude NaOH ([NaOH]) à $1.96 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Expérimentalement, la quantité de HCl piégé au cours du temps est donnée par la relation :

$$n_{\text{HCl}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}}$$

La détermination du nombre de moles d'HCl piégé au cours du temps permet de suivre l'état d'avancement de la réaction, car sa formation résulte directement de la réaction entre le monomère et FeCl_3 .

2.3.4. Influence du débit d'argon sur l'élimination des vapeurs acides

Les tracés représentant le nombre de moles d'HCl titrées au cours de la polymérisation présentent trois phases principales :

1/ Une première phase de stagnation (30 min) correspondant au démarrage de la réaction de polymérisation et à l'évacuation des premières vapeurs acides.

2/ Une deuxième phase où la quantité de molécules d'HCl dosées augmente de manière importante.

3/ Une troisième phase où la quantité de vapeurs acides éliminées tend vers un plateau.

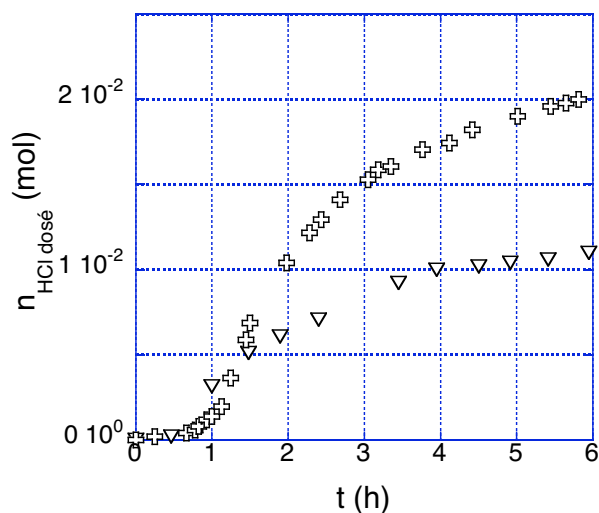


Figure 1-9 Suivi du dosage de l'acide chlorhydrique titré au cours de la polymérisation. Influence du débit d'argon sur l'élimination des vapeurs acides : 60 mL·min⁻¹ (triangles) & 120 mL·min⁻¹ (croix).

Globalement une évolution similaire est observée quel que soit le débit d'argon. Cependant, les quantités titrées dépendent des valeurs de débit. Lorsque celui-ci est important, l'élimination des vapeurs acides est plus efficace et la quantité de vapeurs dosées est plus importante. Il ne faut donc pas se fier aux valeurs absolues atteintes mais à l'évolution du dosage.

Toutefois, quel que soit le débit utilisé, les valeurs obtenues ne correspondent pas aux valeurs théoriques. En effet, le couplage de deux monomères conduit à la formation de deux molécules de HCl. Ainsi, n moles de monomère consommées supposent la formation de 2n moles de HCl. Ceci n'est jamais observé expérimentalement. Dans les conditions opératoires retenues (120 mL·min⁻¹), les vapeurs acides éliminées représentent typiquement 65-70% de la quantité de HCl calculée à partir de la concentration initiale en monomère. Ce pourcentage résulte probablement d'une bonne solubilité d'HCl dans le chloroforme et/ou de sa réaction avec FeCl₃.

Afin de faciliter l'interprétation de ces résultats, les évolutions de la consommation du monomère et de la quantité d'acide piégé en fonction du temps ont été comparées.

2.3.5. Comparaison des techniques de suivi

Les tracés simultanés de l'évolution de la quantité d'acide titrée et du taux de conversion du monomère en fonction du temps montrent une différence marquée quant au temps nécessaire à l'achèvement de la réaction.

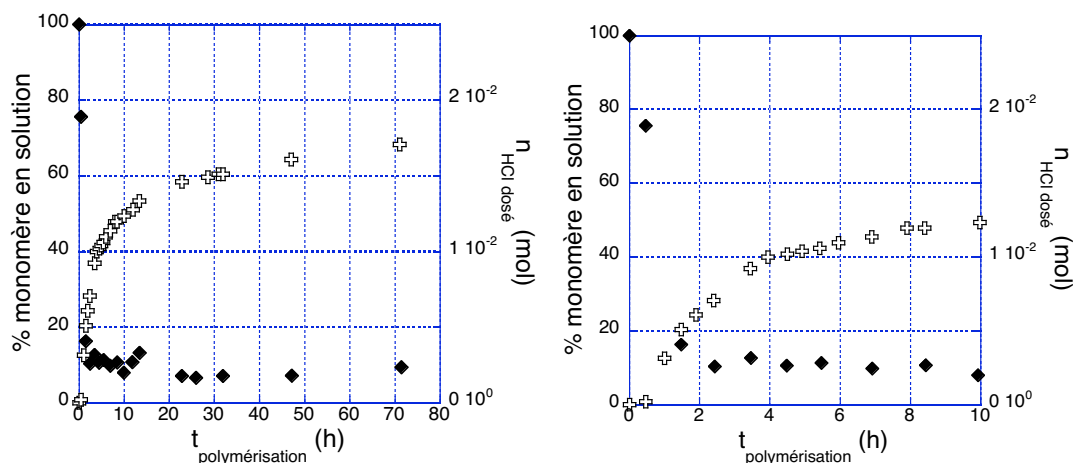


Figure 1-10 À gauche, étude de la cinétique par suivi de la proportion en monomère dans la solution (losanges) et par dosage des vapeurs acides (croix). À droite, agrandissement de l'étude cinétique.

La figure 10 montre que la consommation du monomère évolue très rapidement dès le début de la réaction. Au bout de 2 heures, la proportion de monomère en solution reste pratiquement constante et égale à 10%. Aucun temps d'inhibition n'est observé contrairement au cas de la titration ($t = 30\text{min}$). Pourtant la formation d'HCl a bien lieu durant cette période au vu de la consommation du monomère et de la formation de polymère. Cette observation confirme la bonne solubilité d'HCl dans le milieu réactionnel et la difficulté à l'éliminer rapidement par échange avec l'argon.

L'examen de la figure 10 fait également apparaître une nette différence dans le temps nécessaire à l'apparition d'un palier. Celui-ci apparaît au bout de deux heures d'après le suivi de la quantité de polymère en solution tandis que le suivi de la solubilisation des vapeurs acides ne commence à se stabiliser qu'au bout de quatre heures. Ce phénomène peut être expliqué soit par l'élimination progressive de l'acide du milieu réactionnel à cause un échange lent entre HCl_g et l'argon soit par un couplage supplémentaire entre oligomères formés dans le milieu réactionnel. Cette dernière hypothèse devrait conduire à une évolution des spectres de GPC vers les grandes masses. Ceci n'est pas observé et le décalage entre

la composition du mélange réactionnel et le dosage de l'acide est bien dû à l'élimination difficile d' HCl_g .

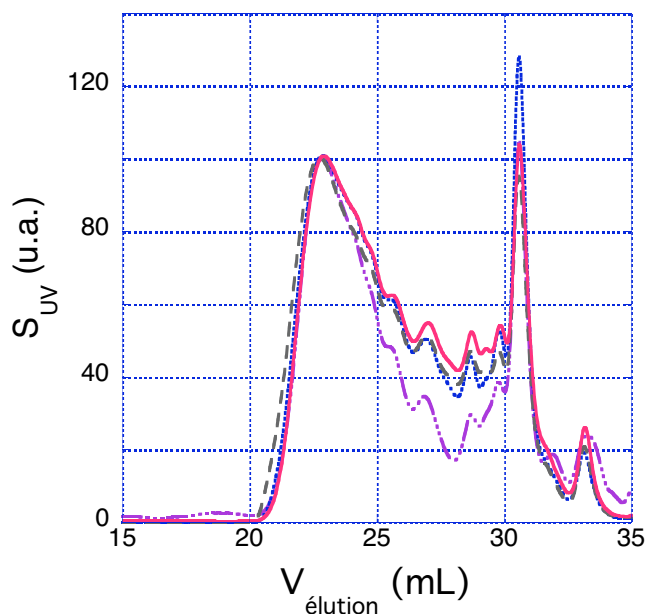


Figure 1-11 Superposition des spectres GPC en début de polymérisation : $t=30\text{min}$ (succession traits et pointillés), $t=1\text{h}30$ (pointillés), $t=2\text{h}30$ (tirets), $t=4\text{h}30$ (trait plein). À partir de $1\text{h}30$, les spectres sont superposés.

Ces résultats permettent d'avancer les conclusions suivantes :

- La réaction de polymérisation ne se traduit pas par une augmentation régulière des masses molaires. En effet, la formation des polymères et des oligomères ne résulte pas d'une addition successive de monomère au cours du temps. Comme il est suggéré dans la littérature, seuls les monomères et oligomères situés au voisinage de la surface de FeCl_3 réagissent très rapidement pour donner lieu à la formation des différentes espèces.
- Le dosage des vapeurs acides ne permet pas de suivre en temps réel l'évolution de la consommation du monomère. Cette technique reste cependant utile car elle indique que la réaction de polymérisation est largement terminée lorsqu'un palier est observé expérimentalement.
- Dans tous les cas, la réaction de polymérisation est une réaction rapide. Arrêter la réaction au bout de 6h est tout à fait raisonnable compte tenu des résultats cinétiques.

2.4. Reproductibilité de la synthèse

Afin de tester la reproductibilité de la réaction et accéder à des quantités importantes d'échantillons pour les différentes études physiques, la synthèse a été reproduite plus d'une dizaine de fois en introduisant des quantités similaires de réactifs. L'excès de chlorure ferrique par rapport au monomère a été maintenu proche de 6. Les quelques différences observées dans les rapports entre réactifs sont liées à l'addition du chlorure ferrique à partir d'ampoules scellées et aux pertes éventuelles sur les parois du réacteur.

Tableau 1-2 Conditions appliquées pour tester la reproductibilité de la synthèse

V_{CHCl_3} (mL)	$m_{3\text{TMA}}$ (g)	m_{FeCl_3} (g)	$n_{\text{FeCl}_3}/n_{3\text{TMA}}$ (mol/mol)
100	1.83	11.37	6.0
100	2.11	13.19	6.0
100	1.83	11.32	6.0
100	1.89	11.01	5.6
100	1.91	14.13	7.1
100	2.01	10.82	5.2
100	2.05	9.80	4.6
100	1.88	10.79	5.6
100	1.76	12.19	6.7
100	1.85	10.50	5.5
100	1.94	13.88	6.9
100	1.78	10.49	5.7

Les spectres finaux de GPC (figure 12) sont très proches ; seule une légère différence est observable dans les quantités d'oligomères formés. Les masses aux pics varient entre 250 et 14500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (équivalent PS) ce qui correspond à des degrés de polymérisation compris entre 4 et 200. Un oligomère est particulièrement présent dans tous les échantillons. Son degré de polymérisation, égal à 9, doit correspondre à une espèce particulièrement stable. Aucune analyse plus poussée n'a été menée pour en déterminer l'origine.

Tableau 1-3 Degré de polymérisation des espèces apparaissant en GPC

M_{pic} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ équiv. PS)	250	540	660	850	1170	2000	3700	5900	8800	14500
DP	4	7	9	11	16	27	49	79	117	195

Ces résultats montrent que le protocole mis en place permet effectivement d'avoir une bonne reproductibilité quant au taux de consommation du monomère et aux masses molaires des polymères formés.

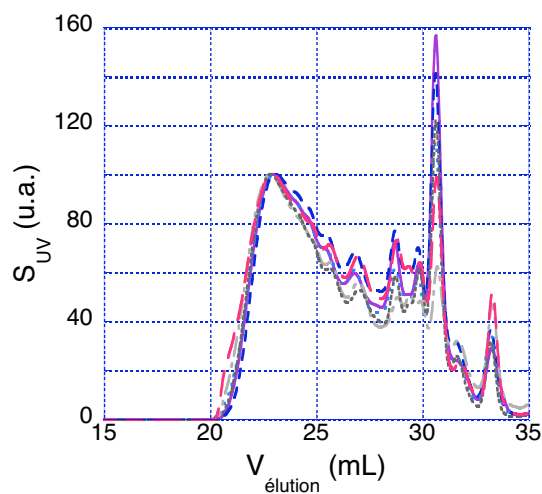


Figure 1-12 Spectres GPC des échantillons synthétisés dans les conditions décrites tableau 2.

2.5. Traitement des échantillons et caractérisation

2.5.1. Précipitation dans le méthanol

En fin de réaction, le milieu réactionnel est lavé plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer les sels à base de fer. La solution est alors additionnée goutte-à-goutte à du méthanol afin de précipiter le polymère et éliminer les oligomères. Cette précipitation est facilitée en additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. Les spectres de GPC avant et après précipitation (figure 13) montrent qu'une grande partie des oligomères (au moins jusqu'à $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ équivalent PS, soit 25 monomères) sont éliminés.

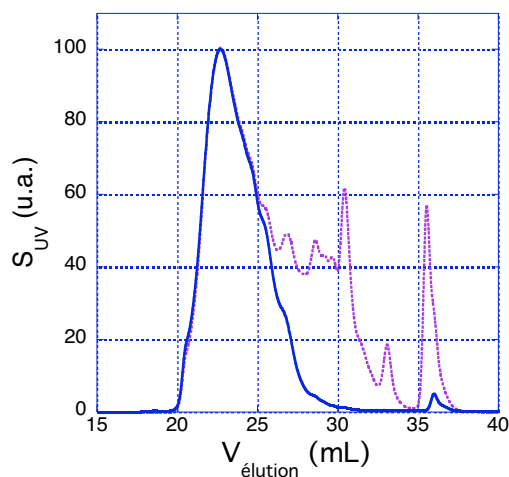


Figure 1-13 Influence de la précipitation dans le méthanol. Spectres GPC des chaînes lavées à l'eau (pointillés) puis précipitées dans le méthanol (trait plein).

Afin de disposer d'une quantité conséquente de polymère pour les études ultérieures, l'ensemble des précipités issus des synthèses précédentes ont été rassemblés et solubilisés dans du THF avant d'être reprécipités dans du méthanol.

2.5.2. Fractionnement

Les échantillons présentent une grande diversité de masses. Pour ces raisons, un fractionnement est nécessaire afin d'améliorer leur qualité.

Fractionnement par précipitation

Le fractionnement par précipitation est une technique très utilisée. Il est basé sur la séparation de phase entre les chaînes causée par la variation du pouvoir de solubilisation du solvant (c'est-à-dire sa qualité). Pour cela, un non-solvant est ajouté à une solution fortement diluée de polymère. À chaque ajout de non-solvant, le paramètre γ de la solution (où $\gamma = V_{\text{non-solvant}}/V_{\text{total}}$) varie. Pour une valeur critique γ^* , une partie du polymère n'est plus soluble. La solubilité des chaînes les plus longues étant la plus faible, ce sont les chaînes de plus grand degré de polymérisation qui sont récupérées préférentiellement. Le coacervat est récupéré et le fractionnement est ensuite poursuivi à partir de la solution restante.

Cette technique a été testée sur les échantillons de P3TMA dans du THF en utilisant le méthanol comme non-solvant. Une précipitation lente apparaît mais aucun coacervat n'est formé. La récupération sélective des différentes fractions est donc délicate. De plus, la faible concentration en polymère (moins de 1% en poids) nécessite de grandes quantités de solvant et de non-solvant. Cette méthode n'a pas été retenue par la suite.

Fractionnement par Soxhlet

La technique du soxhlet est basée sur une solubilisation sélective des chaînes en fonction de leur masse molaire. Le dispositif utilisé permet de jouer sur le temps d'extraction et sur la nature chimique du solvant pour augmenter le nombre de fractions.

Afin d'augmenter au maximum la surface de contact avec le solvant, le P3TMA est finement broyé avant d'être placé dans la cartouche de Soxhlet. Durant 12 heures, l'échantillon est extrait au méthanol. Le solide restant est alors soumis à deux extractions successives avec de l'acétone pendant une et deux heures respectivement. À la fin de chaque extraction, la solution de solvant contenant le polymère dissout est recueillie, dévolatilisée et le résidu est séché tandis que la fraction insoluble est reprise pour

l'extraction suivante. Au final, le lot initial de P3TMA conduit à quatre fractions de masses différentes.

2.5.3. GPC des différentes fractions (chromatographie d'exclusion stérique)

Les résultats obtenus par solubilisation sélective au Soxhlet sont rassemblés dans le tableau 4 suivant.

Tableau 1-4 Caractéristiques des échantillons obtenus par fractionnement au Soxhlet

	Fraction	Référence	Masse	Caractérisation GPC (équivalent PS)
Avant fractionnement			9.28g	$M_w=12100\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_n=5370\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ IP=2.25
1 ^{ère} extraction	Soluble dans le méthanol	Me_sol	0.16g	$M_w=1800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_n=1400\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ IP=1.29
	Insoluble dans le méthanol	Me_insol	9.12g	
2 ^{ème} extraction	Soluble dans l'acétone	Ac_sol_1	3.32g	$M_w=5750\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_n=3720\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ IP=1.55
	Insoluble dans l'acétone	Ac_insol_1	5.79g	$M_w=20780\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_n=9480\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ IP=2.20
3 ^{ème} extraction	Soluble dans l'acétone	Ac_sol_2	0.92g	$M_w=7000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_n=4520\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ IP=1.55
	Insoluble dans l'acétone	Ac_insol_2	4.87g	$M_w=23670\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_n=10880\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ IP=2.18

À l'issue de l'extraction, la polydispersité du système final est très peu réduite (2.25 vs 2.18). Cependant, le passage par Soxhlet conduit à l'élimination des chaînes de plus petites tailles et les masses molaires des chaînes sont indéniablement augmentées.

Afin de diminuer l'incertitude sur les masses molaires moyennes données en « équivalent PS », une courbe de calibration a été établie à partir des chaînes de polythiophène dans le THF et un détecteur de diffusion de lumière Dawn. Dans ce but, la valeur du dn/dc des chaînes de P3TMA dans THF a été déterminée : $dn/dc = 0.247 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. La précision des mesures de M_n et de M_w à partir de cette courbe de calibration est de 10 à 15%.

Les masses obtenues pour les fractions « Ac_insol_2 » et « Ac_sol_1 » (tableau 5) montrent que les valeurs déterminées en équivalent PS sont largement sous-estimées. Les degrés de polymérisation moyens en nombre des chaînes varient entre 125 et 45 motifs selon la fraction considérée.

Tableau 1-5 Masses des échantillons par calibration thiophène

	« Ac_insol_2 »	« Ac_sol_1 »
$M_w \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	41400	10300
$M_n \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	19000	6600
DP_n	125	45

2.5.4. Régiorégularité des fractions par RMN

Comme il a été explicité au paragraphe 1.1, une triade peut résulter de quatre enchaînements différents. Chaque enchaînement conduit à un déplacement chimique spécifique en RMN du proton et du C^{13} . Ces différences de déplacement concernent principalement les protons et carbones du cycle thiophène. Afin de simplifier l'analyse du spectre obtenu en C^{13} RMN, les signaux des carbones quaternaires ont été supprimés en travaillant à un angle de pulse $\theta = \pi/4$. De cette manière, seul le carbone du cycle thiophène porteur d'un proton est observé. L'application de cette technique à nos échantillons conduit au spectre suivant dans la zone des aromatiques :

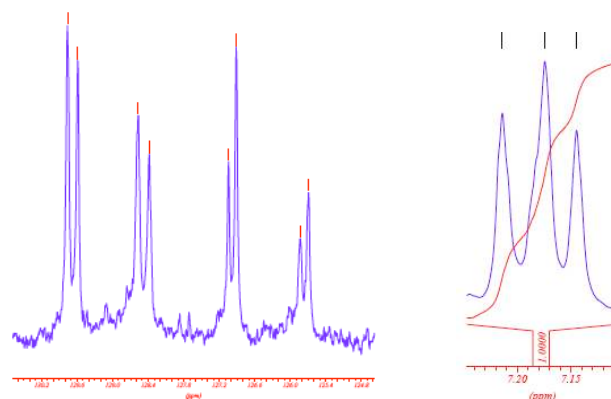


Figure 1-14 À gauche : Spectre C^{13} RMN dans la région du carbone cyclique. À droite : spectre H^1 RMN du proton du cycle.

Chaque pic dédoublé correspond à un enchaînement particulier et l'observation de quatre pics confirme l'existence des quatre enchaînements possibles dans les polymères synthétisés.

Tableau 1-6 Position des pics des différents enchaînements

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
130.1	130.0	128.9	128.8	127.4	127.3	126.2	126.1

L'enchaînement TQ-TQ a pu être identifié à partir d'un polythiophène régiorégulier synthétisé dans la suite de l'étude ($\delta = 129.9$ ppm). Il correspond au déplacement observé à 130.0 ppm. Le rapport d'intégration de ce pic sur l'intégration totale des quatre pics observés permet de déterminer le taux de régiorégularité TQ-TQ. Ainsi les valeurs obtenues pour l'ensemble des fractions sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 1-7 Amplitude des pics des enchaînements pour différentes fractions

Échantillon	Ac_sol_1	Ac_sol_2	Ac_insol_2
% pics @ 130.0 ppm	26	29	33
% pics @ 128.8 ppm	31	36	28
% pics @ 127.4 ppm	22	19	24
% pics @ 126.2 ppm	21	16	15

Une légère variation du taux de triades TQ-TQ ($\delta = 130.0$ ppm) est observée entre les différentes fractions. Les taux les plus importants correspondent aux triades TQ-TQ et TQ-QT peu influencées par l'encombrement stérique du substituant. Les valeurs d'intégration sont très proches et montrent que la présence du groupement latéral a peu d'influence sur la réactivité des sites actifs. Le pic à 126.2 ppm, de plus faible intensité, correspond probablement aux triades présentant un enchaînement QT-TQ, enchaînement pour lequel l'encombrement du substituant peut intervenir.

L'ensemble des déplacements observés en C^{13} RMN ont été corrélés aux déplacements observés en H^1 RMN

Tableau 1-8 Corrélation entre les RMN C^{13} et H^1

δC^{13} ppm	δH^1 ppm
130.0	7.17
128.8	7.21
127.4	7.14
126.2	7.17

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des fractions « Ac_sol_1 », « Ac_sol_2 » et « Ac_insol_2 » permettent de conclure que ces échantillons ont des régiorégularités suffisamment proches pour considérer que les différences de comportement en solution, observées dans les études ultérieures, sont directement liées à la différence des masses molaires.

2.5.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les solutions préparées à partir de ces macromolécules conjuguées absorbent dans le domaine UV-visible. Chaque fraction a donc été caractérisée par spectroscopie d'absorption UV-visible.

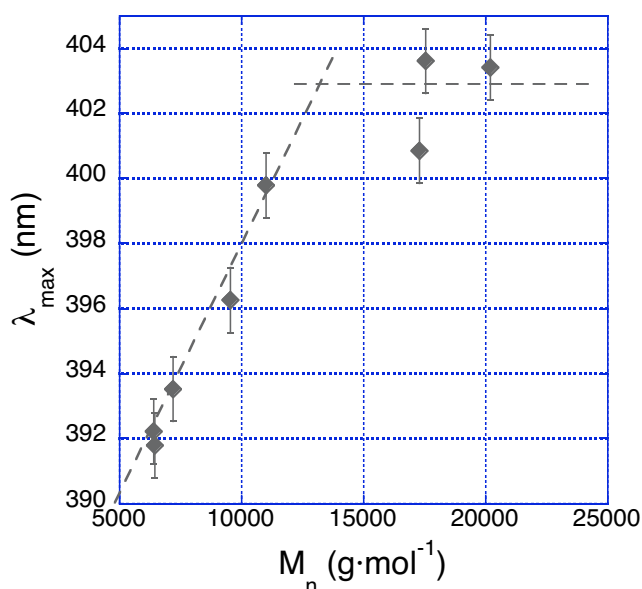


Figure 1-15 Évolution de λ_{\max} en fonction de la masse moyenne en nombre des fractions (calibration polythiophène)

L'examen de la figure 15, représentant l'évolution du λ_{\max} en fonction de la masse molaire des chaînes, met en évidence une augmentation de la valeur de λ_{\max} jusqu'à des masses molaires égales à 13000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Au-delà, cette valeur se stabilise aux alentours de 402 nm. Normalement, la valeur de λ_{\max} se stabilise pour une masse moyenne critique M^* qui correspond à la longueur de conjugaison maximale de la chaîne. Ici, cette longueur serait de l'ordre de 80 monomères, ce qui est irréaliste au vu des résultats obtenus à partir de l'étude sur des oligothiophènes régioréguliers^{24,25} (plus souvent entre 10 et 20 monomères). Ce résultat s'explique par la polydispersité des échantillons.

En effet, le spectre d'absorption résulte de l'absorption de toutes les espèces de la solution. Puisque, l'absorption de chaque espèce de masse i est reliée à sa concentration c_i par la loi de Beer-Lambert, l'absorbance totale est la somme des absorptions de chacune des espèces :

$$A_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot c_i$$

$$\Rightarrow A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \ell \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i$$

En introduisant la concentration totale en polymère c , la distribution en masse $W(M)=c_i/c$ apparaît dans l'expression de l'absorbance totale.

$$A(\lambda) = \ell \cdot c \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot \frac{c_i}{c}$$

L'absorbance mesure donc une moyenne W (en masse) du coefficient d'absorption molaire ε .

$$A(\lambda) = \langle \varepsilon(\lambda) \rangle_w \cdot c \cdot \ell$$

$$\text{avec } \langle \varepsilon(\lambda) \rangle_w = \int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda) \cdot W(M) \cdot dM$$

L'influence de la polydispersité des chaînes sur le pic d'absorption peut être envisagée à partir de deux hypothèses:

- Considérons que $\varepsilon(\lambda)$ est une gaussienne centrée en λ_{\max} .

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma^2} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{2\sigma_\lambda^2}\right)$$

$$\text{avec } \sigma_\lambda^2 = \langle (\lambda - \lambda_{\max})^2 \rangle$$

En fait, λ_{\max} et σ_λ^2 dépendent de la masse M tant que la masse est petite. Au-delà d'une masse critique M^* , la valeur de λ_{\max} est constante. De manière générale, cette observation s'exprime par une loi du type :

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = \frac{1}{\lambda_{\max}^\infty} + \frac{a}{M}$$

En supposant que σ_λ^2 est constant, la valeur de $\varepsilon(\lambda)$ varie puis se stabilise pour une masse critique M^* .

▪ De même, on peut prendre une gaussienne supplémentaire pour la distribution des masses $W(M)$ normée à 1 :

$$W(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma_M^2}} \exp\left(-\frac{(M - M_w)^2}{2\sigma_M^2}\right)$$

La moyenne du coefficient d'absorption molaire est donc la somme de la contribution des petites masses (entre 0 et M^*) et des grandes masses (au-delà de M^*).

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon(\lambda) \rangle_w &= \int_0^{M^*} \varepsilon(\lambda) \cdot W(M) \cdot dM + \int_{M^*}^{\infty} \varepsilon(\lambda) \cdot W(M) \cdot dM \\ \langle \varepsilon(\lambda) \rangle_w &= \int_0^{M^*} dM \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma_\lambda^2(M)}} \cdot e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}(M))^2}{2\sigma_\lambda^2(M)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma_M^2}} \cdot e^{-\frac{(M - M_w)^2}{2\sigma_M^2}} \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma_\lambda^2(\infty)}} \cdot e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^\infty)^2}{2\sigma_\lambda^2(\infty)}} \cdot \int_{M^*}^{\infty} dM \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma_M^2}} \cdot e^{-\frac{(M - M_w)^2}{2\sigma_M^2}} \end{aligned}$$

Au-delà de M^* , le premier terme de l'expression est constant. Le deuxième terme dépend directement de la distribution en masse $W(M)$. Plus la masse moyenne en poids des chaînes est importante, plus l'intégrale tend vers 1. Ainsi, la moyenne en poids de ε est moins affectée par les petites masses lorsque M_w augmente. La valeur de λ_{\max} pour laquelle $\varepsilon(\lambda)$ est maximum se rapproche de la valeur théorique λ_{\max}^∞ .

Cette stabilisation dépend explicitement de la distribution en poids et il apparaît que plus l'échantillon est polydisperse, plus la stabilisation de la courbe expérimentale est lente. La valeur limite entre les deux régimes (augmentation puis plateau) de λ_{\max} , qui apparaît à 80 monomères, est donc largement sur-estimée.

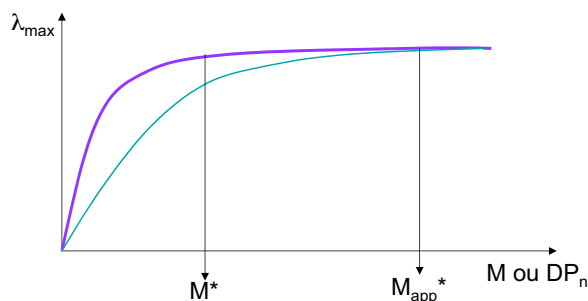


Figure 1-16 Influence de la polydispersité sur la détermination de M^* avec système monodisperse (trait continu épais) et de M_{app}^* avec un système polydisperse (trait continu fin)

3. SYNTHÈSE DU POLY(THIOPHÈNE-3-ACÉTATE D'HEXYLE)

Afin de pouvoir étudier l'influence de la longueur de conjugaison sur le comportement en solution du P3TAA, une autre voie de synthèse, permettant de contrôler la régiorégularité, a été utilisée. Cette méthode, récemment décrite dans la littérature (paragraphe 1.2.3) est basée sur la polymérisation d'un monomère activé en présence d'un catalyseur au nickel. Cette « activation » du monomère, via une réaction d'échange halogène-magnésium, nécessite la synthèse d'un monomère thiophène (**1**) présentant un atome de brome et d'iode en positions 2 et 5 respectivement.

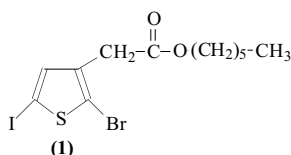


Figure 1-17 Monomère thiophène 3-acétate d'hexyle (3THA)

Afin de limiter une possible agrégation en cours de polymérisation, cette modification chimique n'a pas été menée sur le 3TMA mais sur le 3THA qui présente un groupement ester plus volumineux : le groupement méthoxy de la fonction ester a été remplacé par le groupement hexyloxy.

3.1. Étude de la réaction d'activation

Cette réaction d'activation du monomère consiste à additionner en stœchiométrie, à 0 °C, l'*i*propMgCl sur le monomère (**1**).

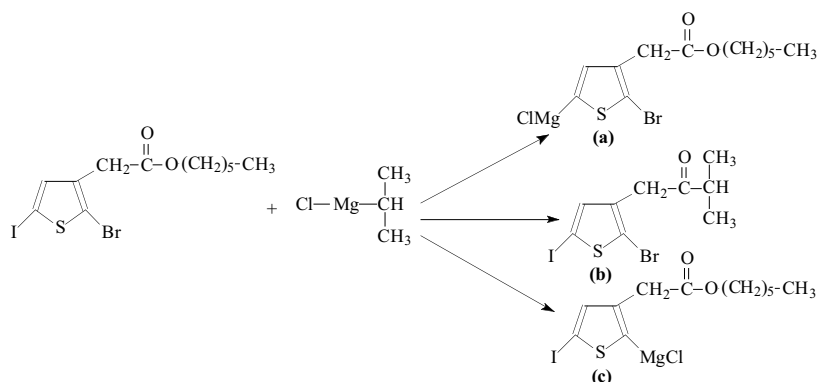


Figure 1-18 Réactions susceptibles d'avoir lieu lors de l'addition d'*i*PrMgCl sur 3THA

Au cours de cette étape, plusieurs réactions secondaires sont susceptibles d'avoir lieu :

- la substitution nucléophile de la fonction ester (**b**)
- une réaction d'échange halogène-magnésium avec l'atome de brome (**c**) plutôt qu'avec l'atome d'iode.

Afin de contrôler la présence ou non de ces réactions indésirables, les produits formés au cours du temps ont été caractérisés. Dans ce but, des prélèvements réguliers ont été effectués en désactivant la solution prélevée par du MeOD. Ceci permet de remplacer le groupement MgCl par un atome de deutérium ce qui simplifie l'analyse par RMN du produit obtenu.

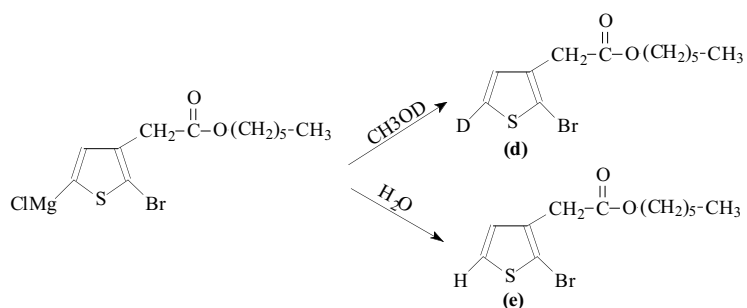


Figure 1-19 Composés formés lors de la désactivation par CH_3OD et H_2O .

En effet, si aucune réaction secondaire n'a lieu, le composé (**a**) formé présente, en RMN du proton, un singulet ($\delta = 6.95$ ppm) pour le seul proton restant du cycle thiophène. Ce singulet se différencie nettement du singulet du monomère (**1**) dont le déplacement chimique se situe à $\delta = 7.13$ ppm. De plus, la présence éventuelle d'une réaction de désactivation protonique conduit à la formation du thiophène-2-bromo-3-hexyloxycarbonylméthyl (**e**) caractérisé par deux doublets ($\delta = 6.94$ ($J = 5.8\text{Hz}$), $\delta = 7.24$ ($J = 5.8\text{Hz}$) ppm) en RMN du proton.

Les premiers essais effectués à 0°C et l'analyse des spectres RMN ont amené les conclusions suivantes :

- la réaction d'activation est terminée dans les 15 minutes qui suivent l'addition du Grignard
- En RMN du C^{13} , aucune substitution nucléophile de la fonction ester n'est observée (pic attendu à 200 ppm). De même, la réaction d'échange halogène-magnésium concerne le seul atome d'iode car le pic correspondant au carbone qui le porte ($\delta = 72.21$ ppm) disparaît alors que le pic de l'atome de carbone porteur de l'atome de brome ($\delta = 111.56$ ppm) est toujours présent.

Toutefois, l'analyse du spectre RMN H^1 indique la formation du composé (**e**) correspondant à une désactivation protonique. La présence de ce composé pouvant être liée à une instabilité du composé (**a**), son évolution a été suivie à deux températures, 0 et 20°C.

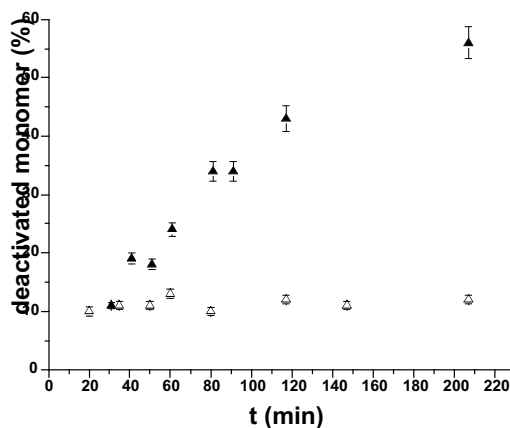


Figure 1-20 Désactivation protonique du monomère activé en fonction du temps à 0°C (triangles vides) et à 20°C (triangles pleins) avec $[1]=4.5 \cdot 10^{-2} M$.

L'examen de la figure 20 montre qu'à 0 °C, le monomère activé reste stable. La réaction de protonation détectée à cette température est liée à la présence d'impuretés protoniques dans le milieu réactionnel. Par contre à 20 °C, la concentration en composé (**e**) augmente au cours du temps. Sa vitesse de formation reste pratiquement constante jusqu'à 50% de monomère (**a**) désactivé ce qui suppose une cinétique d'ordre 1. Ceci ne peut être observé que si la concentration du composé susceptible de réagir avec (**a**) est constante. Seul le solvant peut répondre à cette exigence ; cependant les réactions de métallation du THF nécessitent des espèces très réactives comme les organolithiens, elles ne sont pas observées pour des organomagnésiens.

La présence de cette réaction secondaire à 20°C est lourde de conséquence en ce qui concerne l'étape de polymérisation. En effet, le monomère activé ne pourra être polymérisé à cette température que si vitesse de propagation est largement supérieure à la vitesse de désactivation.

3.2. Étude de la polymérisation

Les premiers essais de polymérisation de (**a**) à 0 °C par addition du catalyseur à base de Nickel au milieu réactionnel se sont révélés infructueux. Très rapidement, les chaînes en croissance s'agrègent, empêchant la propagation de se poursuivre. Afin de limiter ce phénomène, le procédé a été appliqué à température ambiante. Afin de déterminer

l'influence du rapport $r = [a]/[\text{Catalyseur}]$ sur la masse molaire des polymères, le même volume de monomère activé a été additionné sur différentes quantités de catalyseurs. Les résultats rassemblés dans le tableau 9 montrent que la masse moyenne en nombre M_n dépend de r mais, de façon plus précise, du rapport r' ($r' = [a \text{ polymérisé}]/[\text{catalyseur}]$) qui a été calculé en tenant compte du monomère activé consommé par la réaction de protonation.

Tableau 1-9 : Influence du rapport $r = [a]/[\text{Catalyseur}]$ sur les masses molaires des polymères obtenus. $[1] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. *calibration polystyrene. À $t = 0$, $e = 10\%$

r	M_n^* $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_w/M_n	Rendement %	e %	r'	M_n $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
147	15500	1.5	78	22	117	20200
100	13100	1.45	80	20	80	17000
50	7000	1.35	82	18	40	9100
25	4200	1.25	81	19	20	5500
10	2100	1.25	81	19	8	2730

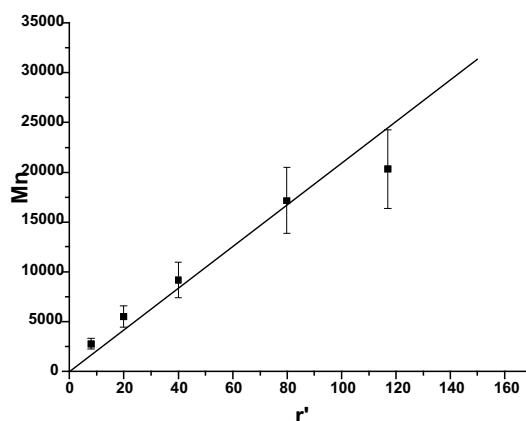


Figure 1-21 Évolution des masses molaires en fonction du rapport $r' = [a \text{ polymérisé}]/[\text{catalyseur}]$.

Le graphe $M_n = f(r')$ montre une augmentation linéaire de la masse molaire (pour $r' < 80$) proche de la droite théorique établie en considérant une molécule de catalyseur par chaîne. Pour $r' > 80$, la valeur de M_n est plus faible que celle attendue. Dans le même temps, la polydispersité (tableau 9) des échantillons non précipités est relativement faible pour les faibles valeurs de r' mais augmente lorsque r' augmente. Ceci nécessite d'une part, que la réaction d'amorçage soit rapide devant la propagation et, d'autre part, qu'une partie des espèces actives conduise à une réaction de transfert ou de terminaison ou devienne inaccessible au monomère au fur et à mesure que la longueur des chaînes augmente. Les

données du tableau 9 montrent aussi que 8 à 12 % du monomère activé sont protonés durant l'étape de propagation. Ceci suggère, en relation avec le graphe 20, que cette réaction de désactivation a lieu dans les 15 premières minutes et que la polymérisation est pratiquement finie au bout de ce laps de temps. Pour vérifier cette hypothèse mais aussi la stabilité des espèces actives au cours du temps, la consommation du monomère a été suivie durant deux expériences menées pour deux valeurs distinctes de r .

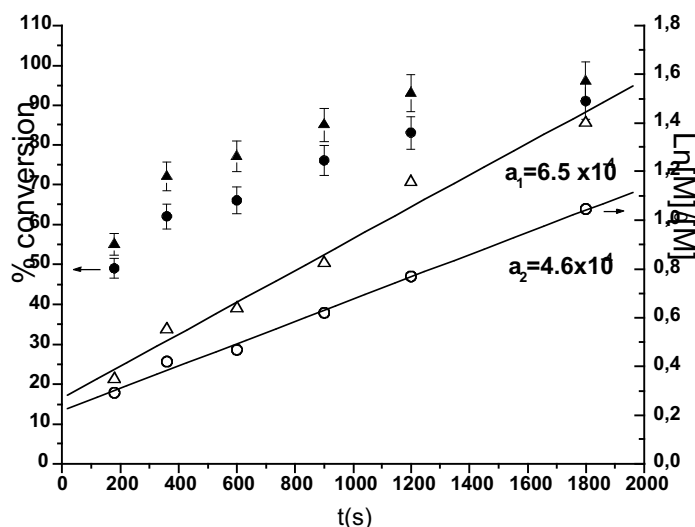


Figure 1-22 Évolution du taux de conversion du monomère (a) en fonction du temps et du rapport $r = [a]/[Catalyseur]$ avec $[1]=4.2 \times 10^{-2} M$ et $T= 20^\circ C$: $r=97$ (triangles) et $r=147$ (cercles).

Sur la figure 22, il peut être observé que plus de 50% du monomère (a) est consommé en moins de trois minutes et que la vitesse de propagation est d'autant plus élevée que la valeur de r est faible (plus grande concentration en catalyseur). Le graphe $\ln[M]/[M]_0$ en fonction du temps confirme une vitesse de propagation élevée en début de réaction suivie d'une vitesse de polymérisation beaucoup plus faible. Cependant, durant cette étape, la concentration en espèces actives reste constante, et le rapport des pentes correspondantes ($a=k_p \cdot [espèces\ actives]$) est proche du rapport théorique établi à partir de l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) &= k_p \cdot [espèces\ actives] \cdot t \\ &= k_p \cdot [Ni] \cdot t \end{aligned}$$

$$\frac{k_p \cdot [\text{espèces actives}]_1}{k_p \cdot [\text{espèces actives}]_2} = \frac{a_1}{a_2} = \frac{6.5}{4.6} = 1.41$$

et

$$\frac{[Ni]_1}{[Ni]_2} = \frac{147}{97} = 1.5$$

Cette observation suggère que l'augmentation de la polydispersité et la diminution de la vitesse de polymérisation ne sont pas liées à une réaction de terminaison mais à l'agrégation des chaînes de polymères qui défavorise la propagation sur des sites rendus inaccessibles. De plus, pour les valeurs de r' supérieures à 80, une réaction de transfert du site catalytique sur le monomère activé conduit à de nouvelles chaînes en croissance et par voie de conséquence à une valeur de M_n plus faible que prévue.

3.3. Caractérisation des polymères

La caractérisation des polymères par RMN du proton et C^{13} a été effectuée afin de déterminer la régiorégularité des échantillons. L'examen des spectres permet de conclure que les enchaînements des motifs monomères dans la chaîne principale sont bien des enchaînements TQ-TQ, à plus de 98%. Un seul pic est observé en RMN H^1 et RMN C^{13} (DEPHT 45) : $\delta=7.19$ ppm et $\delta=129.97$ ppm respectivement.

La détermination des masses molaires a été réalisée par GPC en utilisant une courbe de calibration polystyrène mais aussi en établissant une courbe d'étalonnage polythiophène. La valeur du dn/dc a été mesurée, elle est égale à $0.200 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Le rapport entre les deux courbes d'étalonnage est de l'ordre de 1.3.

Au cours de cette étude nous avons montré que le nouveau procédé de polymérisation contrôlée pouvait être appliqué à des thiophènes porteurs de fonctions de type ester. La masse molaire des polymères peut être ajustée en jouant sur le rapport monomère activé / catalyseur. Les échantillons ainsi obtenus présentent un taux de régiorégularité supérieur à 98% permettant ainsi d'étudier l'influence de la longueur de conjugaison sur les propriétés des chaînes en solution.

4. SAPONIFICATION

La transformation des chaînes de P3TMA et de P3THA en polyélectrolytes de type acide carboxylique est réalisée en effectuant une réaction de saponification des fonctions ester. Cette modification chimique a lieu sous argon et en présence d'un large excès de soude afin d'augmenter la vitesse de la réaction. Dans le travail de Kim et al., la saponification est effectuée à 100°C sous argon pendant 24 heures à partir d'une solution aqueuse contenant simultanément $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de polythiophène organosoluble et $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de soude. Bien qu'aucune dégradation des chaînes n'ait été signalée dans la littérature, une optimisation des conditions opératoires a été entreprise afin d'éviter tout chauffage inutile du polymère conjugué.

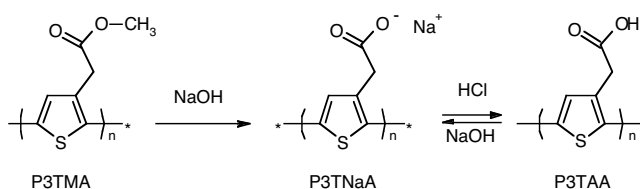


Figure 1-23 Schéma réactionnel de la réaction de saponification

4.1. Étude de la saponification

4.1.1. Conditions de l'étude

L'avancement de la réaction de saponification a été suivi par la spectroscopie UV-visible car des essais préliminaires ont montré que le P3TMA, en milieu THF, présente un maximum d'absorption à 402nm, alors que le P3TNaA voit son spectre déplacé vers 420 nm. L'étude a donc été réalisée en utilisant une sonde UV-visible de 1mm, pour des concentrations en réactifs indiquées ci-dessous :

$$[\text{unités répétitives}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NaOH}] / [\text{unités répétitives}] = 30$$

Le P3TMA est initialement dissous à chaud dans un minimum de THF avant d'être dispersé dans la solution de soude. Bien qu'une précipitation soit tout de même observée, la taille des particules est réduite, ce qui favorise la réaction d'hydrolyse.

4.1.2. Relation temps/température

La réaction de saponification a été étudiée à deux températures : 70 et 90°C.

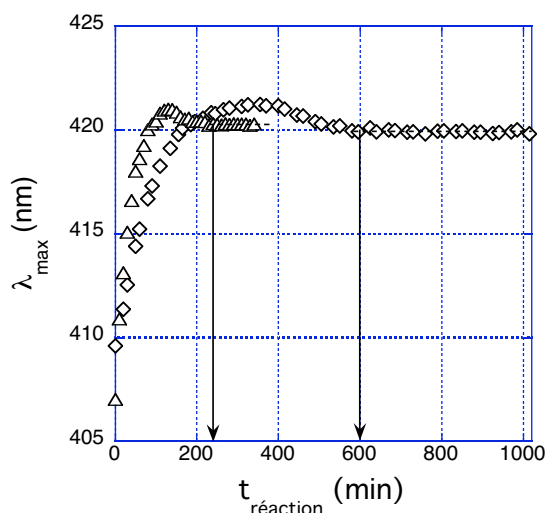


Figure 1-24 Évolution de λ_{max} au cours de la saponification à 70°C (losanges) et à 90°C (triangles). Les flèches indiquent les temps de fin de réaction.

L'examen de la figure 24 montre une évolution similaire du λ_{max} avec le temps. Ce dernier augmente avant de diminuer très légèrement et d'atteindre un plateau. Seuls les temps caractéristiques d'apparition des différents régimes (bosse et plateau) varient selon la température. À 90°C, les chaînes sont totalement modifiées au bout de 4 heures tandis qu'à 70°C, la saponification totale des chaînes nécessite un temps de réaction de 10 heures. Une augmentation de 20°C permet donc de diminuer la durée de réaction d'un facteur supérieur à 2. Dans tous les cas, le temps nécessaire pour la saponification est largement inférieur aux 24 heures préconisées par Kim et al.

4.1.3. Extrapolation à une concentration supérieure

L'étude cinétique précédente a été réalisée pour des concentrations en unités répétitives de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ afin de permettre un suivi par UV-visible. Pour des raisons pratiques (volume du milieu réactionnel), la saponification a été effectuée par la suite à des concentrations globales beaucoup plus importantes. Le temps de réaction de 4 heures à 90°C, pour une modification totale, reste toutefois largement suffisant comme le montre le développement suivant.

En supposant que la cinétique de réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, la vitesse de modification de la fonction ester située sur chaque unité répétitive est égale à :

$$v = k_1 \cdot [UR] \cdot [NaOH]$$

où : k_1 est la constante de vitesse de la réaction

$[UR]$ est la concentration en unités répétitives

$[NaOH]$ est la concentration en soude

La soude étant en grand excès, sa concentration est considérée comme constante tout au long du processus. La vitesse de la réaction est alors donnée par :

$$v = -\frac{d[UR]}{dt} = k_1' \cdot [UR]$$

avec $k_1' = k_1 \cdot [NaOH]$

La variation de la concentration en unités répétitives en fonction du temps est enfin obtenue par intégration de la loi de vitesse.

$$\ln\left(\frac{[UR]_0}{[UR]}\right) = k_1' \cdot t$$

En assimilant un rendement de 99% à une réaction totale, la relation précédente conduit à un temps de réaction de $4.6/k_1'$. Ce temps est indépendant de la concentration initiale en polymère et est inversement proportionnel à k_1 , donc à la concentration en soude. Ainsi, la durée de la réaction est d'autant plus faible que la concentration en soude augmente. Préconiser un temps de réaction de 4 heures pour des concentrations en polymère et en soude supérieures à $2 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement est donc parfaitement justifié.

4.2. Mode opératoire

Dans un tricol muni d'un réfrigérant à colonne et préalablement placé sous argon, sont introduits successivement la solution de polymère dans le THF (2 g dans 10 mL) puis 50 mL de soude à $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ saturée en argon. La solution est alors chauffée durant une heure à 80°C , temps généralement nécessaire pour observer la disparition du précipité dans le milieu réactionnel. Le THF est alors éliminé par chauffage à 90°C et par entraînement à l'argon après ouverture du montage. Le milieu réactionnel est maintenu à 90°C durant 6 h. Après retour à température ambiante et dilution (20 à 25 fois) par addition d'eau distillée,

95% de la soude est neutralisée par l'ajout d'HCl concentré ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La solution résultante est homogène et présente une coloration rouge bordeaux.

Ce mode opératoire est appliqué aux fractions « Ac_sol_1 » et « Ac_insol_2 » de P3TMA et aux chaînes de P3THA.

4.3. Dialyse

À l'issue de la saponification, le mélange réactionnel comporte de nombreux ions qui contribuent à augmenter la force ionique de la solution. Afin d'éliminer la soude et les sels en excès, la solution est dialysée à l'aide d'une membrane de dialyse Orange Scientific (cut-off = $3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'opération dure 4 jours, temps généralement nécessaire pour atteindre des valeurs de conductivités inférieures à $5 \mu\text{S}$.

Il est important de noter que la dialyse modifie la conductivité de la solution mais aussi son pH en fonction de l'avancement du processus. Celui-ci diminue jusqu'à atteindre la valeur de l'eau milli-Q qui est de l'ordre de 5.5-6. Les chaînes de polyélectrolytes étant des polyacides faibles, leur taux de charge est modifié. En fin de dialyse, il est donc nécessaire de contrôler ce taux de charge en effectuant une expérience de titration (voir paragraphe suivant).

À l'issue de la dialyse, la solution peut être soit conservée sous argon soit lyophilisée après avoir totalement ionisé les chaînes.

4.4. Caractérisation

4.4.1. Vérification du taux de modification

La RMN constitue une méthode simple et précise pour vérifier que la saponification est totale. Les chaînes de P3TNaA « Ac_insol_2 » sont lyophilisées sous forme ionisée et dissoutes dans D_2O .

Le spectre présente deux massifs à 3.7 et 7.0 ppm et qui correspondent aux protons appartenant au groupe CH_2 et au cycle. Aucun signal des protons du groupement méthyle n'apparaît. Le protocole de synthèse mis au point précédemment conduit donc à la saponification totale des fonctions ester des groupements latéraux.

4.4.2. FFF (Field Flow Fractionation)

La détermination des masses des polyélectrolytes par GPC est possible lorsque ceux-ci sont hydrophiles. Dans le cas de P3TAA, le squelette est fortement hydrophobe. Malgré la présence de charges le long des chaînes, celles-ci peuvent interagir et s'adsorber le long des colonnes. Dans ce cas, en plus des dommages matériels, les résultats obtenus ne sont pas représentatifs de l'échantillon considéré. L'analyse de tous les polyélectrolytes (hydrophiles et hydrophobes) est alors possible par F-FFF (Flow - Field Flow Fractionation). Malgré des caractéristiques techniques différentes, le concept de séparation des masses et le traitement des résultats sont similaires en FFF et en GPC.

Les chaînes de la fraction « Ac_insol_2 » sont analysées par FFF. Afin de déterminer des masses exactes, la valeur de la variation d'indice de réfraction du polyélectrolyte dans l'eau est requise.

Détermination de la variation d'indice de réfraction en concentration dn/dc

La variation de l'indice de réfraction (dn/dc) de P3TAA « Ac_insol_2 » sous forme sel est déterminé à l'aide de cinq solutions de concentrations différentes issues d'une solution-mère ($1.94 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Sachant que le taux d'ionisation des chaînes varie en fonction du pH, la dilution est faite en utilisant une solution aqueuse dont le pH est égal à 11. Quelle que soit la concentration, les chaînes restent ainsi totalement ionisées.

Les expériences sont faites grâce à un réfractomètre Optilab rEX. Il apparaît alors que la valeur de dn/dc des chaînes de P3TNaA est de $0.348 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

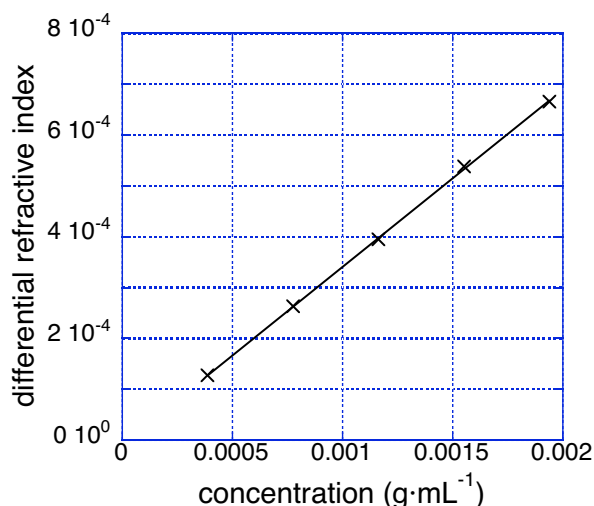


Figure 1-25 Détermination de dn/dc de « Ac_insol_2 » saponifié.

Détermination des masses

Pour une analyse par FFF, il est nécessaire de déterminer les conditions opératoires optimales spécifiques à chaque échantillon. À l'issue de la mesure, il s'avère que les chaînes de P3TNaA provenant de l'échantillon « Ac_insol_2 » ont pour caractéristiques :

$$M_w=47200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_n=19600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$IP=2.4$$

Sachant que le degré de polymérisation moyen de ces chaînes de P3TMA est de 125 et que leur indice de polydispersité vaut 2.2, la masse en poids théorique des chaînes de polyélectrolytes est de $44000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les masses molaires en poids déterminées expérimentalement correspondent à notre estimation et confirment la non-dégradation des chaînes au cours de la saponification.

L'analyse combinée FFF et RMN sur l'échantillon « Ac_insol_2 » permet d'affirmer que les conditions de réaction déterminées précédemment conduisent à une saponification totale et rapide des polymères. La structure chimique des chaînes et leur degré de polymérisation sont inchangés.

4.4.3. Titration des chaînes de polyélectrolytes

La présence d'un groupement carboxylique confère aux chaînes de P3TAA un caractère de polyélectrolyte faible. Par définition, leur taux d'ionisation est directement lié au pH de la solution. Il est donc primordial de connaître cette dépendance pour ajuster au mieux les caractéristiques de la solution dans laquelle les chaînes sont solubilisées. Chaque échantillon est donc caractérisé par potentiométrie.

Les expériences de titration sont traitées ultérieurement plus en détail (cf. chapitre 4). Dans tous les cas, le caractère d'acide faible est confirmé par les courbes de pHmétrie. Il apparaît que l'évolution du pH diffère suivant la masse et la régiorégularité des chaînes.

Au cours de la dialyse, le pH de la solution diminue jusqu'à atteindre des valeurs voisines de 6. Les chaînes ne sont donc plus totalement ionisées. La titration permet ainsi de déterminer le taux de charge des chaînes pour pouvoir réajuster le pH et aboutir à des chaînes totalement chargées.

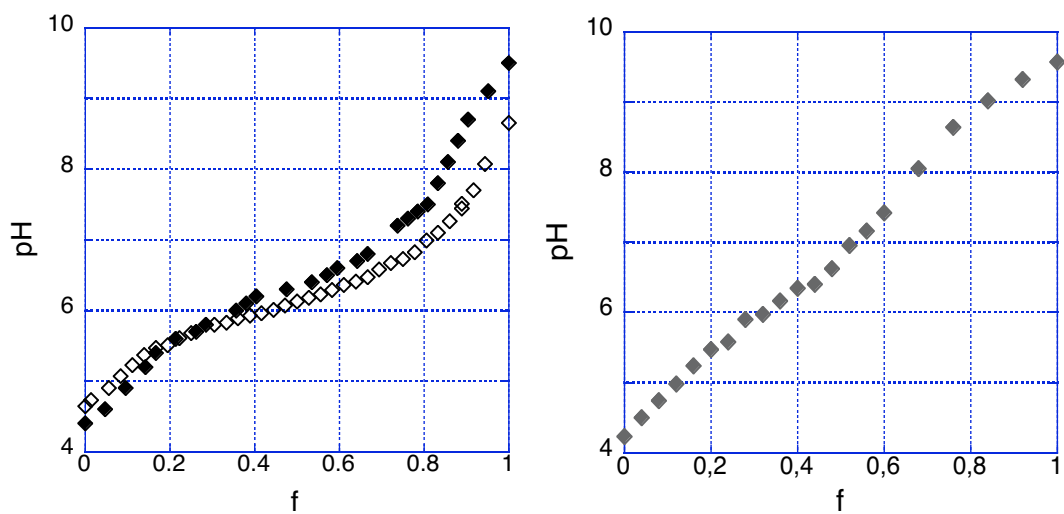


Figure 1-26 Courbes de titration des chaînes de P3TAA. À gauche : chaînes non régiorégulières à $DP_n=125$ (diamants pleins) et à $DP_n=45$ (diamants vides). À droite, chaînes régiorégulières.

5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons abordé la synthèse de polythiophènes organosolubles de différentes régiorégularités ainsi que leur saponification. Toutes les chaînes obtenues ont été caractérisées avec les techniques usuelles : RMN, GPC, FFF, titration.

Grâce à une étude de la réaction de polymérisation par voie oxydante, il nous a été possible d'optimiser les conditions opératoires pour parvenir à une synthèse reproductible du poly(thiophène 3-acétate de méthyle). Un fractionnement par Soxhlet conduit alors à des échantillons de masses molaires moyennes véritablement différentes. La précision quant à la détermination des masses exactes des chaînes par GPC a été améliorée grâce à l'établissement d'une calibration propre aux chaînes de P3TMA.

Afin de disposer de polythiophène régiorégulier, nous avons étudié la synthèse du poly(thiophène 3-acétate d'hexyle) à l'aide d'un nouveau procédé mettant en jeu un catalyseur à base de nickel. Une étude cinétique a permis de définir le caractère contrôlé de cette polymérisation et de disposer de polymères de masses différentes présentant un fort taux de régiorégularité tête-queue.

Enfin, une étude des conditions opératoires nous a permis d'optimiser la durée de la réaction de saponification. Le protocole déterminé conduit à une modification totale des groupements ester. Cette réaction s'applique aussi bien aux chaînes de P3TMA qu'aux chaînes de P3THA.

Les propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes conjugués ainsi synthétisés font l'objet des chapitres suivants.

- ¹ J. Roncali, J. Chem. Rev. **92** (1992) 711-738
Conjugated poly(thiophenes) : Synthesis, functionalization and applications
- ² K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L899
Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method
- ³ R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino Chem. Express **1** (1986) 635
Preparation of soluble polythiophene derivative utilizing transition metal halides as catalysts and their property
- ⁴ T. Hayakawa, K.-I. Fukukawa, M. Morishima, K. Takeuchi, M. Asai, S. Ando, M. Ueda J. Polym. Sci. : Part A **39** (2001) 2287-2295
Formation of regioregular head-to-tail poly(3-(4-butylphenyl)thiophene) by an oxidative coupling polymerization with vanadium acetylacetonate
- ⁵ Andersson M. R., Selse D., Berggren M., Järvinen H, Hjertberg T., Inganäs V., Wennerström O., Österholm, J. E. Macromolecules **27** (1994) 6503-6506
Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenylthiophene) with FeCl₃
- ⁶ X. Y. Qiao, X. H. Wang, X. J. Zhao, Z. S. Mo Synth. Met. **114** (2000) 261-265
Poly(3-dodecyl thiophenes) polymerized with different amounts of catalyst
- ⁷ S. Amou, O. Haba, K. Shirato, T. Hayakawa, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai J. polym. Sci. : Part A. **37** (1999) 1943-1948
Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃
- ⁸ M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner Makromol. Chem. **190** (1989) 3105-3116
Structural analysis of poly(3-alkylthiophene)s
- ⁹ M.C. Gallazzi, L. Castellani, G. Zerbi Synthetic Metals, **41-43** (1991) 495-498
Regiospecificity and structural properties of polyalkylthiophenes
- ¹⁰ Niemi V. M., Knuutila P., Österholm, J. E., Korvola J. Polymer, **33** (1992) 1559-1562
Polymerization of 3-alkylthiophenes with ferric chloride
- ¹¹ Olinga T., François B. Synth. Met. **69** (1995) 297-298
Kinetics of polymerization of thiohene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile
- ¹² B. S. Kim, L. Chen, J. Gong, Y. Osada Macromolecules **32** (1999) 3964-3969
Titration behavior and spectral transitions of water-soluble polythiophene carboxylic acid
- ¹³ B. César PhD Strasbourg 1995
Synthèse et caractérisation de copolymères poly(styrène)-b-poly(3-hexylthiophène)
- ¹⁴ I. Lévesque, M. Leclerc Chem. Mater. **8** (1996) 2843-2849
Ionochromic and thermochromic phenomena in a regioregular polythiophene derivative bearing oligo(oxyethylene) side chains
- ¹⁵ G. Daoust, M. Leclerc Macromolecules **24** (1991) 455-459
Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes
-

- ¹⁶ R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson *J. Org. Chem.* **58** (1993) 904-912
Design, synthesis and control of conducting polymer architectures : structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)
- ¹⁷ T.-A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Rieke *Macromolecules* **26** (1993) 3462-3463
Use of highly reactive zinc leads to a new, facile synthesis for polyarylenes
- ¹⁸ A. Iraqi, G. W. Barker *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 25-27
Synthesis and characterization of telechelic regioregular head-to-tail poly(3-alkylthiophenes)
- ¹⁹ S. Guillerez, G. Bidan *Synth. Met.* **93** (1998) 123-126
New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction
- ²⁰ R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough *Macromolecules* **34** (2001) 4324-4333
Regioregular, head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophenes) made easy by the GRIM method
- ²¹ A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa *Macromolecules* **37** (2004) 1169-1171
Chain-growth polymerization for poly(3-hexylthiophene) with a defined molecular weight and a low polydispersity
R. Miyakoshi, A. Yokoyama, R. Yokozawa *Macromol. Rapid Comm.* **25** (2004) 1663-1666
Synthesis of poly(3-hexylthiophene) with a narrower polydispersity
- ²² E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough *Macromolecules* **37** (2004) 3526-3528
Chain growth mechanism for regioregular nickel-initiated cross-coupling polymerization
M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough *Macromolecules* **38** (2005) 8649-8656
Experimental evidence for the quasi-living nature of the Grignard metathesis method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes)
- ²³ M. Pomerantz, J. J. Tseng, H. Zhu, S. J. Sproull, J. R. Reynolds, R. Uitz, H. J. Arnogg, M. I. Haider, *Synthetic Metals* **41-43** (1991) 825-830
Processable polymers and copolymers of 3-alkylthiophenes and their blends
- ²⁴ W. ten Hoeve, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer *JACS* **113** (1991) 5887-5888
Substituted undecithiophenes : the longest characterized oligothiophenes
- ²⁵ H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo *J. Org. Chem.* **63** (1998) 8632-8633
Synthesis and properties of the longest oligothiophenes : the icosamer and heptacosamer

2^{ÈME} PARTIE

ÉTUDE DES SOLUTIONS DE P3TAA

EN RÉGIME HYDROPHILE

CHAPITRE 2

STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES SOLUTIONS DE P3TNA

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse des chaînes de P3TAA. Ces chaînes possèdent un squelette flexible et conjugué. De plus, grâce aux fonctions acides faibles sur les groupements latéraux, il est possible de faire varier continûment le taux de charge de la chaîne par simple modification du pH. Les chaînes présentent alors une distribution de charge dynamique ou recuite (« annealed » en anglais).

Dans ce chapitre, nous considérons les polyélectrolytes non-régioréguliers totalement ionisés P3TNaA (une charge par monomère), c'est-à-dire les chaînes les plus hydrophiles, et étudions leur comportement en solution aqueuse. Pour ce faire, nous utilisons la diffusion de rayonnement, une technique de choix qui donne accès aux fonctions de structure des chaînes, soit à leur structure moyenne et en particulier à leur état de dispersion.

Dans un premier temps, nous vérifierons le caractère polyélectrolyte des chaînes de P3TNaA et nous nous assurerons que les chaînes sont bien moléculairement dispersées en solution. Cette expérience mérite d'être faite car dans le cas des polyélectrolytes rigides présentant un groupement latéral court, les chaînes s'organisent en structures compactes et agrégées.

Dans un deuxième temps, nous comparerons les fonctions de structure des chaînes de P3TNaA aux fonctions de structure des polyélectrolytes saturés flexibles et hydrophiles. Cela nous permettra de mettre en lumière les caractéristiques spécifiques aux polyélectrolytes conjugués et les points communs avec les chaînes saturées.

Enfin, nous étudierons l'influence de la force ionique sur l'état de dispersion des chaînes de P3TNaA. Nous pourrons ainsi évaluer l'influence de la polarisabilité des chaînes sur leur arrangement en solution.

1. Rappels	49
1.1. Interaction électrostatique	49
1.2. Chaîne isolée	50
1.2.1. Blobs électrostatiques	50
1.2.2. Condensation de Manning	52
1.2.3. Longueur de persistance	54
1.3. Les solutions réelles	55
1.3.1. Régime dilué	55
1.3.2. Concentration critique de recouvrement c^*	55
1.3.3. Régime semi-dilué	56
1.4. De la théorie aux preuves expérimentales	57
1.4.1. Diffusion statique	58
1.4.2. Diffusion aux petits angles	59
1.4.3. Corrélations intra- et intermoléculaires	62
1.4.4. Fonctions de structure	63
2. Méthodes de préparation des échantillons	65
2.1. Remontées aux petits angles et homogénéités des solutions	65
2.2. Choix d'une méthode de préparation	67
2.2.1. Mode opératoire	67
2.2.2. Comparaison des méthodes	68
2.2.3. Amélioration de l'homogénéité des solutions	70
3. Solutions en absence de sel ajouté	71
3.1. Fonction de structure totale	71
3.2. Proportion d'hétérogénéités en solution	74
3.3. Position du maximum des fonctions de structure	75
3.3.1. $q^* \propto c^{1/3}$: régime dilué	76
3.3.2. $q^* \propto c^{1/2}$: régime semi-dilué	76
3.3.3. Concentration critique de recouvrement c^*	78
3.4. Comparaison SAXS et SANS	80
3.5. Courbe universelle	81
4. Solution en présence de sel ajouté	83
4.1. Ajout d'un sel monovalent : NaCl	83
4.1.1. Force ionique des solutions	83
4.1.2. Résultats expérimentaux	84
4.1.3. Conclusion	87
4.2. Ajout d'un sel divalent : CaCl₂	88
4.2.1. Arrangement des contre-ions et calcul de la force ionique	88
4.2.2. Structure des solutions	90
4.2.3. Conclusion	92
5. Conclusions du chapitre	93

1. RAPPELS

Un polyélectrolyte est constitué d'un polyion, ou macroion, et de contre-ions. La condition d'électroneutralité impose que la charge totale des macroions soit égale et opposée à celle portée par le polyion. Lorsque le polyélectrolyte est fortement chargé, on distingue les contre-ions libres dans la solution des contre-ions condensés au voisinage du macroion.

L'interaction fondamentale qui contrôle la structure des solutions aqueuses des polyélectrolytes hydrophiles est l'interaction électrostatique. C'est elle qui détermine la conformation du polyion et son état de dispersion en solution. Dans cette partie, nous proposons des rappels concernant la structure des polyélectrolytes hydrophiles et nous décrivons de façon sommaire la technique de diffusion de rayonnement qui est en général la technique qui permet d'étudier la structure moyenne des solutions de polyélectrolytes.

1.1. Interaction électrostatique

Dans un liquide de constante diélectrique relative ϵ_r , l'énergie potentielle d'interaction entre deux charges ponctuelles $q_A (=Z_A e)$ et $q_B (=Z_B e)$ est inversement proportionnelle à leur distance et vaut :

$$U(r) = \frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \cdot r} = k_B T \cdot \ell_B \cdot \frac{Z_A Z_B}{r}$$

$$\text{où: } \ell_B = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot k_B T}$$

La longueur de Bjerrum ℓ_B définit la distance pour laquelle l'énergie coulombienne entre deux charges élémentaires est de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T$. Elle vaut 7.14Å dans l'eau à 25°C (avec $\epsilon_r^{\text{eau}}=78.5$).

Mais en solution, une charge ponctuelle est amenée à interagir avec un grand nombre d'autres charges ponctuelles. En introduisant le potentiel électrostatique créé par toutes ces charges, $\phi(r)$, l'énergie potentielle d'une charge $q_A (=Z_A e)$ localisée en r s'écrit :

$$U(r) = Z_A e \phi(r)$$

Dans le cas où ce potentiel reste assez faible, il est solution de l'équation de Debye-Hückel (ou équation de Poisson-Boltzmann linéarisée). Cette équation fait apparaître la

longueur d'écran de Debye (indifféremment écrite λ_D ou κ_D^{-1}) qui correspond à la distance au-delà de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Cette longueur d'écran est fonction de la force ionique I : plus la concentration c_i en ions i (de valence Z_i) est importante, plus la longueur d'écran diminue.

$$\Delta\phi(r) = \frac{1}{\lambda_D^2} \cdot \phi(r)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \lambda_D = \kappa_D^{-1} = (4\pi \cdot \ell_B \cdot I)^{-1/2} \\ I = \sum_i Z_i^2 \cdot c_i \end{cases}$$

Lorsque la distance entre charges est suffisamment petite, le potentiel n'est pas affecté par les charges libres et reste coulombien. Il est inversement proportionnel à la distance entre charges. Lorsque celle-ci augmente, la présence de charges libres force le potentiel à décroître plus rapidement. Il est alors dit « potentiel coulombien écranté ». La longueur d'écran est donc liée à la portée du potentiel électrostatique.

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot r} \quad \text{Potentiel coulombien}$$

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot r} \cdot \exp\left(\frac{-r}{\lambda_D}\right) \quad \text{Potentiel coulombien écranté}$$

1.2. Chaîne isolée

La théorie des solutions de polyélectrolytes est aujourd'hui bien établie. Par la suite, nous n'exposerons que les principaux résultats. Pour une description plus détaillée, de nombreux articles de revue sont disponibles^{1,2,3}.

1.2.1. Blobs électrostatiques

En solution infiniment diluée, une chaîne neutre adopte une conformation de pelote. La taille de cette pelote dépend du nombre de monomères et de la qualité du solvant suivant la loi d'échelle :

$$R \propto b \cdot N^\nu$$

où b est la taille d'un monomère et N est le degré de polymérisation de la chaîne. La valeur de ν dépend de la qualité du solvant et vaut $1/2$ en solvant θ et $3/5$ en bon solvant.

L'introduction de charges le long de la chaîne perturbe fortement la conformation via l'interaction électrostatique. Une chaîne de polyélectrolyte tend à s'étirer. Cependant, le coût entropique d'un changement conformationnel aussi important est très élevé et il n'est pas favorable du point de vue énergétique que la chaîne soit parfaitement étendue.

Une manière simple de résoudre ce problème consiste à diviser la chaîne en une succession de sous-unités appelées blobs électrostatiques. Au sein des blobs, la force de rappel élastique est très importante et la statistique des chaînes est peu perturbée. La chaîne a un comportement gaussien (au moins dans le cas d'un solvant dit θ). À des échelles plus grandes que le diamètre des blobs ξ_e , les interactions électrostatiques conduisent à l'étirement de la chaîne de blobs.

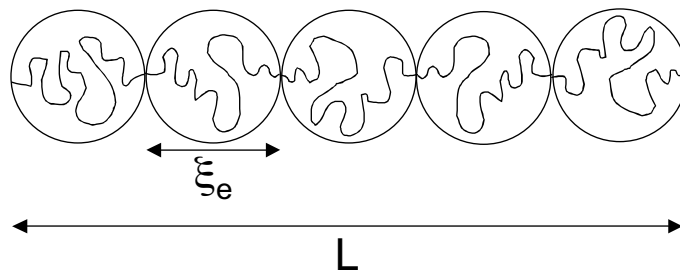


Figure 2-1 Chaîne de polyélectrolyte sous forme de blobs électrostatiques

Le concept de blobs électrostatiques prend ainsi en compte les fluctuations locales des chaînes et les répulsions électrostatiques à longue portée. La taille des blobs ξ_e et la longueur de la chaîne L varient en fonction de la taille du monomère b , du degré de polymérisation N et de la fraction de charges le long de la chaîne. La chaîne adopte une configuration globalement étirée du fait des interactions électrostatiques. Cependant, l'élongation n'est jamais maximale et autorise une fluctuation thermique locale.

$$\begin{aligned} \xi_e &\propto b \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-1/3} \cdot f^{-2/3} \quad \text{et} \quad L \propto b \cdot N \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{1/3} \cdot f^{2/3} && \text{en solvant } \theta \\ \xi_e &\propto b \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-3/7} \cdot f^{-6/7} \quad \text{et} \quad L \propto b \cdot N \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{2/7} \cdot f^{4/7} && \text{en bon solvant} \end{aligned}$$

1.2.2. Condensation de Manning

Le potentiel électrostatique au voisinage d'une chaîne de polyelectrolyte fortement chargée est instable. La stabilité ne peut alors être assurée que par une condensation d'une partie des contre-ions. Manning⁴ et Oosawa⁵ ont étudié leur distribution autour d'un polyion sous forme de bâtonnet dans une solution sans sel.

Pour des distances assez proches du polyion, le potentiel électrostatique dépend de la distance entre les charges A le long de la chaîne. Il est donné par le théorème de Gauss et vaut :

$$\phi(r) = 2 \cdot \frac{\ell_B}{A} \cdot \ln(r)$$

La répartition des contre-ions $n(r)$ est directement liée au potentiel de la chaîne à travers une statistique de Boltzmann. Il est donc possible de déterminer le nombre $p(r)$ de contre-ions présents par unité de longueur à une distance r de la chaîne.

$$\begin{aligned} n(r) &= n_0 \cdot \exp(-\phi(r)) \quad \Rightarrow \quad n(r) \approx r^{-2 \frac{\ell_B}{A}} \\ p(r) &= \int_0^r 2\pi \cdot r' \cdot n(r') \cdot dr' \\ p(r) &= \int_0^r 2\pi \cdot n_0 \cdot r'^{(1-2 \frac{\ell_B}{A})} \cdot dr' \end{aligned}$$

Le comportement de l'intégrale, et donc la répartition des contre-ions, dépend de la valeur de l'exposant. Soit $u = \ell_B/A$ le paramètre de charge :

- Si $u < 1$, c'est-à-dire si la distance entre les charges le long de la chaîne est plus grande que ℓ_B , alors, il y a peu de contre-ions proches de la chaîne.

▪ Si $u > 1$, c'est-à-dire si la distance entre charges est plus petite que la longueur de Bjerrum, alors la fonction de répartition des contre-ions diverge lorsque r tend vers 0. Les ions se trouvent proches de la chaîne : ils sont condensés.

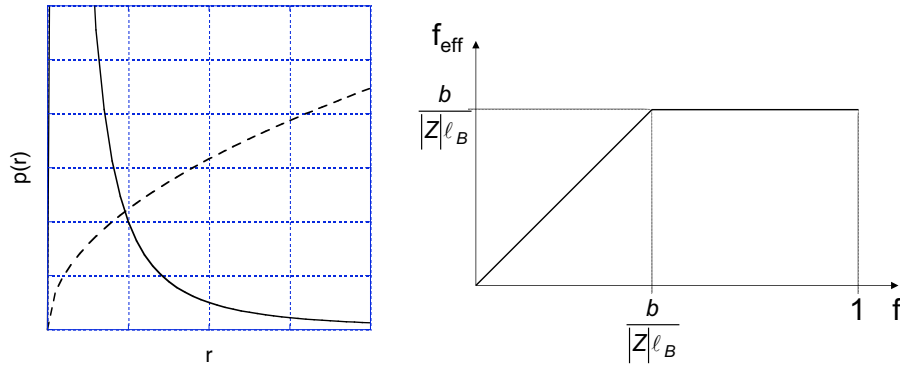


Figure 2-2 À gauche : probabilité de répartition des contre-ions en fonction de la distance à la chaîne r . Si $u < 1$ (trait discontinu), il y a peu de contre-ions proches de la chaîne. Si $u > 1$ (trait plein), les ions se condensent le long de la chaîne. À droite : Évolution du taux de charge effectif par rapport au taux de charge chimique.

Manning introduit la notion de taux de charge critique f_{crit} pour définir la répartition des contre-ions dans une solution de polyélectrolytes. Si le squelette présente une charge par motif et que les contre-ions sont monovalents, f_{crit} vaut b/l_B . Deux situations sont envisageables :

- Si $f < f_{\text{crit}}$, l'attraction électrostatique ne peut vaincre l'entropie des contre-ions et ceux-ci sont dispersés en solution.
- Dans le cas contraire, ($f > f_{\text{crit}}$), l'attraction électrostatique l'emporte et une partie des contre-ions ($1 - f_{\text{crit}}$) se condensent le long de la chaîne. L'autre partie des contre-ions (f_{crit}) restent libres en solution.

Il est à noter que cette vision des systèmes de polyélectrolytes se généralise quelle que soit la valence Z_i des contre-ions. Dans ce cas, la charge critique est égale à $b/|Z|l_B$. La concentration des contre-ions libres en solution détermine la pression osmotique⁶, la mobilité électrophorétique⁷ ou encore la conductivité des solutions⁸.

Dans l'approche de Manning-Oosawa, une chaîne de polyélectrolyte est donc caractérisée par plusieurs taux de charge. Le taux de charge critique, défini par Manning,

correspond à la limite à partir de laquelle la condensation des contre-ions a lieu. Il est égal à 0.54 dans le cas de chaînes de P3TNaA. Le taux de charge chimique représente la proportion de monomères chargés le long de la chaîne. Enfin, le taux de charge effectif est le taux de charge global de la chaîne lorsque la condensation de Manning-Oosawa est prise en compte : $f_{\text{eff}}=f$ pour $f < f_{\text{crit}}$ et $f_{\text{eff}}=f_{\text{crit}}$ pour $f > f_{\text{crit}}$.

1.2.3. Longueur de persistance

Les chaînes de polymère peuvent aussi être représentée par un modèle de filament. La flexibilité des chaînes est alors associée aux fluctuations de courbure et de torsion du filament et se traduit par la longueur de persistance l_p . Celle-ci est reliée aux fluctuations d'orientation des tangentes au filament. Si $\langle \theta(s)^2 \rangle$ représente l'angle que font les tangentes en deux points du filament séparés par l'abscisse curviligne s , on a : $\langle \theta(s)^2 \rangle = s/l_p$.

Pour les polyélectrolytes, les charges sont modélisées par une densité de charge homogène le long de la chaîne. L'énergie de la chaîne est alors la somme d'une énergie de courbure intrinsèque et d'une énergie électrostatique écrantée. Odijk⁹, Skolnick et Fixman¹⁰ ont calculé la longueur de persistance d'une chaîne de polyélectrolyte en fonction de la densité de charge et de la longueur d'écran de Debye. Ils considèrent une chaîne semi-flexible, caractérisée par une longueur de persistance naturelle (en absence de charges) l_0 et portant des charges espacées d'une distance curviligne A .

- Pour de grandes valeurs de s (i.e. à grande échelle), la rigidité de la chaîne est décrite par la somme d'une longueur de persistance naturelle l_0 et d'une longueur de persistance électrostatique l_{OSF} . L'influence des interactions électrostatiques s'étend donc sur des distances plus grandes que la longueur d'écran de Debye.

$$\langle \theta(s)^2 \rangle = \frac{s}{l_0 + l_{OSF}} \quad \text{avec} \quad l_{OSF} = \frac{l_B}{4 \cdot A^2 \cdot \kappa_D^2}$$

- Aux courtes distances (i.e. à petite échelle), la rigidité des chaînes n'est pas modifiée par les interactions électrostatiques. La chaîne est caractérisée uniquement par la longueur de persistance naturelle.

$$\langle \theta(s)^2 \rangle = \frac{s}{l_0}$$

Le résultat principal d'un tel calcul est que la flexibilité de la chaîne dépend de l'échelle d'observation considérée. Cette vision de chaîne étendue à grandes distances concorde avec le concept de blobs électrostatiques.

1.3. Les solutions réelles

1.3.1. Régime dilué

Expérimentalement, il n'est pas possible de travailler avec des chaînes infiniment diluées. De manière plus réaliste, une solution contient toujours plusieurs chaînes de polymère (dont la concentration en unités monomères est c) et leurs contre-ions. Dans ces conditions, la longueur d'écran de Debye est égale à $(4\pi\epsilon_B\epsilon_0 c)^{1/2}$ et la distance moyenne entre les chaînes varie comme $(N/c)^{1/3}$. En solution diluée, la longueur d'écran est souvent supérieure à la distance moyenne entre chaînes. Les interactions électrostatiques étant à longue portée, les chaînes interagissent fortement entre elles. Ainsi, certaines solutions peuvent présenter un ordre translationnel¹¹.

Jusqu'à présent, aucune expérience n'a pu rendre compte d'un tel phénomène car les concentrations accessibles sont déjà trop élevées. Dans tous les cas, les répulsions électrostatiques conduisent au moins à un ordre liquide dans la solution.

En solution diluée, la conformation des chaînes est étirée et les chaînes sont dispersées avec une distance caractéristique ξ_c correspondant à la distance moyenne entre chaînes.

$$\xi_c \propto c^{-1/3}$$

1.3.2. Concentration critique de recouvrement c^*

Lorsque la concentration augmente, la distance moyenne entre les chaînes diminue. La concentration critique de recouvrement c^* est alors définie comme la concentration à laquelle la distance moyenne entre chaînes d correspond à leur taille caractéristique L . La

concentration critique de recouvrement est donc proportionnelle à N/L^3 . Si les chaînes sont étendues, L est proportionnelle à N et c^* varie comme N^{-2} .

1.3.3. Régime semi-dilué

Le régime semi-dilué correspond à $c > c^*$. L'écrantage des interactions électrostatiques est alors dû à la fois aux contre-ions libres et aux chaînes elle-mêmes. En absence de sel, les interactions restent fortes et conduisent à deux arrangements possibles.

Le réseau hexagonal

Lorsque les chaînes sont rigides, il est possible d'envisager un régime pour lequel l'état de dispersion est un empilement hexagonal de macroions. La stabilité de cette phase, par rapport à d'autres empilements mais également vis-à-vis des fluctuations et des distortions, a été testée par la théorie¹¹. La distance entre chaînes varie alors comme $c^{-1/2}$.

Cependant, cette organisation est rarement observée expérimentalement car la majorité des polyélectrolytes sont trop flexibles. Pour obtenir un ordre de translation, il est nécessaire que les macroions présentent une très grande longueur de persistance.

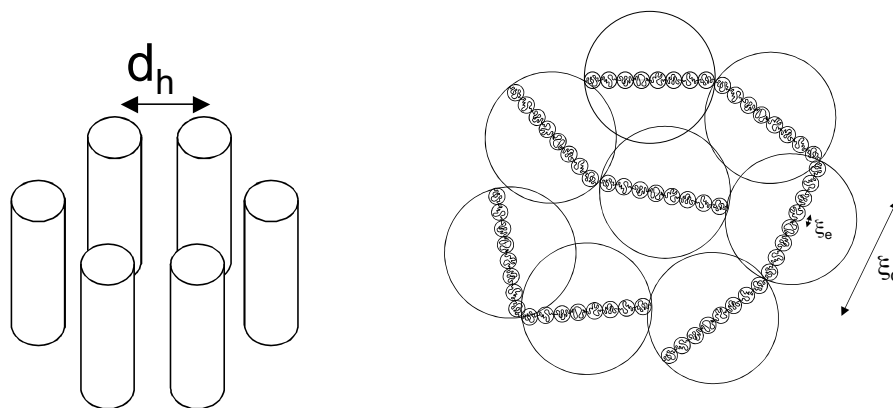


Figure 2-3 Organisation possible des chaînes en régime semi-dilué : selon un réseau hexagonal (à gauche) et selon un modèle isotrope (à droite).

Le modèle isotrope

Les chaînes peuvent également s'interpénétrer et former un réseau temporaire de maille ξ_c . C'est le modèle isotrope¹¹. Dans ce modèle, le comportement des chaînes dépend de l'échelle d'observation. Pour des distances inférieures à ξ_c , elles se comportent comme en régime dilué et peuvent être vues comme une succession de blobs électrostatiques. À plus grande échelle ($>\xi_c$), les chaînes se comportent comme si elles étaient neutres.

Dans une approche de type loi d'échelle¹², la longueur de corrélation est définie de manière à satisfaire les conditions suivantes :

- Puisque les chaînes sont enchevêtrées, ξ_c doit être indépendante de leur taille.
- À la concentration c^* , ξ_c doit être similaire à la taille d'une chaîne unique.

On démontre alors que :

$$\xi_c \propto c^{-1/2}$$

Il est important de remarquer que la longueur de corrélation varie avec la concentration suivant la même loi d'échelle pour les deux modèles. La discrimination entre les deux modèles dépend de la rigidité des chaînes.

1.4. De la théorie aux preuves expérimentales

Pour étudier la conformation et l'état de dispersion d'objets de grande dimension, comme les agrégats colloïdaux ou les macromolécules, les techniques de diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles sont essentielles. En effet, les distances sondées sont comprises entre 10 et 1000 Å et l'information structurale que ces techniques délivrent est moyennée.

Plus spécifiquement, la diffusion de rayons X ou de neutrons révèle les fluctuations de densité de longueur de diffusion au sein d'un échantillon. Bien que ces deux techniques diffèrent par la nature des interactions rayonnement-matière, elles sont basées sur les mêmes principes et s'avèrent complémentaires.

1.4.1. Diffusion statique

Lorsqu'un échantillon est irradié par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ_0 , une partie de ce rayonnement est diffusée selon un angle θ , par rapport à la direction d'incidence. Une expérience de diffusion statique sur des échantillons isotropes consiste à mesurer l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de l'angle de diffusion θ . L'analyse de cette mesure donne une information sur la structure moyenne de l'échantillon à l'équilibre thermodynamique.

Au cours du processus de diffusion, le rayonnement (de longueur d'onde λ_0) échange de la quantité de mouvement et de l'énergie avec la matière de l'échantillon. Les lois de conservation définissent les deux paramètres fondamentaux de l'expérience : le vecteur de diffusion \mathbf{q} et la fréquence (ou pulsation) ω .

$$\begin{aligned} \hbar \vec{k}_0 - \hbar \vec{k} &= \hbar \vec{q} \\ E_0 - E &= \hbar \omega \end{aligned}$$

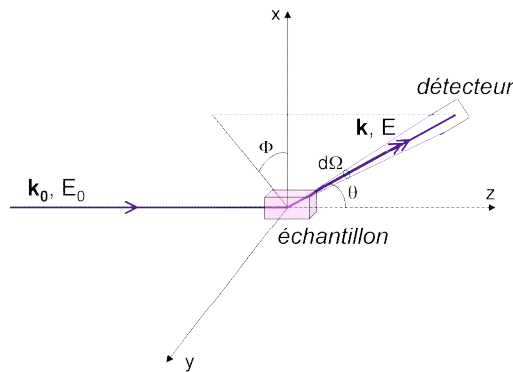


Figure 2-4 Géométrie d'une expérience de diffusion de rayonnement monochromatique

La diffusion statique, qui est utilisée par la suite, néglige les transferts d'énergie rayonnement - matière. Elle ne s'intéresse qu'au seul vecteur de diffusion \mathbf{q} qui, dans l'approximation statique, est défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

On définit la section efficace différentielle de diffusion (en cm^2) comme le rapport entre l'intensité diffusée par unité de temps et l'intensité du flux incident normé à l'angle solide $d\Omega$.

Cependant, la grandeur la plus utile est la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $\Sigma(q)$ ou $I(q)$ (cm^{-1}). Celle-ci est obtenue en normant la précédente au volume de la cible.

Si le système a plusieurs constituants i , l'interaction du rayonnement avec chacun des constituants est caractérisée par une longueur de diffusion a_i . L'intensité diffusée est alors une somme pondérée des différentes fonctions de structure $S_{\alpha\beta}(q)$ de l'échantillon. Celles-ci sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélation densité-densité et contiennent toute l'information sur la structure de l'échantillon.

$$I(\vec{q}) = \sum_{\alpha,\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta}(\vec{q})$$

et pour $q \neq 0$, $S_{\alpha\beta}(q) = \langle \delta n_\alpha(q) \cdot \delta n_\beta(-q) \rangle$

où les $n_\alpha(q)$ sont les opérateurs densité des constituants α .

Les valeurs des longueurs de diffusion cohérente diffèrent suivant la technique utilisée :

- Les rayons X sont sensibles aux électrons des atomes. Plus le numéro atomique (Z_α) de celui-ci est important, plus l'atome diffuse. La longueur de diffusion varie alors selon la loi :

$$a_\alpha = 0.282 \cdot 10^{-12} \cdot Z_\alpha$$

- Les neutrons, quant à eux, interagissent avec les noyaux des atomes. L'évolution des longueurs de diffusion ne dépend donc plus du nombre d'électrons comme dans le cas des rayons X. Toutes les valeurs sont tabulées et varient d'un isotope à un autre.

1.4.2. Diffusion aux petits angles

Dans une expérience de diffusion aux petits angles ($q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$), la résolution spatiale est suffisamment faible pour que les fluctuations de densité soient négligées. Cette hypothèse d'incompressibilité conduit à écrire la section efficace différentielle de diffusion cohérente en fonction des seules fluctuations de concentration¹³. Les conditions de la diffusion aux petits angles s'expriment mathématiquement par :

$$\sum_{\alpha} \delta n_{\alpha}(\vec{r}) = 0$$

$$\sum_{\alpha} \frac{N_{\alpha}}{V} \frac{v_{\alpha}}{N_A} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{v_{\alpha}}{N_A} = 1$$

$\delta n_{\alpha}(\mathbf{r})$ est la fluctuation de la densité du constituant α au point de coordonnées \mathbf{r} ; n_{α} la densité moyenne ($=N_{\alpha}/V$) ; v_{α} , le volume molaire du constituant α .

Pour comparer les amplitudes des ondes diffusées par des diffuseurs élémentaires différents, il est utile de considérer la densité de longueur de diffusion cohérente ρ (en cm^{-1}) ou bien la longueur de contraste K_{α} qui dépend du diffuseur élémentaire α et du solvant s considéré.

$$\rho = \frac{N_A}{v} \cdot \sum_{\alpha} a_{\alpha}$$

$$K_{\alpha} = a_{\alpha} - a_s \cdot \frac{v_{\alpha}}{v_s} = \frac{v_{\alpha}}{N_A} (\rho_{\alpha} - \rho_s)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et v est le volume molaire du diffuseur élémentaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tableau 2-1 Caractéristiques des diffuseurs élémentaires pour les solutions aqueuses de P3TNaA ($T=25^{\circ}\text{C}$).

Diffuseur élémentaire	v $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	RX			neutrons		
		a_{coh} 10^{-13} cm	ρ 10^{10} cm^2	K 10^{-12} cm	a_{coh} 10^{-13} cm	ρ 10^{10} cm^2	K 10^{-12} cm
H ₂ O	18.07	28.20	9.39	0	-1.68	-0.56	-2.08
D ₂ O					19.15	6.38	0
motif chargé	76.31	200.00	15.78	8.09	43.08	3.40	-3.78
Na ⁺ lié	2.30	28.20	73.81	2.46	3.63	9.50	0.12
Na ⁺ , 5H ₂ O	68.70	169.20	14.83	6.20	-4.75	-0.42	-7.76
Na ⁺ , 5D ₂ O					99.40	8.71	2.66

Grâce aux hypothèses d'incompressibilité et d'additivité des volumes molaires partiels (qui est une approximation), la section efficace de diffusion cohérente par unité de volume

devient une combinaison linéaire des seules fonctions de structure des constituants du soluté.

$$\Sigma(\vec{q}) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq \\ \text{solvant}}} K_\alpha K_\beta S_{\alpha\beta}(\vec{q})$$

Le fait de négliger les fluctuations de densité permet de ne plus considérer le solvant ou la matrice du système.

Un polyélectrolyte fortement chargé peut être vu comme une particule hétérogène composée d'un polyion et de contre-ions condensés. Il s'agit donc d'un soluté à 2 composants. La section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume $I(q)$ est alors une combinaison linéaire de trois fonctions de structure partielles : monomère - monomère $S_{mm}(q)$, contre-ion – contre-ion $S_{cc}(q)$ et monomère - contre-ion $S_{mc}(q)$. Chacune de ces fonctions contient des corrélations intra- et intermoléculaires.

$$I(\vec{q}) = K_m^2 S_{mm}(\vec{q}) + K_c^2 S_{cc}(\vec{q}) + 2 \cdot K_m K_c S_{mc}(\vec{q})$$

Il apparaît clairement que la section efficace différentielle de diffusion cohérente varie en fonction des longueurs de contraste même lorsque les fonctions de structure partielles sont identiques. Elle dépend donc de la technique utilisée.

Les chaînes de P3TNaA possèdent des ions sodium condensés le long de la chaîne qui sont souvent considérés comme des ions liés. Dans ce cas, la valeur de K_c en diffusion de neutron est très petite. Le terme K_c^2 et le terme croisé $K_c \cdot K_m$ représentent 0.1 et 3% de la longueur de diffusion du terme K_m^2 . Ils sont donc négligeables par rapport à K_m^2 . De ce fait, la section efficace différentielle de diffusion cohérente se réduit à la fonction de corrélation monomère-monomère. Par diffusion de neutrons, l'information structurale obtenue concerne essentiellement le polyion, et cela est vrai pour la plupart des contre-ions.

Au contraire, par diffusion de rayons X, les valeurs de K_m et K_c sont du même ordre de grandeur. De ce fait, la diffusion de rayons X est sensible au polyion et aux contre-ions condensés.

L'utilisation en parallèle de ces deux techniques donne donc une information structurale supplémentaire.

1.4.3. Corrélations intra- et intermoléculaires

Lorsque l'on peut négliger les contre-ions, la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume est donnée par la fonction de structure partielle $S_{mm}(q)$ que l'on notera par la suite $S(q)$. Elle est la somme des corrélations entre toutes les paires de monomères. Lorsque plusieurs chaînes sont mises en solution (ce qui est toujours le cas en pratique), il faut distinguer les paires de monomères appartenant à une même chaîne et de celles issues de deux chaînes différentes. La fonction de structure $S(q)$ est ainsi la somme d'une contribution intra- et d'une contribution intermoléculaire.

Soient n chaînes d'un homopolymère solubilisées dans un volume V de solvant. Ces chaînes sont monodisperses et présentent un degré de polymérisation égal à N . En introduisant les indices α et β pour les chaînes ainsi que i et j pour les monomères, la fonction de structure s'écrit :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha, \beta=1}^n \sum_{i, j=1}^N \left\langle \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta) \right] \right\rangle$$

En séparant les paires de monomères appartenant à la même chaîne des paires de monomères de chaînes différentes, la fonction de structure devient la somme d'un terme intramoléculaire $S_1(q)$ et d'un terme intermoléculaire $S_2(q)$.

$$S(\vec{q}) = S_1(\vec{q}) + S_2(\vec{q})$$

avec

$$\begin{cases} S_1(\vec{q}) = \frac{n}{V} \cdot \sum_{i, j} \left\langle \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^1) \right] \right\rangle \\ S_2(\vec{q}) = \frac{n(n-1)}{V} \cdot \sum_{i, j} \left\langle \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^1 - \vec{r}_j^2) \right] \right\rangle \end{cases}$$

Pour un nombre de chaînes suffisamment grand ($n \gg 1$) et en faisant apparaître la concentration c , la fonction de structure s'exprime comme la somme du facteur de forme des chaînes en solution $g_1(q)$ et d'une fonction de corrélation intermoléculaire $g_2(q)$:

$$S(\vec{q}) = c \cdot g_1(\vec{q}) + c^2 \cdot g_2(\vec{q})$$

1.4.4. Fonctions de structure

Le cas le plus simple apparaît lorsque les corrélations intermoléculaires sont négligeables. La fonction de structure ne contient plus que le facteur de forme. Dans le domaine asymptotique, les distances moyennes sondées sont inférieures au rayon de giration de la macromolécule (i.e. $q \cdot R_G > 1$). C'est donc la structure interne des chaînes qui est étudiée. En pratique, on compare alors le facteur de forme mesuré à ceux relatifs à différents modèles. Le plus souvent, on utilise le modèle de chaîne à longueur de persistance pour décrire la conformation d'un polyélectrolyte hydrophile. Dans le domaine de Guinier ($q \cdot R_G < 1$), le facteur de forme d'une particule quelconque s'écrit :

$$g_1(\vec{q}) = N \cdot \left(1 - \frac{q^2 \cdot R_G^2}{3} + o(q^2) \right)$$

Pour des chaînes monodisperses, l'extrapolation à $q=0$ donne directement accès au degré de polymérisation N et à la valeur du rayon de giration R_G . Pour des chaînes polydisperses, en procédant de la même manière, on mesure M_w et $\langle R_G^2 \rangle_z$.

Lorsque les particules interagissent, l'expérimentateur mesure à la fois le facteur de forme et une fonction de corrélation intermoléculaire. Dans la limite thermodynamique (q tendant vers 0), la fonction de structure dépend de la concentration moyenne en unités monomères c et de la compressibilité osmotique de la solution χ_T ^{14,15}.

$$S(q=0) = \frac{1}{V} \cdot \langle N_V^2 \rangle$$

$$S(q=0) = k_B T \cdot c \cdot \frac{\partial c}{\partial \Pi} = k_B T \cdot c^2 \cdot \chi_T$$

Pour les macromolécules neutres, la pression osmotique est liée au degré de polymérisation N et aux corrélations intermoléculaires représentées par le second coefficient du Viriel A_2 .

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{c}{N} + A_2 c^2 + o(c^2)$$
$$\frac{c}{S(q=0)} = \frac{1}{N} + 2A_2 c$$

Les polyélectrolytes, quant à eux, diffèrent des macromolécules neutres par la présence de charges le long du squelette et de contre-ions. La pression osmotique de la solution est dominée par les contre-ions libres en solution :

$$\frac{\Pi}{k_B T} = f_{eff} \cdot c$$

À $q=0$, la fonction de structure est donc inversement proportionnelle à la charge effective des polyions. Le système chargé présente de fortes interactions répulsives. Celles-ci entraînent une compressibilité osmotique très faible qui tend à annuler la fonction de structure vers $q=0$.

La fonction de structure d'une solution de chaînes chargées présente donc un pic à $q^*>0$ qui résulte de l'incompressibilité du système. L'attribution d'un tel pic à un ordre de position ou à un trou de corrélation dépend du système étudié.

2. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

2.1. Remontées aux petits angles et homogénéité des solutions

Une caractéristique quasi générale des spectres de diffusion des polyélectrolytes est la présence d'une forte remontée du signal pour les petites valeurs de vecteur de diffusion : c'est la célèbre remontée aux petits angles. Suivant la littérature, trois explications quant à son apparition sont proposées :

✓ Les remontées aux petits angles sont le **signal d'associations transitoires entre une faible fraction des chaînes**¹⁶. Elle ne caractérisent pas un état thermodynamique stable : il n'est donc pas instructif d'en faire une étude approfondie. En effet, les solutions parviennent dans tous les cas à un équilibre thermodynamique au bout d'un temps plus ou moins long. Pour accélérer la solubilisation des agrégats, il est possible d'ajouter du sel, de filtrer, ultrafiltrer ou soniquer les solutions. L'importance de la remontée aux petits angles est directement liée à l'historique de la préparation des échantillons ; la lyophilisation, par exemple, conduit à la formation d'enchevêtrements qui rendent la solubilisation plus difficile¹⁷.

✓ Les remontées aux petits angles représentent une **caractéristique structurale du système**¹⁸. En diffusion quasi-élastique de la lumière, ces hétérogénéités conduisent à l'apparition d'un « mode lent ». Leur étude en diffusion statique de la lumière dans le domaine de Guinier donne accès à leur masse et à leur taille (M_w et $\langle R_G^2 \rangle_z$). Les agrégats sont des domaines qui proviennent des interactions électrostatiques entre les chaînes. Leur taille ne dépend ni de la concentration en polyélectrolytes, ni de la masse molaire de ces derniers.

✓ Dans certains cas spécifiques, les hétérogénéités proviennent de la **tendance particulière à l'auto-association de certains polyions**. Celle-ci peut être due aux liaisons hydrogènes (cas des polysaccharides¹⁹), aux interactions hydrophobes, aux interactions spécifiques avec des ions multivalents, etc... La structure interne des hétérogénéités est alors variable suivant la nature des polyions et celle des interactions.

Il n'est pas évident de conclure avec précision sur l'origine des hétérogénéités. Dans le cas des polyélectrolytes conjugués, la présence d'un squelette fortement hydrophobe peut en être la cause. De manière générale, la présence de remontées aux petits angles a plusieurs conséquences :

- Le pic caractéristique des polyélectrolytes peut être complètement masqué (surtout lors de l'étude des solutions à faible concentration).
- Dans le cas où le pic est toujours visible, la position du pic dans l'espace réciproque est sous-évaluée. En effet, la remontée aux petits angles déplace artificiellement le pic vers de plus petites valeurs de q .
- Si la remontée aux petits angles est due à des hétérogénéités du polyélectrolyte lui-même, la concentration des chaînes bien dispersées est sur-estimée. Dans tous les cas, il est difficile de déterminer avec précision la proportion de chaînes contenues dans les hétérogénéités. Il s'agit donc de limiter au maximum la remontée aux petits angles afin de diminuer les incertitudes expérimentales. En effet, tant que la proportion d'hétérogénéités est faible, elles ne représentent pas un obstacle majeur quant à la compréhension du comportement des chaînes libres en solution.

De ce fait, la préparation des échantillons est primordiale. Il existe plusieurs méthodes de préparation des échantillons de polyélectrolytes.

Préparation in situ. Dans certains cas, la synthèse du polyélectrolyte est faite directement dans les conditions utiles pour l'étude de diffusion de rayonnement. Ceci est possible lorsqu'il n'est pas nécessaire de purifier le produit après réaction. Cette technique n'est donc pas envisageable au vu des étapes de fractionnement et de purification indispensables dans le cas de P3TNaA.

Précipitation dans un non-solvant. S'il existe un non-solvant connu de la chaîne de polyélectrolyte, il suffit de précipiter la solution initiale dans ce non-solvant et de récupérer le polyélectrolyte sous forme solide. Dans le cas des chaînes de P3TNaA, aucun des couples eau/solvant testés n'a conduit à une précipitation satisfaisante des chaînes. Ce phénomène est semblable à celui observé pour le poly(oxyde d'éthylène) qui conserve une gaine d'eau autour de la chaîne empêchant toute séparation de phase.

Lyophilisation. Cette technique consiste à geler une solution puis à sublimer le solvant sous vide. Le produit final est un solide très peu dense. Même si elle n'est pas la plus favorable du point de vue des hétérogénéités des solutions préparées ultérieurement, c'est cette technique qui a été adoptée dans la majorité des cas.

2.2. Choix d'une méthode de préparation

2.2.1. Mode opératoire

À l'issue de la saponification, le mélange réactionnel est constitué de chaînes totalement chargées et d'un large excès de soude. Il existe deux manières différentes d'aboutir à une solution de chaînes de P3TNaA :

- Les chaînes de P3TNaA sont dialysées pour éliminer les ions en excès (passage par la « voie sel »).
- Dans un premier temps, les chaînes P3TNaA sont mises totalement sous forme acide P3TAA par ajout de HCl concentré. Les particules solides obtenues sont ensuite remises à $f=1$ par ajout de base (passage par la « voie acide »).

Passage par la « voie sel »

À l'issue de la saponification, 95% de l'excès de soude est neutralisé par une solution de HCl concentrée. La solution est alors dialysée à l'aide d'une membrane, de masse moléculaire de coupure égale à $3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, jusqu'à ce que la conductivité de la solution soit inférieure à $5 \text{ }\mu\text{S}$. Les chaînes de la solution sont ensuite remises sous forme totalement ionisées par ajout de soude (voir description faite au chapitre précédent).

Une fois que les chaînes sont totalement chargées, la solution est placée dans un ballon (typiquement 300mL de solution dans un ballon de 1L), gelée et lyophilisée pendant deux jours. Le taux d'eau dans l'échantillon est déterminé par analyse thermo-gravimétrique. En moyenne, il est de l'ordre de 10% pour tous les échantillons considérés. Le solide rouge-orange obtenu est conservé à l'abri de la lumière et à température ambiante.

Passage par la « voie acide »

À l'issue de la saponification, l'excès de soude et l'ensemble des chaînes sont neutralisés par l'ajout de HCl concentré ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Sous l'action de cette forte concentration de HCl, les chaînes de P3TAA précipitent. Les particules solides sont alors filtrées, rincées pour éliminer l'excès d'acide et séchées sous vide. La soude est ensuite ajoutée en quantité stoechiométrique aux particules en suspension dans l'eau pour parvenir aux chaînes de P3TNaA. La solution est ensuite lyophilisée et son taux d'hydratation, mesuré par analyse thermogravimétrique, est égal à 10%.

Les masses de polyélectrolyte à peser pour les expériences de diffusion sont déterminées par calcul. Celui-ci prend en compte les concentrations à étudier et le taux d'hydratation de chaque lot de polyélectrolyte. Les solutions préparées sont mises à l'étuve et chauffées à 50°C pendant 2h. La préparation des solutions a lieu au minimum deux jours avant l'expérience afin que la solubilisation soit la meilleure possible.

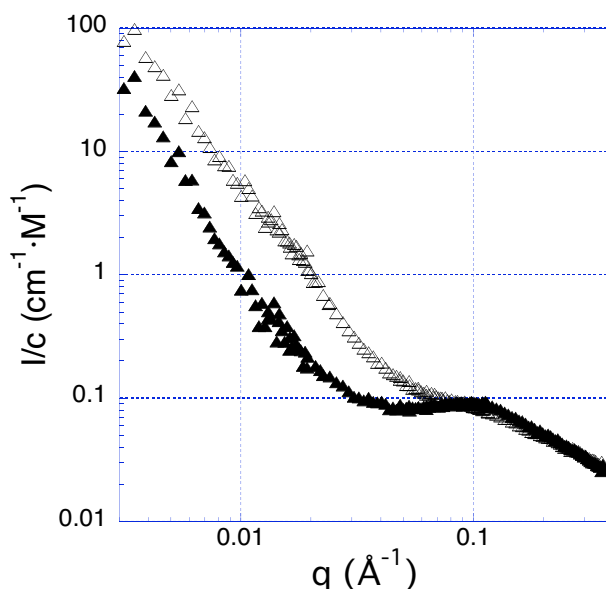
2.2.2. Comparaison des méthodes

Figure 2-5 Influence de la préparation des échantillons : spectres de diffusion de neutrons (PAXY-LLB) de P3TAA préparé par « voie acide » (triangles vides) et par « voie sel » (triangles pleins) à $0.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les spectres de diffusion des solutions préparées par « voie acide » et par « voie sel » présentent de fortes différences aux faibles valeurs de q et deviennent similaires aux grandes valeurs de q . La préparation n'influe donc pas sur la structure des chaînes libres mais, par contre, est déterminante pour les remontées aux petits angles.

Quelle que soit la méthode de préparation, les solutions présentent toutes une remontée aux petits angles caractéristique de la présence d'hétérogénéités. Cependant, cette remontée est plus importante pour une solution préparée par « voie acide ». De plus, son amplitude augmente (de 3 à 5 fois) lorsque les chaînes ont été précipitées. La proportion de chaînes impliquées dans ces hétérogénéités est donc plus grande lorsque les échantillons sont préparés par « voie acide », c'est-à-dire lorsque les chaînes transitent via un état neutre solide.

Dans le cas du passage par la « voie acide », la remontée aux petits angles masque davantage le pic des polyélectrolytes. Afin de révéler le signal des chaînes bien dispersées, le signal des hétérogénéités peut être soustrait en utilisant une loi de puissance. Le pic des échantillons préparés via la « voie acide » apparaît alors à une valeur de q légèrement inférieure (de l'ordre de 5%) par rapport à celui des polyélectrolytes obtenus par la « voie sel ». Si les chaînes se trouvent en régime semi-dilué, la position du pic est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en polymère. Une différence de 5% sur la position du pic implique donc une variation de la concentration en chaînes libres de 10% environ. Ainsi, la proportion de chaînes impliquées dans les hétérogénéités serait au minimum de 10% supérieure lorsque les solutions sont préparées par « voie acide ».

Bien qu'il existe toujours une incertitude quant à la proportion de chaînes dans les hétérogénéités, le passage par « voie sel » est la méthode de préparation qui conduit aux solutions possédant la plus faible quantité d'hétérogénéités. Les pics des polyélectrolytes sont aussi mieux définis ce qui rend leur analyse plus facile. Cette préparation a donc été choisie pour toutes les expériences de diffusion du rayonnement.

2.2.3. Amélioration de l'homogénéité des solutions

L'homogénéité des solutions est primordiale pour permettre une analyse précise. Pourtant, elle n'est jamais parfaite car la suppression des remontées aux petits angles est toujours très délicate et n'est jamais totale. Pour l'améliorer, différentes techniques sont envisageables : sonication (tout en restant en-dessous du seuil de cavitation pour éviter toute dégradation des chaînes), GPC préparative, ultracentrifugation.

Une technique plus simple consiste à filtrer les échantillons avec des filtres dont les pores ont un diamètre de 0.45 μ m. L'utilisation des filtres s'avère tout de même être délicate. En effet, afin de ne pas introduire d'hétérogénéités supplémentaires (résidus du filtre), le filtre doit être rincé avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché par un léger courant d'air. La concentration des chaînes en solution peut être affectée par ce traitement. Après toute filtration, il est donc nécessaire de vérifier la concentration de chaque solution par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette vérification n'est possible que grâce au caractère conjugué des chaînes.

3. SOLUTIONS EN ABSENCE DE SEL AJOUTÉ

Dans cette partie, nous présentons les résultats de diffusion aux petits angles obtenus à partir des solutions aqueuses de P3TNaA en absence de sel ajouté.

3.1. Fonction de structure totale

Les spectres $I(q)$, proportionnels aux fonctions de structure des solutions de polyélectrolytes, ont été mesurés pour des échelles spatiales comprises entre 15 et 650 Å environ. Pour un degré de polymérisation moyen donné, plusieurs solutions de concentrations variables ont été étudiées.

Chaque spectre peut être divisé en trois parties :

- la zone des grandes valeurs de q
- la zone du pic
- la zone de la remontée aux petits angles

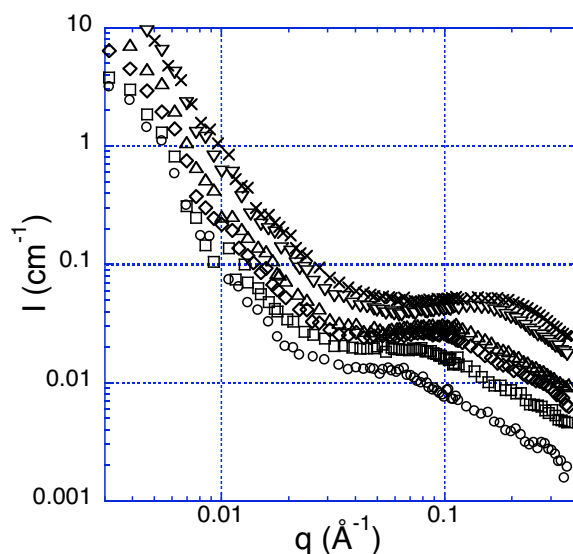


Figure 2-6 Spectres de diffusion de neutrons (PAXY-LLB) des solutions sans sel de chaînes longues ($DP_n=125$) de P3TNaA, à différentes concentrations : 0.08 (cercles), 0.16 (carrés), 0.26 (losanges), 0.34 (triangles pointés vers le haut), 0.67 (triangles pointés vers le bas) et 0.95 mol·L⁻¹ (croix).

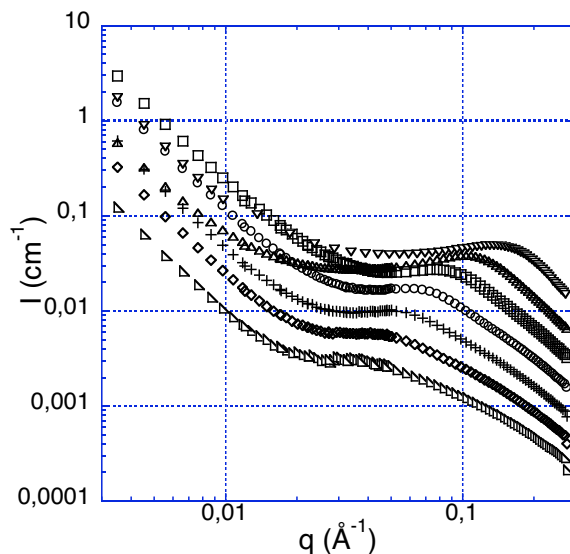


Figure 2-7 Spectres de diffusion de rayons X (ID2-ESRF) des solutions sans sel de chaînes de P3TNaA de $DP_n=60$, à différentes concentrations : 0.01 (coins), 0.02 (losanges), 0.05 (signe plus), 0.09 (cercles), 0.18 (carrés), 0.38 (triangles pointés vers le haut), 0.77 mol·L⁻¹ (triangles pointés vers le bas).

Tous les spectres présentent un pic large dont la position dans l'espace réciproque q^* dépend de la concentration de la solution de polyélectrolyte. L'apparition d'un tel maximum est caractéristique d'une solution de polyélectrolyte. Il semble donc que les caractéristiques structurales d'un polyélectrolyte conjugué flexible soient proches de celles d'un polyélectrolyte saturé flexible. Dans tous les cas, l'apparition du pic confirme que les chaînes saponifiées sont bien majoritairement solubilisées à l'échelle moléculaire dans l'eau.

Aux plus grandes valeurs de q (au-delà du pic), la décroissance de l'intensité diffusée est plus forte lorsque la concentration en polymère augmente. Ce phénomène correspond en particulier à celui observé par El Brahmî²⁰, lorsqu'un sel monovalent est ajouté à une solution de copolymère acrylamide – acide acrylique. Ici, les solutions sont étudiées en absence de sel ajouté, mais l'évolution de la décroissance est aussi liée à la variation de la force ionique.

Dans le domaine des grands q , une décroissance en q^{-1} est souvent attribuée à une rigidité locale de la chaîne de polyélectrolyte. Cependant, la fonction de structure totale

regroupe des termes intra et intermoléculaires. Il a été démontré par Nierlich et al.²¹ que dans le cas de polyélectrolytes complètement chargés, le terme intermoléculaire représente encore 1/4 du terme intramoléculaire aux grands angles. En conséquence, une telle décroissance n'est pas directement attribuable à la rigidité locale du polyion.

Les remontées aux petits angles, quant à elles, sont significatives jusqu'à des valeurs de q de l'ordre de 0.06 \AA^{-1} . C'est donc un domaine plus large que celui associé aux hétérogénéités des solutions aqueuses de polyélectrolytes saturés hydrophiles. Ceci prouve que les chaînes de polyélectrolytes conjugués présentent une plus forte tendance à l'auto-association. Cela est vraisemblablement dû au squelette conjugué des chaînes. La délocalisation des électrons π induit une plus forte polarisabilité et l'attraction entre monomères est accrue.

Cependant, pour un même degré de polymérisation moyen, l'intensité diffusée normée à la concentration reste identique aux petits angles, domaine relatif aux hétérogénéités. Le signal de diffusion des hétérogénéités est donc purement intramoléculaire.

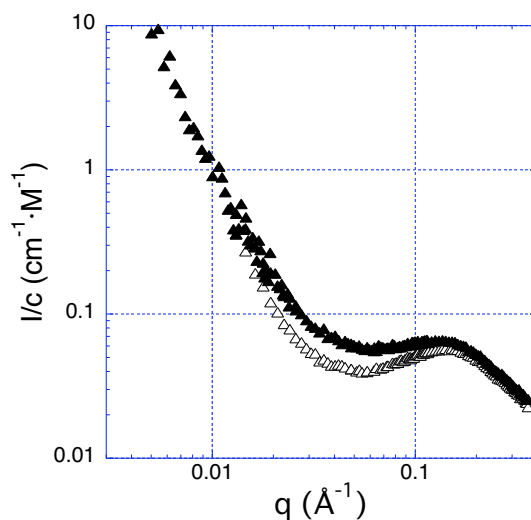


Figure 2-8 Influence du degré de polymérisation moyen sur les spectres de diffusion des solutions de P3TNaA en régime semi-dilué ($c=0.68 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (PAXY-LLB) : $DP_n=125$ (triangles pleins) & $DP_n=45$ (triangles vides).

Par ailleurs, en comparant les spectres de chaînes de degrés de polymérisation différents, on constate que la remontée aux petits angles ne dépend pratiquement pas du DP_n . Ceci tend à prouver que les agrégats sont indépendants de la taille des chaînes et pose à nouveau le problème de l'élimination des hétérogénéités. Le fait qu'elles soient identiques pour différentes fractions montre que les agrégats préexistent dans les solutions organiques. L'élimination des agrégats, si elle est possible, doit donc intervenir dès la fin de la polymérisation.

3.2. Proportion d'hétérogénéités en solution

Il est pratiquement impossible de déterminer avec précision la quantité d'agrégats en solution. Toutefois, cette quantité est relativement faible comme l'indiqueront nos analyses ultérieures de la position du q^* . Par contre, à ce stade, nous sommes capables de voir si la proportion d'agrégats est la même quelle que soit la concentration utilisée, et cela pour tout degré de polymérisation moyen. Il suffit de contrôler la concentration des solutions par spectroscopie d'absorption UV-visible. Pour cela, il faut évidemment diluer de façon contrôlée les solutions utilisées pour les expériences de diffusion de rayonnement. Par l'intermédiaire d'une solution standard, on détermine le coefficient d'absorption molaire ce qui nous permet de mesurer les concentrations de ces solutions diluées.

La courbe reliant les concentrations mesurées par spectroscopie d'absorption UV-visible et les concentrations évaluées à partir de nos pesées est présentée en figure 9. Si la proportion d'hétérogénéités dépend de la concentration en polymère, l'erreur sur la concentration en unités monomères, déterminée à partir des pesées, est d'autant plus grande que la solution est concentrée.

La figure 9 montre que pour les petites masses, la concentration déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible est identique à celle déterminée à partir des pesées. La proportion d'hétérogénéités dans la solution ne varie pas avec la concentration. Pour les échantillons de plus grande masse, l'observation est similaire tant que les concentrations

sont inférieures ou égales à $0.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au-delà, les concentrations déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible sont toujours inférieures à celles calculées (de l'ordre de 15%). Pour ces chaînes plus longues, la proportion d'hétérogénéités est donc plus importante lorsque la concentration augmente.

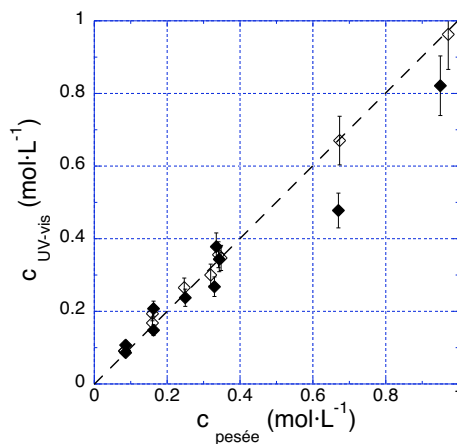


Figure 2-9 Comparaison des concentrations calculées à partir des masses pesées et des concentrations déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible $DP_n=125$ (losanges pleins) et $DP_n=45$ (losanges vides).

Pour la plupart des échantillons, la proportion d'hétérogénéités est constante. Cette observation est en accord avec celle d'une remontée aux petits angles identique pour les différentes solutions (en représentation I/c). L'utilisation de l'absorption UV-visible est par ailleurs très utile puisqu'elle permet de contrôler la concentration des solutions étudiées. L'incertitude sur les concentrations est donc réduite.

3.3. Position du maximum des fonctions de structure

Les spectres de diffusion des polyélectrolytes présentent un maximum. La position de ce maximum, q^* , est inversement proportionnelle à une distance moyenne caractéristique du système. Différents P3TNaA, de $DP_n=45, 60, 80$ et 125 , ont été étudiés. La position du maximum q^* évolue en fonction de la concentration des solutions suivant deux régimes : le régime dilué et le régime semi-dilué.

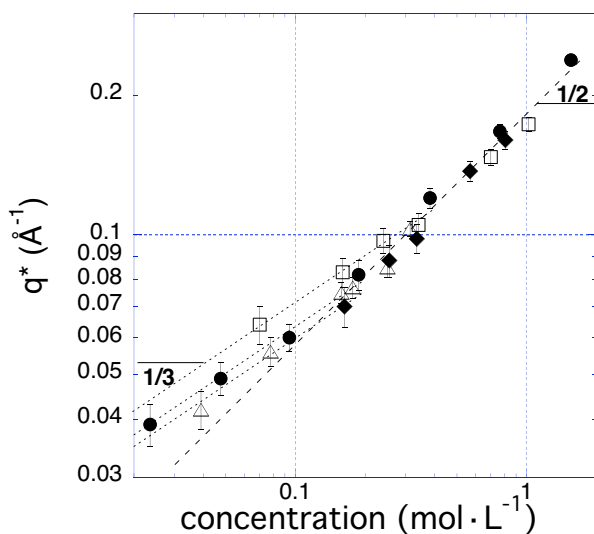


Figure 2-10 Position des pics en fonction de la concentration pour différentes longueurs de chaînes : $DP_n=125$ (losanges pleins), $DP_n=80$ (triangles vides), $DP_n=60$ (cercles pleins), $DP_n=45$ (carrés vides). Les expériences ont été effectuées sur PAXY au LLB ($DP_n=125, 60$ et 45), ID2 ($DP_n=60$) et D2AM ($DP_n=80$) à l'ESRF.

3.3.1. $q^* \propto c^{1/3}$: régime dilué

Dans ce régime, $q^* \propto c^{1/3}$. Cette loi d'échelle est observable pour des chaînes telles que $DP_n \leq 80$. Dans le cas des polyélectrolytes saturés, les chaînes étudiées sont souvent de grande taille et il est très difficile d'atteindre ce régime dans le domaine de concentrations explorables par diffusion de rayons X et de neutrons. Mis à part le cas des polydiacétylènes, la synthèse des polyélectrolytes conjugués conduit généralement à des chaînes relativement courtes et donne accès à ce régime.

3.3.2. $q^* \propto c^{1/2}$: régime semi-dilué

On observe une variation différente de la position du pic avec c ($q^* \propto c^{1/2}$) dans un domaine de concentrations plus élevées, pour des chaînes de $DP_n = 45, 60$ et 80 . Pour les chaînes les plus longues ($DP_n=125$), seule cette évolution en $c^{1/2}$ est observable.

Comme indiqué précédemment, deux modèles peuvent être invoqués.

- Les chaînes peuvent être organisées selon un réseau hexagonal. La structure des solutions est régie par un ordre translationnel à deux dimensions. On l'observe lorsque les chaînes sont très rigides. Rulkens et al.²² ainsi que Zaroslov et al.²³ ont étudié les solutions de poly(paraphénylène sulfonate) par diffusion de rayons X aux petits angles. Ces poly(paraphénylènes) présentent effectivement une longueur de persistance naturelle très grande (de l'ordre de 150 à 200Å). De plus, en solution, les chaînes s'agrègent en cylindres (contenant 8 à 9 chaînes) qui sont encore plus rigides que les chaînes elles-mêmes et qui forment un réseau hexagonal. Dans ce cas, le pic des polyélectrolytes représente un ordre de position.

- Les chaînes peuvent également être enchevêtrées et former un réseau temporaire désordonné avec une longueur de corrélation ξ_c . La solution est alors vue comme un empilement compact de blobs de taille ξ_c . Dans ce cas, le pic des polyélectrolytes représente un trou de corrélation électrostatique. Cet état de dispersion est typique des chaînes de polyélectrolytes saturés flexibles en bon solvant.

La longueur de persistance naturelle des polythiophènes dépend de la régiorégularité des chaînes et de la taille des groupements latéraux. Elle n'a jamais été mesurée pour les chaînes de P3TMA. Cependant, plusieurs études ont été menées sur le poly(thiophène de 3-butyle) (P3BT) et le poly(thiophène de 3-hexyle) (P3HT). Lorsqu'elles sont dispersées (à 65°C), les chaînes de P3BT présentent une longueur de persistance de 25Å environ²⁴. De même, l'analyse à température ambiante de solution de P3HT dans le THF conduit à des valeurs de l_p du même ordre de grandeur (entre 24 et 30Å)^{25,26}.

Sachant que la longueur des groupements latéraux de P3TMA est proche de celle de P3BT et P3HT et que la majorité des chaînes est moléculairement dispersée, la longueur de persistance de P3TMA doit être voisine de celle de P3HT. Les chaînes de polythiophène sont donc des chaînes flexibles et il est plus approprié de considérer le modèle isotrope pour décrire nos résultats. Mise à part une plus forte tendance à l'auto-association, le P3TNaA se comporte donc comme un polyélectrolyte hydrophile flexible saturé.

3.3.3. Concentration critique de recouvrement c^*

La concentration critique de recouvrement c^* délimite les régimes dilué et semi-dilué. Le paramètre déterminant quant à la détermination de c^* est la longueur de la chaîne : plus les chaînes sont courtes, plus il est facile d'observer c^* . Pour les chaînes de degré de polymérisation 45, 60 et 80, l'ensemble des valeurs de q^* sont ajustées par des lois de puissance proportionnelles à $c^{1/2}$ et $c^{1/3}$ pour les régimes semi-dilué et dilué respectivement.

Régime semi-dilué	$q^* = 0.181 \cdot c^{1/2}$	$\forall DP_n$
Régime dilué	$q^* = 0.152 \cdot c^{1/3}$	<i>pour $DP_n = 45$</i>
	$q^* = 0.135 \cdot c^{1/3}$	<i>pour $DP_n = 60$</i>
	$q^* = 0.128 \cdot c^{1/3}$	<i>pour $DP_n = 80$</i>

La concentration critique c^* est la limite entre les deux régimes et vaut :

$$c^* = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pour } DP_n = 45$$

$$c^* = 0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pour } DP_n = 60$$

$$c^* = 0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pour } DP_n = 80$$

Dans le cas où les polyélectrolytes sont étirés, il existe un lien direct entre c^* et le degré de polymérisation des chaînes :

$$c^* \propto N^{-2}$$

Boris et Colby²⁷ ont étudié des solutions aqueuses de poly(styrène sulfonate de sodium) (PSSNa) par rhéologie. En compilant leurs résultats et ceux obtenus par viscosimétrie et diffusion de rayonnement par d'autres auteurs, ils ont montré que cette loi était vérifiée et donc prouvé indirectement l'aspect étendu de la conformation des polyions. Les valeurs obtenues avec les chaînes de P3TNaA suivent la même loi.

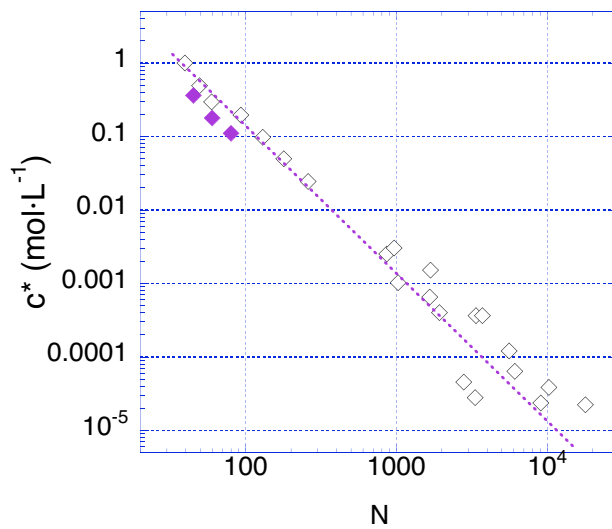


Figure 2-11 Évolution des valeurs de c^* en fonction du degré de polymérisation N : valeurs compilées par Boris²⁷ (diamants vides) et valeurs de nos échantillons (diamants pleins). La droite a une pente -2 .

La comparaison deux à deux des valeurs de c^* et de la masse moyenne des chaînes conforte cette observation. En effet, les rapports sont identiques à 10% près. Compte tenu des incertitudes sur la détermination des masses et des positions des pics, ces résultats sont satisfaisants.

$$\frac{c_{DP_n=45}^*}{c_{DP_n=60}^*} = 2.1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{M_{n-DP_n=45}}{M_{n-DP_n=60}} \right)^{-2} = 1.8$$

$$\frac{c_{DP_n=45}^*}{c_{DP_n=80}^*} = 3.0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{M_{n-DP_n=45}}{M_{n-DP_n=80}} \right)^{-2} = 3.2$$

Les chaînes de P3TNaA sont donc étirées en solution. Puisque cette approche de loi d'échelle s'applique parfaitement à nos expériences, on peut aussi conclure que les chaînes de P3TNaA, malgré leur squelette hydrophobe, sont en situation de bon solvant dans l'eau. L'hydrophilie de ces chaînes est fournie par la présence d'une charge par unité monomère. D'une certaine manière, ce cas est identique à celui des chaînes de poly(styrène sulfonate) totalement sulfoné.

Pour les chaînes les plus longues ($DP_n=125$), la concentration d'enchevêtrement est estimée par calcul à $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($q^*\approx 0.04\text{\AA}^{-1}$). Il n'est pas possible d'observer expérimentalement le régime dilué des chaînes les plus longues pour deux raisons :

- Techniquement, il faut que les expériences soient faites sur des instruments qui fournissent un flux assez important pour que le signal obtenu avec des solutions de faible concentration soit exploitable. Cela n'est possible que sur des instruments tels que D22 à l'ILL ou ID2 à l'ESRF.

- D'autre part, nous avons vu précédemment que les hétérogénéités des solutions de longues chaînes jouent un rôle dans le domaine de vecteur de diffusion $q \leq 0.06\text{\AA}^{-1}$. Le pic des polyélectrolytes devrait se situer dans le même domaine de q et serait donc complètement masqué, quel que soit l'instrument utilisé. La seule manière d'étudier ces solutions faiblement concentrées est à nouveau d'éliminer les hétérogénéités.

L'analyse des spectres de diffusion montre donc que :

- les chaînes de P3TNaA sont hydrophiles,
- la structure de leurs solutions aqueuses est en accord avec le modèle isotrope et les lois d'échelle prédites pour les polyélectrolytes flexibles.

3.4. Comparaison SAXS et SANS

La longueur de corrélation définie à partir du pic des polyélectrolytes est une caractéristique purement intermoléculaire. Cependant, la position du pic est généralement déterminée à partir de la fonction de structure totale qui inclut les corrélations intra- et intermoléculaires. Plusieurs solutions de concentrations supérieures à c^* ont été étudiées en parallèle par SAXS et par SANS.

Quelle que soit la concentration, la position du maximum des fonctions de structure mesurées par SAXS est inférieure à celle des fonctions de structures mesurées par SANS. La position des pics en régime semi-dilué est ajustée sans imposer ni la loi de puissance ni le préfacteur et conduit à :

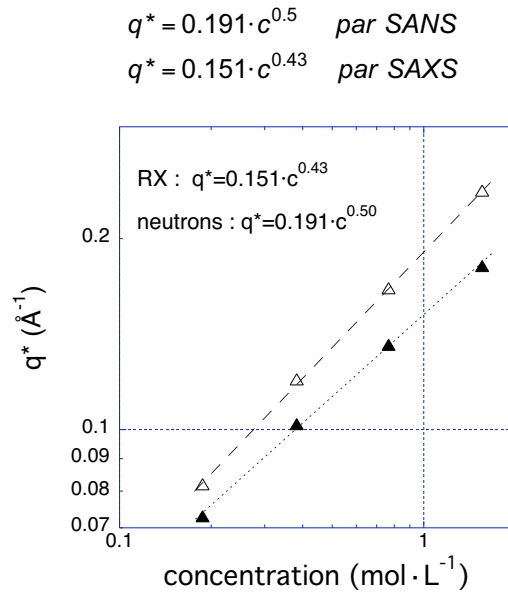


Figure 2-12 Différence entre la diffusion aux rayons X (triangles pleins) et la diffusion de neutrons (triangles vides) sur la position des pics.

La différence entre les deux techniques est d'autant plus accentuée que la concentration augmente. Pour une concentration de $0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la différence entre les positions des pics est de l'ordre de 10%. Ce résultat est parfaitement en accord avec les différences observées par Combet et al. sur des chaînes de PSSNa²⁸ qui résulte du fait que les fonctions $S_{mm}(q)$ et $S_{cc}(q)$ ne présentent pas un maximum à la même position dans l'espace réciproque (le facteur de forme associé aux contre-ions est différent de celui du macroion). Il est donc important de ne pas conclure de manière trop hâtive quant au comportement des solutions de polyélectrolytes si le régime semi-dilué est caractérisé par une loi de puissance inférieure à 0.5 par diffusion de rayons X.

3.5. Courbe universelle

Il a été démontré que la longueur de corrélation ξ_c d'un polyélectrolyte hydrophile flexible est donnée par la relation²⁹ :

$$\xi_c = f_{eff}^{-2/7} \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{-1/7} \cdot (b \cdot c)^{-1/2}$$

où b est la taille du monomère ; ℓ_B , la longueur de Bjerrum ; f_{eff} , la charge effective de la chaîne ; c , la concentration. Dans le cas où les chaînes sont totalement chargées, les contre-ions sont en partie condensés le long de la chaîne et, d'après Manning, la charge effective correspond à la charge critique ($f_{\text{crit}}=b/\ell_B$). La longueur de corrélation s'exprime alors plus simplement :

$$\xi_c = \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{1/7} \cdot (b \cdot c)^{-1/2}$$

Expérimentalement, la position du pic q^* représente la distance caractéristique entre les chaînes. Si le système suit effectivement le modèle isotrope et les lois d'échelle afférentes, il doit y avoir un lien direct entre q^* et $1/\xi_c$. Ce résultat a déjà été démontré dans le cas de polyélectrolytes flexibles saturés de type poly(styrène sulfonate). Les positions des pics se trouvent effectivement sur une courbe universelle qui correspond à une droite parallèle à celle définie par $q^*=2\pi/\xi_c$ ²⁸. Aux incertitudes près, les positions des pics de P3TNaA se retrouvent sur la même courbe. Ceci est une preuve expérimentale supplémentaire du caractère flexible du P3TNaA et de son caractère hydrophile puisque ses propriétés structurales suivent les lois d'échelle établies pour les polyélectrolytes flexibles hydrophiles lorsque la condensation des contre-ions est prise en compte suivant l'approche de Manning-Oosawa.

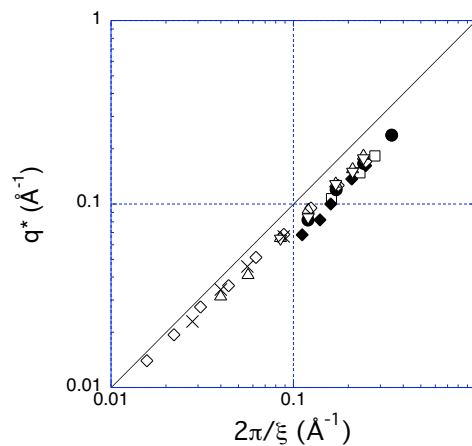


Figure 2-13 Position du pic q^* en fonction de $2\pi/\xi$ pour différents polyélectrolytes : P3TAA à $DP_n=125$ (losanges pleins), P3TAA à $DP_n=60$ (cercles pleins), P3TAA à $DP_n=45$ (carrés vides), NaPSS (losanges vides), AMAMPS 95% (triangles pointes vers le haut vides), AMAMPS 51% (triangles pointes vers le bas vides), PMVP (croix). Outre nos données expérimentales, les autres données sont issues de Combet et al.²⁸

4. SOLUTION EN PRÉSENCE DE SEL AJOUTÉ

En absence de sel, les polyélectrolytes conjugués de type P3TNaA non-régiorégulier se comportent comme des polyélectrolytes saturés flexibles hydrophiles. Qu'en est-il en présence de sel ?

A priori, l'addition d'un sel peut avoir deux conséquences distinctes sur la structure des solutions aqueuses d'un polyélectrolyte conjugué.

▪ L'ajout de sel à une solution de polyélectrolyte saturé flexible conduit toujours à effet **d'écrantage des charges électrostatiques**, soit une diminution de la longueur d'écran de Debye. Lorsque celle-ci est de l'ordre de la longueur de Bjerrum, la chaîne se comporte comme une chaîne neutre avec une longueur de corrélation égale à ξ_c . La fonction de structure des chaînes de polyélectrolyte est alors une Lorentzienne :

$$I(q) \propto \frac{1}{1 + q^2 \cdot \xi_c^2}$$

▪ D'un autre côté, la forte polarisabilité des polymères conjugués peut conduire à une agrégation des chaînes côté par côté comme pour le polydiacétylène P4BCMU en solution dans le toluène à basse température³⁰. Dans ce cas, l'intensité diffusée aux petits angles augmente de façon importante. Il se peut donc qu'un tel effet apparaisse dans le cas des polyélectrolytes conjugués lorsque l'on écrante l'interaction électrostatique.

4.1. Ajout d'un sel monovalent : NaCl

4.1.1. Force ionique des solutions

Dans un premier temps, la force ionique de la solution de P3TNaA est modifiée par l'addition du sel monovalent NaCl. De cette manière, tous les autres paramètres, hormis la force ionique, restent constants. Toute l'étude est faite avec une solution de concentration en unités monomères égale à $0.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à laquelle sont rajoutées des quantités contrôlées

de NaCl. Dans ce cas, la force ionique totale est la somme de la force ionique de la solution-mère I_0 et de celle introduite par le sel I_{NaCl} .

$$I_{totale} = I_0 + I_{NaCl}$$

$$I_{totale} = f_{eff} \cdot C + 2 \cdot C_{NaCl}$$

La concentration en sel ajouté varie entre 0 et 1 mol·L⁻¹ et conduit à une variation de la force ionique sur un ordre de grandeur. Quelle que soit la quantité de sel ajouté, les solutions conservent une apparence homogène.

Tableau 2-2 Force ionique des solutions

[NaCl], mol·L ⁻¹	0	0.01	0.05	0.1	1
I_{totale} , mol·L ⁻¹	0.184	0.204	0.284	0.384	2.184
I_{totale}/I_0	1	1.1	1.5	2.1	11.9
λ_D , Å	10	9.5	8.1	6.9	2.9

4.1.2. Résultats expérimentaux

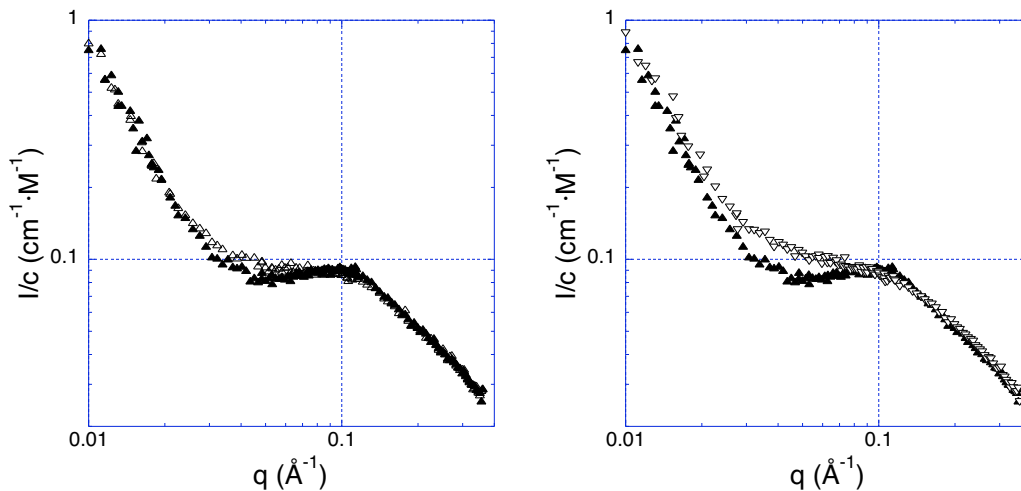


Figure 2-14 Évolution des spectres de diffusion par ajout de NaCl. À gauche : solutions à I_0 (triangles pleins) et à $1.5 \cdot I_0$ (triangles vides). À droite : solutions à I_0 (triangles pleins) et à $2.1 \cdot I_0$ (triangles pointés vers le bas vides) (PAXY-LLB).

Pour des forces ioniques inférieures ou égales à $2 \cdot I_0$, le signal de diffusion conserve le même aspect et présente 3 zones distinctes :

- Grands angles : $q \geq 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
- Région du maximum : $5 \cdot 10^{-2} \leq q \leq 1.3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$
- Remontées aux petits angles : $3 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$

Aux grands angles, la décroissance de l'intensité diffusée devient plus abrupte lorsque la concentration en sel augmente. Ce phénomène est identique à celui observé par El Brahmî²⁰ et aux résultats obtenus sur les solutions sans sel lorsque la concentration en polymère augmente. Il est directement lié à l'augmentation de la force ionique.

Les hétérogénéités associées à une remontée aux petits angles de l'intensité diffusée dépendent en général de la force ionique. Pour les solutions aqueuses de P3TNaA, ce n'est pas le cas et l'intensité diffusée aux petits angles reste identique quelle que soit la concentration en sel ajouté. Les hétérogénéités ne disparaissent donc pas par ajout de sel et probablement préexistent aux chaînes hydrosolubles. Cependant, si leur proportion ne diminue pas, elle n'augmente pas non plus. Il semble donc que l'état de dispersion des chaînes ne soit pas sensible à la force ionique. Ce résultat inattendu est sans doute à relier au caractère flexible du P3TNaA.

Les changements sont surtout visibles dans la zone du maximum. Bien que le pic soit moins marqué à forte force ionique, il semble déplacé vers de plus petites valeurs de q . Ce résultat correspond aux observations expérimentales faites sur les polyélectrolytes saturés. Cependant, il est totalement contraire aux prédictions théoriques qui prévoient que la longueur de corrélation diminue avec l'augmentation de la force ionique. Les expériences sur le polystyrène sulfonate ont été reprises par Nishida et al³¹. En séparant la contribution intermoléculaire du signal total, ils ont montré que le déplacement du pic purement intermoléculaire (vers de plus grandes valeurs de q) correspondait effectivement à une diminution de ξ_c . Une conclusion définitive quant au déplacement du pic n'est donc permise que dans le cas où l'on sépare fonctions de structure intra- et intermoléculaires.

Mises à part les proportions d'hétérogénéités présentes initialement en solution, ces observations sont similaires à celles que l'on peut faire à partir des fonctions de structure

des solutions aqueuses de chaînes de plus petite taille ($DP_n=45$). La masse des chaînes n'influe donc pas sur la structure des solutions aqueuses en présence de sel.

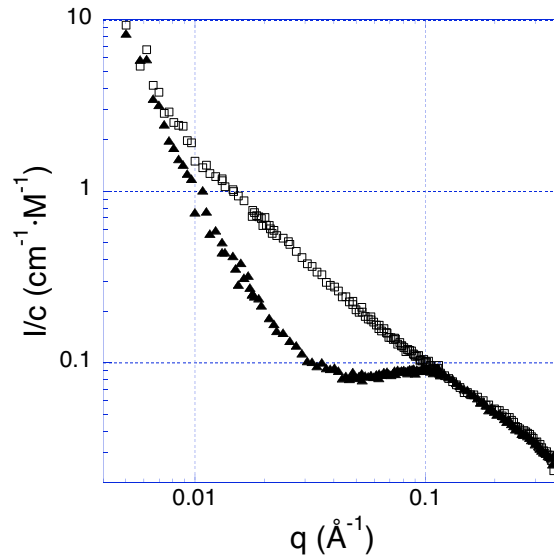


Figure 2-15 Disparition du pic à forte force ionique : solution à I_0 (triangles pleins) et solution à $12 \cdot I_0$ (carrés vides) (PAXY-LLB).

Quelle que soit la taille des chaînes, le pic des polyélectrolytes disparaît complètement lorsque la force ionique est importante, de l'ordre de $12 \cdot I_0$. La solution reste toutefois limpide et stable avec le temps. Comme annoncé précédemment, une telle évolution peut être due à l'écrantage des interactions électrostatiques ou bien à une agrégation des chaînes. Cependant, la présence des remontées aux petits angles empêche de conclure directement. Afin de résoudre cette question, l'échantillon ayant la force ionique la plus importante est analysé plus en détails. La remontée due aux hétérogénéités est soustraite grâce à une loi du type :

$$I(q) = 3 \cdot 10^{-7} \cdot q^{-3}$$

La courbe résultante tend alors vers un plateau pour de petites valeurs de q . Elle peut être ajustée sur une gamme de q comprise entre 0.010 et 0.025 \AA^{-1} par une lorentzienne de la forme :

$$I(q) = \frac{0.27}{1 + (40 \cdot q)^2}$$

Cela suggère qu'à forte force ionique, les interactions électrostatiques sont écrantées et que les chaînes de P3TNaA se comportent comme des chaînes neutres avec une longueur de corrélation ξ_c égale à 40Å, sans aucune agrégation supplémentaire.

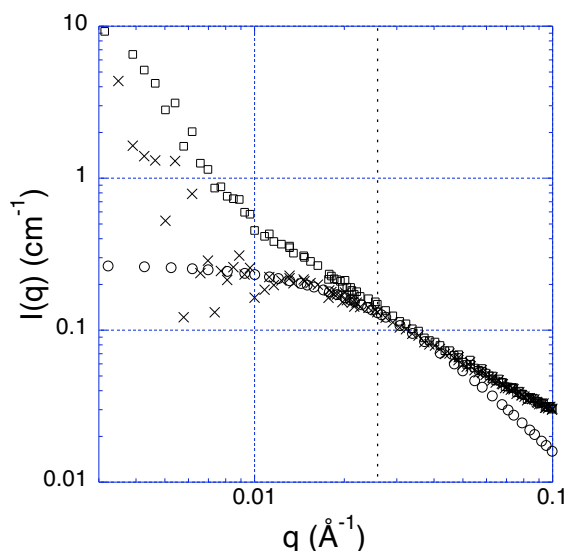


Figure 2-16 Suppression des hétérogénéités du spectre de la solution à $12 \cdot I_0$ (carrés). La courbe résultante (croix) se superpose avec une lorentzienne correspondant à une chaîne neutre avec $\xi=40\text{Å}$ (cercles). La comparaison est possible jusqu'à $q=0.025\text{Å}^{-1}$ (indiqué par le trait en pointillés).

4.1.3. Conclusion

Lorsqu'un sel monovalent est ajouté à une solution de polyélectrolyte conjugué flexible du type P3TNaA, les interactions électrostatiques sont écrantées et l'on observe un comportement identique à celui des solutions de polyélectrolytes saturés flexibles (ex : PSSNa 100% sulfoné). Un résultat similaire a été obtenu par Heeger et al. ³² avec un polyélectrolyte conjugué rigide issu du poly(phénylène-vinylène) mais l'origine est sans doute différente. En effet, le squelette conjugué est rigide et ce sont les longs groupements latéraux qui empêchent l'agrégation. Dans notre cas, les groupements latéraux sont courts et c'est le squelette conjugué flexible qui est à l'origine de la solubilité des chaînes même en présence de sel ajouté.

Puisque les solutions de P3TNaA ne présentent aucune agrégation spécifique en présence de sel ajouté et restent moléculairement dispersées, il n'est donc pas possible de contrôler l'état de dispersion des chaînes par variation de la force ionique.

Enfin, le fait que les hétérogénéités ne disparaissent pas lors de l'ajout de sel prouve que les agrégats préexistent en solution avant la saponification. La préparation des échantillons en amont est donc essentielle pour limiter la présence des remontées aux petits angles.

4.2. Ajout d'un sel divalent : CaCl_2

4.2.1. Arrangement des contre-ions et calcul de la force ionique

Considérons une solution d'un polyélectrolyte fortement chargé avec des contre-ions monovalents. Une partie des contre-ions sont évidemment condensés selon le principe de Manning-Oosawa. Lorsqu'un sel multivalent est introduit dans une telle solution, il se crée immédiatement un échange entre les contre-ions monovalents condensés le long de la chaîne et les ions multivalents.

Ce phénomène existe dans tous les cas mais selon la nature du polyélectrolyte et du contre-ion, la solution précipite. Deux types de mécanismes en sont essentiellement responsables³³.

- Lorsque l'affinité chimique entre les groupements chargés et les contre-ions est faible, la précipitation est due à l'attraction électrostatique. Dans ce cas, la resolubilisation est possible lorsqu'un large excès de sel est ajouté.
- Lorsque l'affinité chimique est forte, une interaction spécifique entre les groupements chargés et les ions multivalents apparaît. Aucune resolubilisation n'est envisageable.

Pour les contre-ions divalents, la précipitation n'a lieu qu'avec les polyélectrolytes faibles via une interaction spécifique couramment appelée complexation³⁴. Le contre-ion divalent M^{2+} peut réagir de deux manières différentes avec les charges de la chaîne :

▪ Soit M^{2+} forme un complexe avec un seul monomère du type AM^+ . Cet équilibre est caractérisé par une constante de complexation K_1 .

▪ Soit M^{2+} forme un complexe double avec deux monomères du type A_2M . Cette complexation est caractérisée alors par une constante supplémentaire K_2 .

$$K_1 = \frac{[AM^+]}{[M^{2+}] \cdot [A^-]}$$

$$K_2 = \frac{[A_2M]}{[AM^+] \cdot [A^-]}$$

Il a été montré³⁵ que la formation de complexes de type AM^+ est souvent accompagnée d'une double complexation. C'est effectivement le cas des ions Ca^{2+} où les constantes K_1 et K_2 sont élevées (3.7 et 2.0 respectivement). La création de telles structures conduit à la déshydratation partielle du contre-ion et le complexe devient hydrophobe. Alors que l'attraction électrostatique n'est pas suffisante pour induire une séparation de phase, l'hydrophobie l'emporte rapidement dans le cas des polyélectrolytes faibles et les chaînes précipitent³⁶.

Lorsque tous les ions de la chaîne de P3TNaA sont remplacés par des ions Ca^{2+} , la solution précipite fortement. Pour éviter toute démixtion, le sel $CaCl_2$ est donc ajouté en quantité contrôlée de telle manière que la charge effective de la chaîne reste supérieure à 0.54. Dans ce cas, tous les cations divalents, ainsi qu'une partie des ions Na^+ , sont condensés le long de la chaîne. La force ionique n'est donc due, dans les cas considérés, qu'aux ions Na^+ en solution et aux ions Cl^- du sel.

$$I_{totale} = c_{Na^+} + c_{Cl^-}$$

$$I_{totale} = f_{eff} \cdot c_p + 2 \cdot c_{CaCl_2} + 2 \cdot c_{CaCl_2}$$

$$I_{totale} = I_0 + 4 \cdot c_{CaCl_2}$$

Si elle était calculée comme la somme de la force ionique de la solution mère I_0 et de celle ajoutée par le sel divalent, la force ionique totale serait surestimée.

Soit X la proportion de monomères liés à des ions monovalents (libres ou condensés d'après le critère de Manning-Oosawa). La détermination de X permet de vérifier que la chaîne présente une charge effective égale à 0.54 (tant que $X > f_{\text{crit}}$)

$$X = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{unités répétitives}}} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Na}^+} + 2 \cdot n_{\text{Ca}^{2+}}}$$

avec $\begin{cases} n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{CaCl}_2} \\ n_{\text{Na}^+} = n_{\text{UR}} - 2 \cdot n_{\text{Ca}^{2+}} \end{cases}$

Tableau 3 Force ionique des solutions après ajout de CaCl_2 .

$[\text{Ca}^{2+}]$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.004	0.017	0.033
$[\text{Na}^+]$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.340	0.332	0.306	0.274
X	1	0.97	0.90	0.81
f_{eff}	0.54	0.54	0.54	0.54
I, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.184	0.200	0.252	0.316
I/I_0	1	1.1	1.4	1.7

4.2.2. Structure des solutions

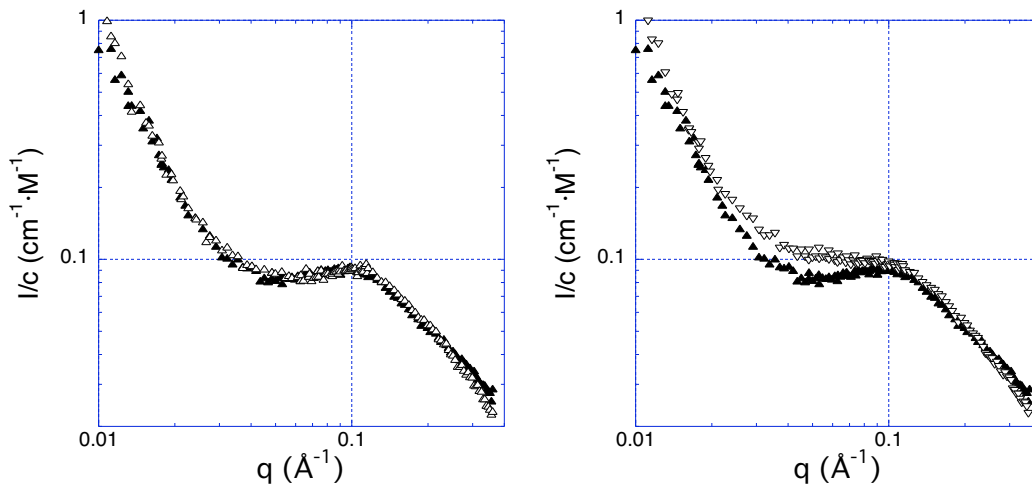


Figure 2-17 Évolution des spectres de diffusion par ajout de CaCl_2 . À gauche, solutions à I_0 (triangles pleins) et $1.4 \cdot I_0$ (triangles vides). À droite : solutions à I_0 (triangles pleins) et $1.7 \cdot I_0$ (triangles pointées vers le bas vides) (PAXY-LLB).

Dans l'ensemble, les spectres suivent une évolution continue au fur et à mesure que la force ionique de la solution augmente. Tout comme dans le cas de l'ajout de NaCl, les spectres sont divisés en trois zones :

- Grands angles : $q \geq 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
- Région du maximum : $5 \cdot 10^{-2} \leq q \leq 1.3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$
- Remontées aux petits angles : $3 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$

Les remontées aux petits angles des fonctions de structure sont quasiment identiques pour toutes les solutions étudiées. L'ajout de sel divalent à la solution ne contribue donc pas à l'agrégation des chaînes entre elles tant que X est supérieur à 0.8.

Les pics des polyélectrolytes sont déplacés très légèrement vers des valeurs de q plus petites. Ce phénomène est similaire à celui observé lors de l'ajout de sel monovalent bien que moins visible. L'addition de CaCl₂ en faible proportion n'a un effet que sur la longueur de corrélation du réseau temporaire associé au modèle isotrope.

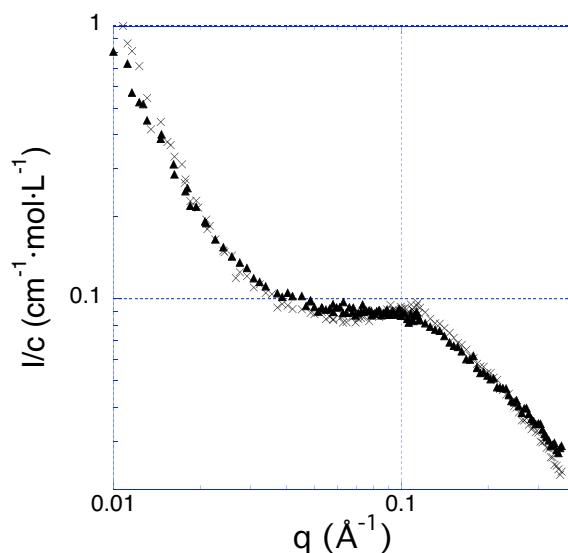


Figure 2-18 Influence de la nature du sel sur les spectres de diffusion : solution à $1.5 \cdot I_0$ par ajout de NaCl (triangles pleins) et solution à $1.4 \cdot I_0$ par ajout de CaCl₂ (croix). Dans les deux cas, la charge effective de la chaîne est égale à 0.54.

À faible force ionique, les spectres de diffusion des échantillons sont similaires quelle que soit la valence du sel utilisé. Tant que la charge de la chaîne est supérieure à 0.54, la présence de contre-ions condensés divalents n'affecte pas la structure de la solution. Ce résultat est valide tant au niveau de la structure à petite échelle qu'au niveau de la structure des hétérogénéités. Dans ces conditions, il apparaît que les propriétés des solutions de polyélectrolytes sont reliées principalement à la valence des ions libres.

4.2.3. Conclusion

L'effet d'un sel divalent varie en fonction de l'arrangement des ions. Tant que X est supérieur à b/l_b , la structure des chaînes en solution reste identique à celle des chaînes comportant uniquement des contre-ions condensés monovalents. L'effet de la complexation des ions Ca^{2+} sur P3TNaA n'est pas observable pour ces valeurs de X .

Cette étude mérite d'être poursuivie plus avant. En effet, ces travaux préliminaires amènent de nombreuses questions. À partir de quelle valeur de X la complexation est-elle observable par diffusion de rayonnement ? Cette complexation conduit-elle immédiatement à une séparation de phase ? Si non, quand apparaît-elle ? La forte hydrophobie du squelette conjugué conduit-elle à une séparation de phase plus précoce par rapport à des polyélectrolytes saturés ? Toutes ces questions méritent un travail approfondi afin d'avoir une meilleure compréhension des structures de polyélectrolytes conjugués en présence d'ions multivalents.

5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

L'étude de la structure moléculaire des solutions aqueuses de P3TNaA a été réalisée par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles.

Pour les solutions aqueuses en absence de sel ajouté, il a été démontré que la majorité des chaînes étaient moléculairement dispersées bien qu'elles aient une plus forte tendance à l'auto-association que les chaînes de polyélectrolytes saturés. Cette différence s'exprime par une remontée de l'intensité diffusée aux petits angles plus importante.

Le P3TNaA ($f \approx 1$) se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile flexible. En particulier, ses propriétés structurales suivent les mêmes lois d'échelle. En solution, les chaînes ont une conformation étirée et leur charge effective ($f_{\text{eff}}=0.54$) correspond celle prévue par l'approche de Manning-Oosawa.

L'addition d'un sel aux solutions aqueuses de P3TNaA a pour résultat d'écranter les interactions électrostatiques. Les chaînes se comportent comme des chaînes neutres pour les plus grandes forces ioniques (2M). La flexibilité du squelette polythiophène semble empêcher toute agrégation des chaînes entre elles. Il n'est donc pas possible de contrôler l'état de dispersion des chaînes de P3TNaA en solution aqueuse en faisant varier la force ionique.

Quelle que soit la valence des contre-ions condensés, la structure des chaînes en présence de sel est similaire tant que tous les ions libres sont monovalents. Le cas des ions divalents est cependant un point à approfondir afin de comprendre et maîtriser les phénomènes de complexation et de précipitation.

-
- ¹ J.-L. Barrat & J.-F. Joanny *Adv. Chem. Phys.* **94** (1996) 1-66
Theory of polyelectrolyte solutions
- ² J.-F. Joanny *Electrostatic effects in soft matter and biophysics NATO Science Series II vol. 46* (2001)
Scaling description of charged polymers
- ³ C. Holm, J.-F. Joanny, K. Kremer, R. R. Netz, P. Reineker, C. Seidel, T. A. Vilgis, R. G. Winkler *Adv. Polym. Sci.* **166** (2004) 67-111
Polyelectrolyte theory
- ⁴ G. S. Manning *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 924-934
Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions
- ⁵ F. Oosawa *Biopolymers* **6** (1968) 135-144
A theory on the effect of low molecular salts on the dissociation of linear polyacids
- ⁶ W. Essafi, F. Lafuma, D. Baigl, C. E. Williams *Europhys. Lett.* **71** (2005) 938-944
Anomalous counterion condensation in salt-free hydrophobic polyelectrolyte solutions : osmotic pressure measurements
- ⁷ A. Popov, D. A. Hoagland *J. Polym. Sci part B* **42** (2004) 3616-3627
Electrophoretic evidence for a new type of counter-ion condensation
- ⁸ L. M. Penafiel, T. A. Litovitz *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 3033-3038
Counterion condensation and ionic conductivity
- ⁹ T. Odijk *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.* **15** (1977) 477
Polyelectrolytes near the rod limit
- ¹⁰ J. Skolnick, M. Fixman *Macromolecules* **10** (1977) 944
Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte
- ¹¹ P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, F. Brochard *J. Phys. (France)* **37** (1976) 1461
Remarks on polyelectrolyte conformation
- ¹² P. G. de Gennes *Cornell University Press* 1979
Scaling concepts in polymer physics
- ¹³ J.P. Cotton, H. Benoît *J. Phys. (France)* **36** (1975) 905
- ¹⁴ P. Lindner, T. Zemb eds, « Neutron, X-ray and light scattering : introduction to an investigate tool for colloidal and polymeric system », North Holland Delta Series, Amsterdam 1991
- ¹⁵ J. S. Higgins, H. C. Benoît *Oxford University Press* 1996
Polymers and neutron scattering
- ¹⁶ R. C. Michel, W. F. Reed *Biopolymers* **53** (2000) 19-39
New evidence of the nonequilibrium nature of the « slow modes » of diffusion in polyelectrolyte solutions

- ¹⁷ S. Ghosh, R. M. Peitzsch, W. F. Reed *Biopolymers* **32** (1992) 1105-1122
Aggregates and other particles as the origin of the « extraordinary » diffusional phase in polyelectrolyte solutions
- ¹⁸ B. D. Ermi, E. J. Amis *Macromolecules* **31** (1998) 7378-7384
Domain structure in low ionic strength polyelectrolyte solutions
- ¹⁹ C. Esquenet, E. Buhler *Macromolecules* **34** (2001) 5287-5294
Phase behavior of associating polyelectrolyte polysaccharides. 1. Aggregation process in dilute solution
- ²⁰ K. El Brahmi PhD Strasbourg 1991
Étude des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses de copolymères acrylamide-acide acrylique en présence d'ions chrome (III)
- ²¹ M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthur *J. Phys.* **46** (1985) 649-655
Radius of gyration of a polyion in salt free polyelectrolyte solutions by SANS
- ²² R. Rulkens, G. Wegner, T. Thurn-Albrecht *Langmuir* **15** (1999) 4022-4025
Cylindrical micelles of wormlike polyelectrolytes
- ²³ Yu. D. Zaroslov, V. I. Gordeliy, A. I. Kuklin, A. H. Islamov, O. E. Philippova, A. R. Khokhlov, G. Wegner *Macromolecules* **35** (2002) 4466-4471
Self-assembly of polyelectrolyte rods in polymer gel and in solution : small-angle neutron scattering study
- ²⁴ J. P. Aimé, F. Bargain, M. Schott, H. Eckhardt, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 55-58
Structural study of doped and undoped polythiophene in solutions by small-angle neutron scattering
- ²⁵ G. W. Heffner & D. S. Pearson *Macromolecules* **24** (1991) 6295-6299
Molecular characterization of poly(3-hexylthiophene)
- ²⁶ B. César PhD Strasbourg 1995
Synthèse et caractérisation de copolymères poly(styrène)-b-poly(3-hexylthiophène)
- ²⁷ D. C. Boris & R. H. Colby *Macromolecules* **31** (1998) 5746-5755
Rheology of sulfonated polystyrene solutions
- ²⁸ J. Combet, M. Rawiso, F. Boué, *Macromolecules* **38** (2005) 7456-7569
Scattering functions of flexible polyelectrolytes in the presence of mixed valence counterions : condensation and scaling
- ²⁹ A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinstein *Macromolecules* **28** (1995) 1859-1871
Scaling theory of polyelectrolyte solutions
- ³⁰ M. Rawiso, J. P. Aimé, J.-L. Fave, M. Schott, M. A. Müller, M. Schmidt, H. Baumgartl, G. Wegner *J. Phys. (France)* **49** (1988) 861-880
Solutions of polydiacetylenes in good and poor solvent : a light and neutron scattering study

- ³¹ K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya, T. Shibano, *Macromolecules* **35** (2002) 4084-4089
Added salt effect on the intermolecular correlation in flexible polyelectrolyte solutions : small-angle scattering study
- ³² D. Wang, J. Lal, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger *Chem. Phys. Lett.* **348** (2001) 411-415
Small angle neutron scattering studies of a conjugated polyelectrolyte in aqueous solution
- ³³ M. Drifford & M. Delsanti *Physical Chemistry of polyelectrolytes Surfactant science series vol. 99 chap. 4* 135-161
Polyelectrolyte solutions with multivalent added salts : stability, structure and dynamics
- ³⁴ M. A. V. Axelos, M. M. Mestdagh, J. François, *Macromolecules* **27** (1994) 6594-6602
Phase diagrams of aqueous solutions of polycarboxylates in the presence of divalent cations
- ³⁵ I. Sabbagh, M. Delsanti, *Eur. Phys. J. E* **1** (2000) 75-86
Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations : specific interaction effect
- ³⁶ I. Sabbagh, M. Delsanti, P. Lesieur *Eur. Phys. J. B* **12** (1999) 253-260
Ionic distribution and polymer conformation near phase separation in sodium polyacrylate/divalent cations mixtures : small angles X-ray and neutron scattering

CHAPITRE 3

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES POLYIONS DE P3TNAA

L'étude réalisée par diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles nous a permis de montrer que les macroions de poly(3-thiophène acide acétique) P3TAA de taux de charge f égal à ou proche de 1 (P3TNaA pour $f=1$) :

- sont bien solubilisés à l'échelle moléculaire dans l'eau, aussi bien en absence qu'en présence de sel monovalent ajouté. Il existe une tendance à l'auto-association plus grande que pour les polyélectrolytes saturés, mais la majeure partie des macroions est dispersée dans la solution

- ont des caractéristiques structurales qui sont identiques à celles des polyélectrolytes flexibles fortement chargés en bon solvant.

Le caractère conjugué n'a donc aucune conséquence inattendue, en particulier sur l'état de dispersion des macroions P3TNaA, même en présence de sel ajouté. Les solutions semi-diluées de P3TNaA peuvent se décrire avec le modèle isotrope proposé par de Gennes et al. pour les polyélectrolytes flexibles.

Dans cette partie, nous nous intéressons à la structure électronique de ces macroions de P3TNaA en solution aqueuse. Pour cela, nous utiliserons la spectroscopie d'absorption UV-visible. À la différence des techniques de diffusion de rayonnement, cette technique peut sonder des solutions aqueuses de concentration plus faible (régime très dilué). Le but est d'étudier l'influence des charges électrostatiques portées par les groupements latéraux et les contre-ions condensés au voisinage des macroions sur la localisation, ou la délocalisation, des électrons π du squelette polythiophène. Cette influence peut être : directe (interactions électrostatiques entre un électron π et les charges distribuées le long du squelette), ou indirecte (via un changement de conformation dû aux interactions électrostatiques entre charges, ou densités de charge, localisées sur les groupements latéraux). Il s'agira donc d'évaluer celle qui joue le plus grand rôle et de savoir si une information quantitative sur la conformation des macroions de P3TNaA (concernant par exemple la longueur de persistance électrostatique) peut être obtenue à partir d'une simple caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.

1. Rappels	99
1.1. Structure électronique des polymères conjugués	99
1.1.1. Les principaux modèles	100
1.1.2. Chaîne planaire ou idéale	103
1.1.3. Effet de la dimérisation	104
1.1.4. Influence de la torsion	106
1.1.5. Influence des fluctuations de courbure	106
1.1.6. Conclusion	107
1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible	108
1.2.1. Approche macroscopique	108
1.2.2. Approche quantique	109
1.2.3. Règles de sélection	110
1.2.4. Influence de la conformation sur la forme de la bande d'absorption	111
2. Structure électronique des polyélectrolytes conjugués	113
3. Préparation des solutions	117
4. Effets non spécifiques aux polyélectrolytes conjugués	119
4.1. Influence du degré de polymérisation moyen des chaînes	119
4.2. Influence de la température	120
4.3. Influence de la régiorégularité	121
5. Effets spécifiques aux polyélectrolytes conjugués	125
5.1. Du polymère conjugué neutre au polyélectrolyte conjugué	125
5.2. Influence des contre-ions condensés	127
5.2.1. Influence de la nature du contre-ion	127
5.2.2. Influence de la distance des contre-ions condensés au squelette	129
5.3. Influence de la force ionique	131
6. Conclusions du chapitre	136

1. RAPPELS

1.1. Structure électronique des polymères conjugués

De façon générale, les molécules conjuguées sont constituées d'une alternance de simples et doubles (voire de triples) liaisons que l'on appelle séquences de doubles liaisons conjuguées¹⁻⁵.

Un atome de carbone présente une configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Afin de réaliser des liaisons covalentes avec d'autres atomes, ces orbitales atomiques se combinent entre elles (hybridation) pour former des orbitales hybrides.

- Si l'orbitale 2s s'hybride avec chacune des 3 orbitales p, 4 orbitales équivalentes sp^3 sont créées et contiennent chacune un électron. Cette hybridation conduit à la structure tridimensionnelle des composés carbonés tétraédriques.

- Si l'orbitale 2s est combinée avec 2 des 3 orbitales 2p ($2p_x$ et $2p_y$), trois orbitales sp^2 coplanaires sont créées. Par recouvrement avec une orbitale identique d'un atome voisin, une liaison σ apparaît. La 3^{ème} orbitale $2p_z$ reste inchangée. Elle contient un électron non apparié et est perpendiculaire au plan des liaisons σ . Lorsque deux orbitales $2p_z$ se recouvrent latéralement, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire liante π et une orbitale moléculaire antiliante π^* .

La double liaison à la base des molécules conjuguées est donc constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Lorsqu'il y a plus de deux atomes de carbone adjacents hybridés sp^2 , chaque orbitale $2p_z$ se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons π correspondants ne peuvent être assignés à un atome particulier : c'est le phénomène de conjugaison. La structure réelle de la molécule ne peut plus être représentée par la formule chimique classique mais elle est décrite par des structures résonantes.

Par rapport aux électrons σ des simples liaisons, les électrons π des doubles liaisons conjuguées sont davantage mobiles, délocalisés sur la molécule et sensibles à des énergies du même ordre de grandeur que celles des photons de la lumière visible. Ainsi, les molécules et macromolécules conjuguées absorbent la lumière visible et sont colorées.

La longueur de conjugaison représente le degré de délocalisation des électrons π le long d'une chaîne. C'est une notion très importante car un certain nombre de propriétés des molécules, ou macromolécules, en dépendent^{1,2,6}. C'est le cas par exemple de la couleur, la polarisabilité ou encore l'énergie de la plus basse transition électronique autorisée. Cette

longueur de conjugaison peut se définir de plusieurs manières, à partir de différentes grandeurs expérimentales. Mais c'est habituellement la longueur d'onde du maximum du spectre d'absorption UV-visible des molécules, λ_{\max} , qui permet de l'évaluer. Cette longueur résulte évidemment de tout ce qui peut limiter l'extension spatiale de la conjugaison, c'est-à-dire : la longueur des chaînes, les défauts chimiques, les rotations ou torsions des monomères les uns par rapport aux autres et le désordre conformationnel dû aux fluctuations de courbure et de torsion. La présence de charges électrostatiques localisées le long de la chaîne peut aussi avoir un effet. C'est d'ailleurs cet effet qui nous intéresse plus particulièrement dans ce chapitre.

1.1.1. Les principaux modèles

Modèle de Kuhn

Dans le modèle de la boîte quantique de Kuhn⁷, le mouvement des électrons π est délimité sur un segment de longueur $L=Nd$. Les états stationnaires des électrons π sont représentés par des états $|\Psi\rangle$, ou des fonctions d'onde $\Psi(x)=\langle x|\Psi\rangle$, solutions d'une équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

H ne contient qu'un terme d'énergie cinétique. Avec les conditions aux limites $\Psi(0)=\Psi(L)$, les énergies des états stationnaires sont quantifiées :

$$\left. \begin{aligned} E(k) &= \frac{h^2 \pi^2}{2mL} \cdot k^2 \\ \Psi_k(x) &= \sin\left(\frac{\pi k x}{L}\right) \end{aligned} \right\} \text{avec } k \text{ entier } > 0$$

À partir de l'énergie $E(k)$ ainsi déterminée, il est possible de calculer la longueur d'onde d'absorption principale λ_{\max} d'une chaîne conjuguée de N atomes de carbone. En considérant N pair, conformément au principe de Pauli, les $N/2$ états les plus bas sont remplis. Les niveaux supérieurs étant vides, l'existence d'une bande d'absorption est essentiellement due au saut d'un électron depuis le niveau occupé le plus haut appelé HOMO vers le niveau libre le plus bas appelé LUMO. La différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO vaut :

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot (N+1) = \frac{h^2}{8md^2} \cdot \frac{(N+1)}{N^2}$$

et

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mcd^2}{h} \cdot \frac{N^2}{(N+1)}$$

Ces relations, qui donnent une variation en $1/N$ pour l'énergie et en N pour la longueur d'onde d'absorption principale, sont d'assez bonnes approximations pour les oligomères conjugués solubles. Toutefois, elles conduisent à des valeurs asymptotiques qui ne correspondent pas à la réalité (délocalisation infinie). Il faut, pour décrire les expériences, introduire une alternance des longueurs de liaison⁸. Dans le modèle de la boîte quantique, pour obtenir une localisation des électrons π , c'est-à-dire une longueur d'onde d'absorption principale de valeur finie, lorsque N augmente, il suffit d'introduire un potentiel sinusoïdal^{6,9}.

Méthode de Hückel

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, il est possible d'utiliser la méthode de Hückel qui est la forme la plus simple de la théorie des orbitales moléculaires pour les systèmes conjugués. Les approximations de cette méthode sont :

- Les interactions entre électrons sont négligées. L'hamiltonien H est alors la somme de termes à un électron :

$$H = \sum (T_i + V_{\text{eff}i})$$

où T_i est l'énergie cinétique de l'électron i ; $V_{\text{eff}i}$, l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ moyen des noyaux et des autres électrons. Cet hamiltonien contient aussi l'approximation adiabatique qui consiste à négliger l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle entre noyaux est une constante qui ne dépend pas des coordonnées des électrons i .

- $|\Psi\rangle$ est développé sur la base des seules orbitales atomiques qui assurent les liaisons π . Dans l'approximation des liaisons fortes habituelle, on considère l'ensemble des orbitales atomiques de valence. L'approche de Hückel consiste donc à négliger les orbitales hybrides ou les électrons σ . En fait, les électrons σ sont traités comme des électrons de cœur et leur influence se retrouve dans les termes $V_{\text{eff}i}$.

Pour les polyacétylènes et polythiophènes, on se limite donc aux orbitales atomiques 2p des carbones sp^2 qui assurent les liaisons π . Si $|l\rangle$ représente l'état atomique au site l, $|\Psi\rangle$ est la combinaison linéaire des états atomiques :

$$|\Psi\rangle = \sum c_l |l\rangle$$

En projetant l'équation de Schrödinger sur l'ensemble des sites, on obtient un système d'équations linéaires et homogènes en c_l :

$$\sum_l (H_{ml} - E \cdot S_{ml}) \cdot c_l = 0$$

avec $H_{ml} = \langle m | H | l \rangle$
 $S_{ml} = \langle m | l \rangle$

Une solution est obtenue en annulant son déterminant. Il y a évidemment autant de solutions que de lignes ou de colonnes au déterminant et les coefficients c_l sont obtenus en prenant les mineurs d'ordre l. Dans l'approche de Hückel, pour résoudre le système, on fait les hypothèses supplémentaires suivantes :

- $S_{ml} = \delta_{ml}$ (δ étant le symbole de Kronecker). Les intégrales de recouvrement sont négligées et cela revient à considérer l'ensemble des orbitales $|l\rangle$ comme une base orthonormée.

- $H_{ll} = \alpha$, $H_{l,l+1} = \beta$ et $H_{ml} = 0$ si m différent de l-1, et l+1. Ainsi l'intégrale de Coulomb à un électron α est une constante pour des orbitales identiques et ne dépend pas de la position de ces orbitales dans la molécule. De même, l'intégrale de résonance ou de transfert à un électron β est une constante pour des liaisons similaires et ne dépend pas de l'environnement.

Le système d'équation linéaires à résoudre devient alors :

$$(\alpha - E) \cdot c_l - \sum_{m=l-1}^{l+1} \beta_{ml} \cdot c_m = 0$$

L'équation séculaire de Hückel correspond à l'annulation du déterminant. α et β sont négatifs et en général $|\alpha|$ est petit par rapport à $|\beta|$. Il est donc naturel de négliger α . Finalement, dans la base $\{|l\rangle\}$, l'opérateur identité s'écrit :

$$Id = \sum_l |l\rangle\langle l|$$

Aussi, dans le cas d'orbitales atomiques identiques, lorsque l'origine des énergies est fixée à l'énergie des états atomiques $2p_z$, l'hamiltonien $H = Id \cdot H \cdot Id$ se réduit à¹⁰ :

$$H = \sum_l \sum_{m=l-1}^{l+1} \beta_{ml} \cdot |l\rangle\langle m|$$

1.1.2. Chaîne planaire ou idéale

Nous considérons le squelette polyacétylène $-(C=C)_N-$. L'hybridation des orbitales atomiques des atomes de carbone est du type sp^2 et ce sont les orbitales $2p_z$ non hybridées qui assurent les liaisons π . Les liaisons σ forment un zig-zag planaire ; les orbitales atomiques $2p_z$ qui constituent la base réduite $\{|l\rangle\}$ de l'approche de Hückel sont orientées perpendiculairement au plan formé par les liaisons σ .

Pour une chaîne fermée non dimérisée, l'hamiltonien réduit s'écrit :

$$H = \beta \cdot \sum_{m=l-1}^{l+1} |l\rangle\langle m|$$

La chaîne étant fermée et les atomes équivalents ainsi qu'équidistants, l'opérateur translation T qui transforme l'atome l en atome l+1 ($T|l\rangle = |l+1\rangle$) commute avec l'hamiltonien. On peut donc choisir pour les états $|\Psi\rangle$ les états propres de T. En prenant pour valeur propre de T : $t = \exp(-i kd)$, on obtient :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_k\rangle = \frac{1}{N^{1/2}} \cdot \sum_l \exp(i k l d) |l\rangle$$

La somme sur l'indice l va de 1 à N, le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. On peut alors calculer l'énergie E(k) correspondant à cette orbitale moléculaire en projetant l'équation de Schrödinger sur l'état $|\Psi_k\rangle$: $\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle$.

$$E(k) = 2\beta \cdot \cos(kd)$$

Par ailleurs, les valeurs de k acceptables sont données par les conditions cycliques de Born-von Karman : $\langle l | \Psi_k \rangle = \langle l + N | \Psi_k \rangle$:

$$k = n \left(\frac{2\pi}{Nd} \right) \text{ avec } N \text{ entier } \neq 0$$

Les conditions de périodicité de E(k) montrent qu'il suffit de considérer la première zone de Brillouin : $-\pi/d < k \leq \pi/d$ et les états $k=0$ sont dégénérés puisque $E(k) = E(-k)$. Dans la limite N grand, on a une bande quasi-continue d'états.

En accord avec le principe de Pauli, dans l'état le plus stable, les N électrons π occupent les N/2 états d'énergie négative ou nulle et le niveau de Fermi correspond à $E_F = 0$, soit à

l'énergie d'un état atomique $2p_z$. Le module du vecteur d'onde de Fermi est $k_F = \pi/2d$. Dans l'approximation de Hückel, une chaîne de polyène non-dimérisée, fermée, a donc une bande π à demi-remplie, ce qui lui confère un caractère conducteur. L'absorption optique principale, ou la transition électronique HOMO-LUMO est, dans la limite N grand :

$$\Delta E = \frac{4\beta\pi}{N}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{4\beta\pi} \cdot N$$

On retrouve donc une variation en $1/N$ pour l'énergie, et en N pour la longueur d'onde d'absorption principale.

A ce stade, on peut remarquer que la structure électronique d'une chaîne ouverte n'est pas exactement la même que celle d'une chaîne fermée. En particulier, les relations de ΔE et λ_{\max} ne sont pas identiques. Mais, lorsque N est très grand, ça ne change pas la physique du problème. Les différences entre chaîne ouverte et chaîne fermée sont alors négligeables pour ce qui concerne la structure de bande. On peut donc utiliser systématiquement les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman.

1.1.3. Effet de la dimérisation

Le caractère conducteur auquel on aboutit lorsque l'on suppose une égale probabilité de formation d'une liaison π à gauche ou à droite d'un atome de carbone, comme c'est le cas pour la molécule de benzène, est en contradiction avec l'expérience qui montre que les polyènes sont des isolants de bande. On peut évidemment invoquer les interactions entre électrons π pour expliquer ce fait expérimental. Cependant, dans l'approche de Hückel, ces interactions sont précisément négligées. On a donc recours au couplage électrons-phonons^{8,10}. Ainsi une onde longitudinale, de périodicité $2k_F$, permet d'ouvrir une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi E_F , ce qui abaisse l'énergie électronique totale des états occupés aux dépens de l'énergie élastique. C'est l'analogie d'une transition de Peierls pour un cristal unidimensionnel et, pour une bande π à demi-remplie, cela conduit à une dimérisation. Alternativement le long de la chaîne, on a des distances carbone-carbone d_1 et d_2 différentes, telles que $d_1+d_2=2d$, et deux intégrales de transfert β_1 et β_2 doivent être considérées.

L'hamiltonien réduit devient :

$$H = \beta_1 \sum_l \{ |2l\rangle \langle 2l+1| + |2l+1\rangle \langle 2l| \} + \beta_2 \sum_l \{ |2l\rangle \langle 2l-1| + |2l-1\rangle \langle 2l| \}$$

Cette fois, c'est l'opérateur T^2 , de valeur propre $t^2 = \exp(-2ikd)$, qui commute avec l'hamiltonien. Les états $|\Psi\rangle$ sont donc tels que :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_k\rangle = \sum_l \exp(2i k l d) [A|2l\rangle + B|2l+1\rangle]$$

En projetant sur les états $|2l\rangle$ et $|2l+1\rangle$ l'équation de Schrödinger, avec pour $|\Psi\rangle$ la relation précédente, on obtient un système de deux équations linéaires et homogènes en A et B :

$$\begin{aligned} -E \cdot A &+ [\beta_1 + \beta_2 \cdot \exp(-2i k d)] \cdot B = 0 \\ [\beta_1 + \beta_2 \cdot \exp(2i k d)] \cdot A &- E \cdot B = 0 \end{aligned}$$

Ce système conduit à :

$$E(k) = \pm [\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \cos(2k d)]^{1/2}$$

$$\frac{B}{A} = \frac{E(k)}{\beta_1 + \beta_2 \exp(-2i k d)}$$

Pour N atomes de carbone, la condition de normalisation $\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle$ implique $|A| = N^{-1/2}$. On a donc :

$$|\Psi_k\rangle = N^{-1/2} \cdot \sum_l \exp(2i k l d) \cdot [|2l\rangle + (\beta_1 + \beta_2 \cdot \exp(2i k d)) |2l+1\rangle]$$

Les conditions cycliques de Born Von Karman ($\langle 2l | \Psi_k \rangle = \langle 2l+N | \Psi_k \rangle$) imposent des valeurs de k correspondant à $k = n(2\pi/Nd)$. La périodicité de E(k) montre qu'il suffit de considérer la première zone de Brillouin, définie cette fois par $-\pi/2d < k \leq +\pi/2d$, et les états $k \neq 0$ sont dégénérés puisque $E(k) = E(-k)$. Lorsque β_1 tend vers $\beta_2 = \beta$, l'énergie vaut alors $E(k) = \pm 2\beta \cos(kd)$. Ces deux sinusoides se croisent en bord de zone, c'est-à-dire pour $k = \pm\pi/2d$. Pour $\beta_1 \neq \beta_2$, les dégénérescences de ces deux points de croisement sont levées : il y a ouverture d'une bande interdite. Ainsi pour $k = \pm\pi/2d$, $E = [(\beta_1 - \beta_2)^2]^{1/2}$ et la levée de dégénérescence est :

$$\Delta E = 2 \cdot [(\beta_1 - \beta_2)^2]^{1/2}$$

En posant $\beta_1 = \beta + |\varepsilon|$ et $\beta_2 = \beta - |\varepsilon|$, ce qui correspond à une simple et une double liaison dans la notation chimique habituelle ($\beta < 0$), cette expression devient :

$$\Delta E = 4 \cdot |\varepsilon|$$

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{4 \cdot |\varepsilon|}$$

Dans la limite N grand, on a donc deux bandes π quasi-continues d'états. Elles sont séparées par une bande interdite de largeur $4|\varepsilon|$. Les N électrons π occupent les N/2 états

liants correspondant à la bande π , d'énergies négatives. Les électrons de valence remplissent complètement la bande π et laissent la bande π^* , d'énergies positives, vide. La chaîne dimérisée se comporte comme un isolant de bande et, en pratique, la bande interdite tombe dans le visible ($\Delta E=2-4$ eV), ce qui explique le caractère coloré des polyènes.

Finalement, les expressions de ΔE et λ_{\max} indiquent clairement que la dimérisation donne une longueur de conjugaison finie, pour N grand. Ainsi, la longueur d'onde d'absorption principale λ_{\max} augmente avec N dans le domaine des oligomères, mais elle atteint une valeur finie lorsque les chaînes deviennent plus grandes, c'est-à-dire dans le domaine des polymères. Ce point est important.

1.1.4. Influence de la torsion

La longueur de conjugaison dépend du nombre N de carbone, soit du degré de polymérisation, mais également de la valeur de l'intégrale de transfert β . Celle-ci est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques $2p_z$. Elle est donc sensible à la géométrie locale des chaînes, ou encore à l'isomérisme de rotation. Des interactions spécifiques entre groupements latéraux peuvent introduire une torsion représentée par un angle ϕ entre les directions des orbitales atomiques $2p_z$ autour de la liaison C-C. L'intégrale β est alors remplacée par $\beta\langle\cos\phi\rangle$. On peut envisager différents modèles faisant intervenir des torsions régulières, de même signe, ou alternativement de signes opposés. Dans tous les cas, cela conduit à une localisation, soit une diminution de la valeur de λ_{\max} ^{6,11}. Pour les chaînes dimérisées, c'est la même chose. Cette fois, les torsions accentuent les différences entre les intégrales de transfert β_1 et β_2 , et donc augmentent la largeur de la bande interdite.

1.1.5. Influence des fluctuations de courbure

Les fluctuations de courbure et de torsion, même si elles ne représentent qu'un faible désordre conformationnel, conduisent également à une localisation. L'étude de leur influence consiste en fait à étudier le couplage de la structure électronique des électrons π à la conformation moyenne des chaînes. Ce problème est complexe et a été abordé de différentes manières¹²⁻¹⁹.

On peut traiter les fluctuations de courbure et de torsion en perturbations dans le cadre du modèle de Hückel¹². En considérant une chaîne non dimérisée et se limitant à la

courbure qui est caractérisée par un angle θ entre les directions des orbitales atomiques $2p_z$, l'intégrale de transfert devient :

$$\beta(\theta) = \beta \cdot \cos \theta = \beta \cdot \left(1 - \frac{\theta^2}{2} + o(\theta^4) \right)$$

L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = H_0 + V$$

H_0 est l'hamiltonien non perturbé défini dans le cadre de la chaîne non dimérisée fermée et V est le terme de perturbation donné par :

$$V = -\frac{\beta}{2} \cdot \sum_l \left[(\theta_{l+1} - \theta_l)^2 \cdot |l\rangle\langle l+1| + (\theta_l - \theta_{l-1})^2 \cdot |l\rangle\langle l-1| \right]$$

En moyenne, il apparaît alors que l'intégrale de transfert s'écrit :

$$\beta_{eff} = \beta \cdot \left[1 - \frac{d}{2 \cdot l_p} + o(\theta^4) \right]$$

où l_p est la longueur de persistance de la chaîne définie par la relation : $\langle \cos \theta \rangle = \exp(-d/l_p)$. Ainsi, lorsque la chaîne devient plus flexible, l'intégrale de transfert diminue. Cette relation montre que, pour une chaîne dimérisée, les fluctuations de courbure accentuent les différences entre les intégrales de transfert β_1 et β_2 ($d_1 \neq d_2$), ce qui revient à augmenter la largeur de la bande interdite et donc à réduire la valeur de λ_{max} .

1.1.6. Conclusion

La longueur de conjugaison n'est reliée qu'exceptionnellement à la longueur de la chaîne. Une telle relation n'est en effet correcte que pour les oligomères. Pour les polymères, ce sont plutôt les caractéristiques conformationnelles qui jouent un rôle majeur et limitent la longueur de conjugaison. Il est évidemment difficile de séparer les effets de torsion, de ceux qui sont reliés aux fluctuations de courbure et de torsion. Au total, ils représentent l'influence de la conformation moyenne locale. Dans tous les cas, c'est la perte de planéité du squelette conjugué, ou la perte des corrélations d'orientation des orbitales atomiques $2p_z$ des atomes de carbone successifs, qui limitent la longueur de conjugaison. Les changements de conformation à plus grande échelle spatiale ont aussi des conséquences sur la structure électronique des électrons π , comme nous le verrons au chapitre suivant.

Les chaînes ne sont pas toujours isolées et leur interaction peut conduire à une modification de la structure électronique des électrons π de leur squelette conjugué. Cette modification peut être une localisation, mais les possibilités de transfert, d'une chaîne à une

autre, peuvent également induire une délocalisation (agrégats ou solide cristallins). On détermine alors des longueurs de conjugaison effectives ou apparentes.

Finalement, les défauts chimiques et d'alternance entraînent une localisation des électrons π . Ils constituent un désordre fort qui peut modifier aussi bien les intégrales de résonance β que les intégrales de Coulomb α . Nous les avons ignorés car, pour nos polymères (P3TMA ou P3TAA et P3TNaA), leur nombre semble négligeable.

1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos polyélectrolytes conjugués en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible. Il nous semble donc utile de rappeler quelques généralités concernant cette technique et son application aux polymères conjugués.

1.2.1. Approche macroscopique

L'absorption d'un faisceau monochromatique de photons par une épaisseur l de matière est décrite par la loi phénoménologique de Beer-Lambert²⁰ :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\kappa(\lambda) \cdot [J] \cdot \ell\right)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident de longueur d'onde λ , I , celle du faisceau transmis, $[J]$, la concentration molaire de l'espèce absorbante, κ , un coefficient de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde λ .

Cette loi est plus souvent exprimée en utilisant le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$, ou encore coefficient d'extinction, qui représente une section efficace d'absorption molaire (unité : $M^{-1}cm^{-1}s^{-1}$, ou $cm^2mmol^{-1}s^{-1}$). On définit alors l'absorbance (ou densité optique A) :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)[J] \cdot \ell}$$

et

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot [J] \cdot \ell$$

Pour des molécules isolées dans le vide à $T=0K$ (cas idéal), l'absorption correspond à une raie bien définie de largeur « naturelle » inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état excité (pour une excitation de nature électronique, elle est typiquement de l'ordre de $10^{-8}s$). Mais les molécules sont rarement isolées dans le vide et les raies mesurées à température ambiante ne sont pas infiniment étroites. Leur élargissement est alors essentiellement dû aux désordres statiques et dynamiques. L'information sur l'intensité de la

transition est donc obtenue en intégrant le coefficient d'absorption sur l'intervalle de longueurs d'onde, ou de fréquence, sur lequel s'étale la raie d'absorption. On définit habituellement le coefficient d'absorption intégré A par une somme sur l'ensemble des fréquences de la raie d'absorption, soit :

$$A = \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

La longueur d'onde du maximum d'absorption, λ_{\max} , ou longueur d'onde principale d'absorption, est une autre caractéristique des espèces absorbantes. Elle est reliée à une différence entre les niveaux d'énergie d'états électroniques occupé et vide, $\Delta E = h\nu$, par la relation :

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E}$$

En pratique : $\Delta E(\text{eV}) = 620/\lambda(\text{nm})$

Finalement, on est amené à prendre aussi en considération la valeur maximale du coefficient d'absorption molaire, ε_{\max} . Mais, ce coefficient n'est qu'une indication et non une mesure de l'amplitude de la transition.

1.2.2. Approche quantique

Le coefficient d'extinction molaire est relié à la section efficace d'absorption moléculaire par la relation : $\varepsilon(\lambda) = N_A \cdot \sigma(\lambda)$. $\sigma(\lambda)$ est une probabilité de transition par seconde, normée à l'unité de flux de photons incidents, qui est donnée par la règle d'or de Fermi. Dans l'approximation dipolaire, et pour une molécule non orientée, ou un faisceau incident non-polarisé, on a²¹ :

$$\sigma(\nu) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c} \cdot \sum_f h\nu \cdot |\langle f | \mathbf{P} | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i + h\nu)$$

où \mathbf{P} est la polarisation (vecteur), ou le moment dipolaire de la molécule ; i, son état initial d'énergie E_i ; f, un état final d'énergie E_f ; c, la célérité de la lumière ; ν , la fréquence.

En introduisant la force d'oscillateur de la transition i-f :

$$F_{i,f} = \frac{2m_e}{3e^2\hbar^2} \cdot (E_f - E_i) \cdot |\langle f | \mathbf{P} | i \rangle|^2$$

où m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, σ devient :

$$\sigma(\nu) = \frac{\pi e^2 h}{m_e c} \cdot \sum_f F_{i,f}$$

En pratique, c'est la relation entre la force d'oscillateur totale et le coefficient d'absorption intégré A que l'on utilise :

$$F = \left(\frac{4m_e \cdot c \cdot \epsilon_0}{N_A \cdot e^2} \cdot \ln 10 \right) \cdot A$$

L'utilisation des forces d'oscillateur est d'autant plus pratique qu'elles sont proportionnelles au produit du moment dipolaire de transition $|\mu_{fi}|$ et de l'énergie de barrière de la molécule.

$$F \propto \frac{|\mu_{fi}|^2}{\lambda_{\max}} \quad \text{avec : } |\mu_{fi}| = \sum_f \langle f | \mathbf{P} | i \rangle$$

Et plus précisément :

$$F = \frac{8\pi \cdot m_e \cdot c}{3 \cdot h \cdot e^2} \cdot \Delta E \cdot |\mu_{fi}|^2$$

1.2.3. Règles de sélection

Les spectres d'absorption des polymères conjugués correspondent à des transitions électroniques entre les niveaux π et π^* . Il s'agit de spectres de bandes puisque, pour les chaînes suffisamment longues, la structure électronique des électrons π est constituée de bandes quasi-continues d'états. Pour les oligomères, on sait que chaque transition électronique s'accompagne de changements des niveaux de vibration et de rotation.

Les transitions π - π^* peuvent être permises ou interdites. Dans le cas des molécules simples, les règles de sélection dipolaires se déduisent des symétries des orbitales moléculaires²². Pour les systèmes périodiques de grande taille, comme une longue chaîne rigide, les conditions cycliques de Born Von Karman imposent des règles de sélection sur les vecteurs \mathbf{k} associés aux fonctions d'onde. En schéma de zone réduite, elles correspondent à la loi de conservation⁹ : $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, où \mathbf{q} est le vecteur d'onde des photons incidents. Dans le domaine UV-visible, \mathbf{q} est très petit par rapport aux dimensions de la zone de Brillouin. On peut donc le négliger et l'approximation dipolaire revient à ne considérer que les transitions verticales ($\mathbf{k}' = \mathbf{k}$). Pour les systèmes périodiques de petite taille, comme une courte chaîne rigide, les conditions de Born-von Karman ne sont plus justifiées. Les règles de sélection sont alors différentes et certaines transitions non verticales deviennent permises. Elles sont bien sûr d'autant moins nombreuses que les chaînes sont plus longues. Mais, lorsque les chaînes sont flexibles, les transitions non verticales deviennent permises

car la longueur de persistance est en général plus petite que la longueur d'onde des photons incidents.

1.2.4. Influence de la conformation sur la forme de la bande d'absorption

On s'attend à ce que la spectroscopie d'absorption UV-visible donne indirectement une information sur la conformation moyenne des macromolécules, via en particulier le moment dipolaire.

Si l'on considère par exemple les fluctuations de courbure, on peut distinguer deux effets sur le spectre d'absorption UV-visible :

- Le premier est relié à l'influence des fluctuations sur le moment dipolaire \mathbf{P} des macromolécules et porte essentiellement sur la forme de la bande d'absorption
- Le second correspond à l'influence des fluctuations sur les énergies d'excitation et porte essentiellement sur la position de la bande d'absorption.

Une telle séparation n'a pas de réalité physique puisque les fluctuations de courbure jouent aussi bien sur le moment dipolaire des chaînes que sur la structure électronique de leurs électrons π . Mais elle est utile pour comprendre les effets les plus importants.

En supposant que la structure électronique des électrons π est indépendante de la conformation, la moyenne à l'équilibre thermodynamique de la section efficace d'absorption moléculaire ne porte plus que sur les éléments de matrice $\langle f|\mathbf{P}|i\rangle$. Par ailleurs, les règles de sélection dipolaires dépendent de la conformation et certaines transitions non verticales sont permises. Soos et Schweizer en ont tenu compte et leur calcul du coefficient d'extinction molaire montre que l'amplitude du maximum d'absorption, ϵ_{\max} , diminue lorsque les chaînes deviennent flexibles (désordre conformationnel) ou lorsque la température augmente²³. Corrélativement, la largeur de la bande d'absorption augmente ; le spectre s'étendant vers les énergies plus grandes ou les longueurs d'onde plus faibles. Par contre, la position du maximum d'absorption est quasiment identique quelle que soit la conformation moyenne des chaînes. Il y a bien un déplacement vers les plus grandes énergies lorsque la chaîne est plus flexible, mais ce déplacement est faible.

Précédemment, nous avons remarqué que la structure électronique des électrons π dépendait de la conformation moyenne des chaînes. Il en est donc de même des énergies d'excitation, $(E_f - E_i)$, qui interviennent dans l'expression de la section efficace d'absorption moléculaire. Pour une chaîne dimérisée, nous avons vu que l'influence des fluctuations de

courbure porte principalement sur la largeur de la bande interdite. Compte tenu de la relation de dispersion des photons, la position du maximum d'absorption, λ_{\max} , se déplace donc vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque les chaînes deviennent flexibles, ou lorsque la température augmente.

Plus la structure interne d'une macromolécule est dense, plus son extension spatiale ainsi que son moment dipolaire sont faibles. Pour la spectroscopie d'absorption, cela se traduit par un moment dipolaire de transition plus faible. Au premier ordre, l'amplitude de la bande d'absorption sera donc aussi plus faible. À l'inverse, plus la structure d'une macromolécule est étendue, plus le moment dipolaire de transition et l'amplitude de la bande d'absorption sont grands. Corrélativement, la position du maximum d'absorption se déplacera vers les plus grandes longueurs d'onde en accord avec une délocalisation plus grande des électrons π . Finalement, on peut souligner qu'une relation entre la longueur de persistance l_p et la localisation moyenne des électrons π , soit la valeur de λ_{\max} , a été confirmée par des études expérimentales sur des polydiacétylènes et des polythiophènes neutres²⁴⁻²⁶.

2. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES POLYÉLECTROLYTES CONJUGUÉS

Dans cette partie, nous souhaitons aborder le problème de l'influence de charges électrostatiques localisées le long de la séquence chimique sur la longueur de conjugaison. Ce problème est difficile et nous n'avons aucune prétention à être exhaustif. Notre but est de présenter quelques idées de base pouvant être utiles lors de l'analyse de résultats expérimentaux de spectroscopie d'absorption UV-visible. Nous nous plaçons dans l'hypothèse où il n'y a pas de transfert de charge, c'est-à-dire que les charges localisées le long de la chaîne ne jouent pas un rôle de dopant.

Avec des polymères conjugués neutres, la délocalisation des électrons π est déterminée par un certain nombre de défauts géométriques ou conformationnels (paragraphe précédent). C'est en fait l'introduction d'un désordre par rapport à la planéarité de la chaîne conjuguée idéale qui contrôle la localisation. En pratique, les défauts conformationnels dépendent de la régularité des enchaînements entre monomères, de la nature et de la taille des groupements latéraux ainsi que de leurs interactions.

L'introduction de charges électrostatiques localisées le long de la chaîne ajoute encore à la complexité en constituant une nouvelle source de désordre pour la structure électronique des électrons π du squelette.

Pour appréhender ce problème, une **première approche** consiste à reprendre le modèle de la boîte quantique et de décrire la présence de charges le long du squelette par un potentiel périodique statique constitué d'une succession de barrières de potentiel. Un tel modèle est justifié par le fait que la mobilité des électrons π est beaucoup plus grande que celles des charges localisées le long du squelette et des contre-ions condensés à leur voisinage. En d'autres termes, pour les électrons π , le réseau des charges est statique. Un tel potentiel périodique conduit à une localisation. Dans le cas de la boîte quantique, la délocalisation a alors lieu sur des distances plus faibles que la longueur de la boîte.

La localisation sera d'autant plus importante que la densité de charge sera plus grande. La présence de contre-ions condensés au voisinage de la chaîne devrait réduire l'amplitude des barrières de potentiel (les contre-ions ont un effet d'écrantage) ou bien augmente la

période du potentiel. Dans les deux cas, cela revient à atténuer l'effet de localisation mais cela suppose que la symétrie de translation est maintenue avec les contre-ions.

Une **seconde approche** consiste à reprendre le modèle de chaîne à longueur de persistance pour décrire la conformation moyenne du squelette conjugué et à utiliser l'approche de Hückel pour décrire sa structure électronique. Les états stationnaires des électrons π sont alors solution de l'équation de Schrödinger $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ et l'effet des charges est à introduire dans l'hamiltonien.

- Pour une chaîne fermée dimérisée, l'état fondamental est décrit par l'hamiltonien :

$$H = \beta_1 \sum_l \{ |2l\rangle\langle 2l+1| + |2l+1\rangle\langle 2l| \} + \beta_2 \sum_l \{ |2l\rangle\langle 2l-1| + |2l-1\rangle\langle 2l| \}$$

La chaîne est idéalement plane et la dimérisation conduit à l'ouverture d'une bande interdite (localisation) de largeur $\Delta E = 2 \cdot \sqrt{(\beta_1 - \beta_2)^2}$. À ce stade, les charges électrostatiques localisées sur les groupements latéraux peuvent, via les enchaînements entre monomères et les torsions autour des liaisons C-C, modifier les recouvrements des orbitales 2p des atomes de carbone successifs. En effet, les charges induisent des répulsions entre monomères voisins et devraient donc faciliter des enchaînements *trans* entre motifs successifs. De cette manière, la présence d'une charge localisée, même sur un groupement latéral de courte taille, pourrait avoir un effet similaire à celui d'une longue chaîne latérale. Les valeurs de β_1 et β_2 seront donc changées mais il est difficile de prévoir dans quel sens ces modifications de la structure locale vont conduire : délocalisation ou localisation.

- Les charges électrostatiques modifient aussi les fluctuations de courbure et de torsion, c'est-à-dire la longueur de persistance des chaînes dans un tel modèle de chaîne. Dans le cas de la chaîne dimérisée, une augmentation de la longueur de persistance entraîne une diminution de la largeur de la bande interdite. Elle favorise donc une délocalisation. Dans le cas des polyélectrolytes conjugués, la longueur de persistance a une contribution non-électrostatique (la longueur de persistance naturelle) et une contribution électrostatique qui dépend de la densité de charge effective et de la force ionique. La présence de charges le long du squelette ne peut donc qu'augmenter la longueur de persistance et favoriser une délocalisation des électrons π . Cependant, les charges n'ont pas que cet effet qui revient à réduire le désordre conformationnel.

- Les charges électrostatiques distribuées le long de la séquence chimique ainsi que les contre-ions condensés ont aussi une influence directe sur la localisation des électrons π , via

des interactions électrostatiques à plus longue portée. Cela revient à introduire un hamiltonien H_{el} qui peut s'écrire :

$$H_{el} = k_B T \cdot \ell_B \cdot \left(\sum_{i=1}^{f \cdot N} \frac{e^{-\kappa_D \cdot r_i}}{r_i} - \sum_{j=1}^{(f-f_{crit})N} \frac{e^{-\kappa_D \cdot r_j}}{r_j} \right)$$

Cet hamiltonien dépend de la conformation par l'intermédiaire des sommations et il semble difficile de le considérer comme une simple perturbation. Son amplitude contrôle évidemment la délocalisation des électrons π . Ainsi, plus cette énergie potentielle d'interaction est grande, plus la localisation est accentuée. Il est intéressant de voir comme évolue ce terme H_{el} lorsque l'on fait varier le taux de charge f , la longueur d'écran de Debye κ_D^{-1} ainsi que la distance séparant les contre-ions condensés du squelette conjugué.

Pour cela, nous considérons une conformation particulière : un modèle de cylindre de longueur $2R$ dont le squelette conjugué est l'axe. La densité de charge uniforme négative des charges est répartie sur la surface d'un cylindre de rayon a tandis que la densité de charge uniforme positive due aux contre-ions se trouve à la surface d'un cylindre de rayon $a+x$ (cf. figure 1). De plus, la chaîne présente un taux de charge f et un seuil de condensation f_{crit} . Ce modèle est élaboré dans l'approximation du modèle à deux phases de Oosawa.²⁷

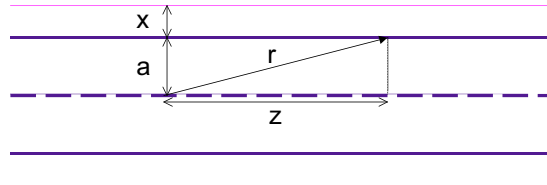


Figure 3-1 Géométrie utilisée pour l'élaboration du modèle

Chaque terme de l'hamiltonien H_{el} peut se modéliser par :

$$g(\kappa_D, d) = \frac{1}{d} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{-R}^R \frac{\exp\left(-\kappa_D \cdot (d^2 + z^2)^{1/2}\right)}{(d^2 + z^2)^{1/2}} dz$$

avec $d=a$ pour les charges des groupements latéraux et $d=a+x$ pour les contre-ions. H_{el} est alors défini par :

$$H_{el}(\kappa_D, a, x, f) = k_B T \frac{\ell_B}{b} \left[f \cdot g(\kappa_D, a) - (f - f_{crit}) \cdot g(\kappa_D, a + x) \right]$$

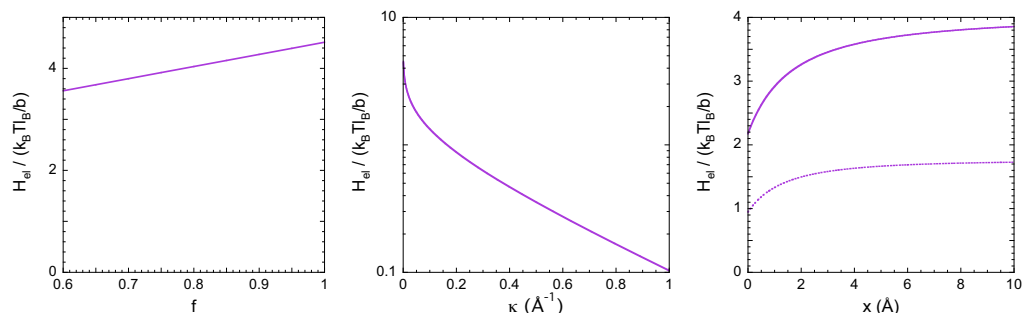


Figure 3-2 Tracé de H_{el} en fonction de divers paramètres

À gauche : en fonction du taux d'ionisation f : $a=2\text{Å}$, $x=1\text{Å}$, $\kappa_D=10^{-3}\text{Å}^{-1}$

Au milieu : en fonction de κ_D : $f=1$, $a=2\text{Å}$, $x=1\text{Å}$

À droite : en fonction de x : $f=1$, $a=2\text{Å}$, $\kappa_D=0.01\text{Å}^{-1}$ (ligne continue) et 0.1Å^{-1} (tirets)

Ces figures montrent clairement que le terme électrostatique H_{el} :

- augmente avec le taux de charge
- diminue avec la longueur d'écran de Debye
- augmente lorsque les contre-ions sont éloignés de l'axe de la chaîne.

De façon générale, les contre-ions réduisent l'amplitude du terme H_{el} en jouant un rôle d'écrantage mais cette réduction dépend du nombre de contre-ions condensés et de la distance des contre-ions à l'axe de la chaîne.

En conclusion, on s'attend à ce que la présence de charges électrostatiques le long des chaînes modifie la longueur de conjugaison. Cependant, il est difficile de prédire le sens de son évolution. Les effets sont de deux types :

- Il y a une influence directe des charges via des interactions électrostatiques qui dépend de la conformation et qui favorise une localisation des électrons π . Cet effet pourrait être le plus important sachant que les interactions électrostatiques sont à longue portée.
- Il y a aussi les influences indirectes via la conformation locale des chaînes qui peuvent aussi bien favoriser la localisation que la défavoriser. L'augmentation de la rigidité du squelette favorise évidemment une délocalisation des électrons π . Toutefois, certaines interactions spécifiques ou des isomérismes de rotation particuliers peuvent conduire à des torsions autour des liaisons C-C du squelette.

3. PRÉPARATION DES SOLUTIONS

L'étude des solutions de P3TNaA est effectuée à l'aide d'une sonde de 1mm qui impose une concentration en polyélectrolyte de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ environ pour que la loi de Beer-Lambert soit satisfaite. La spectroscopie d'absorption UV-visible sonde donc le comportement des chaînes en régime dilué. Il devient alors possible de négliger les effets intermoléculaires : en effet, dans les conditions expérimentales utilisées ici, les effets observés sont similaires quelle que soit la concentration en polyélectrolyte. De plus, il faut noter que, pour diminuer au maximum les risques d'agrégation, les chaînes utilisées pour cette étude ne transitent jamais par un état solide mais restent toujours en solution diluée.

À l'issue de la saponification et de la dialyse, une partie de la solution est diluée de façon à atteindre les concentrations requises pour la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les chaînes sont alors remises sous forme totalement ionisée par ajout contrôlé d'une solution de soude à $2\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. De cette manière, la solution de P3TNaA présente une concentration en unités monomère égale à $1.6\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et ne contient pas de sel ajouté.

Pour obtenir des chaînes sous forme acide (P3TAA à $f=0$), les chaînes de P3TNaA sont titrées par une solution d'acide chlorhydrique à $2\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Afin d'éliminer les ions Na^+ et Cl^- en excès, la solution est dialysée et ne contient donc plus que les chaînes de P3TAA à $f=0$. Il est donc possible d'étudier ainsi des chaînes totalement neutres et solubles dans l'eau sans être passé par un état solide et ainsi éviter toute agrégation.

La titration des chaînes de P3TAA peut être également faite en sens inverse par ajout d'une base forte. L'intérêt majeur d'un tel processus est de modifier le contre-ion des chaînes totalement ionisées. Ainsi, en ajoutant une base XOH à $2\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, les chaînes sont ionisées sous forme P3TXA. Par la suite, les différents cations X^+ utilisés sont : Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ . La base est ajoutée en léger excès et conduit à une force ionique de la solution égale à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Enfin, la force ionique des solutions peut également être modifiée en solubilisant des quantités connues de sel XCl (X correspondant au cation de la chaîne) à la solution de P3TXA précédente ($I_0=10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Chaque solution présente donc la même concentration en polyélectrolyte et l'influence de la force ionique est directement visible sur l'absorbance des échantillons mesurés. La force ionique initiale I_0 peut être modifiée jusqu'à $20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

suivant la limite de solubilité du sel. À partir des forces ioniques déterminées, la longueur d'écran de Debye dans la solution peut être calculée :

$$\kappa_D^{-2} = 4\pi \cdot \ell_B \cdot I$$

avec $I = \sum_i Z_i^2 \cdot c_i$

[XCl] mol·L ⁻¹	I mol·L ⁻¹	I/I ₀	κ_D^{-1} Å
0	10 ⁻² =I ₀	1	43
10 ⁻²	3·10 ⁻²	3	25
10 ⁻¹	2.1·10 ⁻¹	21	9.3
1	2.01	201	3.0
5	10.01	1000	1.4
10	20.01	2000	1.0

Par la suite, lorsque aucune précision supplémentaire n'est donnée, les solutions étudiées sont constituées de chaînes de P3TNaA non régiorégulières de degré de polymérisation moyen égal à 125. L'étude spectroscopique est faite à température ambiante (20°C) et sans sel ajouté.

4. EFFETS NON SPÉCIFIQUES AUX POLYÉLECTROLYTES CONJUGUÉS

La masse des chaînes, la température du système et la régiorégularité influent sur le comportement des chaînes de P3TNaA. Leurs effets sont identiques que les chaînes soient neutres ou chargées. Ils ne sont donc pas spécifiques aux polyélectrolytes conjugués.

4.1. Influence du degré de polymérisation moyen des chaînes

Lorsque les chaînes sont organo-solubles (sous forme P3TMA), la longueur d'onde au maximum d'absorption dépend de la masse moyenne des chaînes. Cet effet est conservé non seulement dans le cas des chaînes de P3TAA mais également dans celui des chaînes de P3TNaA comme le montre la figure 3.

Tableau 3-1 Influence du DP_n des chaînes sur des solutions à 20°C et sans sel ajouté

Échantillon	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max} , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$ \square_{fi} ^2$, u.a.
P3TAA $DP_n=45$	388	4700	24.87
P3TAA $DP_n=125$	400	4800	27.09
P3TNaA $DP_n=45$	420	6300	36.88
P3TNaA $DP_n=125$	435	6600	40.36

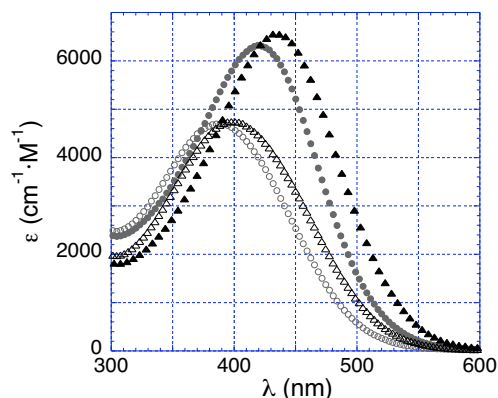


Figure 3-3 Influence de la longueur moyenne sur le spectre d'absorption des chaînes de P3TAA ($DP_n=125$: triangles vides & $DP_n=45$ cercles vides) et des chaînes de P3TNaA ($DP_n=125$: triangles pleins & $DP_n=45$ cercles pleins) à température ambiante et sans sel ajouté.

Quelle que soit la taille des chaînes, l'introduction de charges électrostatiques conduit à une augmentation identique des valeurs de λ_{\max} , soit environ 35nm. De même, le moment

dipolaire de transition augmente avec le passage d'une chaîne neutre à une chaîne chargée (+ 50% pour $|\langle \mu \rangle|^2$).

Cet effet de la masse moyenne sur le spectre d'absorption UV-visible des polyélectrolytes est en fait une conséquence de la polydispersité des chaînes et de la présence d'oligomères dans nos fractions. En effet, le coefficient d'absorption molaire mesuré correspond à une moyenne en poids $\langle \epsilon \rangle_w$ comme vu précédemment pour les polymères conjugués organosolubles parents (chapitre 1). Il est donc sensible à toutes les espèces présentes en solution.

4.2. Influence de la température

L'influence de la température est testée sur les chaînes de P3TNaA non régiorégulier moléculairement dispersées. Afin d'éviter toute dégradation des doubles liaisons du squelette par l'oxygène au cours du chauffage, les solutions sont ici encore saturées en argon. Elles sont ensuite mises à température (toujours sous argon) par l'intermédiaire d'un bain dont la température est maintenue constante ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Le montage est fermé le plus hermétiquement possible pour éviter toute évaporation de solvant (surtout à 70°C).

Tableau 3-2 Influence de la température sur les solutions de P3TNaA non régiorégulier et sans sel ajouté

T °C	λ_{max} nm	ϵ_{max} $\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	$ \langle \mu \rangle ^2$ u.a.
2	439	6400	42.07
20	435	6600	40.36
70	428	6200	37.17

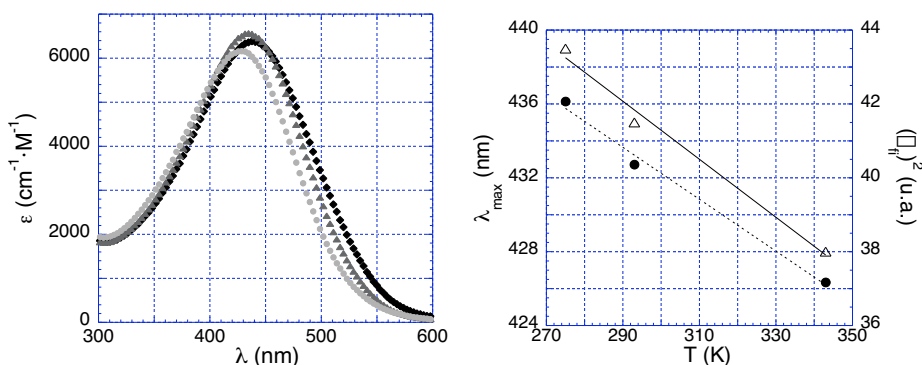


Figure 3-4 À gauche : influence de la température sur les spectres d'absorption des chaînes de P3TNaA non-régiorégulières : 2°C (diamants), 20°C (triangles), 70°C (cercles). À droite : évolution de λ_{max} (triangles) et de $|\langle \mu \rangle|^2$ (cercles) avec la température.

Entre 2 et 70°C, l'aspect général du spectre d'absorption reste identique. La position du maximum d'absorption et le moment dipolaire de transition évoluent parallèlement. Même si l'effet est faible, il apparaît que la délocalisation des électrons π sur les chaînes de P3TNaA est améliorée lorsque la température diminue.

Une telle évolution est similaire à celle observée dans le cas du poly(3-hexylthiophène) P3HT²⁸. En effet, la position du pic d'absorption de ce polymère évolue continûment vers des longueurs d'onde plus grandes lorsque la température diminue. Entre 0 et 20°C, la variation de λ_{\max} est de l'ordre de 10nm, ce qui correspond à celle obtenue pour P3TNaA.

De manière générale, la température peut agir sur la planéarité des chaînes de polymères conjugués de deux manières :

- La rotation entre monomères voisins dépend de la température et est facilitée lorsqu'elle augmente. Plus l'angle entre les monomères augmente, plus le recouvrement des orbitales p diminue, ce qui se traduit par une localisation plus importante des électrons.
- De même, les fluctuations de courbure et de torsion de la chaîne sont facilitées à plus haute température. Cette diminution de la longueur de persistance du squelette conduit à un recouvrement des orbitales p moins efficace.

Cette explication convient également aux chaînes de polyélectrolytes conjugués. En effet, la température n'a qu'un effet mineur sur les interactions électrostatiques via la constante diélectrique du solvant : les fluctuations de la chaîne (désordre conformationnel) doivent donc être prépondérantes dans ce cas. Puisque λ_{\max} est inversement proportionnel à la largeur de la bande interdite E_{gap} , il apparaît que plus la température augmente, plus la différence d'énergie entre les états fondamental et excité augmente. Cette variation avec la température est vraisemblablement reliée à un changement conformationnel. En particulier, les variations de λ_{\max} et $|\langle \square_{\text{fi}} \rangle|^2$ présentées en figure 4 sont en accord avec ce que prévoient Soos et Schweizer²³ et ce qu'observent Aimé et al²⁵.

4.3. Influence de la régiorégularité

Dans le cas des polymères conjugués, différentes études^{28,29} ont montré que la délocalisation des électrons π est fortement influencée par la régiorégularité des chaînes. Pour le poly(3-hexylthiophène) P3HT en solution, le pic d'absorption est déplacé vers le rouge lorsque la régiorégularité augmente. Une telle évolution est expliquée par une torsion à l'équilibre thermodynamique moins grande entre monomères le long de la chaîne principale³⁰.

Ayant synthétisé des chaînes de P3TNaA régiorégulières, il est naturel de comparer le spectre d'absorption UV-visible de leurs solutions à celui des solutions de P3TNaA non régiorégulières. C'est ce qui est fait dans la figure 5.

Tableau 3-3 Influence de la régiorégularité sur les solutions à différentes température et sans sel ajouté

Échantillon	T °C	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	$ \Delta f_i ^2$ u.a.
non régiorégulier	20	435	6600	40.36
régiorégulier	20	505	3300	30.78
non régiorégulier	70	428	6200	37.17
régiorégulier	60	483	3700	33.53

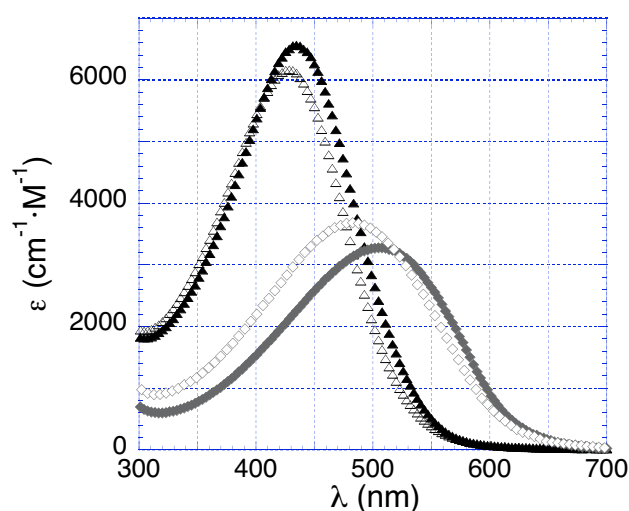


Figure 3-5 Influence de la régiorégularité sur les chaînes de P3TNaA à température ambiante (chaînes régiorégulières : diamants pleins & chaînes non-régiorégulières : triangles pleins) et à haute température (chaînes régiorégulières : diamants vides & chaînes non-régiorégulières : triangles vides).

Les spectres d'absorption des chaînes de P3TNaA non-régiorégulières et régiorégulières obtenues à température ambiante sont très différents. En effet, la valeur de λ_{\max} augmente considérablement pour les chaînes régiorégulières. Comme dans le cas des chaînes de P3HT neutres et organosolubles, cette augmentation pourrait être associée à une torsion moyenne entre monomères plus faible, voire à une augmentation importante de la rigidité

des chaînes. Cependant, cette augmentation paraît trop grande pour être réaliste. Par ailleurs, elle devrait s'accompagner :

- Soit d'une forme ou d'une largeur du spectre d'absorption équivalente quelle que soit la régiorégularité des chaînes. En effet, la conformation des chaînes en solution aqueuse n'a aucune raison de varier considérablement puisqu'elle est due principalement aux interactions électrostatiques entre monomères et non à la régiorégularité de leurs enchaînements. Le moment dipolaire de transition devrait donc être du même ordre de grandeur.

- Soit d'une largeur un peu plus faible du spectre d'absorption des chaînes régiorégulières. En effet, d'après l'argument de Soos et Schweizer, la rigidification des macromolécules s'accompagne d'un rétrécissement du spectre.

Clairement, l'effet de la régiorégularité est inverse. Le spectre d'absorption des chaînes de P3TNaA régiorégulières est beaucoup plus bas et plus large et présente un moment dipolaire de transition plus faible (d'environ 30% pour $|\mu_{fi}|^2$). La seule manière d'expliquer ces différences est d'invoquer la présence d'agrégats en plus de chaînes libres moléculairement dispersées dans les solutions de P3TNaA régiorégulier. Cette hypothèse n'est pas surprenante car il est généralement admis que les électrons π sont plus délocalisés le long du squelette de chaînes régiorégulières. Dans ce cas, la polarisabilité des chaînes augmente et peut conduire à leur agrégation.

Pour démontrer l'existence d'agrégats dans les solutions de P3TNaA régiorégulier, il suffit de comparer les spectres mesurés à température ambiante avec des spectres réalisés à plus haute température (ici, 60 et 70°C). Pour ces expériences, les solutions aqueuses sont placées sous argon pour éviter toute dégradation des chaînes. De plus, le dispositif doit être étanche afin d'éviter l'évaporation de l'eau.

Dans le cas du P3TNaA non-régiorégulier, l'augmentation de température se traduit par une faible diminution du λ_{max} ainsi que du moment dipolaire de transition. Cette évolution est en accord avec une faible augmentation d'un désordre conformationnel. Elle prouve aussi que les chaînes de P3TNaA non-régiorégulier sont bien dispersées à l'échelle moléculaire dans l'eau même à température ambiante. Si des agrégats préexistaient à 20°C et qu'ils disparaissaient à 70°C, la valeur de λ_{max} diminuerait tandis que le moment dipolaire de transition et le coefficient d'absorption molaire augmenteraient de par l'augmentation de la concentration en chaînes libres en solution. Ce n'est pas ce que l'on observe.

Par contre, avec le P3TNaA régiorégulier, le spectre d'absorption UV-visible évolue de cette manière. Ceci prouve donc que la solution contient à l'origine des chaînes agrégées. À

température ambiante, le spectre correspond à une combinaison linéaire de spectres associés à des chaînes libres et à des agrégats. La délocalisation des électrons π peut se faire sur plusieurs chaînes lorsqu'elles sont agrégées : le λ_{\max} des agrégats est donc plus grand. Cependant, la différence entre les valeurs de λ_{\max} des chaînes libres et des agrégats n'est pas suffisante pour faire apparaître deux maxima. En augmentant la température, la population d'agrégats diminue au profit des chaînes dispersées ce qui se traduit par une diminution du λ_{\max} corrélée à une augmentation de ε_{\max} et du moment dipolaire de transition.

L'étude complète de l'effet de la régiorégularité sur les chaînes de P3TNaA par spectroscopie d'absorption UV-visible n'est donc pas possible dans les conditions expérimentales choisies. À température ambiante, les chaînes régiorégulières s'associent côté par côté contrairement aux chaînes non-régiorégulières. Leurs solutions aqueuses présentent, en plus des chaînes moléculairement dispersées, des agrégats dont il est difficile de se séparer même à plus haute température. Sachant que les chaînes sont relativement flexibles, une telle association est vraisemblablement due à une délocalisation plus grande des électrons π du squelette qui entraîne une polarisabilité des chaînes accrue. L'effet de la régiorégularité semble donc assez similaire à celui observé avec des polymères conjugués organosolubles mais il mériterait d'être étudié de façon plus approfondie, en utilisant par exemple le DMSO comme solvant.

5. EFFETS SPÉCIFIQUES AUX POLYÉLECTROLYTES CONJUGUÉS

5.1. Du polymère conjugué neutre au polyélectrolyte conjugué

Les charges électrostatiques localisées sur les groupements latéraux ainsi que les contre-ions condensés perturbent la structure électronique des électrons π du squelette conjugué. Cette perturbation peut être décrite comme résultant d'une combinaison entre plusieurs effets qui peuvent s'opposer voire se compenser. En effet, les charges localisées peuvent avoir un effet direct ou indirect (via des changements conformationnels) sur l'interaction électrostatique. Il est donc difficile, a priori, de prédire l'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un squelette conjugué sur lequel sont introduites des charges.

Au niveau expérimental, pour étudier leur effet, il est naturel de considérer le cas d'un polyacide (P3TAA) et du polyion (P3TNaA) qui lui est associé. De cette manière, les différences entre les structures chimiques des motifs sont minimisées. De même, l'utilisation d'un solvant identique évite tout effet de solvatochromie.

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions aqueuses de P3TAA et de P3TNaA, en absence de sel ajouté, sont présentés sur la figure 6 et leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 4.

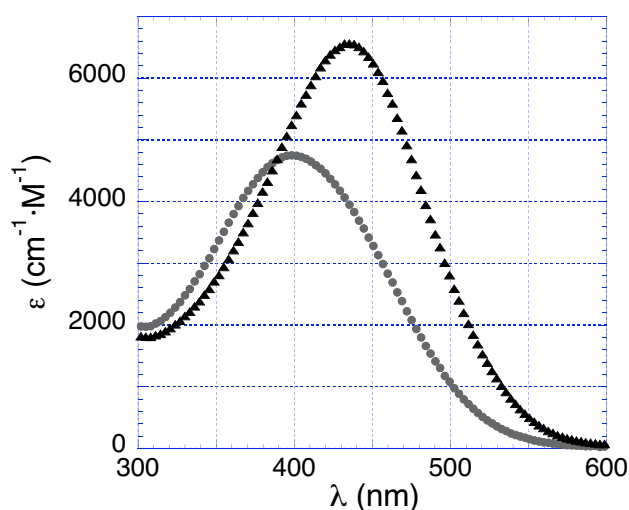


Figure 3-6 Influence de l'introduction de charges électrostatiques le long du squelette sur le spectre d'absorption des solutions de P3TAA (cercles) et de P3TNaA (triangles).

Tableau 3-4 Comparaison entre les solutions de polyacide et de polysel à 20°C et sans sel ajouté.

Échantillon	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$ \mu_{fi} ^2$ u.a.
P3TAA	400	4800	27.09
P3TNaA	435	6600	40.36

Lorsque le taux de charge augmente, le spectre d'absorption UV-visible est déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde ($\Delta\lambda=35\text{nm} \pm 1\text{nm}$). Corrélativement, le moment dipolaire de transition augmente (+48% pour $|\mu_{fi}|^2$). L'allure des spectres (c'est-à-dire un rétrécissement du pic pour P3TNaA) est aussi en accord avec ce que prévoient Soos et Schweizer pour une rigidification des chaînes. Il pourrait donc sembler que la présence de charges électrostatiques le long de la séquence chimique accentue la délocalisation des électrons π . Cependant, cette conclusion est erronée.

En effet, entre $f=0$ et $f=1$, les chaînes subissent une transition conformationnelle entre un état effondré et un état étiré. Cette transition, qui résulte du caractère hydrophobe du polyélectrolyte, est étudiée en détail au chapitre suivant. La délocalisation des électrons π est donc accentuée pour les chaînes de P3TNaA principalement à cause de cette transition conformationnelle et ne peut être directement liée à l'introduction de charges le long du squelette.

Au-delà d'une certaine valeur $f^* > f_{\text{crit}}$, les chaînes retrouvent un comportement hydrophile. Puisque la charge de la chaîne est supérieure à la charge critique de Manning-Oosawa, les changements conformationnels entre f^* et 1 sont négligeables. Dans ce cas, les spectres d'absorption sont de forme identique avec des moments dipolaires de transition équivalents. Toutefois, la valeur de λ_{\max} augmente légèrement lorsque le taux de charge diminue. En absence de changement conformationnel majeur, l'effet des charges électrostatiques est donc de localiser les électrons π du squelette.

Nous verrons, en étudiant l'influence de la force ionique, que l'effet indirect des charges, via une rigidification des chaînes, ne compense pas vraiment l'effet direct qui, lui, accentue la localisation des électrons π . Il sera donc difficile d'obtenir des informations sur les changements conformationnels, comme les variations de longueur de persistance en fonction de la concentration ou de la force ionique des polyélectrolytes hydrophiles, par spectroscopie d'absorption UV-visible.

5.2. Influence des contre-ions condensés

La délocalisation des électrons π le long d'une chaîne conjuguée est fortement influencée par la présence, la nature chimique et la longueur des groupements latéraux. Dans le cas de polyélectrolytes conjugués, elle dépend également du taux de charge. Quand ce taux de charge est suffisamment grand (au-delà du seuil de condensation de Manning), elle dépend aussi de la présence, du nombre et de la nature des contre-ions condensés.

5.2.1. Influence de la nature du contre-ion

En 1997, McCullough et al.³¹ ont vérifié expérimentalement l'influence de la nature du contre-ion avec le poly(thiophène acide propionique) régiorégulier. Ces chaînes s'agrègent côté par côté mais les solutions des chaînes chargées restent homogènes d'un point de vue macroscopique car les agrégats sont petits. L'introduction de sels monovalents avec des taille de cations différentes ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$) conduit à une modification distincte du spectre d'absorption. Plus le cation est gros, plus le spectre est déplacé vers des longueurs d'onde plus faibles. Dans le cas où le contre-ion est de petite taille, la délocalisation des électrons π est un phénomène intra- et interchaîne. L'introduction d'un cation de plus grosse taille favorise la destruction, au moins partielle, des agrégats. La délocalisation des électrons π entre les chaînes est alors réduite : elle devient davantage intramoléculaire. Cela conduit à un déplacement du spectre d'absorption UV-visible vers le jaune. Ce polyélectrolyte conjugué régiorégulier est donc sensible à la taille des contre-ions.

Qu'en est-il pour les chaînes non-régiorégulières issues de P3TMA ?

Le contre-ion le plus courant est le sodium. Tous les cations X^+ choisis par la suite appartiennent à la famille des alcalins pour que seule leur taille varie. Les valeurs précises des rayons ioniques diffèrent suivant les auteurs, mais elles augmentent régulièrement lorsque l'on passe du Li^+ au Cs^+ .

Tableau 3-5 valeurs des rayons ioniques d'après différents auteurs : Pauling^a, Goldschmidt^b, Ladd^{c32}

X	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
$R_{\text{ionique}} (\text{Å})^a$	0.60	0.95	1.33	1.69
$R_{\text{ionique}} (\text{Å})^b$	0.78	0.98	1.33	1.65
$R_{\text{ionique}} (\text{Å})^c$	0.86	1.18	1.44	1.84

Toutes les solutions étudiées ont la même concentration et la même force ionique (cf paragraphe 3). Il est donc possible de comparer directement les absorbances des échantillons sans qu'il soit nécessaire de les normer. Il apparaît clairement que les spectres des solutions de P3TLiA, P3TNaA et P3TKA sont quasiment identiques, les différences observées étant à mettre sur le compte de l'incertitude expérimentale. Seule la solution de P3TCsA diffère avec un spectre d'absorption légèrement déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde (+5nm) mais il n'est pas clair que cette variation soit significative.

Tableau 3-6 Influence de la nature du contre-ion : $T=20^{\circ}\text{C}$ et $I=10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Échantillon	λ_{max} nm	$ \epsilon_{\text{max}} ^2$ u.a.
P3TLiA	443	49.53
P3TNaA	442	48.33
P3TKA	444	50.11
P3TCsA	448	48.78

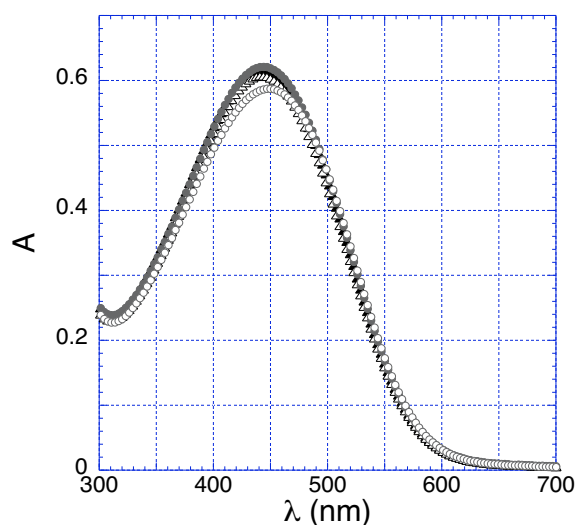


Figure 3-7 Influence de la nature du contre-ion sur le spectre d'absorption UV-visible des solutions : Li^+ (triangles pleins), Na^+ (triangles vides), K^+ (cercles pleins), Cs^+ (cercles vides).

Au vu de ces résultats, une première conclusion s'impose : l'effet est complètement différent de celui observé par McCullough et al. Cela prouve une nouvelle fois que les chaînes de P3TNaA non régiorégulières sont moléculairement dispersées en solution dans

l'eau. Les phénomènes observés ici reflètent donc la véritable évolution de la délocalisation des électrons π le long d'une seule chaîne quand la taille du contre-ion varie.

Dans le domaine de rayons ioniques étudié ici, la taille du contre-ion ne joue aucun rôle important sur la délocalisation des électrons π .

5.2.2. Influence de la distance des contre-ions condensés au squelette

Pour augmenter le rayon ionique d'un ion monovalent, une alternative consiste à choisir un des cations utilisé précédemment et d'augmenter artificiellement son rayon, ce qui équivaut à l'éloigner du squelette conjugué. Ceci est possible en utilisant un cryptant spécifique du cation considéré (ici : le potassium).

Des calculs de chimie théorique³³ ont été effectués pour étudier l'influence du kryptofix 222 sur une solution de trinitrophénolate de potassium (picrate de potassium). Ce cryptant, spécifique de l'ion K^+ , éloigne le cation de 3Å environ de l'anion. Bien que le système considéré dans cette étude soit moléculaire, il présente de fortes similitudes avec notre système. L'ion picrate est en effet composé d'un noyau benzénique et est fortement hydrophobe tout comme notre motif thiophène. Même si la distance entre le potassium et la chaîne n'est pas connue de manière précise dans le cas de P3TKA, ces calculs prouvent que le kryptofix éloigne efficacement le potassium de la chaîne.

Connaissant la quantité totale d'ions potassium en solution (contre-ions libres et condensés ainsi que co-ions), le kryptofix est rajouté en quantité stoechiométrique. En supposant une réaction de complexation totale, tous les cations, et en particulier les contre-ions condensés, sont mis en cage.

Alors qu'il n'est pas possible de distinguer visuellement l'influence de la taille des contre-ions sur les solutions de polyélectrolytes conjugués, l'ajout de cryptant a un effet spectaculaire sur la couleur de la solution de P3TKA. Cet effet se retrouve sur l'évolution des spectres d'absorption UV-visible de la figure 8. Le pic d'absorption est fortement déplacé vers des longueurs d'onde plus petites (-26nm) tandis que le moment dipolaire de transition chute brutalement (-20% pour $|\mu_{fi}|^2$).

Tableau 3-7 Influence du kryptofix : : $T=20^\circ C$ et $I=10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

Échantillon	λ_{max} nm	$ \mu_{fi} ^2$ u.a.
P3TKA sans kryptofix	444	50.11
P3TKA avec kryptofix	418	40.58

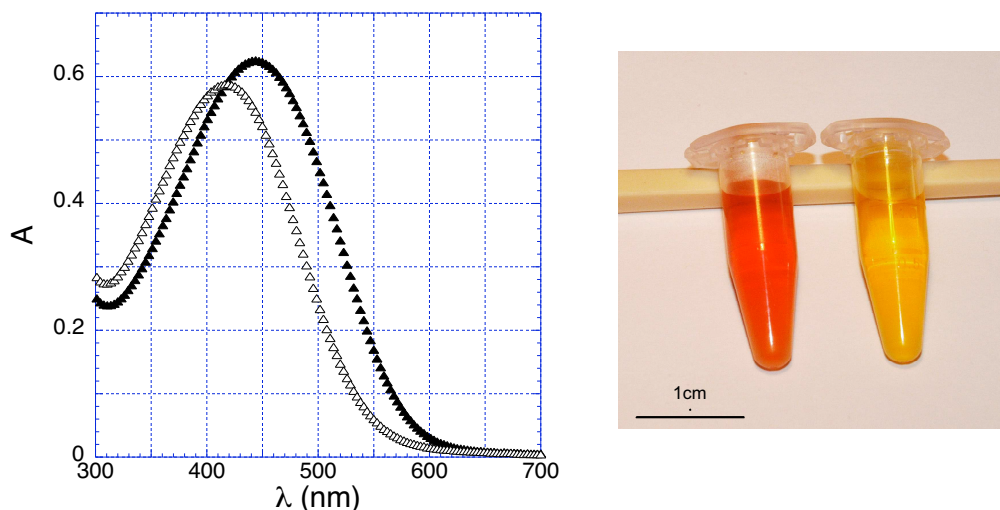


Figure 3-8 À gauche : évolution du spectre d'absorption des solutions de P3TKA lorsque les contre-ions sont libres (triangles pleins) ou complexés avec le kryptofix (triangles vides). À droite : aspect des solutions sans (orangée) et avec cryptant (jaune).

L'augmentation de λ_{max} en présence du cryptant peut être expliquée par une première approche. D'après Oosawa, les contre-ions condensés le long d'une chaîne de polyélectrolyte sont séparés en deux catégories : les ions liés aux charges localisées de la chaîne et les ions mobiles qui restent à proximité de la chaîne sans pour autant être liés. Les charges du polyanion peuvent donc être seules ou interagir avec le contre-ion et former ainsi des paires liées $-\text{COO}^- \text{X}^+$. De plus, il a précédemment été évoqué qu'une charge localisée peut être vue comme une barrière de potentiel pour les propriétés quantiques des électrons π du squelette conjugué. En fonction de son environnement, l'amplitude de la barrière est donc modulée. Celle-ci sera moins importante si la charge est impliquée dans une paire d'ions. En moyenne, les contre-ions condensés ont donc pour effet de réduire l'amplitude de ces barrières de potentiel que représentent les charges localisées près du squelette.

L'ajout de cryptant conduit à augmenter la distance entre la chaîne et les cations. De cette manière, l'amplitude des barrières de potentiel augmente en moyenne et, de ce fait, la délocalisation des électrons π est plus faible. Dans cette approche, il est tout à fait cohérent d'observer une diminution du λ_{max} en présence de cryptant.

Une seconde approche est de considérer l'énergie potentielle associée aux interactions électrostatiques des électrons π avec les charges localisées sur les groupements latéraux et les contre-ions condensés. Nous avons montré qu'en écartant le contre-ion de la chaîne principale, cette énergie potentielle est augmentée, ce qui a comme conséquence de

localiser davantage les électrons π . C'est bien ce qui est observé sur la valeur de λ_{\max} en présence de cryptant.

Parallèlement à la diminution de la valeur de λ_{\max} , le moment dipolaire de transition chute fortement (-20%). Sachant que celui-ci est relié à la conformation moyenne de la molécule, cette observation suggère que la localisation des électrons π s'accompagne d'un plus grand désordre conformationnel comme par exemple une flexibilité du squelette accrue. Cette évolution pourrait donc être une manifestation supplémentaire du couplage entre la structure électronique des électrons π et la conformation moyenne des chaînes conjuguées. Mais elle peut aussi être le résultat d'un effet spécifique du kryptofix. À ce stade, sans aucune expérience de diffusion (facteur de forme des macroions), aucune conclusion définitive ne peut être tirée.

5.3. Influence de la force ionique

Lorsque du sel est ajouté à une solution de polyélectrolytes, les interactions électrostatiques sont écrantées et, en particulier, la longueur de persistance des macroions diminue. Si la spectroscopie d'absorption UV-visible rendait compte de cet effet, la délocalisation des électrons π devrait diminuer. Dans ce cas favorable, il deviendrait même possible d'observer directement et de manière simple l'évolution de la longueur de persistance des polyélectrolytes avec la force ionique, voire avec la concentration. Cette hypothèse a été vérifiée ici en étudiant l'influence de la force ionique sur le spectre d'absorption des solutions aqueuses de P3TXA par ajout de sel XCl.

Les premières expériences ont été effectuées par addition de NaCl à une solution de P3TNaA. La concentration en unités monomères est identique pour tous les échantillons et la concentration en NaCl ajouté varie entre 0 et 5 mol·L⁻¹ ici. La comparaison est réalisée directement à partir de l'absorbance des solutions.

Tableau 3-8 Influence de la force ionique sur les solutions de P3TNaA à T=20°C.

I mol·L ⁻¹	λ_{\max} nm	$ \Delta\epsilon ^2$ u.a.
0.01	442	48.33
0.03	447	50.58
0.21	457	51.59
2.01	458	50.08
10.05	441	37.27

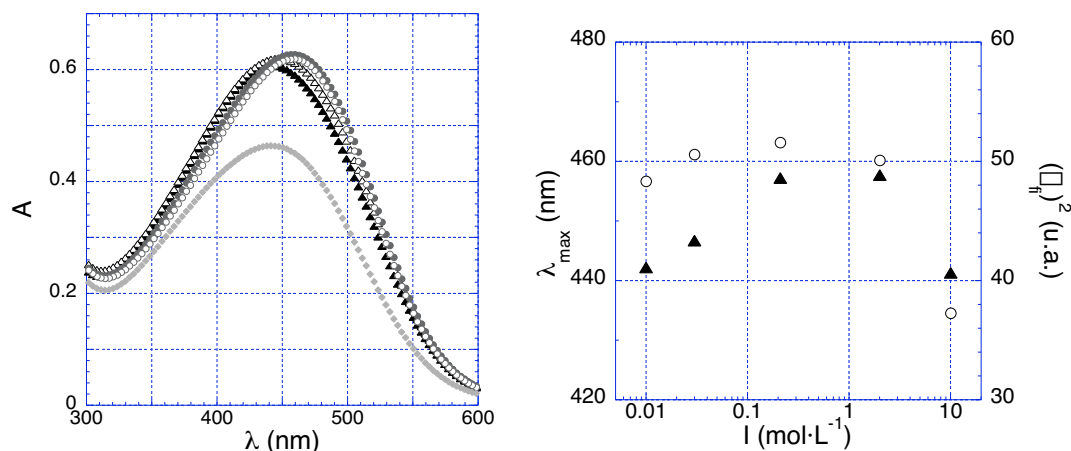


Figure 3-9 À gauche : évolution du spectre d'absorption des solutions de P3TNaA à différentes forces ioniques : 0.01M (triangles pleins), 0.03M (triangles vides), 0.21M (cercles pleins), 2.01M (cercles vides) et 10.01M (diamants pleins). À droite : évolution de λ_{\max} (triangles) et de $|\mu_{tr}|^2$ (cercles) avec la force ionique.

Pour des forces ioniques allant de 10^{-2} à $2 \cdot 10^{-1}$ mol·L⁻¹, λ_{\max} augmente de 15nm tandis que le moment dipolaire de transition reste quasiment constant. Ces évolutions indiquent une meilleure délocalisation des électrons π le long de la chaîne pouvant être corrélée à une faible rigidification du squelette lorsque les interactions électrostatiques sont écrantées et que la longueur d'écran de Debye λ_D est supérieure à 10Å environ.

Comment expliquer un tel comportement ?

Il a été montré précédemment que la conformation d'une chaîne de polyélectrolyte en solution se rapproche de celle d'une chaîne neutre lorsque la force ionique augmente. Si la conformation globale de la chaîne pouvait être observée par spectroscopie d'absorption UV-visible, un tel changement correspondrait à une localisation des électrons π . Ce n'est pas le cas ici puisque λ_{\max} augmente. La spectroscopie d'absorption UV-visible ne traduit donc pas directement la variation de longueur de persistance des polyélectrolytes conjugués.

Par ailleurs, les longueurs d'écran de Debye calculées à partir de la force ionique des solutions correspondent à des distances supérieures à ℓ_B (typiquement entre 3 et 12 monomères). Elles sont donc supérieures à la distance entre 2 monomères successifs. Les interactions locales ne devraient donc pas être affectées par ces variations de force ionique et ne peuvent expliquer l'évolution du spectre d'absorption donnée dans la figure 9.

Maintenant, si les électrons π sont davantage délocalisés lorsque la force ionique augmente, cela signifie que l'amplitude moyenne des barrières de potentiel introduites par les charges localisées et les contre-ions condensés le long de la chaîne diminue. Une augmentation du nombre de contre-ions condensés pourrait être à l'origine de ce phénomène. Si cette explication s'avèrait être la bonne, la spectroscopie d'absorption UV-visible, tout en confirmant la condensation des contre-ions, montrerait une évolution, même faible, de la charge effective avec la force ionique.

Il faut tout de même remarquer que la variation de λ_{\max} peut aussi être expliquée différemment. En effet, en considérant l'énergie potentielle associée aux interactions électrostatiques des électrons π avec les charges localisées sur les groupements latéraux et les contre-ions condensés, il apparaît que la diminution de la longueur d'écran de Debye contribue à abaisser cette énergie potentielle de perturbation. Les électrons π ne peuvent donc que se délocaliser et le λ_{\max} augmente.

Il est plus difficile d'expliquer la faible augmentation de $|\langle \mu \rangle|^2$ car la force ionique a aussi comme conséquence de rendre les chaînes plus flexibles. L'introduction de ce léger désordre conformationnel devrait, d'après le calcul de Soos Schweizer, s'accompagner d'une diminution de ϵ_{\max} . Cette évolution contraire est sans doute due à la présence de charges électrostatiques sur la chaîne qui compensent l'effet du léger désordre conformationnel.

Entre $2 \cdot 10^{-1}$ et $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'évolution des caractéristiques UV-visible est faible et il n'est pas possible de tirer de conclusion définitive quant au comportement local des chaînes aux alentours de la longueur de Bjerrum.

Au delà de $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la longueur d'écran est inférieure à la taille du monomère. Dans ce cas, toutes les interactions locales sont écrantées. Les répulsions entre monomères sont moindres et il est possible d'envisager la chaîne comme une chaîne neutre. Bien que la position du pic d'absorption corresponde à celle de la solution à faible force ionique (442nm), les chaînes ne se trouvent pas dans le même état. En effet, le moment dipolaire de transition varie fortement (-20%) à force ionique élevée. Cela indique que les chaînes subissent un changement conformationnel important à forte force ionique. Cet effet se retrouve lors de la titration des chaînes qui est abordée au chapitre suivant.

L'évolution des spectres et de leurs caractéristiques principales sont identiques lorsque différents systèmes {P3TXA+XCl} sont pris en compte (figure 10).

Entre 10^{-2} et $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la variation de λ_{max} entre une solution à faible force ionique et le maximum atteint (entre 0.2 et $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est identique quel que soit le contre-ion et vaut 15nm. Ici encore, la nature du contre-ion monovalent ne semble avoir aucune influence.

Le début de l'effondrement de la chaîne n'est observé que dans le cas du sodium et du césium. En effet, la solubilité des chlorures de lithium et de potassium n'est pas suffisante pour étudier des solutions présentant de telles forces ioniques. Quelle que soit la force ionique et quel que soit le cation choisi, aucune précipitation des chaînes en solution n'apparaît.

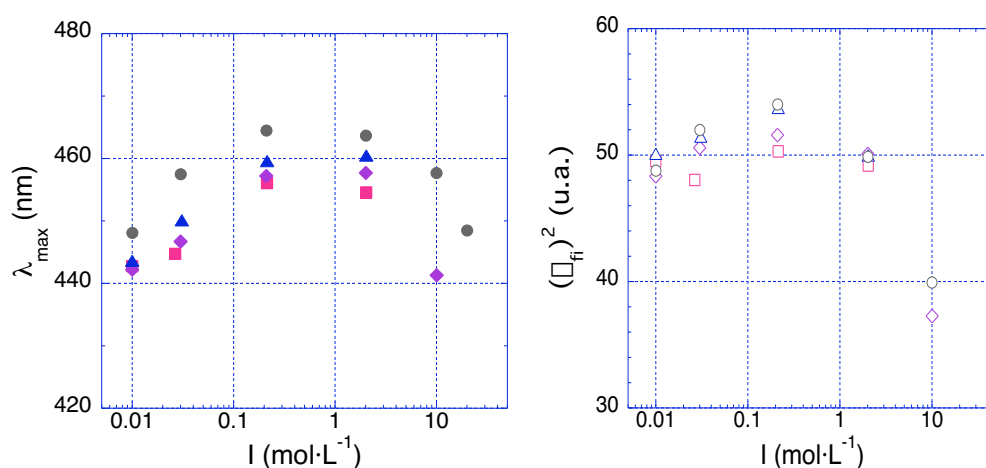


Figure 3-10 Influence de la force ionique sur le (*symboles pleins – graphique de λ_{max} gauche*) et sur le $([\alpha]_{\text{fi}})^2$ (*symboles vides – graphique de droite*) des solutions de P3TXA avec X= Li (carrés), Na (diamants), K (triangles) et Cs (cercles).

Dans tous les cas, la force ionique est un paramètre qui conduit à des variations importantes du spectre d'absorption UV-visible. Il n'est pas possible d'étudier la longueur de persistance des macroions en fonction de la force ionique par cette spectroscopie car la valeur de λ_{max} recouvre en fait un effet de la conformation moyenne et un effet des interactions électrostatiques directes entre les électrons π et les charges localisées sur les groupements latéraux et les contre-ions. C'est ce dernier qui l'emporte et qui masque l'évolution de la longueur de persistance avec la force ionique.

Celle-ci pourrait également être modifiée, non pas par ajout de sel, mais par l'augmentation de la concentration en polyélectrolyte. Cette étude ne peut être réalisée facilement. En effet, les cellules UV-visibles disponibles commercialement correspondent à des parcours optiques typiquement compris entre 10cm ($c \sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et 1mm ($c \sim 10^{-3}$

mol·L⁻¹). Pour des concentrations supérieures, la seule sonde disponible est une sonde ATR qui correspond à des parcours optiques de 1 µm et qui est utilisable pour des concentrations comprises de l'ordre de 1 mol·L⁻¹. Techniquement, il n'est pas possible d'explorer une gamme de concentration intermédiaire et il est plus facilement réalisable de faire varier continûment la force ionique via l'ajout de sel.

Enfin, l'effondrement des chaînes conduit à des changements conformationnels importants qui sont observables par spectroscopie d'absorption UV-visible et dont l'étude sera plus poussée au chapitre suivant.

6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Comme évoqué précédemment, les interactions des électrons π du squelette conjugué avec les charges localisées sur les groupements latéraux et les contre-ions condensés sont multiples, complexes et ont des conséquences importantes sur les spectres d'absorption UV-visible des polyélectrolytes conjugués. Nos différentes études sur le P3TNaA ont montré clairement que l'introduction de groupements chargés le long du squelette conjugué perturbe la délocalisation des électrons π .

De façon générale, de toutes les interactions, c'est l'interaction électrostatique directe qui joue le plus grand rôle et qui permet d'expliquer les variations des spectres d'absorption avec le taux de charge, la force ionique et la position des contre-ions condensés par rapport à la chaîne principale. Elle est décrite par l'hamiltonien H_{el} :

$$H_{el} = k_B T \cdot \ell_B \cdot \left(\sum_{i=1}^N \frac{e^{-\kappa_D \cdot r_i}}{r_i} - \sum_{j=1}^{(1-f_{eff})N} \frac{e^{-\kappa_D \cdot r_j}}{r_j} \right)$$

Les effets indirects des charges via la conformation des macroions jouent également un rôle mais ces effets sont masqués par ceux associés à l'interaction électrostatique directe décrite par l'hamiltonien de perturbation H_{el} . Il est donc illusoire d'espérer pouvoir étudier la variation en régime dilué de la longueur de persistance des polyélectrolytes avec le force ionique ou la concentration en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible sur des polyélectrolytes conjugués. En effet, et à la différence des polymères conjugués neutres, la position du maximum du spectre d'absorption n'est plus directement reliée à la seule structure locale du squelette. Toutefois, le couplage entre la structure électronique des électrons π et la conformation moyenne des chaînes est toujours la caractéristique majeure de ces polyélectrolytes.

En ce qui concerne les effets non spécifiques aux polyélectrolytes, on peut remarquer que les évolutions des spectres d'absorption avec le degré de polymérisation moyen, la régiorégularité des chaînes et la température sont similaires à celles déjà observées avec les polymères conjugués neutres. On notera que, pour les chaînes régiorégulières de P3TNaA, la forte augmentation de la délocalisation des électrons π conduit à l'existence d'agrégats même en solution diluée.

- ¹ J. L. Brédas & R. Silbey Conjugated polymers 2001
- ² T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (eds) Handbook of conducting polymers Marcel Dekker 1998
- ³ A.-J. Attias Tech. Ingénieur E1 862
Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques
- ⁴ L. Zuppiroli, M.-N. Bussac, C. Grimm Presses polytechniques et universitaires romandes 2002
Traité des couleurs
- ⁵ I. N. Levine Prentice-Hall edition 2000
Quantum chemistry 5th edition
- ⁶ J.-L. Fave & M. Schott J. Chim. Phys. **89** (1992) 931-946
Sens et implications de la notion de longueur de conjugaison
- ⁷ H. Kuhn J. Chem. Phys. **17** (1949) 1198-1201
A quantum-mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds
- ⁸ L. Salem Benjamin Inc., New York 1966
The molecular orbital theory of conjugated systems
- ⁹ R. H. Baugmann & R. R. Chance J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed. **14** (1976) 2037
- ¹⁰ J. Friedel cours de mécanique quantique, DEA de physique des solides, Université d'Orsay
- ¹¹ J.-L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J.-M. André J. Chem. Phys. **83** (1985) 1323-1329
Organic polymers based on aromatic rings (polyparaphenylene, polypyrrole, polythiophene) : evolution of the electronic properties as a function of the torsion angle between adjacent rings
- ¹² M. Rawiso Thèse d'état, ULP Strasbourg (1987)
Étude structurale de macromolécules linéaires par diffusion de neutrons
- ¹³ P. A. Pincus, G. Rossi, M. E. Cates Europhys. Lett. **4** (1987) 41-46
Conformons : self-localized electrons in soluble conjugated polymers
- ¹⁴ D. Spiegel, P. Pincus, A. J. Heeger Synth. Met. **28** (1989) C385-C391
Electronic properties of conjugated polymers in solutions : persistence lengths and photoinduced absorption
- ¹⁵ G. Rossi, R. R. Chance, R. Silbey J. Chem. Phys. **90** (1989) 7594-7601
Conformational disorder in conjugated polymers
- ¹⁶ A. Viallat & P. A. Pincus Polymer **30** (1989) 1997-2000
Stretching of conjugated polymers in dilute solution

- ¹⁷ G. Rossi, A. Viallat Phys. Rev. B **40** (1989) 10036-10039
Electronic structure and conformational statistics of conjugated polymers in solution : a Fermi system with annealed disorder
- ¹⁸ A. Viallat & G. Rossi J. Chem. Phys. **92** (1989) 4548-4556 et 4557-4565
Statistical structure of soluble conjugated polymers
- ¹⁹ D. W. Hone & H. Orland J. Chem. Phys. **108** (1998) 8725-8735
Flexible conducting polymers: an analytic approach
- ²⁰ P. W. Atkins Oxford University Press 1990
Physical Chemistry 4th edition
- ²¹ C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloë Hermann editions 1973
Mécanique quantique
- ²² G. Herzberg Princeton 1966
Molecular spectra and molecular structure
- ²³ Z. G. Soos & K. S. Schweitzer Chem. Phys. Lett. **139** (1987) 196-200
Absorption spectrum of flexible conjugated polymers: the weak disorder limit
- ²⁴ J. P. Aimé, M. Rawiso, M. Schott Springer series in solid-state sciences H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth eds 1987
Electronic properties of conjugated polymer
- ²⁵ J.-P. Aimé, F. Bargain, J.-L. Fave, M. Rawiso, M. Schott J. Chem. Phys. **89** (1988) 6477
Evidence for increased chain stiffness of polydiacetylene in solution
- ²⁶ J.-P. Aimé, J.-L. Brédas, R. Silbey eds Kluwer Academic Press 1991
Structural characterization of conjugated polymer solution in the undoped and doped states
- ²⁷ F. Oosawa Marcel Dekker 1971
Polyelectrolytes
- ²⁸ K. Faïd, M. Fréchette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Lévesque, M. Leclerc Chem. Mater. **7** (1995) 1390-1396
Chromic phenomena in regioregular and nonregioregular polythiophene derivatives
- ²⁹ R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson J. Org. Chem. **58** (1993) 904-912
Design, synthesis and control of conducting polymer architectures : structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)
- ³⁰ W. Luzny & A. Pron Synth. Met. **84** (1997) 573-574
On the influence of regioregularity on the structural properties of poly(alkylthiophenes)

³¹ R. D. McCullough, P. C. Ewbank, R. S. Loewe *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 633-634
Self-assembly and disassembly of regioregular water soluble polythiophenes :
chemoselective ionchromatic sensing in water

³² F. A. Cotton & G. Wilkinson Wiley Interscience 1962
Advanced inorganic chemistry 3rd edition

³³ P. Jost, N. Galand, R. Schurhammer, G. Wipff *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2001) 335-
344
The 222 cryptant and its cryptates at the water / « oil » interface

3^{ÈME} PARTIE

TRANSITION CONFORMATIONNELLE

HYDROPHILE / HYDROPHOBE

DU P3TAA

CHAPITRE 4

TRANSITION HYDROPHILE/HYDROPHOBE

Dans la partie précédente, nous avons montré que le poly(thiophène 3-acide acétique) (P3TAA) se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile flexible classique lorsque son degré d'ionisation f est égal ou proche de 1. En fait, les caractéristiques structurales restent identiques tant que $f > f^*$ et $f^* > b/l_B$, soit au-delà du seuil de condensation de Manning pour les contreions monovalents. Par contre, pour $f < f^*$, les solutions aqueuses, à la concentration usuelle pour des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X, se séparent en deux phases. Ces démixtions indiquent clairement que le P3TAA devient hydrophobe dès que son degré d'ionisation est plus faible. Cela n'est pas surprenant puisque de façon générale les squelettes conjugués sont insolubles et que les groupements latéraux portant un carboxyle sont de nature hydrophobe et de longueur insuffisante pour solubiliser le squelette poly(thiophène) dans l'eau. Ainsi, lorsque f diminue, même si les répulsions électrostatiques restent identiques lorsque $f > b/l_B$, on introduit des interactions attractives ; les monomères neutres préférant réduire le nombre de contacts avec les molécules d'eau. Ces interactions, comme pour les polymères neutres en mauvais solvant, doivent conduire à un effondrement des chaînes observable uniquement dans un domaine de concentrations pour lequel les solutions restent monophasiques. Le P3TAA est donc un polyélectrolyte hydrophobe à distribution de charge dynamique ou « recuite », du même type que l'acide poly(méthacrylique), mais avec un squelette conjugué.

Pour de très faibles taux de charge, les polyélectrolytes hydrophobes forment, en solution aqueuse, des globules sphériques denses. Lorsque f augmente, ces globules se déforment : ils adoptent d'abord une conformation plus allongée, puis prennent la forme d'un collier de perles constitué d'agrégats denses connectés par des brins de chaîne fortement étirés. La conformation moyenne évolue avec f de façon quasi continue (succession d'instabilités électrostatiques de Rayleigh), les perles devenant de plus en plus petites et nombreuses, jusqu'à disparaître dans la limite « hydrophile ». Ce processus, qui a été validé par des simulations numériques ainsi que des expériences de diffusion de rayonnement et de microscopie à force atomique ne vaut, quelle que soit la qualité du solvant, que pour les

polyélectrolytes à distribution de charge statique ou « gelée ». Dans ce cas, la solubilité est uniquement déterminée par la compétition entre les interactions attractives à courte portée et les répulsions électrostatiques à longue portée. Lorsque la distribution de charge est dynamique ou « recuite », le degré de liberté supplémentaire que représente la mobilité des charges le long de la séquence chimique modifie ce critère. Cette fois, au-delà d'une certaine valeur de f , les chaînes subissent une transition conformationnelle de type 1^{er} ordre et l'on a coexistence en solution diluée de chaînes effondrées de faible degré d'ionisation avec des chaînes étirées de fort degré d'ionisation. Cette instabilité de charge prévue par la théorie et validée par des simulations numériques, permet d'expliquer la variation non monotone du pK_a en fonction de f de l'acide poly(méthacrylique). En retour, cela constitue une preuve expérimentale indirecte de la théorie. Mais on ne dispose d'aucune preuve expérimentale directe.

Dans ce chapitre, nous utilisons le couplage entre la structure électronique des électrons π et la conformation moyenne des macroions de P3TAA pour obtenir une information nouvelle sur la structure des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique ou « recuite ». Il s'agit de mettre en évidence la transition conformationnelle que l'on doit pouvoir observer en abaissant le pH de solutions aqueuses de P3TAA en régime très dilué, et d'étudier cette transition à différentes forces ioniques et différentes températures, en considérant des masses molaires distinctes. Nous présenterons aussi quelques résultats préliminaires obtenus avec le P3TAA régiorégulier.

1. Rappels	144
1.1. Polyélectrolytes hydrophobes	144
1.1.1. De la chaîne neutre à la chaîne de polyélectrolyte	144
1.1.2. Modèle du cigare	147
1.1.3. Modèle du collier de perles	148
1.1.4. Cas des polyélectrolytes à distribution de charge recuite	150
1.2. Potentiométrie	151
1.2.1. Titration d'un acide faible par une base forte	151
1.2.2. Titration des polyacides faibles par une base forte	152
1.3. Couplage structure électronique - conformation	154
2. Expérience	156
2.1. Mode opératoire	156
2.2. Couplage potentiométrie / spectroscopie UV-visible	157
3. Potentiométrie	161
3.1. Titration du monoacide et du polyélectrolyte correspondant	161
3.2. Influence de la force ionique	162
4. Spectroscopie d'absorption UV-visible	164
4.1. Régime hydrophile	165
4.2. Régime hydrophobe : transitions de couleur	167
4.2.1. Observation expérimentale	167
4.2.2. Modèle à deux états	171
4.2.3. Évolution de la composition j	172
4.2.4. Modèle du collier de perles ou coexistence des deux états ?	174
5. Étude de la transition conformationnelle	176
5.1. Influence du degré de polymérisation	176
5.2. Influence de la force ionique	178
5.3. Influence de la température	179
5.4. Influence de la régiorégularité	181
6. Conclusions du chapitre	183

1. RAPPELS

1.1. Polyélectrolytes hydrophobes

Les polyélectrolytes sont souvent séparés en deux catégories : les polyélectrolytes hydrophiles et les polyélectrolytes hydrophobes. Leurs propriétés thermodynamiques et structurales sont clairement distinctes. Un polyélectrolyte hydrophobe est un polyélectrolyte qui, en absence de charges localisées le long de la séquence chimique, est en situation de mauvais solvant dans l'eau. C'est uniquement grâce à la présence de charges le long du squelette que ce polyélectrolyte devient hydrosoluble.

Le P3TAA est un polyélectrolyte de ce type. Précédemment, nous avons montré qu'il se comporte comme un polyélectrolyte hydrophile flexible lorsqu'il est totalement chargé. Cependant, lorsque le taux de charge chimique diminue, les solutions les plus concentrées subissent une démixtion. Cela indique clairement un comportement de polyélectrolyte hydrophobe. Cette séparation de phase intervient pour des taux de charge supérieurs à la charge critique. De ce fait, les interactions répulsives sont maintenues constantes et ce sont les interactions attractives entre monomères neutres, ou non dissociés, qui induisent cette démixtion. Diminuer la charge de la chaîne revient globalement à réduire la qualité du solvant (H_2O) pour le P3TAA. C'est donc analogue à abaisser la température en-dessous de la température θ du couple P3TAA-eau. Le paramètre de contrôle est la température réduite τ qui caractérise l'écart à la température de compensation θ . Lorsque τ augmente, la qualité du solvant diminue et l'hydrophobie augmente.

$$\tau = \frac{|\theta - T|}{\theta}$$

1.1.1. De la chaîne neutre à la chaîne de polyélectrolyte

Soit une chaîne neutre composée de N monomères de taille b . En mauvais solvant, ce sont les interactions attractives entre monomères qui contrôlent sa conformation moyenne. La chaîne a tendance à s'effondrer sur elle-même pour réduire au maximum le nombre de contacts entre les monomères et le solvant. Elle est alors représentée comme un amas compact et sphérique de blobs thermiques de taille ξ_T . Sur une échelle spatiale inférieure à ξ_T , les monomères suivent une marche aléatoire : la conformation de la chaîne est gaussienne. Au-delà de cette distance, les attractions entre monomères prédominent et les

blobs s'organisent sous forme d'un globule dense de rayon R. Immersé dans le solvant, le globule possède une tension de surface γ qui est le critère principal de sa stabilité¹.

$$\begin{aligned}\xi_T &\propto b \cdot \tau^{-1} \\ R &\propto b \cdot \tau^{-1/3} \cdot N^{1/3} \\ \gamma &\propto k_B T \cdot \xi_T^{-2} \propto k_B T \cdot \tau^2 \cdot b^{-2}\end{aligned}$$

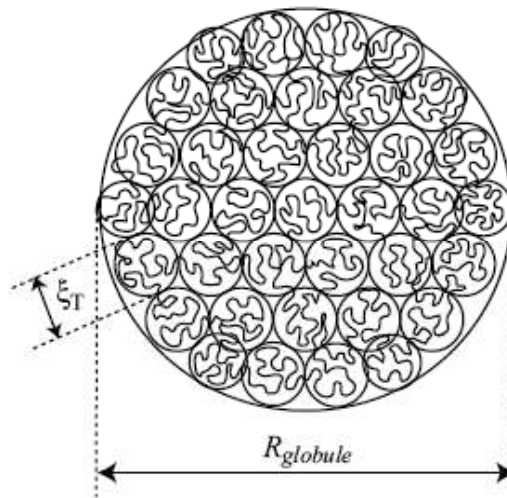


Figure 4-1 Schéma d'une chaîne neutre en mauvais solvant : globule sphérique de blobs thermiques de taille ξ_T . Dans ces blobs, la conformation est gaussienne.

Un polyélectrolyte hydrophobe de faible densité de charge se comporte comme une chaîne neutre en mauvais solvant. Sa conformation est effondrée parce que les interactions attractives à courte portée prédominent. L'énergie libre électrostatique pour cette conformation s'écrit :

$$F_{el} \propto k_B T \cdot \ell_B \frac{(f_{eff} \cdot N)^2}{R} \propto k_B T \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right) \cdot f_{eff}^2 \cdot N^{5/3} \cdot \tau^{1/3}$$

Et le potentiel chimique associé à une charge est défini par :

$$\square_{el} \propto \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\partial F_{el}}{\partial f}\right) \propto k_B T \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right) \cdot f_{eff} \cdot N^{2/3} \cdot \tau^{1/3}$$

Cette conformation en globule sphérique n'est envisageable que pour un taux de charge f inférieur à un taux de charge seuil f_s . Lorsque f augmente, les interactions électrostatiques à longue portée ne sont plus négligeables et le polyélectrolyte change de conformation. Ce

changement se produit lorsque l'énergie électrostatique F_{el} devient du même ordre de grandeur que la tension de surface F_{sur} entre le polyélectrolyte et le solvant.

$$F_{sur} \propto \gamma \cdot R^2$$

La charge seuil est donc proportionnelle à :

$$f_s \propto \tau^{1/2} \cdot N^{-1/2} \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-1/2}$$

L'énergie libre totale de la chaîne peut alors être minimisée de deux manières :

- Soit le globule se déforme et s'allonge de façon à former un cylindre (modèle du cigare de Khokhlov)
- Soit le globule se scinde en deux globules plus petits séparés par un brin de polymère (modèle du collier de perles).

Dans les deux cas, le volume occupé par la chaîne n'est que très peu affecté par la présence des charges et est toujours défini par la qualité du solvant comme pour une chaîne neutre.

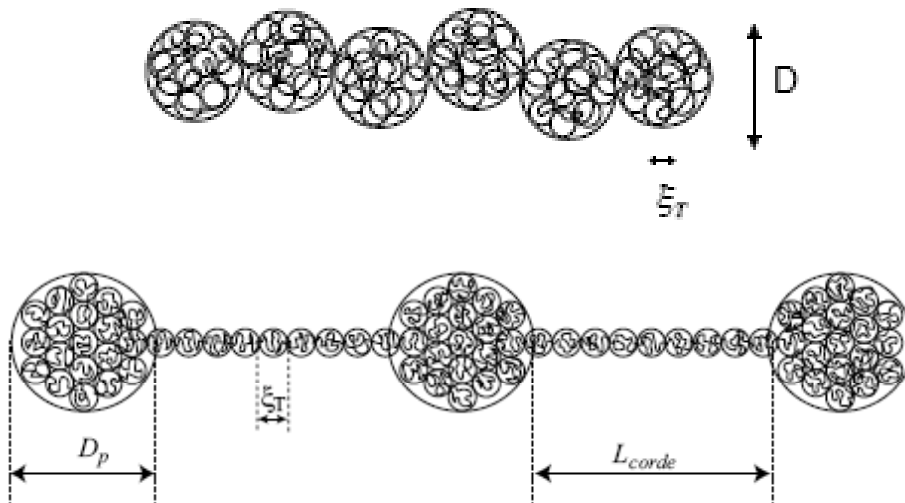


Figure 4-2 En haut : Modèle du cigare de Khokhlov. La chaîne est une succession de blobs de diamètre D .

En bas : Modèle du collier de perles. La chaîne est subdivisée en perles de diamètre D_p et en cordes de longueur L_{corde} .

1.1.2. Modèle du cigare

D'après Khokhlov², au-delà de la charge seuil f_s , le globule sphérique se déforme et adopte une conformation allongée. Cette conformation est le résultat d'un équilibre entre deux interactions : une répulsion électrostatique entre monomères chargés qui tend à allonger le globule cylindrique et une attraction entre monomères neutres qui tend à diminuer l'énergie interfaciale. Le cigare issu de cet équilibre est constitué de N/N_e blobs électrostatiques alignés. Sa longueur totale est L_{cigare} et son diamètre D_{cigare} équivaut à la taille d'un blob électrostatique constitué de N_e monomères et qui correspond à un empilement compact de blobs thermiques. Avec cette approche, la taille du blob électrostatique est proportionnelle à :

$$\xi_e \propto b \cdot \tau^{-1/3} \cdot N_e^{1/3}$$

L'énergie électrostatique d'un blob étant contrebalancée par l'énergie interfaciale, il apparaît :

$$k_B T \cdot \ell_B \cdot \frac{(f_{\text{eff}} \cdot N_e)^2}{\xi_e} \approx k_B T \cdot \tau^2 \cdot \frac{\xi_e^2}{b^2}$$

Il est donc possible de déduire les caractéristiques d'un cigare :

$$D_{\text{cigare}} = \xi_e \propto b \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{-1/3} f_{\text{eff}}^{-2/3}$$

$$L_{\text{cigare}} = \frac{N}{N_e} \cdot D_{\text{cigare}} \propto b \cdot N \cdot \tau^{-1} \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{2/3} f_{\text{eff}}^{4/3}$$

L'énergie libre électrostatique pour cette conformation et le potentiel chimique d'une charge s'écrivent :

$$F_{\text{el}} \propto \frac{N}{N_e} \cdot \gamma \cdot D^2 \propto k_B T \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{1/3} \cdot f_{\text{eff}}^{2/3} \cdot N \cdot \tau$$

$$\square_{\text{el}} \propto k_B T \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{1/3} \cdot f_{\text{eff}}^{-1/3} \cdot \tau$$

Cette conformation est valide sur un intervalle de taux de charge restreint. La limite basse est le taux de charge seuil f_s du globule sphérique et la limite haute correspond à la contrainte $D > \xi_T$.

$$\tau^{1/2} \cdot N^{-1/2} \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{-1/2} < f_{\text{eff}} < \tau^{3/2} \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{-1/2}$$

Lorsque le taux de charge est supérieur à la limite haute, le polyélectrolyte est hydrophile et sa conformation correspond à un alignement (de longueur L) de blobs gaussiens de taille D à l'intérieur desquels l'énergie électrostatique est de l'ordre de l'énergie thermique $k_B \cdot T$.

$$D \propto b \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{-1/3} \cdot f_{\text{eff}}^{-2/3}$$

$$L \propto b \cdot N \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{1/3} \cdot f_{\text{eff}}^{2/3}$$

À nouveau, l'énergie libre électrostatique et le potentiel chimique sont définis par :

$$F_{\text{el}} \propto k_B T \cdot \frac{L}{D} \propto k_B T \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{2/3} \cdot f_{\text{eff}}^{4/3} N$$

$$\square_{\text{el}} \propto k_B T \cdot \left(\frac{\ell_B}{b} \right)^{2/3} \cdot f_{\text{eff}}^{4/3}$$

Au cours de la transition d'une chaîne complètement collapsée à une chaîne de blobs étirés, le potentiel chimique \square_{el} ne varie pas de manière monotone avec la densité de charge (lois de puissance en f_{eff} , puis en $f_{\text{eff}}^{-1/3}$ et enfin en $f_{\text{eff}}^{4/3}$). Dans le domaine intermédiaire, c'est même une fonction décroissante de f_{eff} . Cette décroissance est à l'origine d'un comportement particulier des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique ou « recuite » comme l'ont montré Raphaël et Joanny³.

1.1.3. Modèle du collier de perles

Dès le XIX^{ème} siècle, Rayleigh⁴ avait montré qu'une goutte de liquide chargée dont la charge est supérieure à une valeur limite devient instable et se sépare en deux gouttelettes qui se repoussent à l'infini. Cette instabilité électrostatique survient lorsque l'énergie électrostatique de la goutte est de l'ordre de grandeur de son énergie interfaciale.

Cette instabilité a été utilisée par Kantor et Kardar⁵ puis par Dobrynin, Rubinstein et Obukhov⁶ pour modéliser respectivement la conformation des polyampholytes et des polyélectrolytes hydrophobes. Toutefois, les monomères étant liés chimiquement entre eux, il n'est pas possible que les globules issus de cette instabilité se séparent à l'infini. La chaîne prend alors la forme d'un collier de perles. Au fur et à mesure que le taux de charge augmente, chaque chaîne subit une cascade d'instabilités. Le changement de conformation apparaît ainsi comme quasi-continu.

Comme auparavant, la chaîne reste sous forme de globule sphérique tant que l'énergie électrostatique est inférieure à l'énergie interfaciale, c'est-à-dire tant que la densité de

charge est inférieure à la densité de charge seuil f_s . Au-delà de cette valeur, le globule se subdivise en perles. Une perle de diamètre d_{perle} possède les propriétés d'un globule en mauvais solvant. Elle est donc constituée d'un amas dense de blobs thermiques totalisant un nombre de monomères égal à N_{perle} .

$$d_{perle} \propto b \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-1/3} \cdot f_{eff}^{-2/3}$$

$$N_{perle} \propto \tau \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-1} \cdot f_{eff}^{-2}$$

La connexion entre les perles s'établit via les brins, semblables à une succession de blobs thermiques. Le diamètre d'un brin (d_{brin}) est ainsi égal au diamètre d'un blob thermique. La formation d'un tel brin a un coût énergétique puisqu'une interface est créée. La longueur d'un brin, L_{brin} , est donc régie par l'équilibre entre ce coût et le gain lié à la séparation de deux perles. De plus, un brin se caractérise par le nombre de monomères qui le composent (N_{brin}).

$$L_{brin} \propto b \cdot \tau^{1/2} \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-1/2} \cdot f_{eff}^{-1}$$

$$N_{brin} \propto \tau^{-1/2} \cdot \left(\frac{\ell_B}{b}\right)^{-1/2} \cdot f_{eff}^{-1}$$

Il apparaît donc que l'essentiel de la matière d'un collier de perles est concentré dans les perles tandis que sa longueur est due majoritairement aux brins.

À ce stade, il faut noter que pour une distribution de charge statique (ou gelée) telle que $f > f_s$, le modèle de collier de perles est plus stable que celui du cigare. En effet, l'énergie libre de ces deux modèles est la somme d'un terme de surface et d'un terme électrostatique. Les énergies libres interfaciales sont équivalentes puisque la surface des brins est négligeable dans le modèle du collier de perles. L'énergie électrostatique du cigare est supérieure à celle du collier de perles car la chaîne est plus allongée avec le modèle de collier de perles. La conformation préférentielle est alors celle qui possède l'énergie libre la plus faible.

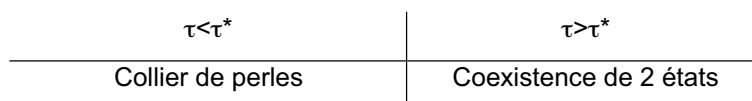
1.1.4. Cas des polyélectrolytes à distribution de charge recuite

Si la transition entre un état globulaire faiblement chargé et un état étendu fortement chargé passe toujours par une succession quasi-continue de colliers de perles dans le cas des polyélectrolytes à distribution de charge gelée⁷, il n'en est pas forcément de même pour les polyélectrolytes à distribution de charge recuite. Cette fois, au-delà de f_s , la transition peut être véritablement discontinue et ressembler à une transition du 1^{er} ordre avec coexistence de deux états extrêmes. Cette différence de comportement, spécifique du cas hydrophobe, a été prévue pour la première fois par Raphaël et Joanny³ et a été vérifiée par des simulations numériques de Uyaver et Seidel⁸. Toutefois, à notre connaissance, aucune preuve expérimentale n'a été reportée.

Castelnovo et al.⁹ ont étudié l'influence de la distribution de charge sur les polyélectrolytes flexibles faiblement chargés. En admettant une conformation de collier de perles, ils ont montré qu'un polyélectrolyte présente une inhomogénéité de la distribution de charge, la charge par monomère étant différente suivant que le monomère est placé dans une perle ou dans un brin. Cette inhomogénéité diverge pour un certain degré d'hydrophobicité ou une certaine valence des contre-ions. Elle conduit alors à une instabilité de charge analogue à celle prévue par Raphaël et Joanny soit une transition du 1^{er} ordre entre des globules sphériques et des chaînes étirées. Le modèle de collier de perles n'est donc pas compatible avec une situation de mauvais solvant pour les polyacides.

Les travaux complémentaires de Deserno¹⁰ et Castelnovo¹¹ ont nuancé cette conclusion. En effet, le modèle de collier de perles reste valide pour $\tau < \tau^*$. Au-delà, il est instable et le système subit une transition conformationnelle avec coexistence de deux conformations moyennes.

$$\tau < \tau^* = b^{3/5} \cdot \ell_B^{-3/5} \cdot N^{-1/5}$$



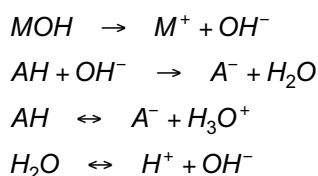
Dans le cas des polyélectrolytes faibles, il est possible de modifier la qualité du solvant en faisant varier le pH de la solution.

1.2. Potentiométrie

1.2.1. Titration d'un acide faible par une base forte

Considérons le cas d'un monoacide faible A titré par une base forte MOH. Au cours de la titration, plusieurs équilibres chimiques sont à prendre en considération :

- La base forte est complètement dissociée en solution et se présente sous la forme d'ions M^+ et OH^- .
- L'ajout de base ionise en partie les molécules A qui passent d'une forme AH à une forme A^- . Les protons issus de cet équilibre réagissent avec les ions OH^- de la base pour former H_2O .
- Les molécules A restées sous forme acide AH participent à un équilibre de dissociation-recombinaison selon une constante d'équilibre K_a .
- Enfin, l'eau s'autoprotolyse suivant la constante K_w .



L'électroneutralité de la solution impose :

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Le taux de dissociation α est alors défini comme le rapport exact entre la quantité de molécules sous forme ionisée dans la solution et le nombre total de molécules à titrer :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A]} = \frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{[A^-] + [AH]}$$

La plupart du temps, l'auto-dissociation des molécules AH est négligée. Dans ces conditions, le taux de dissociation α peut être assimilé au taux de neutralisation ou taux d'ionisation f :

$$f = \frac{[M^+]}{[A^-] + [AH]}$$

La constante d'acidité K_a qui caractérise l'équilibre acido-basique peut être également exprimée en fonction du taux d'ionisation f par :

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[AH]} = \frac{[H^+] \cdot [M^+]}{[A^-] \cdot [M^+]} = [H^+] \cdot \frac{1-f}{f}$$

La potentiométrie détermine la concentration (ou plus précisément l'activité) des ions H^+ . Elle relie directement la valeur expérimentale du pH ($= -\log [H^+]$) au pK_a ($= -\log K_a$) de la solution suivant l'équation de Henderson-Hasselbach¹² :

$$pH = pK_a + \log \frac{1-f}{f}$$

1.2.2. Titration des polyacides faibles par une base forte

Les polyacides faibles ont la capacité à se dissocier dans l'eau comme tout monoacide faible. Le nombre de charges le long de la chaîne est ainsi directement relié au pH de la solution. À faible pH, les chaînes sont peu chargées tandis qu'à pH élevé, la fraction d'unités répétitives chargées est importante. Contrairement au cas des monoacides, la dissociation d'un groupement ionisable est corrélée non seulement au pH de la solution mais également à la position et au nombre de groupements chargés le long de la chaîne. Dans ce cas, le pK_a qui apparaît dans l'équation de Henderson-Hasselbach dépend explicitement de f mais aussi, de manière implicite, de la distribution des charges le long de la séquence chimique.

Le potentiel thermodynamique d'une solution de polyélectrolyte à distribution de charge « recuite » s'écrit^{3,11} :

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} = & \sum_i c_i \cdot \left[\ln c_i - 1 + \frac{\mu_i^0}{k_B T} \right] \\ & + \frac{c}{N} \cdot \left[\ln \frac{c}{N} - 1 + \frac{F_{el}(f)}{k_B T} \right] \\ & + c \cdot \left[f \cdot \ln f + (1-f) \cdot \ln(1-f) + f \cdot \frac{\mu_{A^-}^0}{k_B T} + (1-f) \cdot \frac{\mu_{AH}^0}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

Le premier terme correspond à la contribution des petits ions de la solution. Le second représente la contribution des chaînes où $F_{el}(f)$ est l'énergie libre électrostatique d'une chaîne associée à sa conformation. Enfin, le troisième terme est l'énergie libre associée au positionnement de $f \cdot N$ charges sur les N sites de chaque chaîne. Ici, μ_i^0 , $\mu_{A^-}^0$ et μ_{AH}^0 sont les potentiels chimiques standards des ions i , des groupements dissociés A^- et des groupements non dissociés AH .

C'est à partir de ce potentiel thermodynamique que les valeurs à l'équilibre de $[H^+]$, $[OH^-]$ et f sont déterminées. Si le potentiel thermodynamique F est minimisé par rapport à f (tout en tenant compte de la condition d'électroneutralité via l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange), il apparaît la relation entre le pH de la solution et le taux de charge des chaînes :

$$pH = pK_a^0 + \frac{\Delta(f)}{k_B T}$$

avec : $pH = -\ln[H^+]$

$$pK_a^0 = \frac{\Delta_{H^+}^0 + \Delta_{A^-}^0 - \Delta_{AH}^0}{k_B T}$$

$$\Delta(f) = k_B T \cdot \ln\left(\frac{f}{1-f}\right) + \Delta_{el}(f)$$

Le potentiel chimique des charges $\Delta(f)$ est la somme d'une contribution entropique qui augmente constamment avec f et d'une contribution électrostatique qui évolue de manière non-monotone. L'évolution du potentiel, et donc celle du pH de la solution, dépend de l'équilibre entre ces deux contributions :

- Si la contribution entropique domine (f grand ou solvant pas trop pauvre), le potentiel chimique des charges augmente continûment avec f tout comme le pH. C'est le cas des polyélectrolytes hydrophiles dont un exemple typique est celui de l'acide poly(acrylique) (PAA)¹³ lorsqu'il est titré au-delà de son point θ ($\approx 14^\circ\text{C}$)¹⁴.

- Si, par contre, le terme électrostatique domine (f petit ou solvant plus pauvre), le potentiel chimique des charges devient une fonction non-monotone de f . Dans ce cas, le pH n'est plus une fonction strictement croissante. Plus précisément, $\Delta(f)$ présente un minimum (à $f_{\min} \propto (\ell_B/b) \cdot \tau^3$) et un maximum (à $f_{\max} \propto (\ell_B/b)^{-1/2} \cdot \tau^{1/2} \cdot N^{-1/2}$). Entre ces deux valeurs, $\Delta(f)$ est une fonction décroissante qui est thermodynamiquement instable. Les chaînes subissent alors une transition conformationnelle discontinue du 1^{er} ordre entre des chaînes effondrées à taux de charge proche de f_{\min} et des chaînes étirées à taux de charge proche de f_{\max} . Une telle transition est observable pour des polyélectrolytes hydrophobes comme l'acide poly(méthacrylique) (PMA)¹⁵ ou l'acide poly(glutamique) (PGA)¹⁶.

- D'après certaines simulations¹⁷, une courbe de pH présentant un plateau est caractéristique d'une transition conformationnelle. D'autres auteurs¹⁸ ont montré qu'un tel plateau pouvait être simplement expliqué par les interactions électrostatiques. Il est donc difficile de conclure à un comportement hydrophobe d'un polyélectrolyte à partir d'une telle courbe de titration.

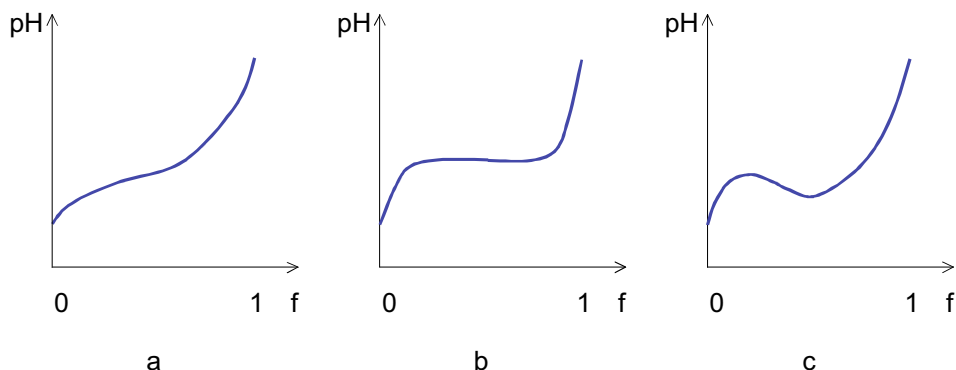


Figure 4-3 Courbes caractéristiques de titration. La figure a représente le cas d'un polyélectrolyte hydrophile. La figure b est encore soumise à controverses. La figure c représente le cas d'un polyélectrolyte hydrophobe subissant une transition conformationnelle.

Finalement, il faut souligner que cette transition discontinue du 1^{er} ordre ne vaut que pour un système infini ($N \rightarrow \infty$). Lorsque le système est fini, il est plus probable d'observer une transition moins abrupte.

1.3. Couplage structure électronique - conformation

Un exemple typique d'une transition conformationnelle révélée par la spectroscopie d'absorption UV-visible est la transition pelote-bâtonnet d'un polydiacétylène, le P4BCMU^{19,20,21}, en solution diluée dans le toluène lorsque la température de la solution est abaissée en-dessous de 65°C environ. L'évolution du spectre d'absorption UV-visible correspond à une transition de couleur du jaune vers le rouge au fur et à mesure que la température diminue. Ce qui est remarquable, c'est que cette évolution correspond à une transition entre deux états électroniques distincts : l'état jaune et l'état rouge. Les états intermédiaires peuvent alors être décrits, du point de vue de l'absorption UV-visible, comme une combinaison linéaire entre ces deux états. L'existence d'un point isobestique est d'ailleurs la signature d'un tel modèle à deux états.

Il a été démontré que cette transition de couleur est liée à une transition conformationnelle pelote (état jaune) bâtonnet (état rouge) qui s'explique par l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène entre chaînes latérales via les groupes uréthane, qui rigidifie le squelette et conduit à une délocalisation plus grande de ses électrons π . Cette transition n'est observable que pour de très faibles concentrations en polymère. Au-delà, les interactions entre chaînes ne sont plus négligeables et on observe alors une gélification du système.

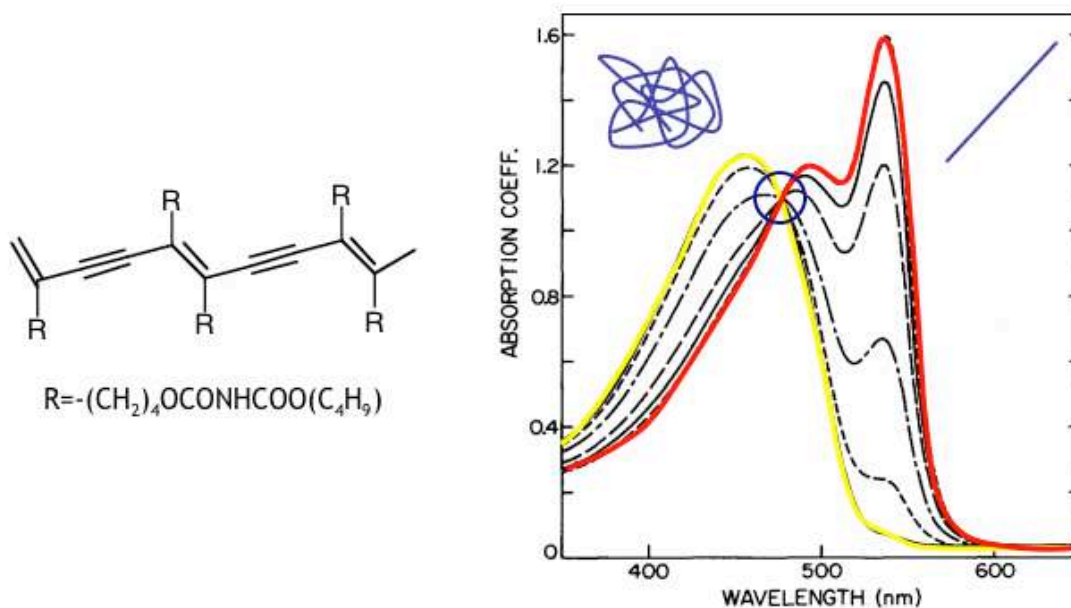


Figure 4-4 Exemple de transition conformationnelle. À gauche : structure chimique du P4BCMU. À droite : évolution des spectres d'absorption lors de l'abaissement de la température. Le système passe d'un état rouge (bâtonnet) à un état jaune (pelote).

Cette transition conformationnelle peut être décrite par un modèle d'Ising comme la transition hélice-pelote des polypeptides. Dans ce dernier cas, il y a coexistence de deux états sur la même chaîne.

Quel que soit le positionnement des deux états (sur une même chaîne ou sur des chaînes séparées), l'évolution des spectres d'absorption est identique et un point isobestique apparaît.

Un autre exemple de couplage structure électronique-conformation peut être donné en considérant l'effet du dopage avec AsBF_6 qui conduit à une rigidification (augmentation de la longueur de persistance) des chaînes neutres de poly(butythiophène) dans le THF²². Ici encore, la transition conformationnelle ne peut être observée qu'à partir de solutions très diluées. En effet, le dopage conduit à une forte augmentation de la polarisabilité des chaînes et s'accompagne d'une agrégation des chaînes voire d'une précipitation pour des solutions plus concentrées.

2. EXPÉRIENCE

2.1. Mode opératoire

Le P3TAA est un polyacide faible et de ce fait, il est possible de faire varier de manière continue son taux de charge. La méthode la plus simple est d'ajouter soit un acide fort (HCl) à des chaînes totalement chargées (P3TNaA), soit une base forte (NaOH) à des chaînes neutres. Il a été prouvé au chapitre précédent que les chaînes de P3TNaA sont solubilisées à l'échelle moléculaire. Les chaînes neutres, quant à elles, sont insolubles dans certaines conditions : le passage par des chaînes neutres n'est donc pas anodin. Afin d'éviter tout problème de solubilisation, nos expériences sont faites à partir de chaînes totalement ionisées (P3TNaA).

À l'issue de la dialyse, les chaînes présentent un taux de charge intermédiaire qui correspond au pH de l'eau de dialyse (5.5-6). La solution dialysée est diluée pour que la concentration soit compatible avec une expérience d'absorption UV-visible (sonde de 1mm) et qu'elle assure la solubilisation des chaînes neutres sous forme acide. Elle est ensuite titrée par une solution de soude à $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ afin d'ajuster le taux de charge des chaînes à f voisin de 1. Pour être certain que les chaînes sont totalement ionisées, un léger excès de soude est introduit dans la solution. La titration des chaînes est réalisée par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée à $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Une titration en sens inverse est ensuite effectuée par addition de la même solution de soude que précédemment.

Les mesures de potentiométrie et de spectroscopie d'absorption UV-visible sont effectuées simultanément. L'expérience est divisée en cycles de 2.5 minutes. Ce temps correspond généralement à la stabilisation du pH de la solution après l'ajout de titrant en début de cycle ($t=0$). Le système est maintenu en permanence sous agitation. Si le pH est stabilisé en fin de cycle, sa valeur est consignée. S'il ne l'est pas, aucun ajout supplémentaire de titrant n'est effectué. Ce phénomène de retard à la stabilisation apparaît lorsque le système est proche du point d'équivalence (variation brutale du pH).

Parallèlement, un spectre UV-visible est enregistré pour des longueurs d'onde λ entre 800 et 300 nm. La mesure est réalisée in-situ à l'aide d'une sonde dont la taille de l'entrefer (parcours optique) est de 1mm.

Il est facile de faire varier la température et la force ionique des solutions pour étudier leurs effets. Lors de l'étude de l'influence de la température, les solutions sont mises dans un bain thermostaté et l'évaporation est limitée au maximum en contrôlant l'étanchéité du montage. Pour étudier l'influence de la force ionique, nous avons utilisé le sel monovalent NaCl. Toutes les solutions (de polyélectrolytes mais aussi de titrants) sont mises au préalable à la même force ionique.

Nous avons titré des échantillons non régioréguliers de différents degrés de polymérisation ($DP_n=125$ et 45) ainsi qu'un échantillon régiorégulier ($DP_n=100$).

2.2. Couplage potentiométrie / spectroscopie UV-visible

La titration par addition d'une solution de HCl correspond à trois étapes successives :

1/ L'excès de soude de la solution initiale est titré sans que les chaînes de P3TNaA soient impliquées (titration acide fort / base forte)

2/ Lorsque toute la soude a été titrée, la titration des chaînes a lieu (titration acide fort / base faible)

3/ Enfin, une fois que toutes les chaînes ont été titrées, l'ajout de HCl ne fait qu'accroître l'excès d'acide dans la solution.

Le pH de la solution évolue donc constamment mais, sachant que les caractéristiques pHmétriques dépendent du type de titration, cette évolution est différente pour chaque étape. Dans tous les cas, la séparation entre deux régimes est indiquée sur la courbe du pH par un point d'inflexion. Cependant, ce point d'inflexion n'est pas forcément marqué et n'est pas repérable avec précision à l'œil.

Afin de comparer l'influence de divers paramètres, il est nécessaire de définir une variable expérimentale pertinente et identique pour toutes les expériences. Si les solutions initiales sont parfaitement identiques, le volume de titrant peut correspondre à ce paramètre. Si les solutions initiales ne se trouvent pas exactement à la même concentration, le volume de titrant doit être remplacé par le taux d'ionisation ou de charge f .

De façon générale, c'est ce taux d'ionisation f qui constitue la variable la mieux adaptée pour une analyse ultérieure des données de titration potentiométrique. Toutefois, il n'est pas toujours évident de remonter au taux de charge f à partir du volume de titration. C'est d'autant plus difficile que les points d'inflexion correspondant à $f=0$ et à $f=1$ ne sont pas bien marqués et que la concentration de la solution initiale n'est pas connue avec précision. Cet obstacle peut être surmonté dans le cas des solutions de P3TAA grâce au caractère conjugué des chaînes. En effet, grâce à des mesures couplées de titration et d'absorption

UV-visible, il est possible de déterminer avec une meilleure précision les taux d'ionisation limites.

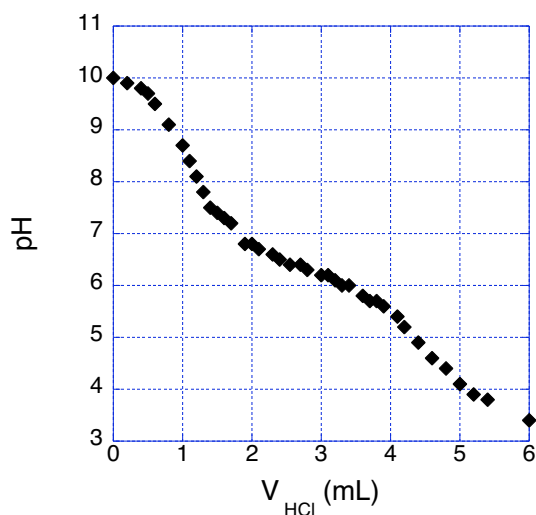


Figure 4-5 Titration d'une solution aqueuse de P3TAA sans sel ajouté ($\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par une solution de HCl ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à 20°C. ($DP_n=125$)

En absence de mesures couplées (figure 5), les volumes correspondant à la titration des chaînes elles-mêmes sont définis comme étant égaux à $V_{\text{HCl}}=0.8$ et $V_{\text{HCl}}=4.8\text{mL}$ aux incertitudes expérimentales près. La concentration en motifs monomères est donc égale à $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration de titrant étant de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, une incertitude de 0.2mL sur le volume total de titrant conduit à des erreurs de l'ordre de 5% sur la concentration en polyélectrolyte des solutions. Cette imprécision est, somme toute, acceptable au niveau expérimental. Cependant, l'utilisation simultanée de l'absorption UV-visible permet de réduire encore cette incertitude.

L'absorption UV-visible donne des informations sur la structure électronique des macromolécules conjuguées qui est caractérisée par la longueur d'onde au maximum d'absorption (λ_{max}) et le moment dipolaire de transition ($|\mu_{if}|$). Ces grandeurs présentent un comportement similaire au cours de la titration (figure 6) : nous ne considérerons donc plus que λ_{max} par la suite.

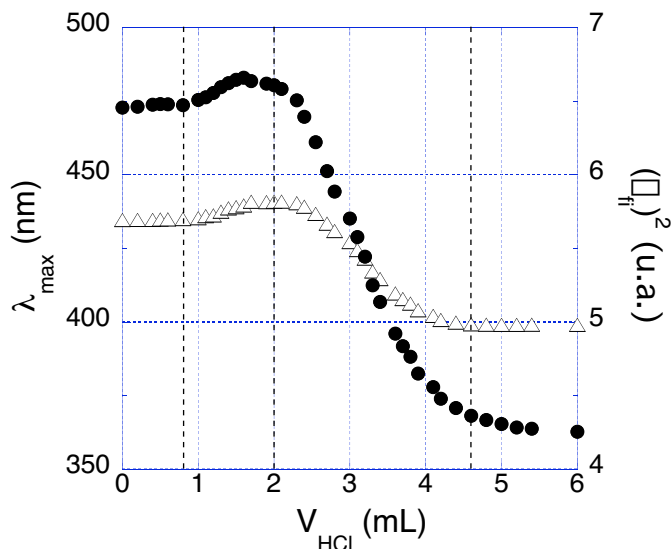


Figure 4-6 Évolution de la longueur d'onde au maximum d'absorption λ_{\max} (triangles) et du moment dipolaire de transition $|\Delta\mu|^2$ (cercles) au cours de la titration de la solution de P3TAA sans sel ajouté. ($DP_n=125$)

Au cours de la titration, λ_{\max} évolue de la manière suivante :

- 1/ de $V_{\text{HCl}}=0$ à 0.8 mL, λ_{\max} reste constant
- 2/ de $V_{\text{HCl}}=0.8$ à 2 mL environ, λ_{\max} augmente
- 3/ de $V_{\text{HCl}}=2$ à 4.6 mL, λ_{\max} diminue
- 4/ à partir de 4.6 mL, λ_{\max} redevient constant.

La constance de λ_{\max} entre $V_{\text{HCl}}=0$ et 0.8 mL puis au-delà de $V_{\text{HCl}}=4.6$ mL peut s'expliquer de manière simple. Lors de la titration de l'excès de soude, ou bien lorsque toutes les chaînes sont sous forme acide, les groupements ionisables ne sont pas (ou plus) impliqués. De même, la force ionique de la solution ne varie pas de façon sensible. La structure électronique des chaînes n'est modifiée que lors de leur titration propre. L'évolution de λ_{\max} est donc caractéristique de la titration des chaînes et permet de déterminer les valeurs extrêmes $f=0$ et $f=1$ à partir des volumes de HCl.

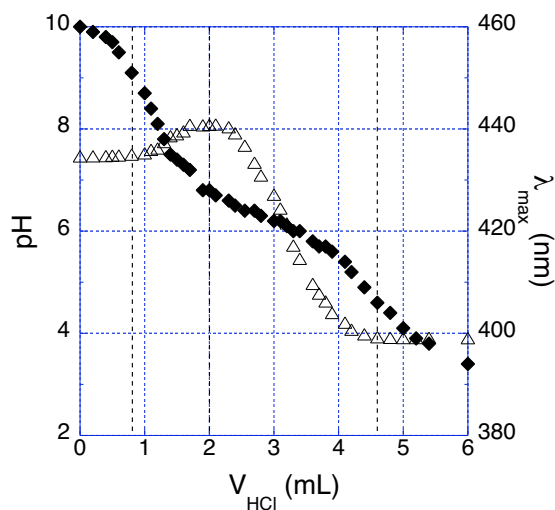


Figure 4-7 Évolution simultanée du pH (losanges) et de λ_{max} (triangles) au cours de la titration de la solution de P3TAA. ($DP_n=125$)

La potentiométrie et la spectroscopie d'absorption UV-visible, lorsqu'elles sont utilisées simultanément, permettent donc une détermination plus fiable des taux de charges extrêmes des chaînes. Leur utilisation simultanée diminue l'incertitude sur les valeurs expérimentales en particulier lorsque les concentrations des solutions à titrer ne sont pas parfaitement connues.

Si l'auto-dissociation des chaînes est négligée (ce qui est le cas dans ce qui suit), le taux de charge ou taux d'ionisation f correspond à :

$$f = 1 - \frac{V_{HCl}}{V_{HCl}^{total}}$$

où V_{HCl} est le volume d'acide déjà versé à l'instant t et V_{HCl}^{total} est le volume total de titrant nécessaire pour titrer toutes les chaînes de polyélectrolytes.

3. POTENTIOMÉTRIE

Il est généralement admis que l'allure de la courbe de potentiométrie d'un polyélectrolyte renseigne en particulier sur son caractère hydrophile ou hydrophobe. Cependant, ce n'est pas toujours le cas comme le montre l'étude suivante.

3.1. Titration du monoacide et du polyélectrolyte correspondant

La titration du thiophène 3-acide acétique (3TAA) et celle du poly(3-thiophène acide acétique) sont effectuées en absence de sel ajouté et à température ambiante.

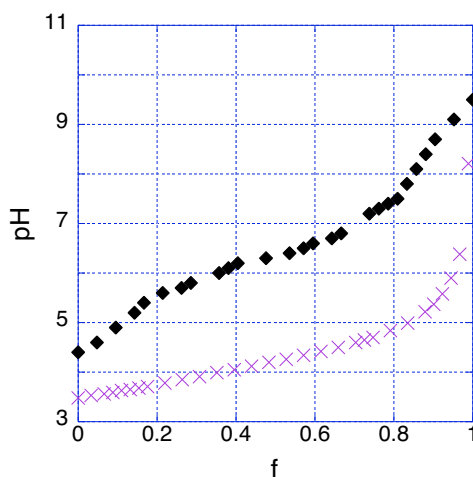


Figure 4-8 Comparaison de la courbe de titration du monoacide 3TAA (croix) avec celle du polyacide P3TAA ($DP_n=125$) (losanges).

De la titration du monoacide 3TAA, il est possible de déterminer la constante de dissociation pK_a^0 égale à 4.2. Il est également à noter qu'il n'apparaît pas vraiment de plateau au voisinage de $f=1/2$. A priori, aucune explication (caractère acide, absence de sel ajouté...) n'est avancée pour un tel comportement du monoacide.

Comme pour tout polyacide, le pK_a de P3TAA est supérieur à celui du monoacide et dépend de f . Ceci s'explique par le fait que le travail nécessaire pour dissocier un groupement acide d'un polyélectrolyte est plus important que pour un monoacide. En effet, la présence de groupements acides voisins déjà dissociés rend plus difficile la dissociation totale d'un autre groupement acide. Si pK_a^0 est relié à la variation de l'enthalpie libre pour la dissociation d'un proton d'un groupe isolé (cas du monoacide), la constante de dissociation apparente pK_a^{app} comprend une contribution additionnelle liée à ce travail supplémentaire.

Dans le cas présent, la valeur du pK_a^{app} du P3TAA (égale à 6.3, soit plus de 2 ordres de grandeur supplémentaires pour la constante de dissociation) montre l'influence de la présence de charges voisines sur une même chaîne.

Finalement, la courbe de potentiométrie du polyélectrolyte montre une évolution constante du pH avec le taux d'ionisation f . Quelles que soient les conditions de la titration, les courbes de potentiométrie par ajout de HCl puis de NaOH sont parfaitement superposables. Ce phénomène prouve que la variation de force ionique n'est pas importante au cours de l'expérience.

Une évolution continue du pH est plutôt typique d'un polyélectrolyte hydrophile du type acide poly(acrylique) (PAA). À première vue, ce résultat n'est pas en désaccord avec les observations faites pour le polyélectrolyte totalement chargé au cours des expériences de diffusion de rayonnement aux petits angles. Pourtant, la spectroscopie d'absorption UV-visible va montrer que le P3TAA est plutôt hydrophobe et que la courbe de pH en fonction de f cache en fait une transition conformationnelle.

3.2. Influence de la force ionique

De manière générale, le potentiel chimique des charges, et donc le pH d'une solution, dépendent de la constante de dissociation K_a^0 et du degré d'ionisation f des chaînes. Il possède également un terme correctif relié à l'énergie libre de la conformation des chaînes qui dépend de la force ionique de la solution. En augmentant la force ionique, les interactions électrostatiques sont écrantées et cette contribution supplémentaire est réduite. Le travail supplémentaire dû à la présence de charges le long de la séquence chimique diminue et les courbes de titration se rapprochent de celle associée au monoacide.

Expérimentalement, la courbe de titration du polyélectrolyte se rapproche bien de celle du monoacide lorsque la force ionique augmente via l'addition de NaCl. Dans tous les cas, la variation du pH reste continue et croissante avec le taux de charge. Cette observation est toujours compatible avec le comportement du PAA¹³. De plus, il est à noter que cette évolution monotone du pH a également été obtenue par Kim et al²³.

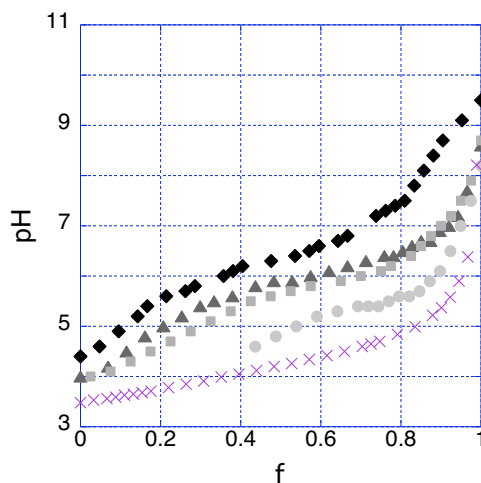


Figure 4-9 Influence de la force ionique sur la titration des chaînes de P3TAA ($DP_n=125$) à 20°C : $I=1.3\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (losanges), $I=2.13\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (triangles), $I=2.013\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (carrés), $I=2.0013\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (cercles). Les croix correspondent à la courbe de titration du 3TAA sans sel ajouté.

En considérant la concentration en unités répétitives dispersées dans la solution ainsi que les co-ions introduits pour obtenir l'ionisation totale des groupements acides des chaînes (ajout de soude lors de la première étape), la force ionique de la solution (I_0), même sans sel délibérément ajouté, est de l'ordre de $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces conditions, la solubilité des macroions est assurée tout au long de la titration. Il en est de même lorsqu'elle est égale à $2\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Par contre, la limite de solubilité des chaînes est atteinte dès que la force ionique vaut $2\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En effet, à très faible taux de charge, la solution subit une démixtion. À $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la séparation de phase apparaît pour des taux de charge de l'ordre de 0.4. Cette insolubilité induite par l'augmentation de la force ionique serait plutôt compatible avec un caractère hydrophobe du P3TAA.

En résumé, les observations faites lors de la titration des chaînes de P3TAA de plus grande masse conduisent à des résultats paradoxaux :

- D'un côté, l'allure des courbes de potentiométrie pour les solutions présentant une force ionique telle que $I_0 < 2\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ semble indiquer un comportement typique d'un polyélectrolyte hydrophile puisqu'aucun plateau n'est observé pour le pH en fonction de f .
- D'un autre côté, le fait qu'une séparation de phase apparaisse lors de l'augmentation de la force ionique de la solution (pour $I_0 \geq 2\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) suggère plutôt un comportement de polyélectrolyte hydrophobe. Ce résultat n'est d'ailleurs pas surprenant au vu du squelette conjugué de P3TAA fortement hydrophobe.

4. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Dans cette partie, les solutions considérées sont les solutions issues des chaînes de P3TAA de plus grande masse ($DP_n=125$) en absence de sel ajouté et à température ambiante.

La titration des chaînes de P3TAA est suivie simultanément par spectroscopie d'absorption UV-visible. L'évolution des spectres d'absorption dans leur ensemble présente deux régimes bien distincts.

- $1 > f > f^*$ Pour un taux d'ionisation des chaînes compris entre $f=1$ (chaînes totalement ionisées) et $f=f^*$ (ici égal à 0.67), les spectres sont déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde.

- $f^* > f > 0$ Lorsque le taux d'ionisation varie entre f^* et $f=0$ (chaînes sous forme acide), les spectres d'absorption sont déplacés vers de plus petites longueurs d'onde et l'amplitude du maximum ainsi que le moment dipolaire de transition diminuent de façon importante.

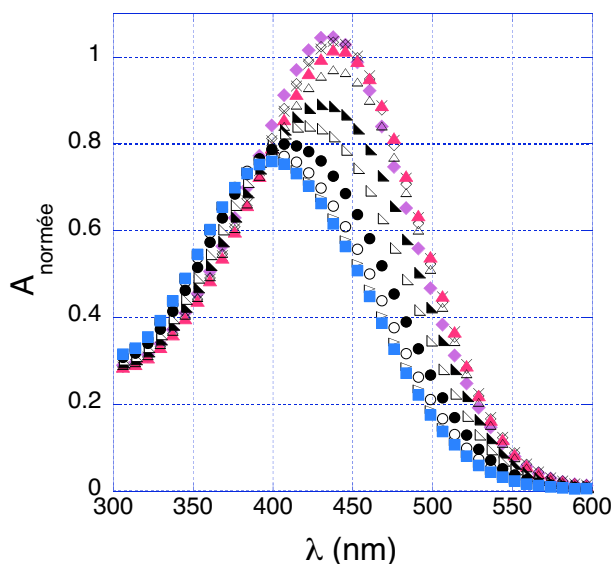


Figure 4-10 Évolution des spectres d'absorption UV-visible au cours de la titration pour des taux de charges compris entre $f=1$ (losanges pleins) et $f=0$ (carrés pleins) en passant par f^* (triangles pleins). ($DP_n=125$)

Ces deux régimes correspondent à deux comportements distincts des chaînes et il convient de les traiter séparément.

4.1. Régime hydrophile

Le déplacement des spectres vers de plus grandes longueurs d'onde se traduit tout particulièrement sur l'évolution de λ_{\max} en fonction du taux d'ionisation f tandis que le moment dipolaire de transition reste constant dans la limite de l'incertitude expérimentale (cf. figure 6).

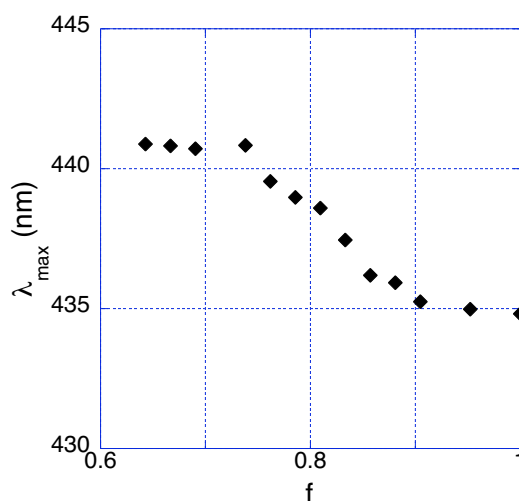


Figure 4-11 Évolution de λ_{\max} en fonction du taux de charge f lorsque les chaînes sont hydrophiles. ($DP_n=125$)

L'augmentation λ_{\max} lorsque f varie de 1 à f^* n'est certes pas très importante mais elle est nette. Il apparaît donc que lorsque le taux de charge chimique diminue le long de la chaîne, la délocalisation des électrons π est améliorée. Ce phénomène a lieu pour des solutions de pH supérieur à 6.5. Différentes explications peuvent être avancées pour expliquer cette augmentation de λ_{\max} :

- La diminution du nombre de groupements chargés réduit les répulsions électrostatiques entre groupements latéraux et diminue la torsion de la chaîne.
- L'apparition de groupements acides rend possible la mise en place de liaisons hydrogène entre les unités répétitives. De cette manière, la chaîne devient légèrement plus

rigide. Cette hypothèse est peu probable sachant que Kim et al. n'ont pas pu observer de liaisons H par spectroscopie infra-rouge quel que soit le taux d'ionisation des chaînes.

▪ La diminution du nombre de groupements chargés réduit le nombre de barrières de potentiel le long de la chaîne. Les électrons π sont donc moins piégés sur leur parcours et leur délocalisation est améliorée. Cette hypothèse reprend l'effet barrière des charges émis au chapitre précédent et semble, dans l'état actuel de nos connaissances la plus probable.

Pour le moment, aucune technique n'a permis de conclure définitivement quant aux différentes causes. En effet, dans tous les cas, l'évolution liée à chacune de ces trois hypothèses est identique et conduit à l'amélioration de la délocalisation des électrons π le long du squelette conjugué. Il n'est donc pas possible d'affirmer que l'évolution des solutions n'a qu'une seule origine.

Par diffusion de rayonnement aux petits angles, il a été prouvé que les chaînes de P3TNaA possèdent un comportement de polyélectrolyte hydrophile. L'évolution du λ_{\max} vers des valeurs plus grandes correspond à un maintien de ce caractère. En effet, une chaîne hydrophobe aurait tendance à réduire ses interactions avec le solvant et donc à s'effondrer sur elle-même. Ce comportement conduirait inévitablement à une localisation des électrons π du squelette.

De plus, il faut noter que ce comportement apparaît pour des taux de charge supérieurs à la charge critique de la chaîne ($f_{\text{crit}}=0.54$) fixée par la condensation de Manning-Oosawa. La conformation globale de la chaîne n'est donc pas affectée. Les changements conformationnels, s'il y en a, ne sont donc que très locaux.

Les variations du spectre d'absorption observées entre $f=1$ et $f=f^*$ correspondent vraisemblablement à l'influence des charges le long de la séquence chimique sur la structure électronique du squelette conjugué lorsque le polyélectrolyte est parfaitement hydrophile.

Il faut également noter que cette faible augmentation de λ_{\max} n'est pas visible avec toutes les solutions de P3TAA. Dès que les chaînes transitent par un état solide (récupération des chaînes par précipitation avec HCl ou lyophilisation des chaînes de P3TNaA), l'augmentation de λ_{\max} est remplacée par un plateau dont la valeur est égale à la longueur d'onde au maximum d'absorption pour f^* . Il faut donc trouver et se placer dans des conditions favorables pour observer cette augmentation de λ_{\max} quand f diminue dans le régime hydrophile.

De plus, ce régime correspond à un domaine de pH restreint. L'addition de titrant doit être effectuée de manière extrêmement contrôlée pour l'étudier véritablement. Ainsi, au

cours de leurs travaux, Kim et al. n'ont jamais observé une telle évolution. Cela est certainement dû au fait que les chaînes de P3TAA ont été récupérées sous forme solide et que les ajouts de titrant sont faits de manière trop espacée.

Si le fait de rester en solution rend la détermination de la concentration et donc celle des valeurs extrêmes de taux d'ionisation plus délicate, notre mode opératoire présente au moins l'avantage de mettre en évidence un phénomène difficilement observable d'une autre manière.

L'existence du régime hydrophile dépend directement de la largeur de l'intervalle sur lequel la transition hydrophile/hydrophobe a lieu (voir paragraphes suivants). Dans tous les cas, il se caractérise par une légère augmentation ou un plateau de λ_{\max} lorsque f diminue. Enfin, les évolutions de λ_{\max} en fonction de la température, de la force ionique et du degré de polymérisation des chaînes correspondent à celles observées au chapitre précédent.

4.2. Régime hydrophobe : transitions de couleur

4.2.1. Observation expérimentale

Entre f^* et $f=0$, c'est-à-dire lorsque l'on abaisse le pH en dessous de 6.7 pour des solutions à 20°C et en absence de sel ajouté, le spectre d'absorption UV-visible fait apparaître un maximum qui se décale vers les plus faibles longueurs d'onde ainsi qu'une amplitude qui diminue. Cette variation est l'inverse de celle observée dans le régime hydrophile ($f^* < f < 1$) et correspond en particulier à une localisation des électrons π du squelette conjugué. En fait, deux points isobestiques apparaissent sur cette évolution du spectre d'absorption UV-visible : le premier ($\lambda=400\text{nm}$) concerne les degrés d'ionisation compris entre $f^*=0.67$ et $f^{**}=0.37$ tandis que le deuxième ($\lambda=390\text{nm}$) concerne les degrés d'ionisation compris entre $f^{\circ}=0.37$ et $f^{\circ\circ}=0.13$. Pour $f < 0.13$, l'évolution du spectre d'absorption UV-visible est continue et ne fait pas apparaître un point isobestique supplémentaire.

De manière générale, la présence d'un point isobestique révèle la coexistence au sein du système de deux états électroniques différents ainsi qu'une transition entre ces deux états. De plus, puisqu'il existe un couplage entre la structure électronique et la conformation moyenne des chaînes de polymères conjugués, l'existence de ce point invariant met également en évidence un changement conformationnel.

Dans notre cas, les chaînes subissent donc deux transitions conformationnelles successives pour des taux d'ionisation compris entre f^* et $f=0$. Pour chacune de ces transitions, tout état électronique intermédiaire peut être décrit par un spectre d'absorption qui est une combinaison linéaire des spectres associés aux deux états électroniques extrêmes de la transition (f^* et f^{**} ou f° et f°). Mathématiquement, le signal du système s'écrit alors :

$$A(\lambda, f) = \phi \cdot A(\lambda, f_1) + (1 - \phi) \cdot A(\lambda, f_2)$$

où $f_1 = f^*$ ou f° et $f_2 = f^{**}$ ou f°

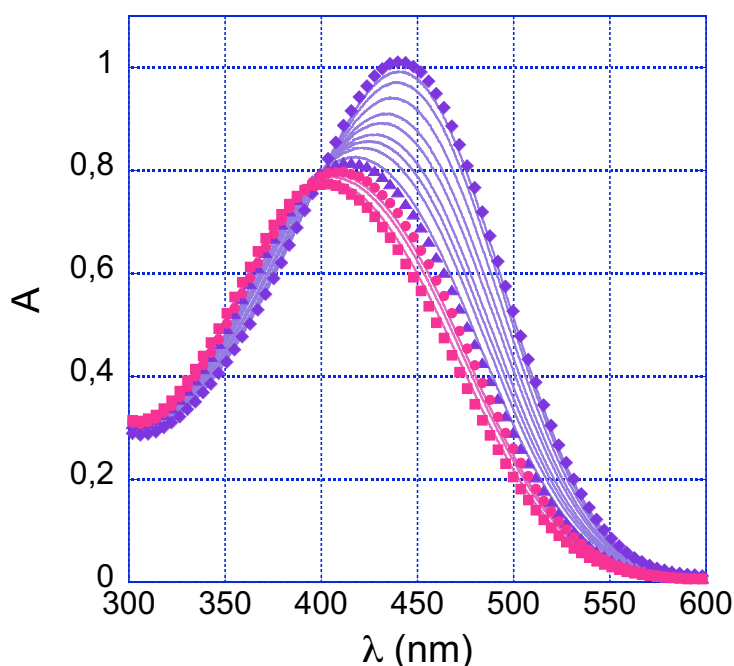


Figure 4-12 Évolution des spectres d'absorption UV-visible dans le régime hydrophobe : le taux de charge est graduellement diminué : de $f^*=0.67$ (losanges) à $f^{**}=0.37$ (triangles) puis de $f^\circ=0.34$ (ronds) à $f^\circ=0.13$ (carrés). Résultats obtenus pour des solutions à $T=20^\circ\text{C}$ et en absence de sel ajouté.

Contrairement au P4BCMU, les transitions semblent continues. Ce n'est pourtant qu'une apparence. Pour le P4BCMU, les états extrêmes sont en effet séparés de 80nm, soit 4 fois plus que dans le cas du P3TAA. De plus, la méthode de polymérisation des polydiacétylènes est à l'origine de leur faible polydispersité, ce qui conduit à des spectres d'absorption moins larges. La diminution d'un état au profit de l'autre est donc beaucoup plus nette car les spectres d'absorption UV-visible des états intermédiaires présentent deux maxima.

Si les maxima des spectres d'absorption des états extrêmes du P3TAA étaient plus éloignés, l'évolution des spectres n'aurait plus cet aspect continu, mais ressemblerait à celle relative au P4BCMU lorsque la température de la solution est abaissée. L'observation d'un

simple déplacement des spectres d'absorption avec variation de λ_{\max} peut conduire à une fausse interprétation du phénomène dans le cas de P3TAA. Dans le cas présent, l'argument déterminant de l'existence d'un modèle à deux états est la présence d'un point isosbestique.

L'exemple du P4BCMU suggère que le système P3TAA subit successivement, entre f^* et f^{**} puis entre f° et $f^{\circ\circ}$, deux transitions du type 1^{er} ordre entre deux états de structures électroniques différentes correspondant à deux conformations moyennes distinctes.

La première ($f^{**} < f < f^*$) est une transition conformationnelle de type hydrophile/hydrophobe. Elle s'accompagne en effet d'une démixtion à plus forte concentration pour les taux d'ionisation les plus faibles. Le P3TAA étant un polyacide faible, on s'attend à ce que les deux conformations moyennes associées à cette transition soient celles prévues par la théorie³ et les simulations⁸ pour l'instabilité de charge des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique, à savoir :

- Une première qui est celle de chaînes étendues, fortement chargées ($f=f^*$) et possédant un caractère hydrophile
- Une seconde qui correspond à des chaînes effondrées, faiblement chargées ($f=f^{**}$) et ayant un caractère hydrophobe.

La seconde ($f^{\circ\circ} < f < f^\circ$) est une transition conformationnelle d'une autre origine. Les chaînes ont un taux d'ionisation inférieur à f^{**} et sont toutes effondrées. L'existence d'un point isosbestique suggère alors l'existence d'un équilibre entre deux conformations locales ou deux états pour les monomères de chacune des chaînes. Comme l'abaissement du pH correspond également à une augmentation du nombre de monomères sous forme acide (porteur d'un groupement COOH), il est naturel d'associer cette transition à l'établissement de liaisons hydrogène entre monomères portant un groupement COOH. Le processus est intramoléculaire et, comme pour la transition hélice-pelote des polypeptides, peut sans doute être décrit par un modèle d'Ising. Les liaisons hydrogène ont alors pour conséquence de rendre les chaînes effondrées encore plus compactes. En absence de preuve expérimentale directe de l'existence de ces liaisons hydrogène, notre description de la seconde transition conformationnelle n'est que conjecture. Il faudrait réaliser des expériences de spectroscopie infra-rouge ou étudier à nouveau la transition hydrophile/hydrophobe en présence d'un inhibiteur de liaisons hydrogène afin de confirmer cette conjecture. Il n'est toutefois pas certain que de telles expériences puissent être faites dans de bonnes conditions. De surcroît, nous n'avons pas eu le temps de les commencer.

La suite de ce chapitre concernera donc uniquement la première transition, c'est-à-dire la transition conformationnelle subie par les chaînes entre $f=f^*$ et $f=f^{**}$.

Il est très difficile d'observer la transition conformationnelle entre f^* et f^{**} en réalisant des expériences de diffusion de rayonnement. Pour ce faire, il faudrait en effet trouver un compromis entre différentes contraintes.

- Les solutions ont une forte tendance à la démixtion. Ceci est particulièrement vrai lorsque la force ionique devient non négligeable. Celle-ci dépend bien sûr de la quantité de sel ajouté mais aussi de la concentration en polyélectrolytes. Il faut donc préparer des solutions peu concentrées.

- De plus, afin d'éviter au maximum les phénomènes intermoléculaires et obtenir ainsi une information sur la conformation des macroions, les expériences doivent être faites en présence de sel.

- Enfin, d'un point de vue technique, les flux de rayons X ou de neutrons disponibles imposent une concentration en unités répétitives minimale de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour garantir un signal de qualité.

Dans le cas des polyélectrolytes « classiques », la taille des chaînes est souvent importante. La valeur de la concentration critique de recouvrement c^* est très faible et rend l'étude du régime dilué quasiment impossible par diffusion de rayonnement. Malgré le fait que ces chaînes tendent davantage vers un modèle de chaîne infinie, leur étude structurale est compromise. Ceci explique le peu d'études concernant la transition hydrophile/hydrophobe des polyélectrolytes faiblement chargés. Dans le cas de P3TAA, la valeur de c^* est assez élevée pour les chaînes les plus courtes ($c^*=0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour $DP_n=45$) mais la présence d'une forte remontée aux petits angles masque complètement l'évolution du pic des polyélectrolytes à faible concentration et rend extrêmement difficile cette étude par diffusion de rayonnement.

La petite taille des chaînes (même pour les chaînes les plus longues, soit $DP_n=125$) est un obstacle majeur à un suivi de la transition par d'autres techniques. En effet, la résolution atteinte par diffusion dynamique de la lumière ne permet pas de distinguer des espèces effondrées et des chaînes étirées à faible degré de polymérisation. De même, les mesures de viscosité capillaire sont délicates : la viscosité intrinsèque dépend du volume hydrodynamique des chaînes. La différence induite par une transition conformationnelle dans nos échantillons n'est pas suffisante pour que le changement de viscosité soit significatif. De plus, ces polyélectrolytes s'adsorbent facilement sur les parois des capillaires et rendent les mesures non reproductibles. Enfin, une étude des solutions par microscopie électronique (cryofracture) est compromise à cause des faibles dimensions des chaînes (environ 40nm pour la distance bout-à-bout et 0.5nm pour la dimension latérale).

Pour les chaînes de P3TAA de taille modérée, l'observation expérimentale de la transition hydrophile/hydrophobe n'est possible que grâce au couplage entre la structure électronique et la conformation moyenne des chaînes en solution. Le caractère conjugué du squelette donne donc un avantage décisif sur les polyélectrolytes saturés pour cette étude.

4.2.2. Modèle à deux états

Si une transition peut être décrite par un modèle à deux états, tout état intermédiaire est la combinaison linéaire de ces deux états (f^* et f^{**} dans le cas présent). Il s'agit d'abord de déterminer quel paramètre permet de tester cette hypothèse de modèle à deux états. En effet, on peut envisager d'effectuer la combinaison linéaire :

- de l'absorbance pour chaque longueur d'onde des états extrêmes
- des aires des spectres d'absorption UV-visible des deux états extrêmes.

Ici, nous avons utilisé la première méthode pour déterminer la composition du système au cours de la titration. Ainsi, si φ est la fraction d'unités répétitives dans un état collapsé et si $A(\lambda, f)$ représente l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde λ pour un taux d'ionisation f , le système peut être décrit par la combinaison linéaire :

$$A(\lambda, f) = \varphi \cdot A(\lambda, f^{**}) + (1 - \varphi) \cdot A(\lambda, f^*)$$

Ce qui conduit à :

$$\varphi(\lambda) = \frac{A(\lambda, f) - A(\lambda, f^*)}{A(\lambda, f^{**}) - A(\lambda, f^*)}$$

Théoriquement, on obtient ainsi la composition du système pour chaque longueur d'onde du spectre d'absorption. En pratique, la détermination de φ n'a été effectuée que sur la partie la mieux définie du spectre, c'est-à-dire sur un domaine de longueurs d'onde compris entre λ_{\max} et 600nm (où l'absorption est nulle). Cette méthode permet de ne pas être gêné par la remontée aux plus faibles longueurs d'onde.

La composition du système étant définie sur tout un intervalle de longueurs d'onde, on définit par la suite la valeur moyenne $\langle \varphi \rangle$ et l'erreur $\Delta\varphi$ comme étant l'écart type, soit $\sigma = \langle \Delta\varphi^2 \rangle^{1/2}$.

Cette méthode donne des résultats très satisfaisants, comparables à la détermination de φ par le calcul des aires des pics et permet une meilleure statistique sur la valeur de φ . Dans tous les cas, la comparaison entre la combinaison linéaire des spectres extrêmes et le spectre expérimental au taux de charge intermédiaire est tout à fait satisfaisante (cf. figure 4-

13) : le système peut donc bien être décrit par un modèle à deux états au cours de la transition conformationnelle.

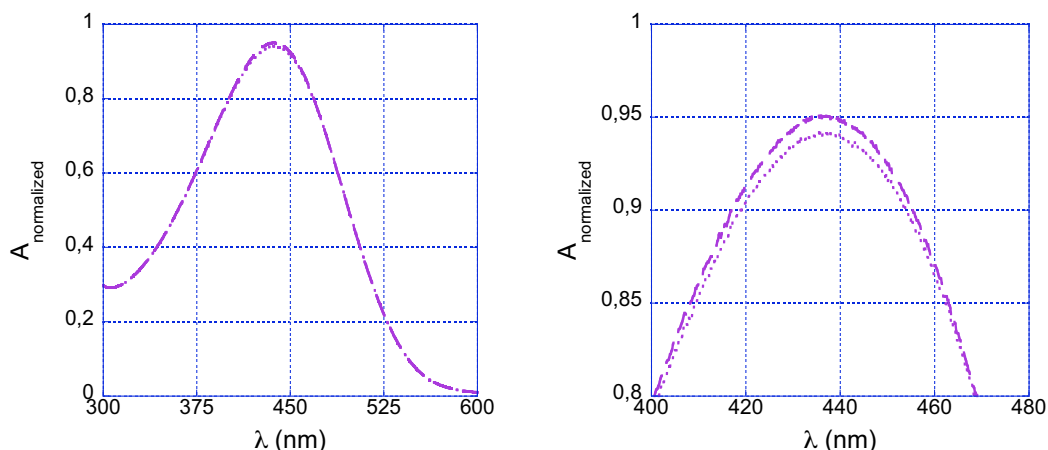


Figure 4-13 Comparaison entre la courbe expérimentale (pointillés) et la combinaison linéaire issue des deux états extrêmes (tirets) pour $f=0.54$. Le cas représenté ici est celui où l'écart entre les spectres expérimental et calculé est le plus important. La zone où la différence est la plus importante est agrandie sur la figure de droite.

Finalement, dans cette approche, l'évolution du système est vue comme une variation du nombre de monomères dans un état ou dans un autre. Dans la mesure où ces deux états correspondent à des chaînes distinctes, φ (ou $\langle\varphi\rangle$) représente aussi la fraction de chaînes effondrées. La composition du système peut alors être transcrite en terme de charge moyenne $\langle Q \rangle$ des chaînes en solution. En effet, celle-ci est la combinaison linéaire de la charge moyenne des chaînes étirées (f^*) et de celle des chaînes effondrées (f^{**}) :

$$\langle Q \rangle = f^* \cdot (1 - \varphi) + f^{**} \cdot \varphi = \varphi \cdot (f^{**} - f^*) + f^*$$

L'étude de l'évolution de la composition φ et celle de la charge moyenne $\langle Q \rangle$ du système sont donc parfaitement équivalentes.

4.2.3. Évolution de la composition φ

En ce qui concerne la transition de couleur entre f^* et f^{**} , différents arguments plaident pour un phénomène purement intramoléculaire. Tout d'abord, les concentrations utilisées pour cette étude par spectroscopie d'absorption UV-visible correspondent au régime dilué ($c \ll c^* = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). De plus, la longueur d'écran de Debye κ_D^{-1} associée à la force ionique de la solution est de l'ordre de 120Å tandis que la distance moyenne entre chaînes est de

l'ordre de 500Å. Enfin, expérimentalement, l'évolution de la composition du système reste similaire quelle que soit sa concentration tant que celle-ci est compatible avec la spectroscopie d'absorption UV-visible.

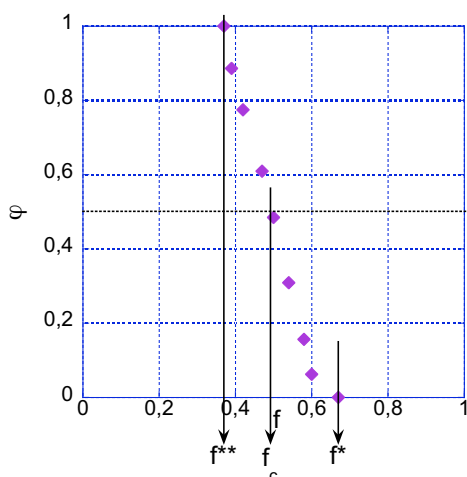


Figure 4-14 Évolution de la composition du système φ en fonction du taux de charge (solution à $T=20^{\circ}\text{C}$, sans sel ajouté).

La transition conformationnelle étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible peut être décrite en particulier par trois paramètres :

- 1/ les valeurs extrêmes du taux de charge, soient f^* et f^{**}
- 2/ le taux de charge f_c pour lequel le nombre de monomères dans chacun des deux états est égal, soit pour $\varphi=0.5$ (équiprobabilité de la distribution)

La variation de φ en fonction de f est indéniablement non linéaire. Elle est typique d'une transition du premier ordre. À proprement parler, une telle transition n'existe que pour des systèmes unidimensionnels infinis²⁴. Pour être tout à fait rigoureux, on devrait plutôt parler dans ce cas de transition quasi-premier ordre. Cette transition a été prédite dans le cas des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique par Raphaël et Joanny³ et par les simulations de Uyaver et Seidel⁸. Comme le montrent ces simulations, l'effet de taille finie conduit à une transition moins abrupte. Il est tel que dans le cas des chaînes de plus petite taille, la transition peut même apparaître comme étant continue : c'est notre cas.

Le P3TAA subit donc une transition conformationnelle quasi premier ordre entre un état étendu fortement chargé et un état effondré faiblement chargé. Pour des taux de charge

inférieurs à f^* , l'équilibre entre l'hydrophilie introduite par les charges le long de la chaîne et l'hydrophobie du squelette évolue au profit du caractère hydrophobe. Il faut remarquer que cette transition ne s'accompagne pas, dans le cas présent, d'un effet d'hystérèse. Ce résultat s'explique certainement par le fait que les chaînes titrées sont de taille finie. Pour observer un effet d'hystérèse, il faudrait disposer de plus longues chaînes de P3TAA.

4.2.4. Modèle du collier de perles ou coexistence des deux états ?

Dans le cas des polyélectrolytes à distribution de charge dynamique en mauvais solvant, deux cas apparaissent :

- Lorsque la qualité du solvant n'est pas trop éloignée du point θ , les états effondrés et étirés coexistent sur la même chaîne : c'est le modèle du collier de perles.
- Lorsque les chaînes sont placées dans des conditions de très mauvais solvant, la distribution dynamique des charges rend le collier de perles instable. Les états effondrés et étirés correspondent alors à deux conformations distinctes qui coexistent en solution.

Il est naturel de ne pas considérer a priori le modèle de collier de perles dans l'analyse des données d'absorption UV-visible pour plusieurs raisons :

- Le P3TAA est un polyélectrolyte très hydrophobe puisque les solutions aqueuses se séparent en deux phases à forte force ionique et/ou à forte concentration lorsque le taux de charge diminue.
- De plus, les simulations de Ulrich et al.²⁵ indiquent que, même dans le cas où le système aurait tendance à évoluer via un collier de perles, il existe une taille de chaîne critique en-dessous de laquelle la transition entre chaînes étendue et collapsée est discontinue. Dans le cas présent, les chaînes sont plutôt courtes. Le modèle de collier de perles est donc peu réaliste pour décrire nos données expérimentales. Il est d'ailleurs mis en défaut dans l'article récent de Yamaguchi et al.²⁶.
- Enfin, le modèle de collier de perles n'est valide que pour des systèmes faiblement hydrophobes et à très faibles taux de charge. En effet, le système doit se trouver dans des conditions où la température réduite τ est inférieure à $\tau^* = (f_{eff}^{-3} \cdot N)^{-1/5}$. Si tel est le cas, les taux d'ionisation extrêmes pour lesquels le modèle de collier de perles est stable sont définis par :

$$\left(\tau \cdot f_{eff} \cdot N^{-1}\right)^{1/2} < f < \left(\tau^3 \cdot f_{eff}\right)^{1/2}$$

Pour le P3TAA, la température réduite critique τ^* est égale à 0.26 et un modèle de collier de perles ne pourrait être envisagé que pour un taux d'ionisation inférieur ou égal à 0.1. Dans ces conditions, la proportion de monomères φ dans un état effondré serait :

$$\varphi = \frac{N_{\text{monomères/ perle}} \cdot n_{\text{perles}}}{N_{\text{monomères/ perle}} \cdot n_{\text{perles}} + N_{\text{monomères/ brin}} \cdot n_{\text{brin}}}$$

$$\varphi = \left(1 + \frac{n_{\text{brins}}}{n_{\text{perles}}} \cdot \tau^{-3/2} \cdot u^{1/2} \cdot f \right)^{-1}$$

$$\text{avec } \begin{cases} n_{\text{brins}} = (\tau \cdot u \cdot f^2)^{-1/2} \\ n_{\text{perles}} = \tau \cdot (u \cdot f^2)^{-1} \end{cases}$$

où $N_{\text{monomères/perle}}$ est le nombre de monomères par perles et $N_{\text{monomères/brin}}$ est le nombre de monomères par brin.

Cette évolution (cf. figure 4-15) ne correspond pas au cas de la transition conformationnelle du P3TAA. De plus, aux taux d'ionisation observés expérimentalement pour cette transition, le modèle de collier de perles deviendrait largement instable.

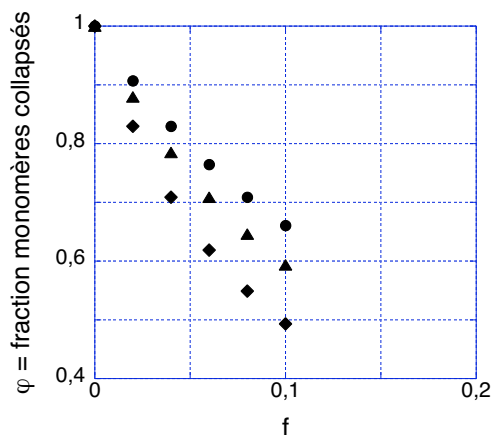


Figure 4-15 Évolution de la composition du système dans le cas d'un modèle de collier de perles avec 2 (ronds), 3 (triangles) et un nombre infini (losanges) de perles pour la température réduite critique $\tau^*=0.26$.

Tous ces arguments tendent donc à prouver la coexistence des deux états (effondré faiblement chargé et étendu fortement chargé) sur des chaînes différentes et à éliminer l'hypothèse d'un modèle de collier de perles pour décrire la conformation de P3TAA en solution dans l'eau aux pH intermédiaires. Précédemment, φ a été défini comme la fraction d'unités répétitives dans l'état effondré. À partir de maintenant, φ sera vu comme la proportion de chaînes se trouvant dans l'état effondré.

5. ÉTUDE DE LA TRANSITION CONFORMATIONNELLE

Intuitivement, il apparaît évident que les paramètres caractéristiques de la transition (f^* , f^{**} , f_c) dépendent des conditions d'étude (température, force ionique, degré de polymérisation). Nous allons donc étudier leurs évolutions dans cette partie et les comparer aux résultats des simulations.

5.1. Influence du degré de polymérisation

Deux solutions sans sel ajouté sont titrées de manière identique. Les paramètres caractéristiques qui diffèrent entre les échantillons sont le degré de polymérisation (DP_n) et l'indice de polydispersité des chaînes (IP) (voir tableau 1).

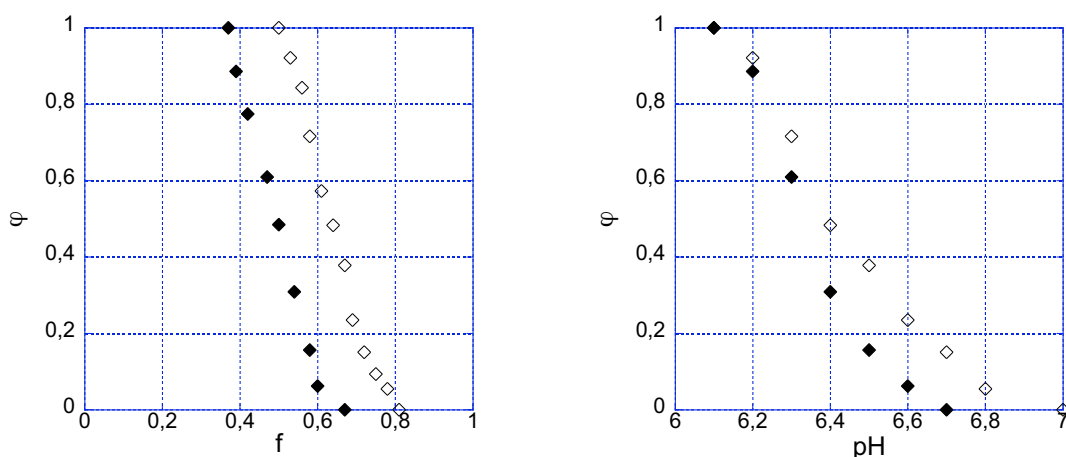


Figure 4-16 Influence du degré de polymérisation (DP_n) des chaînes sur la transition conformationnelle : $DP_n=125$ (symboles pleins) & $DP_n=45$ (symboles vides) en fonction du taux d'ionisation f (à gauche) et du pH de la solution (à droite). Résultats obtenus pour des solutions à $T=20^\circ\text{C}$ et en absence de sel ajouté.

Différentes tendances liées aux caractéristiques des échantillons sont prévisibles. Elles ne vont pas nécessairement dans le même sens mais la prépondérance de l'une ou l'autre pourrait ainsi être mise en lumière.

- Le caractère hydrophobe d'une chaîne est moins marqué à mesure que son degré de polymérisation diminue (écart plus grand à la courbe de point de trouble en régime dilué).

Dans ces conditions, le taux de charge de transition f_c devrait être décalé vers les plus faibles valeurs de f lorsque la taille des chaînes diminue.

- Mais la diminution de la taille des chaînes conduit aussi à des effets de taille finie plus importants. Seidel et al. ont montré que ceci a pour conséquence directe un élargissement de la transition. Dans certains cas extrêmes ($N=32$ dans leur cas), l'indication « visuelle » d'une transition du premier ordre n'est plus même assurée : elle apparaît alors comme une transition quasi-continue.

- La polydispersité élargit aussi la transition. Réciproquement, plus un échantillon est monodisperse, plus la transition est abrupte ou discontinue.

Tableau 1 Influence de DP_n sur les caractéristiques de la transition

DP_n	IP	f^*	f^{**}	f_c	Δf
125	2.0	0.67	0.37	0.49	0.30
45	1.6	0.81	0.50	0.62	0.31

L'évolution de la composition du système φ en fonction du taux d'ionisation f (figure 4-16 gauche) semble être simplement translatée vers des taux d'ionisation supérieurs lorsque la masse des chaînes diminue : ceci est surprenant. Cependant, la variation de φ en fonction du pH (figure 4-16 droite) l'est moins et donne une information complémentaire fort utile. En effet, lorsque la taille des chaînes diminue, le changement conformationnel s'étend sur un domaine de pH plus important. Cette observation est en accord avec les prédictions de Seidel et al. concernant l'effet de taille finie des chaînes⁸.

Dans tous les cas, il est à noter que, compte tenu de la polydispersité des échantillons, la différence de masse molaire n'est pas suffisamment significative ; il faudrait qu'elle soit plus importante pour pouvoir conclure convenablement. Pour les chaînes de P3TAA régioaléatoires, la seule alternative serait d'augmenter le nombre de fractions issues du fractionnement par Soxhlet en utilisant une autre séquence de solvants.

Pour l'instant, il est donc difficile de conclure de manière définitive quant à l'effet de la taille des chaînes sur l'hydrophobie du système. Nos résultats ne sont toutefois pas en contradiction avec les simulations de Seidel et al.⁸

Par la suite, nous ne considérerons plus que l'évolution du système en fonction du taux d'ionisation des chaînes. De cette manière, les effets de température et de force ionique sur la courbe de titration seront pris en compte dans la détermination même de f . Cette approche permet de faire directement le lien entre la composition globale du système (φ) et l'état d'ionisation moyen des chaînes en solution (f).

5.2. Influence de la force ionique

La force ionique de la solution a été modifiée par addition de NaCl.

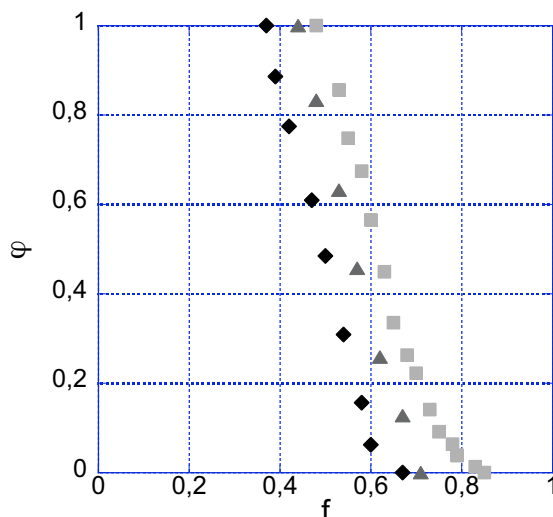


Figure 4-17 Influence de la force ionique sur l'évolution de la composition du système. $I=1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (losanges), $I=2.13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (triangles), $I=2.013 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (carrés). Résultats obtenus pour des solutions à $T=20^\circ\text{C}$ et avec des chaînes de $DP_n=125$.

Expérimentalement, plusieurs observations peuvent être avancées (cf. figure 4-17 et tableau 4-2) :

- Le taux de charge f^* , qui indique le début de la transition entre un comportement globalement hydrophile et un comportement globalement hydrophobe, augmente avec la force ionique.
- Cette observation est identique pour le taux de charge f^{**} , ce qui implique que la largeur de la transition est quasi-constante.
- Le taux de charge f_c augmente pour une concentration en sel supérieure.

Tableau 4-2 Influence de la force ionique sur les caractéristiques de la transition

$[\text{NaCl}]_{\text{ajouté}}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	I $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	I/I_0	κ_D^{-1} Å	f^*	f^{**}	f_c	Δf
0	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1	120	0.67	0.37	0.49	0.30
10^{-2}	$2.13 \cdot 10^{-2}$	16	30	0.71	0.44	0.55	0.27
10^{-1}	$2.013 \cdot 10^{-1}$	155	10	0.85	0.48	0.62	0.37
1	2.0013	1550	3	1.00	démixtion		

Ces résultats confirment effectivement les prédictions des simulations numériques de Seidel et al. En effet, par simulation de Monte Carlo, ils ont montré que pour des chaînes de grande taille, la transition du premier ordre (évidemment très abrupte) a lieu à un potentiel chimique plus grand pour des systèmes plus hydrophobes. Le potentiel chimique étant, via le pH, directement relié au taux de charge, nos conclusions sont identiques à celles de la simulation. Il est donc prouvé expérimentalement que l'hydrophobicité globale induite par l'augmentation de la force ionique a une conséquence directe sur la transition conformationnelle.

Enfin, il faut tout de même remarquer que l'effet de la taille des chaînes apparaît clairement lorsque la concentration en sel est plus importante. Ainsi, pour des forces ioniques similaires ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), il y a séparation de phases dans le cas des chaînes « longues » ($DP_n=125$) et « courtes » ($DP_n=45$) à des taux de charge différents (0.5 et 0.4 respectivement). Puisque la démixtion est l'expression extrême du caractère hydrophobe, cela prouve que l'hydrophobie des chaînes augmente effectivement avec leur taille. Cependant, pour observer ce phénomène, il faut se placer dans des conditions de forte force ionique.

5.3. Influence de la température

Le domaine de températures pour lequel l'observation de la transition hydrophile/hydrophobe reste possible est restreint expérimentalement. En effet, à haute température, l'évaporation de la solution n'est plus négligeable au cours d'une expérience de plusieurs heures. Ces effets peuvent être minorés par une meilleure étanchéité du montage expérimental. Cependant, les bulles d'air qui nucléent à la surface de la sonde UV-visible à ces températures faussent la mesure spectroscopique. À basse température, la limite est bien sûr la solidification de l'eau.

En prenant ces effets en considération, les expériences ont été réalisées dans le cas présent entre 2 et 70°C (cf. figure 4-18 et tableau 4-3).

Tableau 4-3 Influence de la température sur les caractéristiques de la transition

T (°C)	T (K)	f*	f**	f _c	Δf
2	275	0.79	0.54	0.64	0.25
20	293	0.67	0.37	0.49	0.30
70	343	0.72	0.32	0.46	0.40

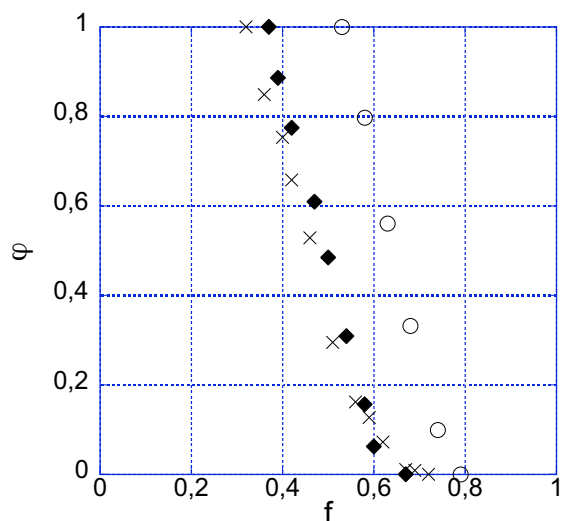


Figure 4-18 Influence de la température sur φ : $T=2^{\circ}\text{C}$ (cercles vides), $T=20^{\circ}\text{C}$ (losanges pleins), $T=70^{\circ}\text{C}$ (croix). Résultats obtenus pour des solutions sans sel ajouté et avec des chaînes de $DP_n=125$.

Étudier l'influence de la température s'avère être plus délicat que de faire varier la force ionique de la solution. En effet, si la température a un effet direct sur la qualité du solvant (c'est-à-dire sur l'hydrophobie), elle intervient également dans les interactions électrostatiques (via la longueur de Bjerrum et la longueur d'écran de Debye) et l'entropie des chaînes.

Lorsque la température du système diminue, la qualité du solvant est réduite. Il apparaît clairement que les valeurs de f^* , f^{**} et f_c diminuent lorsque la température augmente. Ces critères semblent donc traduire le mieux le caractère hydrophobe des systèmes et sont utilisés en particulier lors de la comparaison avec les simulations numériques.

De même, la transition intervient sur un domaine de taux d'ionisation plus faible lorsque la température diminue. Ceci pourrait indiquer l'effet prédominant de la température de la solution sur l'hydrophobie du système. Ceci se traduirait alors également sur l'intervalle de transition.

Tout comme dans le cas de l'influence de la force ionique, ces résultats expérimentaux confirment les simulations de Seidel et al.⁸ À l'issue de cette étude (modification de la force ionique et de la température), il apparaît que la transition est directement influencée par la balance hydrophile/hydrophobe, c'est-à-dire par l'équilibre entre les répulsions

électrostatiques entre groupements chargés et les interactions attractives entre monomères neutres. Faire varier la température ou la force ionique consiste donc à modifier cet équilibre de manière contrôlée.

À ce stade, il faut finalement remarquer que la transition conformationnelle commence dans tous les cas à des taux de charge supérieurs au taux de charge critique associé à la condensation de Manning-Oosawa. En effet, à partir de f^* , il est plus favorable pour le système que certaines chaînes s'effondrent plutôt que de conserver une charge moyenne f sur toutes les chaînes. D'un point de vue global, les chaînes étirées présentent une charge effective égale à la charge critique ($=0.54$ ici) et les chaînes effondrées présentent une charge effective plus faible (0.37 à 20°C et sans sel ajouté pour les chaînes les plus longues).

5.4. Influence de la régiorégularité

Comme évoqué au chapitre précédent, les chaînes de P3TAA régiorégulières ne sont pas toutes moléculairement dispersées. De ce fait, il est difficile de déterminer quantitativement la composition du système au cours de la titration.

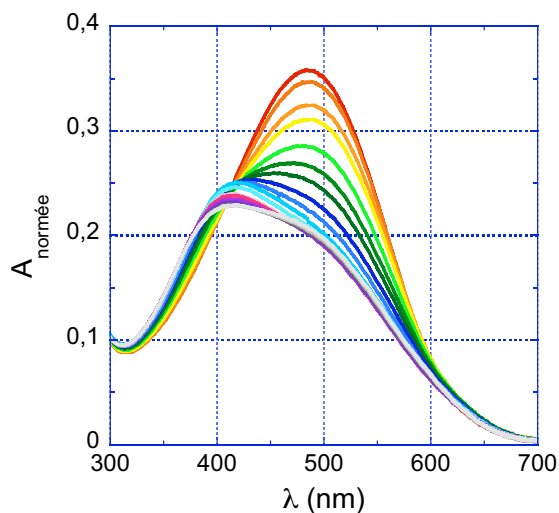


Figure 4-19 Évolution des spectres d'absorption UV-visible au cours de la titration d'une solution aqueuse de P3TAA régiorégulier sans sel ajouté et à 60°C .

Cependant, la présence d'un point isosbestique vers 420nm indique tout de même que les chaînes libres subissent vraisemblablement une transition conformationnelle tout comme

les chaînes de P3TAA non-régiorégulières. Les états extrêmes étant davantage séparés que dans les cas précédemment étudiés, la transition d'un état étiré à un état effondré n'apparaît plus exactement comme continue et se rapproche du cas de P4BCMU. Il faut également remarquer que la variation des spectres d'absorption UV-visible ne semble pas faire apparaître de deuxième point isosbestique comme dans le cas des chaînes régioaléatoires. Cette observation, qui pourrait révéler une différence importante liée à la régiorégularité des chaînes, serait à éclaircir dans la suite des travaux.

Ce résultat expérimental obtenu pour des chaînes régiorégulières est tout à fait encourageant. Il reste maintenant à déterminer les conditions expérimentales optimales (concentration des chaînes, température de la solution) pour parvenir à étudier complètement cette transition conformationnelle.

6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une propriété cardinale des polymères conjugués, à savoir que la délocalisation des électrons π dépend de la conformation moyenne des chaînes, pour obtenir une information nouvelle sur la conformation des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique ou « recuite ».

En couplant des mesures de titration potentiométrique et de spectroscopie d'absorption UV-visible, nous avons démontré que les solutions aqueuses diluées de poly(thiophène 3-acide acétique) (P3TAA) présentent, en abaissant le pH, une instabilité de charge correspondant à une transition conformationnelle entre un état étiré fortement chargé et un état effondré faiblement chargé. Cette transition est bien de type 1^{er} ordre comme le prévoient l'approche théorique et les simulations numériques pour des polyacides en mauvais solvant. Bien que les résultats de potentiométrie soient similaires à ceux que l'on obtient avec des polyacides hydrophiles (croissance monotone du pH avec le degré d'ionisation f), les spectres d'absorption UV-visible, en présentant en particulier un point isosbestique, démontrent sans ambiguïté que nous avons bien affaire à une transition discontinue entre deux états électroniques différents. À cause du couplage entre la structure électronique et la conformation du squelette conjugué du P3TAA, ces deux états électroniques ne peuvent être associés qu'à deux conformations distinctes.

Les caractéristiques de la transition conformationnelle étudiées en fonction du degré d'ionisation (position et largeur reliées en particulier à la taille finie des chaînes de P3TAA) dépendent de la distribution en masse molaire des macroions, de la force ionique des solutions aqueuses et de la température. Tous les résultats s'accordent avec les prévisions de la théorie et des simulations pour les polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique, ou « recuite ». En particulier, ils ne sont pas décrits par un modèle de collier de perles, c'est-à-dire un modèle où les deux états électroniques et/ou conformationnels coexistent sur le même macroion. Il faut toutefois souligner que nous n'avons observé aucun effet d'hystérésis lors des titrations successives avec une solution de HCl puis une solution de NaOH, aussi bien sur le pH que sur l'absorbance, et donc aucune hystérésis pour la transition conformationnelle. Cela est probablement relié à la faible taille de nos chaînes de P3TAA.

Dans l'état l'effondré, les chaînes subissent une seconde transition de couleur lorsque l'on continue à abaisser le pH de la solution. Cette transition est certainement reliée à une transition conformationnelle probablement due à l'établissement de liaisons hydrogène entre groupements COOH de monomères distincts. Cette seconde transition de couleur n'a pas été étudiée très précisément mais elle devrait pouvoir être décrite par un modèle d'Ising comme la transition hélice-pelote des polypeptides.

Avec les macroions régioréguliers, l'observation de la transition est plus délicate. La régularité des enchaînements tête-queue conduit en effet à une plus forte délocalisation des électrons π et donc une plus forte polarisabilité des macroions. Il est alors nécessaire de modifier les conditions expérimentales afin d'éviter toute séparation de phase ou tout phénomène d'agrégation, même aux très faibles concentrations.

- ¹ A. V. Dobrynin, M. Rubinstein *Macromolecules* **32** (1999) 915-922
Hydrophobic polyelectrolytes
- ² A. R. Khokhlov *J. Phys. A : Math. Gen.* **13** (1980) 979-987
On the collapse of weakly charged polyelectrolytes
- ³ E. Raphaël & J.-F. Joanny *Europhys. Lett.* **13** (1990) 623-628
Annealed and quenched polyelectrolytes
- ⁴ J. W. S. Rayleigh *Phil. Mag.* **14** (1882) 184
On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity
- ⁵ Y. Kantor, M. Kardar, H. Li *Phys. Rev. E* **49** (1994) 1383-1392
Statistical mechanics of polyampholytes
Y. Kantor, M. Kardar *Phys. Rev. E* **31** (1995) 1299-1312
Instabilities of charged polyampholytes
- ⁶ A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, S. P. Obukhov *Macromolecules* **29** (1996) 2974-2979
Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents
- ⁷ W. Essafi, F. Lafuma, D. Baigl, C. E. Williams *Europhys. Lett.* **71** (2005) 938-944
Anomalous counter-ion condensation in salt-free hydrophobic polyelectrolyte solutions :
osmotic pressure measurements
- ⁸ S. Uyaver & C. Seidel *Europhys. Lett.* **64** (2003) 536-542
1st-order conformational transition of annealed polyelectrolytes in poor solvents
- ⁹ M. Castelnovo, P. Sens, J.-F. Joanny *Eur. Phys. J. E* **1** (2000) 115-125
Charge distribution on annealed polyelectrolytes
- ¹⁰ M. Deserno *Eur. Phys. J. E* **6** (2001) 163-168
Rayleigh instability of charged droplets in the presence of counterions
- ¹¹ M. Castelnovo PhD Strasbourg 2001
Distribution de charges et complexation de polyélectrolytes
- ¹² P. W. Atkins Oxford University Press 1990
Physical Chemistry 4th edition
- ¹³ M. Mandel *Eur. Polym. J.* **6** (1970) 807-822
The potentiometric titration of weak polyacids
- ¹⁴ R. Skouri PhD Strasbourg 1994
Étude des propriétés structurales de gels polyélectrolytes
- ¹⁵ J. C. Leyte, M. Mandel *J. Polym. Sci. Part A* **2** (1964) 1879
Potentiometric behavior of poly(methacrylic acid)
A. Katchalsky & P. Spitnik *J. Polym. Sci.* **2** (1947) 432-446
Potentiometric titrations of polymethacrylic acid

- ¹⁶ P. M. Doty, A. Wada, J. T. Yang, E. Blout J. Polym. Sci. **23** (1957) 851
Molecular configurations of poly-L-glutamic acid in water-dioxane solution
- ¹⁷ J. P. Wittmer PhD Strasbourg 1994
Polymères en solution : effets électrostatiques et greffage
- ¹⁸ I. Borukhov, D. Andelman, R. Borrega, M. Cloitre, L. Leibler, H. Orland J. Phys. Chem. B **104** (2000) 11027-11034
Polyelectrolyte titration : theory and experiment
- ¹⁹ G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt J. Polym. Sci. **16** (1978) 607-614
A visual conformational transition in a polymer solution
- ²⁰ K. C. Lim & A. J. Heeger J. Chem. Phys. **82** (1985) 522-530
Spectroscopic and light scattering studies of the conformational (rod-to-coil) transition of poly(diacetylene) in solution
- ²¹ M. Rawiso, J.-P. Aimé, J.-L. Fave, M. Schott, M. A. Müller, M. Schmidt, H. Baumgartl, G. Wegner J. Phys. (France) **49** (1988) 861-880
Solutions of polydiacetylenes in good and poor solvents : a light and neutron scattering study.
- ²² J.-P. Aimé F. Bargain, M. Schott, H. Eckhardt, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 55-58
Structural study of doped and undoped polythiophene in solution by small-angle neutron scattering
- ²³ B. S. Kim, L. Chen, J. Gong, Y. Osada Macromolecules **32** (1999) 3964-3969
Titration behavior and spectral transitions of water-soluble polythiophene carboxylic acids
- ²⁴ L. Landau & E. Lifschitz ed. Mir Moscou 1967
Physique Statistique
- ²⁵ S. Ulrich, A. Laguecir, S. Stoll J. Chem. Phys. **122** (2005) 94911-
Titration of Hydrophobic polyelectrolytes using Monte Carlo simulations
- ²⁶ T. Yamaguchi, T. Kiuchi, T. Matsuoka, S. Koda Bull. Chem. Soc. Jpn **78** (2005) 2098-2104
Multi-pH Monte Carlo simulation of coil-globule transition of weak polyelectrolyte

CONCLUSION

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse aborde la problématique des polyélectrolytes conjugués et cherche en particulier à répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la structure moléculaire d'une solution aqueuse de polyélectrolyte conjugué ?
- Quelle est l'effet de charges localisées le long de la chaîne sur la notion de longueur de conjugaison ?
- Corrélativement, est-il possible de mesurer la longueur de persistance d'un polyélectrolyte conjugué en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible ?
- Finalement, est-il possible de contrôler l'état de dispersion d'un polyélectrolyte conjugué en solution aqueuse en faisant simplement varier la force ionique ?

Pour cela, nous avons d'abord synthétisé, fractionné et caractérisé deux polymères conjugués organosolubles à base de thiophène, présentant des chaînes latérales et des régiorégularités différentes : le poly(thiophène 3-acétate de méthyle) (P3TMA) et le poly(thiophène 3-acétate d'hexyle) (P3THA). L'optimisation des conditions opératoires des réactions et des étapes de purification permet une reproductibilité des synthèses et conduit à un rendement satisfaisant. Des chaînes de polyacide conjugué de degrés de polymérisation similaires et de régiorégularité différentes ont ensuite été obtenues par saponification. Il s'agit sous forme acide du poly(thiophène 3-acide acétique) (P3TAA) et sous forme sel, c'est-à-dire lorsqu'il est totalement ionisé, du poly(thiophène 3-carboxylate de sodium) (P3TNaA).

Les techniques de diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles nous ont permis ensuite d'étudier la structure des solutions aqueuses des chaînes de P3TNaA. Nous avons montré que ces chaînes sont solubilisées à l'échelle moléculaire et que, mis à part une plus forte tendance à l'auto-association, elles se comportent comme des chaînes de polyélectrolytes flexibles fortement chargés usuels. En particulier, leur conformation est étirée et leurs solutions semi-diluées sont bien décrites par le modèle isotrope et les lois d'échelle afférentes à ce modèle. Il n'est pas possible de modifier l'état de dispersion des

chaînes de P3TNaA non régiorégulières en solution aqueuse par modification de la force ionique. Cette absence de phénomène d'agrégation en présence de sel ajouté est probablement reliée à la flexibilité du squelette polythiophène.

La spectroscopie d'absorption UV-visible nous a également permis d'étudier la structure électronique des chaînes de P3TNaA en solution aqueuse. Les charges électrostatiques localisées sur les groupements latéraux et les contre-ions condensés au voisinage des chaînes génèrent une localisation supplémentaire des électrons π du squelette conjugué. Ce sont donc les interactions électrostatiques directes qui jouent le plus grand rôle en contrôlant la longueur de conjugaison. Les effets indirects via la conformation des polyions jouent également un rôle mais sont masqués par les effets des interactions électrostatiques directes. Il n'est donc pas possible d'étudier la variation de la longueur de persistance des polyions avec la force ionique ou la concentration en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, la position du maximum du spectre d'absorption n'est plus directement reliée à la seule conformation du squelette.

Finalement, le couplage entre la structure électronique des électrons π et la conformation moyenne des chaînes reste la caractéristique majeure de ces polyélectrolytes. Nous l'avons utilisée pour mettre en évidence l'instabilité de charge des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique. Cette instabilité correspond à une transition conformationnelle de type 1^{er} ordre pour des chaînes infiniment longues. Nous l'avons étudiée en réalisant des mesures couplées de potentiométrie et de spectroscopie d'absorption UV-visible sur des solutions aqueuses de P3TAA faiblement concentrées. Bien que les résultats de potentiométrie soient plutôt similaires à ceux que l'on obtient avec un polyacide hydrophile, les spectres d'absorption UV-visible démontrent sans ambiguïté, en présentant en particulier un point isobestique, que nous avons bien affaire à une transition discontinue entre deux états électroniques très différents qui ne peuvent être associés qu'à deux conformations distinctes : un état étiré fortement chargé et un état effondré faiblement chargé. Les caractéristiques de cette transition ont été mesurées en fonction du degré de polymérisation moyen des chaînes de P3TAA, de la force ionique et de la température. Tous les résultats s'accordent avec les prédictions de la théorie et des simulations concernant le comportement des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique.

En résumé, ce travail a permis de mieux appréhender et d'éclaircir certains aspects du comportement des solutions aqueuses de polyélectrolytes conjugués flexibles, hydrophobes et à distribution de charge dynamique. Parallèlement, il ouvre la voie à de nombreuses perspectives de recherche parmi lesquelles :

▪ Une étude plus précise de l'effet des charges électrostatiques distribuées le long de la chaîne sur la structure électronique des électrons π du squelette. Il nous semble en particulier intéressant de faire varier la distance de ces charges à la chaîne principale via la synthèse de groupements latéraux de longueur variable.

▪ Une étude des interactions des polyélectrolytes conjugués avec les ions multivalents, les tensio-actifs ioniques ou les colloïdes de charge opposée voire une étude de la complexation des polycations conjugués avec l'ADN (polyplexes). Dans tous ces cas, il s'agit d'utiliser le couplage structure électronique/conformation des chaînes pour obtenir des informations nouvelles.

▪ Une étude complémentaire des structures électronique et moléculaire des solutions aqueuses d'un polyélectrolyte conjugué pour lequel il y a transfert de charge, c'est-à-dire pour lequel les charges localisées sur les groupements latéraux jouent un rôle de dopant. Avec le polythiophène, c'est en particulier le cas lorsque les groupements carboxylates sont remplacés par des groupements sulfonates.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse du poly(thiophène 3-acétate de méthyle)

Synthèse du thiophène-3-acétate de méthyle

Dans un tricol, sont introduits successivement 30g (0.211 mol) d'acide thiophène-3-acétique, 180mL (4.44 mol) de méthanol sec et quelques gouttes d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24h puis est dévolatilisé. La solution est lavée à l'aide d'une solution aqueuse saturée en K_2CO_3 et d'éther. L'acide restant en solution est ainsi transformé en son sel et devient soluble dans la phase aqueuse. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et filtrée. L'éther est ensuite évaporé via évaporateur rotatif. La solution est distillée à 58°C sous une pression de 0.2mbar avec le four à boules. Le produit obtenu est transféré dans une burette préalablement remplie d'argon. Le rendement de l'estérification est de 77% avant distillation au four à boules et de 66% après purification. Le produit est caractérisé par RMN 1H dans $CDCl_3$:

$\delta=3.67ppm$ (s, 3H), $3.71ppm$ (s, 2H), { $7.02ppm$, $7.04ppm$, $7.15ppm$, $7.26ppm$, $7.27ppm$, $7.29ppm$, $7.30ppm$, $7.31ppm$ } (ABX, 3H)

Méthode générale de polymérisation

Deux bulleurs contenant une solution de bleu de bromophénol diluée sont préparés (environ 0.5 mL dans 50mL).

Dans le montage préalablement placé sous argon, sont introduits 100mL de chloroforme distillé puis 2.55g de monomère purifié (soit 16.3mmol). Le débit d'argon est fixé à 100 mL par minute. Un réfrigérant à colonne et les deux bulleurs en série à la sortie du réacteur sont placés en sortie de réacteur. Le réacteur à double paroi est mis à température régulée. Lorsque les températures désirées (15°C pour le réacteur à double paroi et 5°C pour le réfrigérant à boules) sont atteintes, 13g de $FeCl_3$ (soit 80mmol), initialement placés dans un tube scellé sous vide, sont ensuite introduits rapidement dans le réacteur sous argon. Le moment où l'agitation (300 tours/min) est mise en route est considéré comme $t=0$.

La réaction est suivie par titration des vapeurs acides dans le bulleur grâce à l'ajout de soude concentrée à $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À la fin de la réaction, soit à $t=6h$, le réacteur est rincé avec du chloroforme et la solution est versée dans environ 1.5 fois son volume en eau distillée. Après agitation, la solution passe d'une couleur très foncée à une solution orange. La solution est mise à décanter 3 fois en récupérant à chaque étape la phase organique (environ 200mL) et en la rinçant à l'eau distillée. À l'issue des décantations, la phase organique avec $MgSO_4$ est séchée et filtrée.

Elle est ensuite précipitée dans cinq fois son volume de méthanol. L'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est indispensable pour que la décantation ait lieu. La solution est centrifugée pour récupérer les particules solides. Le produit est ensuite séché à l'étuve sous vide.

Typiquement, 1.25g de polymère est synthétisé, ce qui correspond à un rendement de 50% après purification.

Le produit est caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C dans CDCl_3 :

^1H : d=3.71ppm (d dédoublé, 2H), 3.74ppm (s dédoublé, 3H), {7.14ppm, 7.17ppm, 7.21ppm}
(1H, enchaînements différents)

^{13}C (depth 45) : d=126.05ppm, 126.20ppm, 127.27ppm, 127.40ppm, 128.74ppm,
128.93ppm, 129.95ppm, 130.12ppm

Synthèse du poly(thiophène 3-acétate d'hexyle)

L'acide thiophène-3-acétique (Acros, 98%), le *n*-hexanol (Acros, 98%), la *N*-bromosuccinimide (Aldrich, 98%), le chlorure de [1,3-bis(diphénylphosphino)propane]nickel(II) (Ni(dpp)Cl₂, Acros, 98%) ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le THF (Carlo Erba, 99,5%) a été distillé sous argon deux fois sur radical-anion benzophénone sodium.

Synthèse de l'acide bromo-2-thiophène-3-acétique

Dans un ballon de 250 ml on dissout 10g (70 mmol) d'acide thiophène-3-acétique dans 100ml de THF. La solution est portée à 0°C, puis sous agitation, l'on ajoute 15g (84mmol) de *N*-bromosuccinimide. Au bout de 4h, le milieu est ramené à température ambiante et maintenu sous agitation une nuit. La solution est ensuite filtrée et dévolatilisée. Le résidu est successivement repris dans le diéthyléther, puis le pentane et filtré. Il est à noter que la *N*-bromosuccinimide est utilisée en excès afin d'éviter la présence résiduelle d'acide thiophène-3-acétique. En effet, la présence de ce dernier rendrait l'opération de purification dans l'étape suivante particulièrement délicate. On recueille 12g (78%) de produit contenant 10% d'acide 2,5-dibromo-3-thiophèneacétique.

Synthèse de 2-bromo-3-hexyloxy-carbonylméthylthiophène

Dans un ballon de 250ml on dissout dans 70 ml de *n*-hexanol 1gg d'acide 2-bromo-3-thiophèneacétique issus de la synthèse précédente auxquels on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à 96%. La solution est portée à 100°C sous agitation pendant une nuit. Après être revenue à température ambiante, 50ml de diéthyléther sont ajoutés, cependant que le milieu est lavé deux fois avec une solution aqueuse saturée en K₂CO₃. La phase étherée est séchée sur MgSO₄ avant évaporation sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie-flash sur gel de silice (Merck, Kieselgel 60, 0,0063-0,200mm) avec un mélange éluant cyclohexane/diéthyléther 95/5 v/v. On recueille 6,9g (40%) de produit après évaporation que l'on caractérise par RMN ¹H et ¹³C (Bruker, 400MHz) dans CDCl₃:

¹H : δ = 0,89ppm (t, J = 6,8Hz, 3H), 1,30ppm (m, 6H), 1,63ppm (m, 2H), 3,63ppm (s, 2H), 4,12ppm (t, 2H), 6,94ppm (d, J = 5,8Hz, 1H), 7,24ppm (d, j = 5,8Hz, 1H).

¹³C : δ = 170,08ppm, 133,89ppm, 128,80ppm, 125,76ppm, 111,56ppm, 65,24ppm, 35,18ppm, 31,49ppm, 28,64ppm, 25,63ppm, 22,66ppm, 14,55ppm.

Synthèse de 2-bromo-3-hexyloxy-carbonylméthyl-5-iodothiophène (2)

Dans un ballon de 50ml sont dissous 5,57g (17,4mmol) de 2-bromo-3-hexyloxy-carbonylméthylthiophène dans 50ml de dichlorométhane. Après refroidissement à 0°C, 2,4g (9,55mmol) d'iode et 3,08g (9,55mmol) d'acétate d'iodobenzène sont ajoutés successivement. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 4h. Puis on ajoute 10ml d'une solution de Na₂S₂O₃ afin d'éliminer l'iode résiduel. La majeure partie de l'iodobenzène formé est éliminée du produit brut par évaporation sous pression réduite à 40°C. Le résidu est purifié par chromatographie-flash sur gel de silice avec un mélange éluant cyclohexane/diéthyléther 95/5 v/v. On recueille 6,9g (40%) de produit après évaporation que l'on caractérise par RMN ¹H et ¹³C dans CDCl₃:

¹H : δ = 0,89ppm (t, J = 7,1Hz, 3H), 1,26ppm (m, 6H), 1,63ppm (m, 2H), 3,60ppm (s, 2H), 4,12ppm (t, J=6,8Hz, 2H), 7,13ppm (1, 1H).

¹³C : δ = 170,18ppm, 138,79ppm, 136,21ppm, 114,87ppm, 72,21ppm, 65,87ppm, 35,20ppm, 31,86ppm, 28,98ppm, 26,02ppm, 23,06ppm, 14,55ppm.

Méthode générale de polymérisation

Dans un tricol de 100ml on introduit 483,6mg (1,12mmol) de (2) sous argon que l'on dissout dans 25ml de THF anhydre. Après refroidissement à 0°C, on ajoute à l'aide d'une seringue 0,56ml (soit 1,12mmol) de solution 2M d'isopropylmagnésium dans le THF (Aldrich). Le milieu est maintenu à 0°C sous agitation pendant 20min. Puis le milieu est rapidement porté à température ambiante, on prélève 20ml de cette solution pour les y introduire dans un ballon contenant 9,7mg (0,018mmol) de Ni(dpp)Cl₂. Le milieu est agité à 20°C pendant une heure, puis un prélèvement est effectué que l'on désactive à l'aide de CH₃OD. La quantité de monomère polymérisé est évaluée par RMN ¹H (CDCl₃) à partir du prélèvement. Le milieu réactionnel est, quant à lui, désactivé par addition de 0,5ml d'H₂O. Après filtration et on isole le polymère par précipitation dans du méthanol. Après centrifugation (6000t/mn, 1h) on recueille un solide que l'on sèche sous pression réduite afin d'évaluer le rendement et caractériser le polymère par RMN (¹H, ¹³C) et SEC dans le THF (détections réfractométriques et UV).

Synthèse et étude des structures électronique et macromoléculaire d'un polyélectrolyte conjugué : le poly(thiophène 3-acide acétique)

Dans cette thèse, nous étudions les structures moléculaire et électronique d'un polyacide conjugué flexible : le poly(thiophène 3-acide acétique) (P3TAA). En 1^{ère} partie, nous décrivons les synthèses et caractérisations de P3TAA de longueurs et régiorégularités variables. En 2^{ème} partie, nous étudions les solutions aqueuses de P3TAA régioaléatoires en régime hydrophile (taux d'ionisation f proche de 1). La diffusion de rayonnement aux petits angles montre que les polyions sont moléculairement dispersés et de conformation moyenne étirée. L'interaction électrostatique contrôle alors la délocalisation des électrons π , comme l'indique la spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette technique révèle aussi une transition conformationnelle discontinue entre un état étiré fortement chargé et un état effondré faiblement chargé, quand $f < f^*$. Cette preuve expérimentale de l'instabilité de charge prévue par la théorie pour les polyélectrolytes hydrophobes « annealed » est présentée en 3^{ème} partie.

Mots-clés : polyélectrolytes, polyélectrolytes conjugués, polyélectrolytes hydrophobes, polymères conjugués, conformation, structure électronique, transition hydrophile/hydrophobe, spectroscopie d'absorption UV-visible, diffusion de rayonnement aux petits angles.

Synthesis and study of the electronic and macromolecular structures of a conjugated polyelectrolyte : the poly(thiophene 3-acetic acid)

In this thesis, the molecular and electronic structures of a flexible conjugated polyacid, namely poly(3-thiophene acetic acid) (P3TAA), are studied. In a 1st part, the synthesis and the characterization of P3TAA presenting various lengths and regioregularities are described. In a 2nd part, solutions of P3TAA chains in the hydrophilic regime (i.e. ionization rate f around 1) are studied. By small angle scattering, it appears that these chains are solubilized on a molecular scale and are extended in solution. UV-visible absorption spectroscopy experiments show that, in this case, the delocalization of the π -electrons is mainly controlled by electrostatic interactions. This technique also reveals a discontinuous 1st-order like transition between a highly charged extended state and a weakly charged collapsed state when $f < f^*$. This observation, presented in a 3rd part, proves experimentally the instability of charge for annealed hydrophobic polyelectrolytes previously predicted by theory.

Keywords : polyelectrolytes, conjugated polyelectrolytes, hydrophobic polyelectrolytes, conjugated polymers, conformation, electronic structure, hydrophilic/hydrophobic transition, UV-visible absorption spectroscopy, small angle scattering.