

# Structure des solutions aqueuses de complexes de polyélectrolytes: étude par SAXS et SANS

**Iuliia Konko<sup>1</sup>, Isabelle Grillo<sup>2</sup>, Albert Johner<sup>1</sup>, Rawiso Michel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut Charles Sadron (UPR22-CNRS), 23 rue du Loess, BP 84047, 67034, Strasbourg, Cedex 2, France*

<sup>2</sup>*Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, France  
konko@unistra.fr*

Les complexes de polyélectrolytes (PECs) sont des systèmes multichargés qui, en dépit de leurs nombreuses applications et des avancées de plusieurs groupes internationaux, soulèvent encore des questions de recherche fondamentale [1,2]. Ils résultent d'une interaction entre un polycation et un polyanion. Ce processus d'auto-assemblage est principalement contrôlé par l'interaction électrostatique et bénéficie d'un gain entropique associé au relargage des contreions dans la solution. De nombreux paramètres, comme la nature des PE, leur caractère hydrophile ou hydrophobe, leurs masses molaires moyennes, le pH et la force ionique de la solution, jouent un rôle aussi bien dans la thermodynamique et la cinétique du phénomène d'auto-assemblage que dans les structures des complexes auxquelles il aboutit. Ici, nous nous intéresserons principalement à l'influence de la force ionique [3].

Nous avons étudié des PECs constitués d'un polycation semi-flexible ( $l_p = 3$  nm), le poly(diallyl-diméthyl ammonium), sous forme sel de chlorure (PDADMAC), et d'un polyanion flexible ( $l_p = 1$  nm), le poly(styrène sulfonate), sous forme de sel de sodium (PSSNa). Les solutions aqueuses de ces PECs ont été préparées en mélangeant des solutions aqueuses de PDADMAC et de PSSNa, en absence ou en présence d'un sel monovalent ajouté (150 mM NaCl).

L'interaction électrostatique entre le polycation PDADMAC et le polyanion PSSNa, conduisent à des complexes forts et réputés hors-équilibre [4]. Pour préciser la thermodynamique des solutions de PECs, nous avons tout d'abord établi leurs diagrammes d'états par observation visuelle. On y distingue les régions biphasiques des régions monophasiques et les phases liquides transparentes des phases liquides turbides (coacervats ou colloïdes). Aux fortes concentrations ( $c > 0.05$  mol/L), on observe une séparation de phases liquide-liquide. De façon générale, les états n'évoluent plus au bout d'environ deux semaines après la préparation des solutions. L'allure des diagrammes pour les complexes PDADMAC-PSSNa est en accord avec ce que prévoient les théories de champ moyen et les simulations numériques.

L'étude de la structure des PECs a été abordée en combinant les techniques de diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles (SAXS et SANS). La plupart des phases des états associés aux fortes concentrations ( $0.05 < c < 0.30$  mol/L) ont ainsi été explorées. Toutefois, nous nous sommes concentrés sur celles qui correspondent aux lignes de stoechiométrie de charge de manière à pouvoir négliger l'existence de chaînes libres. Nous avons ainsi étudié la structure des différentes phases des régions biphasiques des diagrammes d'états : floccs et coacervats. Les diagrammes SAXS suggèrent l'existence de complexes primaires à interface franche réassociés en agrégats secondaires de densité interne variable. Les agrégats primaires sont de structure identique en absence et en présence de sel ajouté et quelle que soit la méthode de préparation des solutions. Ils sont polydisperses et de géométrie

sphérique, avec un rayon de l'ordre de 2 à 3 nm. Ils sont reliés les uns aux autres par des brins du macroion le plus long, pour former des agrégats secondaires. La compacité de ces agrégats secondaires dépend de la force ionique. La présence d'un maximum dans les fonctions de corrélation des solutions sans sel indique que les agrégats primaires ont une charge électrostatique effective non nulle. La position du maximum permet d'évaluer une taille moyenne pour la maille du réseau associé à l'agrégat secondaire. Ce maximum disparaît évidemment en présence de sel ajouté.

Les diagrammes SANS sont essentiellement sensibles au polymère alors que la diffusion par les contreions contribue aux diagrammes SAXS. De ce point de vue les deux techniques sont complémentaires. Sans variation de contraste, on pouvait espérer des diagrammes SANS proches des diagrammes SAXS. Cela se vérifie aux faibles vecteurs de diffusion (grandes distances dans l'espace réel) mais pas aux grands vecteurs de diffusion (petites distances dans l'espace réel) où l'intensité diffusée avec les neutrons décroît plus lentement que  $q^{-4}$ . Cela indique que les corrélations locales impliquent fortement les contreions, qui contribuent au signal SAXS.

[1] J. M. Raimond, M. Brune, S. Haroche, *Manipulating quantum entanglement with atoms and photons in a cavity*, Rev. Mod. Phys. **73**, 565 (2001)

[1] Q. Wang, J. B. Schlenoff. *The Polyelectrolyte Complex/Coacervate Continuum*, Macromolecules **47**, 3108 (2014)

[2] S. A. Sukhishvili, E. Kharlampieva, V. Izumrudov. *Where Polyelectrolyte Multilayers and Polyelectrolyte Complexes Meet*. Macromolecules **39**, 8873 (2006)

[3] P. K. Jha, P. S. Desai, J. Li, R. G. Larson, *pH and salt effects on the associative phase separation of oppositely charged polyelectrolytes*, Polymers **6**, 1414 (2014)

[4] A. F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J. J. H. Löwen, *Polyelectrolyte Complexes*, Adv. Polym. Sci. **166**, 113 (2004)