

BUT/420/97

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOUBAKR BELKAÏD - TLEMCEM

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT ES - SCIENCES PHYSIQUES

par

Smaïn KHALDI

Inscrit Sous le N°:
Date le: 06 FEV. 2015
Code: 821

Visé
Soutenu le 17/02/97
BENYOUSSEF EDJOUF
PROFESSEUR DES SCIENCES
DES UNIVERSITES

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DYNAMIQUE DES MELANGES
D'HOMOPOLYMERES ET DE COPOLYMERES EN SOLUTION
ET A L'ETAT SOLIDE.**

CAS DES POLYMERES LINEAIRES, RAMIFIES ET CYCLIQUES

Soutenu le lundi 17 Février 1997 devant la commission d'examen

B. BENYOUCEF	Président
D. BENACHOUR	Examineur
N. HADDAOUI	Examineur
A. BELBACHIR	Examineur
M. BENMOUNA	Directeur de Thèse



A la mémoire de mon père

A ma chère mère, pour ses sacrifices

A mon épouse, pour son soutien et ses encouragements

A mes quatre enfants.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules de l'Institut des sciences exactes de l'Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen sous la direction de monsieur le professeur Mustapha Benmouna. Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans sa direction efficace. Je tiens donc à lui exprimer mes sincères remerciements pour sa modestie et ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.

Messieurs les professeurs D. Benachour et N. Haddaoui respectivement, recteur et vice-recteur chargé de la post-graduation et de la recherche scientifique à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, m'ont fait l'honneur de juger ce travail et ont accepté, malgré leurs nombreuses tâches, de faire partie du jury de cette thèse, je les en remercie vivement.

Que monsieur le professeur A. Belbachir de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier, particulièrement, monsieur le professeur B. Benyoucef de l'Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Enfin, mes remerciements vont également à monsieur A. Bensafi pour les discussions intéressantes concernant la science des polymères.

Table des matières

Introduction Générale	1
Références.....	11
1. Concepts Généraux	12
1.1. Introduction.....	12
1.2. Propriétés Thermodynamiques et Structurales des Polymères.....	12
1.2.1. Modèle de champ moyen d'une solution de polymères avec interactions.....	13
1.2.2. Modèle de champ moyen des mélanges de polymères fondus.....	16
1.2.3. Eléments de la matrice facteur de structure $S(q)$	17
1.2.4. Démixtion des mélanges de polymères fondus.....	19
1.2.4.1. Le domaine de miscibilité.....	19
1.2.4.2. La décomposition spinodale.....	20
1.2.4.3. Formalisme.....	21
1.2.5. Démixtion dans les solutions de polymères.....	24
1.2.5.1. Solution binaire: polymère + solvant.....	24
1.2.5.2. Solution ternaire: Solvant + polymère A + polymère B.....	26
1.2.6. Limites de la théorie thermodynamique et importance de la cinétique.....	25
1.3. Modèles dynamiques.....	26
1.3.1. Modélisation du mouvement de la chaîne en milieu visqueux.....	26
1.3.2. Modèle de Rouse.....	26
1.3.3. Modèle de Zimm.....	29
1.3.4. Modèle de reptation.....	32
1.4. Propriétés dynamiques des polymères obtenues par diffusion quasiélastique de la lumière.....	36
1.4.1. Fonctions d'autocorrélation.....	38
1.4.2. Equation de Langevin généralisée.....	40
1.4.3. Premier cumulant.....	42

1.4.4. Détermination des éléments de la matrice $S(q,t)$	43
1.4.5. Expressions des fréquences de relaxation.....	44
1.5. Autres concepts.....	48
1.5.1. Lois d'échelle.....	48
1.5.2. Moments et cumulants des fonctions de corrélation.....	49
1.5.2.1. Les moments.....	49
1.5.2.2. Les cumulants.....	51
Références.....	52
2. Coefficient de self-diffusion d'une chaîne de polymère dans un réseau temporaire et en solution concentrée.....	54
2.1. Introduction.....	54
2.2. Longueurs d'écrantage.....	56
2.2.1. Longueur statique d'écrantage ξ_s	56
2.2.2. Longueur dynamique d'écrantage ξ_h	57
2.3. Coefficient de self-diffusion D_s	59
2.3.1. En utilisant le modèle de blobs.....	59
2.3.2. Obtenu à l'aide de la longueur d'écrantage hydrodynamique.....	63
2.4. Conclusions.....	66
Références.....	68
3. Quelques propriétés statiques et dynamiques des polymères ramifiés aux grands vecteurs d'onde et dans des conditions de bon solvant.....	69
3.1. Introduction.....	69
3.2. Le facteur de structure statique.....	72
3.3. Le premier cumulant.....	74
3.3.1. Modèle de Rouse.....	77
3.3.2. Modèle de Zimm.....	79
3.4. Conclusions.....	82
Références.....	84

4. Dynamique des copolymères linéaires et cycliques en solution	85
4.1. Introduction.....	85
4.2. Support théorique: Les propriétés dynamiques de diffusion.....	87
4.3. Application.....	95
4.4. Résultats et discussions.....	98
4.5. Conclusions.....	104
Références.....	106
5. Dynamiques de mélanges d'homopolymères et de copolymères linéaires et cycliques	107
5.1. Introduction.....	108
5.2. La fonction de diffusion dynamique et sa fréquence de relaxation.....	108
5.3. Résultats et Discussions.....	112
5.4. Conclusions.....	117
Références.....	119
6. Cinétique de séparation des phases d'un mélange de polymères en solution : modèle de Cahn-Hillard-Cook-Binder	121
6.1. Introduction.....	121
6.2. Equation du mouvement.....	121
6.3. Cas du mélange symétrique.....	124
Références.....	128
Conclusions et Perspectives	129
Références.....	135

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères, ces molécules géantes ou macromolécules sont des matériaux qui ont envahi notre vie quotidienne, bien avant leur compréhension totale. En effet, les divers objets contemporains tels le caoutchouc des pneumatiques, les bouteilles d'emballages de boisson, les épaississants mis dans certains produits alimentaires, la tenue de sapeur pompier, celle de pilote d'avion, etc..., ont tous une chose en commun: leurs molécules géantes, des polymères¹.

Historiquement, c'est la rencontre du développement de la chimie organique et de deux grands savants, l'allemand Herman Staudinger et l'américain Paul John Flory qui a donné naissance à la science des polymères. La contribution de ces deux savants au développement de cette science a été d'avoir compris que les propriétés de ces matériaux étaient déterminées par leurs macromolécules.

Herman Staudinger² a découvert le principe de base des polymères: la répétition, un grand nombre de fois (100 à 10000) du même motif chimique, le monomère. Les monomères sont attachés les uns aux autres par des liaisons chimiques covalentes fortes. Mais l'identification des monomères n'est pas suffisante en elle-même pour comprendre leur architecture en groupe et par voie de conséquence leurs propriétés macroscopiques.

C'est Paul John Flory³, qui après un long travail de maturation touchant plusieurs disciplines telles que la chimie organique, la physique statistique, la mécanique, et la thermodynamique a réussi, en étudiant des solutions relativement diluées, à établir les bases de la physico-chimie des polymères. Flory considéra le cas simple de chaînes macromoléculaires linéaires dont le squelette est constitué de liaisons simples carbone-carbone, généralement très flexibles à température ambiante. Sous l'effet de l'agitation thermique, ces chaînes fluctuent et changent de forme en permanence¹.

En théorie, il est possible de caractériser les solutions diluées de telles chaînes sans connaître, à tout instant, leur forme exacte; une mesure de leurs dimensions moyennes suffit. La réalité est moins évidente, en effet, lorsqu'on plonge de telles chaînes macromoléculaires dans un bon solvant, il apparaît une interaction répulsive entre les monomères qui est dite interaction de volume exclu.

Cette interaction de volume exclu est due au fait que les monomères trouvent plus d'avantage énergétique à s'entourer de molécules de solvant plutôt que d'autres monomères. Ainsi, chaque monomère a tendance à exclure la présence d'autres monomères dans un certain volume autour de lui. Ce phénomène est traduit en termes statistiques, en disant que la

probabilité d'interaction monomère-solvant est plus élevée que la probabilité d'interaction monomère-monomère¹. Ces forces répulsives ont pour effet d'augmenter les dimensions de la chaîne, mais cette augmentation est limitée par sa résistance spontanée au déploiement; la cause est que tout déploiement limite le nombre des configurations possibles et diminue l'entropie de la chaîne, donc son énergie totale. Flory a énoncé une loi d'équilibre entre ces deux effets antagonistes. Cette loi donne la dimension moyenne de la chaîne assimilée à une petite pelote-sphère dont le centre de gravité se trouve au centre de gravité de la chaîne et dont le rayon est $R_F = a N^{3/5}$, où a est la dimension statistique du monomère. La présence de l'exposant fractionnaire $3/5$ montre que la dimension moyenne de la macromolécule est toujours inférieure à la longueur $L = Na$ de la chaîne déployée. Cependant même repliée la chaîne occupe un volume plus grand que celui totalisé par les N monomères qui la constituent. Cette structure est donc très ouverte; rapprochées, les chaînes macromoléculaires peuvent s'enchevêtrer les unes dans les autres. Bien que vérifiée expérimentalement, cette loi était basée sur des arguments imprécis puisque les interactions monomère-monomère y sont considérées comme sans effet sur la conformation de la chaîne, cette loi est appelée approximation du champ moyen.¹ Pour être plus rigoureux, il fallait tenir compte des positions relatives des monomères qui modifient la force de leurs interactions. Cette difficulté a longtemps retardé l'étude des polymères, en particulier, lors de la description des propriétés des solutions moyennement concentrées. Dans ce cas les interactions de volume exclu restent importantes et influent sur les positions relatives des monomères appartenant à des chaînes macromoléculaires différentes. Ce problème est resté longtemps posé.

Et en 1972, Pierre Gilles de Gennes⁴, grâce à sa nouvelle approche, a contribué à la physique des polymères et a fourni un outil théorique permettant la levée de cet obstacle. Cet outil appartient à un autre domaine de la physique, celui des transitions de phase et utilise le formalisme décrivant la transition entre deux états d'un système magnétique. Par cette approche, de Gennes a inclus un bon nombre de méthodes statistiques dans l'étude des macromolécules en interaction. Une description relativement simple des propriétés des polymères en bon solvant est alors née. Selon cette théorie, en régime semi-dilué les chaînes macromoléculaires se recouvrent, leurs repliements se trouvent gênés et les interactions monomère-solvant sont dominantes. Les pelotes-sphères s'enchevêtrent et ne fluctuent plus que sur des parties de leur longueur puisqu'elles se gênent mutuellement. On conçoit, alors, que si on augmente la concentration, les pelotes-sphères deviennent plus nombreuses, auront tendance à se gêner davantage et leur repliement sera moins libre, par conséquent plus difficile.

Pour modéliser ces phénomènes¹, de Gennes a choisi une grandeur microscopique pouvant varier selon un paramètre connu: la concentration c . Il s'est intéressé à la probabilité qu'ont deux monomères d'une même chaîne d'entrer en interaction, et a déterminé la distance moyenne selon la concentration à laquelle cette interaction pouvait se produire. En solution diluée, lorsque les chaînes sont indépendantes les unes des autres, cette distance notée ξ est de l'ordre du rayon R_F de Flory; en solution semi-diluée et à cause du recouvrement entre chaînes, elle décroît en fonction de la concentration en monomères suivant la loi de puissance suivante: $\xi = c^{-3/4}$

Lorsque la distance qui sépare deux monomères est inférieure à ξ , leur probabilité d'interaction est égale à ce qu'elle serait en solution diluée, en bon solvant. Cette portion de chaîne n'est donc pas influencée par la présence des autres chaînes et est gonflée par le solvant. Lorsque les monomères sont séparés par une distance supérieure à ξ , il y a écrantage des interactions par la présence des autres chaînes et la probabilité d'interaction est nulle. La distance ξ représente aussi la distance moyenne entre monomères appartenant à deux chaînes voisines différentes. Cette loi donnant la diminution de ξ lorsque la concentration c augmente, constitue un moyen d'accès aux propriétés macroscopiques des solutions de polymères. Il suffit, pour cela, d'assimiler la solution à une solution idéale (solutés sans interaction monomère-monomère), formées de sous-ensembles indépendants les uns des autres et de taille ξ ; ces unités ont reçu le nom de *blobs*.⁵

De nombreuses expériences, ont permis de valider cette description. Grâce à cette approche, on est, actuellement, en mesure de savoir qu'en présence de bon solvant, des polymères de nature chimiques différentes obéissent aux mêmes lois en fonction de la concentration. En solution semi-diluée les chaînes se meuvent toutes ensemble sans désenchevêtrement¹.

Les *blobs* ont permis la compréhension de cette dynamique collective des chaînes macromoléculaires en solution semi-diluée. Les *blobs* permettent aussi de comprendre le phénomène des petites fluctuations de concentration de monomères et de solvant dues à l'agitation thermique. Il a été constaté que ces fluctuations relaxent d'autant plus vite que la concentration en monomères est élevée, donc la taille des *blobs* plus petite. Ce modèle théorique de *blobs* a permis à de Gennes de rendre compte des processus cités précédemment et de les quantifier. Les travaux de Gennes ont aussi porté sur les propriétés dynamiques des systèmes à enchevêtrement de macromolécules suffisamment longues. Il s'est intéressé, en particulier, aux solutions semi-diluées ou à des polymères à l'état liquide fondu.

A travers le modèle de *reptation*, de Gennes décrit le mode de diffusion d'une longue macromolécule au milieu de ses congénères. Les résultats expérimentaux ont montré que le modèle de *reptation* était valable dès que le nombre d'enchevêtrements par chaîne dépassait 10 et devenait éloigné de la réalité lorsque les chaînes sont peu enchevêtrées¹. Le modèle de *reptation* a constitué une étape importante dans l'avancement de la science des polymères. Les idées de base du modèle de *reptation* permettent d'aborder l'étude des propriétés dynamiques de systèmes plus complexes, tels des polymères ramifiés (branched polymers) ou des échantillons de chaînes linéaires n'ayant pas tous la même longueur.

Dans leur majorité, les polymères sont constitués de chaînes carbonnées, cependant, il existe des polymères à chaînes non carbonnées (Si, P, S) dont l'importance augmente de plus en plus. La taille d'un polymère est caractérisée par le nombre de motifs monomères contenu dans une chaîne et ce nombre de motifs monomères représente le degré de polymérisation.

Pour la classification des polymères, il existe autant de modes que de critères retenus pour les caractériser; ainsi, ainsi, on classe couramment les polymères⁶:

Selon la structure des chaînes

Polymères linéaires qui possèdent comme propriétés remarquables la souplesse et / ou l'élasticité et représentent, à eux seuls, environ 70 % des polymères fabriqués actuellement dans le monde. Ces macromolécules en chaînes sont représentées, entre beaucoup d'autres, par les macromolécules polyvinyliques, les polyamides, les polyesters, la cellulose et les protéines. Bien souvent, la structure du polymère n'est pas strictement linéaire et comporte un nombre plus ou moins grand de ramifications; on parle alors de polymères ramifiés (branched polymers); l'amidon par exemple est constitué d'un mélange de polymaltose, les unes strictement linéaires (amylose), les autres ramifiées (amylopectine).

Polymères bidimensionnels qui sont des enchaînements interatomiques se déployant dans deux directions de l'espace et constituant des macromolécules plates; ces polymères sont soit lamellaires soit en forme de nappes et existent surtout sous forme naturelle comme la kératine de la laine, la kératine des cheveux..

Polymères tridimensionnels qui se présentent sous forme de réseaux à trois dimensions ce qui leur confère de la rigidité; ils représentent environ 30 % des polymères industriels. On peut citer, à titre d'exemple, les résines épikotes, l'araldite, les phénoplastes, les aminoplastes, le diamant etc... La structure tridimensionnelle est construite à partir de polymères linéaires par une réaction de pontage ou réticulation qui consiste à relier latéralement les chaînes macromoléculaires linéaires par des liaisons covalentes, telle la vulcanisation du caoutchouc,

pratiquée pour empêcher les glissements irréversibles des chaînes et réaliser une bonne élasticité par formation de liaisons inter-chaînes (ponts soufre); Ainsi, lorsque le matériau élastique est soumis à une contrainte il se déforme, après cessation de cette contrainte, il retrouve son état initial. En outre, en augmentant la quantité ou taux de soufre on améliore d'une manière progressive des propriétés telles que la fusion, la résistance mécanique, la résistance thermique; par exemple, un taux de soufre compris entre 7 et 10 % procure à ce type de polymère une bonne élasticité (pneumatiques), un taux de soufre supérieur à 20 % lui donne une rigidité (ébonite).

Polymères cycliques qui existent à l'état naturel (ADN) et peuvent être obtenus par synthèse grâce à des réactions de cyclisation. A ce jour les recherches menées dans ce domaine ont montré que la probabilité de formation d'un composé cyclique est déterminée par les dimensions du cycle susceptible de se former; par exemple pour les ω -hydroxyacides $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ qui peuvent donner des polyesters ou des lactones, si le cycle susceptible de se former contient cinq atomes, il se formera exclusivement. S'il contient six ou sept atomes, il y aura formation simultanée de polymère linéaire et de composé cyclique. S'il renferme moins de cinq atomes ou plus de sept atomes, il se formera surtout des composés linéaires.⁷

Selon leur origine

Polymères naturels existant dans le monde animal, végétal ou minéral sous forme de polyosides tels que les celluloses, l'amidon, le glycogène, l'amylopectine, de protéines telles que les acides aminés ou polypeptides, de nucléoprotéides telles que l'ADN et l'ARN, et de caoutchouc naturel. Grâce à leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux, ces polymères occupent, depuis une trentaine d'années, une place de premier choix.

Polymères Synthétiques classés selon le procédé ou la réaction qui a permis leur synthèse en:

Polycondensation : cette réaction utilise des réactions de condensation répétées entre monomères polyfonctionnels avec ou sans élimination de molécules légères; par polycondensation on obtient les polyamides, les polyimides, les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyesters...

Polymérisation et copolymérisation : ce sont des réactions en chaîne qui s'effectuent à partir de centres actifs pouvant être des radicaux libres, des ions positifs ou négatifs. Certains polymères de faibles masses moléculaires utilisés, par exemple, comme lubrifiants ou additifs spéciaux sont obtenus par polymérisation particulière (oligomérisation et télomérisation).



Polymères de transformation : ces polymères sont obtenus par modification de chaînes macromoléculaires naturelles ou synthétiques déjà existantes par des réactions topochimiques dans le cas de la nitration de la cellulose, par des réactions de cyclisation pour le ladder-polymer, enfin par des réactions de dégradation par voie thermique, photochimique ou rayonnements ionisants.

Selon leur comportement thermique

Thermoplastiques : soumis à une élévation de température modérée, ces polymères deviennent mous, mais ne subissent aucune modification de leurs liaisons chimiques. Cette propriété est habilement exploitée en plasturgie pour la fabrication d'objets de formes diverses par extrusion, injection, soufflage, laminage à partir de granulés de polymères. Cette transformation est réversible.

Thermodurcissables : une élévation de température provoque des réactions de pontage et réticulation irréversibles et conduit à des réseaux rigides tridimensionnels tels que les phénoplastes et les aminoplastes.

Thermoélastiques : ces polymères sont capables de conserver leur élasticité à des températures modérément élevées et de ce fait permettent de pallier à la limitation thermique, point faible des élastiques. Certains copolymères comportant des séquences isoprène/styrène/isoprène (cis) préparés, ces dernières années, semblent promettre.

Selon leurs usages technologiques

Fibres: synthétiques comme le nylon et le tergal et naturelles par exemple le coton et la soie.

Plastomères: ce sont des plastiques, au sens large du terme, qui regroupent les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Elastomères: ce sont des polymères doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques. On citera les caoutchoucs synthétiques tels que les polymères du butadiène, de l'isoprène et du chloroprène et les caoutchoucs naturels tels que l'hévéa, le gutta-percha et le ballata.

Selon leur nature chimique

Polymères minéraux qui sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple tels que le diamant, le graphite, le phosphore, le soufre... , soit de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes tels que les silicates, l'acide polyphosphorique...

Polymères organiques : constituant la presque totalité des polymères d'utilisation courantes, à titre d'exemple on peut citer quelques polymères organiques de synthèse tels que les polyvinylyles, les polyacryliques, les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, les polycarbonates.

Polymères mixtes: comportant à la fois des groupements organiques et des groupements minéraux, sont doués de propriétés intéressantes, en particulier une bonne résistance thermique (300 à 350° C) et connaissent, depuis quelques années, des progrès sur le plan de la généralisation de leur utilisation et sur celui de la mise au point de nouveaux produits. Les recherches en cours actuellement sur les polymères thermostables et /ou ignifuges, sur les polymères pharmacodynamiques donnent un regain d'intérêt à cette classe de polymères. Dans cette classe, on citera surtout les silicones ou polysiloxanes.

Pour caractériser un polymère, on a souvent recours à la diffusion de la lumière qui, depuis de nombreuses années, constitue une méthode de choix pour la détermination des paramètres moléculaires des polymères. En effet lorsqu'une onde incidente se propage dans un milieu diffusant, il y a fluctuations locales de la constante diélectrique ϵ ; ces fluctuations sont à l'origine de la diffusion, dans toutes les directions, d'une partie du faisceau incident. L'expression du champ diffusé, dans une direction donnée, est fournie par les équations de Maxwell écrites pour le champ total. Ce phénomène a été étudié par Lord Rayleigh⁸ en 1881, Einstein⁹ en 1910, et Cabannes¹⁰ en 1929. Il a été montré que la diffusion de la lumière peut être considérée soit comme un phénomène moléculaire lié à l'interaction entre les molécules et le rayonnement incident, soit comme un phénomène lié aux fluctuations de densité dans une solution. Les bases théoriques de ce phénomène étant connues, Debye¹¹ a utilisé, en 1944, la diffusion de la lumière pour mesurer la masse moléculaire dans le cas d'une solution diluée. Etant la seule technique permettant la mesure absolue des grandes masses pour lesquelles la pression osmotique est inopérante et l'équilibre de sédimentation difficile à réaliser, la diffusion de la lumière a, de ce fait, pris un grand essor. Les possibilités de la technique de diffusion de la lumière ont eu un effet bénéfique considérable dans le domaine de la recherche scientifique sur les macromolécules. C'est grâce à la diffusion de la lumière qu'on a pu mesurer les masses et les dimensions des polymères, ce qui a permis de justifier et de conforter de nombreuses théories sans support expérimental. La diffusion de la lumière est donc devenue ces dernières décennies, dans le domaine des polymères, un des outils de recherche les plus importants. Elle constitue de nos jours un précieux instrument de mesure servant à caractériser les polymères inconnus.

Ce sont les travaux de Einstein⁹ et de Smoluchowski¹² concernant la diffusion de la lumière par des particules petites devant la longueur d'onde qui ont permis d'exprimer l'intensité du champ diffusé en fonction des fluctuations locales de la constante diélectrique ϵ .



On peut distinguer deux aspects concernant la diffusion Rayleigh ou diffusion centrale d'un rayonnement autour de la longueur d'onde incidente:

- L'intégration du pic de Rayleigh correspond à la diffusion élastique, appelée aussi diffusion statique. Elle est liée, dans le domaine macromoléculaire, aux paramètres statiques des solutions tels que le rayon de giration R_g , le facteur de forme $P(q)$, la masse moléculaire M et le second coefficient du viriel A_2 .

- L'étude de l'élargissement du pic central, analogue à l'effet Doppler en acoustique, correspond à la diffusion quasi-élastique dite également diffusion dynamique. Ce léger élargissement est lié à la dynamique du système; en effet dans le cas des solutions les fluctuations de concentration ne contribuent qu'à la partie centrale du spectre et le mouvement Brownien des molécules de soluté conduit à de très faibles déplacements de fréquence.

L'étude du comportement dynamique des mélanges de polymères peut se faire à l'aide de la diffusion quasi-élastique de la lumière ou de la diffusion neutronique utilisant la technique du spin-echo. Ces deux méthodes sont complémentaires. La diffusion dynamique est utilisée pour des grands angles de diffusion, la diffusion des neutrons pour les petits angles.

Nous avons accès, à partir des fonctions d'autocorrelation de l'intensité diffusée, aux paramètres dynamiques tels que le coefficient de diffusion de translation D , le second coefficient du viriel dynamique K_D . En général, ce sont les fluctuations locales de concentration, les fluctuations locales de température, et les fluctuations d'orientation des molécules qui sont responsables de la diffusion dynamique de la lumière dans une solution de polymères. Les systèmes, que nous avons étudiés, ont été supposés stables thermiquement et les molécules isotropes; par conséquent, les diffusions autres que celles dues aux fluctuations de concentration ne sont pas prises en compte.

Cette thèse constitue une contribution à l'étude dynamique des mélanges d'homopolymères et de copolymères en solution et à l'état solide. Elle traite les cas des polymères linéaires, ramifiés et cycliques. Ces thèmes font, actuellement, l'objet de travaux dans de nombreux laboratoires à travers le monde. Nous avons examiné les effets d'architecture de chaîne sur les propriétés dynamiques mesurables par les techniques de diffusion quasiélastique de la lumière et de spin echo de neutrons. La thèse s'articule autour de six thèmes, chacun d'eux a fait l'objet d'un chapitre.

Le premier chapitre présente des concepts généraux concernant les mélanges de polymères à plusieurs constituants et les copolymères en solution et à l'état solide. Ces concepts sont

présentés en début de thèse pour aider le lecteur non spécialisé à comprendre leur utilisation dans des sujets pointus traités aux chapitres suivants. Ainsi, les concepts liés aux propriétés statiques et dynamiques des chaînes de polymères dans des environnements différents sont exposés. Les théories modernes, parfois compliquées, sont résumées dans ce chapitre d'une façon simple et précise. Les modèles de Zimm,¹³ de Rouse¹⁴ et de Gennes (*Reptation*)⁵ traitant de l'hydrodynamique des chaînes en solution et le modèle de Cahn-Hillard¹⁵ décrivant la cinétique de séparation de phases sont clairement exposés.

Notre contribution est présentée dans les cinq chapitres qui suivent, où nous abordons les polymères surtout sous l'aspect de leurs propriétés dynamiques.

Le chapitre 2 considère la dynamique d'une chaîne marquée dans un milieu concentré fait de chaînes identiques mais non marquées. Cette étude permet de comprendre les effets de concentration générés par les obstacles au mouvement créés par les autres chaînes environnantes sur la chaîne marquée; elle est particulièrement intéressante pour l'application du modèle de la phase aléatoire communément connu sous le nom de R P A (*Random Phase Approximation*) introduit par Pierre Gilles de Gennes.^{4,19} Les travaux faits dans ce domaine, nous ont permis de mettre en évidence les lois d'échelle du coefficient d'autodiffusion en fonction de la concentration en polymère.

Le chapitre 3 examine les propriétés statiques et dynamiques des polymères ramifiés aux grandes valeurs du vecteur d'onde et dans des conditions de bon solvant. Cette étude est une extension de celle faite par Benoit¹⁷ et ses collaborateurs qui n'ont considéré que les problèmes statiques dans le cas de chaînes Gaussiennes perturbées par les effets de volume exclu. Les calculs effectués dans ce chapitre permettent de rendre compte des effets de volume exclu d'une façon explicite incluant les facteurs multiplicatifs en plus des propriétés des lois d'échelle. Ils permettent, aussi, de comprendre les propriétés dynamiques obtenues par diffusion quasiélastique de la radiation (laser ou neutrons). La limite des grands angles est considérée parce qu'elle permet d'avoir des résultats généraux dans divers cas de polymères ramifiés. Cette méthode permet la caractérisation de la conformation des chaînes et de leur type de ramification à l'instar de la méthode de Zimm^{7,13} qui permet de caractériser la taille des chaînes aux petits angles.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des propriétés dynamiques des homopolymères et des copolymères cycliques. Cette étude a été motivée par les récentes expériences de diffusion élastique et quasiélastique de la lumière effectuées par Amis et ses collaborateurs¹⁸ Ces auteurs



ont observé des résultats intéressants qu'ils n'ont pas analysés de façon convaincante car ils ne disposaient pas d'un modèle théorique susceptible de rendre compte des effets d'architecture. C'est là où se situe l'apport de ce chapitre et où nous proposons un modèle théorique basé sur l'approximation de la phase aléatoire (R P A).^{4,19}

Le chapitre 5 traite du problème de la compatibilité des mélanges d'homopolymères et de copolymères. Il est connu que les polymères de natures différentes sont incompatibles et ne peuvent être mélangés que dans des conditions particulières. Ceci pose un problème dans la fabrication de matériaux à base de macromolécules. Mais une bonne connaissance des propriétés des espèces en présence permet de trouver les conditions qui permettent de les rendre compatibles. Ce chapitre considère en particulier la compatibilité des homopolymères cycliques en présence de copolymères cycliques. Il compare ces propriétés à celles des copolymères homologues faits de chaînes linéaires. On sait que l'addition de copolymères faits de blocs similaires aux homopolymères en présence accroît de façon significative leur compatibilité; cet aspect compatibilisant du copolymère est encore plus important si les chaînes en présence sont cycliques. C'est ce que nous avons voulu démontrer dans ce chapitre. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude faite par Hashimoto et ses collaborateurs.¹⁶

Enfin le chapitre 6 examine la cinétique de séparation de phases dans le cas d'un mélange d'homopolymères ayant une architecture quelconque. Deux homopolymères caractérisés par une U.C.S.T. (Upper critical Solution Temperature) peuvent être mélangés à haute température supérieure à la température critique T_c où le mélange se trouve en phase unique. Cependant, le mélange est généralement utilisé dans les applications pratiques à des températures inférieures à T_c où en principe il se présente sous forme de deux phases en équilibre. Il est possible de contourner ce problème en faisant une trempe très rapide de la température initiale T_i supérieure à T_c à la température finale T_f inférieure à T_c . Il y a alors passage d'un état d'équilibre initial à T_i à un autre état d'équilibre à T_f . Ce passage se fait suivant une cinétique qui a été l'objet d'étude dans ce chapitre. Ce problème a été examiné en détails dans la littérature spécialisée¹⁵, en l'absence de solvant. Dans ce chapitre, nous analysons les effets de solvant sur la cinétique. Nous avons, en particulier, montré que la présence de solvant de faible poids moléculaire permet d'améliorer la cinétique de séparation de phases par comparaison au cas où le solvant est absent. On montre dans cette étude que cet effet n'est convenablement observé qu'avec un choix judicieux du mélange ternaire remplissant les conditions de contraste moyen nul.

Références

1. Leger, L. ; Polymères: l'invention des blobs, *Sciences & Vie* n° 192, (1995).
2. Staudinger, H., Frey K. et Starck W., *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 1787, **60**, 1927.
3. Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press, N. Y., 1953.
4. de Gennes, P.-G.; *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
5. Roby, F.; thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1992.
6. Medkour, M.; *POLYMERES tome1*, Office des Publications Universitaires, Alger, 1982.
7. Champetier, G.; *Chimie macromoléculaire II*, Hermann, Paris, 1972.
8. Rayleigh, J. W. S., *Proc. Roy. Soc.*, 25, A **84**, 1911.
9. Einstein, A.; *Ann. Physik*, 1275, **33**, 1910.
10. Cabannes, J. et Rocard, Y.; *La diffusion moléculaire de la lumière*, Les Presses Universitaires de Paris, Paris, 1929.
11. Debye, P.; *J. Appl. Phys.*, 338, **15**, 1944.
12. Smoluchowski, M.; *Ann. Physik*, 205, **25**, 1908.
13. Zimm, B.; *J. Chem. Phys.*, 269, **24**, 1956.
14. Rouse, P. E.; *J. Chem. Phys.*, 1273, **21**, 1953.
15. Cahn, J. W., *Trans. Metal. Soc. AIME* 166, **242**, 1967.
16. Hideaki, T. and Hashimoto, T.; *Polymer Communications*, 213-216, **29**, 1988.
17. Benoit, H., Joanny, J. F., Hadziioannou, and Hammouda, B. ; *Macromolecules*, 5790, **26**, 1993.
18. Amis, E. J., Hodgson, D. F., Wu, W. ; *J. of Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 2049-2056, **31**, 1993.
19. Kim, J. K., Kimishima, K., Hashimoto, T.; *Macromolecules*, 125-136, **26**, 1993.



Chapitre 1

CONCEPTS GENERAUX



1.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous essayons de donner une explication, la plus simple possible, des notions qui seront directement ou indirectement utilisées ultérieurement. Dans cette partie qui constitue un support théorique pour le présent travail, notre ambition, n'est pas de présenter des résultats originaux mais de donner une vue aussi cohérente que possible d'un vaste ensemble de concepts, en constante évolution. Notre propos commencera par quelques propriétés thermodynamiques et structurales des polymères¹, se poursuivra par les modèles dynamiques^{2,3,4} et se terminera par la présentation d'autres concepts tels les lois d'échelle⁴, les moments et cumulants des fonctions de corrélation⁵.

Les notions que nous présentons dans ce chapitre sont déjà connues. Cependant, leur rappel qui peut, probablement, différer dans la forme de celui habituellement donné dans la littérature spécialisée, aura le mérite de constituer une référence, facilement accessible, au lecteur de cette thèse.

1.2. Propriétés thermodynamiques et structurales des polymères

1.2.1. Modèle de champ moyen d'une solution de polymère avec interactions

Les chaînes de polymère réelles, contrairement aux chaînes idéales, interagissent avec elles-mêmes et avec le solvant dans lequel elles baignent. Il existe, alors, des interactions monomère-monomère, solvant-solvant et monomère-solvant qui peuvent être décrites par les énergies associées à ces différents contacts. Pour définir ces énergies, on place habituellement le solvant et les molécules de polymère sur un réseau cubique simple fictif et on remplit chaque cellule du réseau soit par une molécule de solvant soit par un monomère d'une chaîne de polymère. On considère qu'un monomère et une molécule de solvant occupent environ le même volume et possèdent une symétrie à peu près sphérique. Moyennant de telles conditions, il se crée dans une solution de polymère trois types d'interactions.^{1,6}

- une interaction monomère-solvant, d'énergie ϵ_{ms}
- une interaction monomère-monomère, d'énergie ϵ_{mm}
- une interaction solvant-solvant, d'énergie ϵ_{ss} .

La description des interactions dans la solution nécessite donc trois paramètres, mais en général, on se contente d'un seul; en effet, seule la variation d'énergie consécutive à la création d'une interaction monomère-solvant à partir de solvant pur et de polymère pur est prise en compte; la formation d'une paire monomère-solvant nécessite la destruction d'une demi-paire monomère-monomère et d'une demi-paire solvant-solvant et la variation de l'énergie qui lui est associée est définie par:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{ms} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{mm} + \varepsilon_{ss}) \quad (1.1)$$

L'échelle d'énergie, dans les solutions de polymères usuelles, étant l'énergie thermique KT , il est donc commode d'exprimer $\Delta \varepsilon$ au moyen de cette échelle en définissant le paramètre de Flory χ :

$$\chi = \frac{1}{KT} \Delta \varepsilon \quad (1.2)$$

Lorsque le polymère et le solvant sont de même nature chimique, $\chi = 0$ et le solvant est qualifié d'*athermique* parce que la variation de $\Delta \varepsilon$ avec la température est généralement très faible; ce cas est le seul où χ ne dépende pratiquement pas de T . Dans la plupart des cas et à cause de la prédominance des forces de Van der Waals dans les énergies d'interaction, χ est positif. Le paramètre de Flory étant défini, il est possible de calculer la variation d'énergie libre par site du réseau due à la mise en solution du polymère; en général cette énergie s'écrit:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (1.3)$$

ΔE est l'énergie interne de mélange, égale au produit de la variation d'énergie $\Delta \varepsilon$ associée à la formation d'un contact monomère-solvant et de la fraction de sites où se produit ce contact; selon l'hypothèse de champ moyen, cette fraction est égale au produit de la fraction de sites occupés par le solvant et de la fraction de ceux occupés par le polymère; ce qui revient à négliger les corrélations de position dans la solution. En posant $\beta = \frac{1}{KT}$ et en appelant Φ la fraction volumique du polymère, nous obtenons:

$$\beta \Delta E = \chi \Phi(1 - \Phi) \quad (1.4)$$

Un polymère possède de très nombreux degrés de liberté; pour déterminer l'entropie de mélange, on sépare les degrés de liberté d'une chaîne en deux catégories: ceux correspondant à la translation de la chaîne de polymère, dans son ensemble, dans l'espace et ceux correspondant aux très nombreuses positions possibles des monomères les uns par rapport aux autres, en d'autres termes aux différentes configurations de la chaîne. Pour ce faire, on marque *par la pensée*, un monomère quelconque par chaîne et on sépare les monomères en deux catégories: les marqués et les non marqués; la solution de polymère sera, alors, considéré comme composée de trois constituants : le solvant, les monomères marqués et les monomères non marqués. On peut considérer que les molécules de solvant et les monomères marqués peuvent se positionner sur le réseau comme n'importe quelles molécules simples ce qui n'est pas rigoureusement vrai du fait que les monomères non marqués entourant chaque monomère marqué imposent certaines contraintes. Toutefois, les chaînes de polymère étant non denses, peuvent s'interpénétrer; ceci constitue tout de même une bonne approximation. Pour ces deux espèces, on peut utiliser le résultat classique donnant l'entropie de mélange par site pour des liquides simples constitués de petites molécules de tailles voisines:

$$-\Delta S = \frac{K}{\text{nombre de sites}} \ln(\text{nombre de configurations}) \approx -K \sum_i \Phi_i \ln \Phi_i \quad (1.5)$$

L'entropie de mélange solvant / monomères marqués / monomères non marqués s'écrit donc:

$$\Delta S' = -K \left(\frac{\Phi}{N} \ln \frac{\Phi}{N} + (1-\Phi) \ln(1-\Phi) \right) + \Delta S_1 \quad (1.6)$$

où ΔS_1 est l'entropie de mélange associée aux monomères non marqués.

Remarquons cependant, que l'équation (1.6) ne représente pas la « vraie » entropie de mélange puisque si l'état final correspondant à cette variation d'entropie est bien la solution de polymère, l'état initial, quant à lui, est un état fictif constitué de solvant pur, de monomères marqués purs et de monomères non marqués purs. Or, nous savons que nous partons à l'origine de solvant pur et de polymère pur où les monomères marqués et les monomères non marqués sont déjà mélangés. Nous devons donc retrancher la variation d'entropie $\Delta S''$ correspondant à l'étape fictive: monomères marqués purs + monomères non marqués purs \rightarrow polymère pur. Dans le polymère pur, la concentration des monomères marqués est $1/N$.



D'après la relation (1.5) et compte tenu de la fraction volumique Φ en polymère dans la solution finale, nous obtenons:

$$\Delta S'' = -K \left[\Phi \left(\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) \right] + \Delta S_2 \quad (1.7)$$

ΔS_2 représentant la contribution entropique due aux monomères non marqués. Dans ces conditions, la variation d'entropie associée au mélange de solvant pur et de polymère pur s'écrit:

$$\Delta S = \Delta S' - \Delta S'' = -K \left(\frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1-\Phi) \ln(1-\Phi) \right) + \Delta S_1 - \Delta S_2 \quad (1.8)$$

La contribution des monomères non marqués à l'entropie de mélange est représentée par la quantité $\Delta S_1 - \Delta S_2$. Si on suppose que les chaînes de polymères peuvent adopter le même nombre de configurations à l'état pur et en solution, cette quantité s'annule et l'énergie libre de mélange par site est donnée par:

$$\beta \Delta F = \beta(\Delta E - T\Delta S) = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1-\Phi) \ln(1-\Phi) + \chi \Phi (1-\Phi) \quad (1.9)$$

Si l'on prend comme référence(niveau zéro) l'énergie libre des constituants purs, on notera simplement βF l'expression (1.9) ci-dessus. Lorsque la concentration en polymère est très inférieure à 1 le deuxième terme de l'équation (1.9) peut être développé en puissances de Φ comme suit:

$$\beta F = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (\chi - 1) \Phi + \frac{1}{2}(1 - 2\chi) \Phi^2 + \frac{1}{6} \Phi^3 \quad (1.10)$$

Comme nous ne nous intéressons qu'aux propriétés d'équilibre, correspondant à un minimum de l'énergie libre, nous pouvons ne pas tenir compte du terme linéaire en Φ et écrire l'expression suivante connue sous le nom du développement du viriel:

$$\beta F = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + \frac{1}{2} u \Phi^2 + \frac{1}{6} \Phi^3 \quad (1.11)$$

où $u = 1 - 2\chi$ est le paramètre de volume exclu réduit sans dimensions. Rappelons que l'on appelle paramètre de volume exclu la grandeur $v = (1 - 2\chi) a^3$ homogène à un volume¹. C'est la comparaison avec la chaîne idéale, considérée comme une chaîne dont les monomères ont un volume nul et par conséquent ne se perturbent pas mutuellement, qui a donné naissance à la notion de volume exclu. Relativement à ce cas fictif, la considération d'un volume v par monomère positif conduit à une configuration plus volumineuse de la chaîne, en d'autres termes à un gonflement; à l'inverse, et de façon tout à fait abstraite un volume négatif conduit à une configuration plus compacte que celle de la chaîne idéale. Ainsi lorsque le volume par monomère est positif, les interactions effectives entre monomères sont répulsives et le polymère est considéré comme baignant dans *un bon solvant*; lorsque ce volume est négatif, on dit que le polymère est dans *un mauvais solvant*; v variant avec la température, il existe une température particulière, notée θ , pour laquelle il s'annule et à laquelle la configuration de la chaîne est très proche de celle de la chaîne idéale. C'est pourquoi le solvant pour lequel $v = 0$ est appelé *solvant θ* .

Il faut remarquer que v est dû, en partie, à la variation d'entropie du solvant. L'écriture de l'énergie libre en puissance de la fraction volumique du polymère revient à ne considérer que des interactions effectives entre monomères et à éviter toute référence explicite au solvant, ce dernier étant réduit au rôle de milieu neutre.

La théorie de Flory-Huggins^{1,6} donne une mauvaise approximation de l'énergie libre d'une solution diluée, car elle néglige les corrélations de position entre monomères; en effet, la concentration en polymère n'est guère constante dans tout le volume de la solution, mais concentrée dans des petites sphères occupées par les molécules. Toutefois l'intérêt du modèle du champ moyen est réel lorsqu'il est appliqué localement ou au cas des polymères à l'état fondu⁶.

1.2.2. Modèle du champ moyen des mélanges de polymères à l'état fondu

La modélisation des mélanges de polymères en phase fondue est considérablement simplifiée par le fait qu'une chaîne interagisse avec beaucoup d'autres. Il est connu que la théorie de champ moyen donne des résultats qualitativement corrects pour des espaces de grandes dimensions. L'absence de solvant n'affecte en rien la dimension de l'espace qui reste toujours égale à 3; mais en phase fondue, la situation d'une chaîne de polymère est analogue à celle d'un site de réseau ou d'une petite molécule dans un espace de très grande dimension, car



l'une et l'autre interagissent avec un nombre important de voisins. C'est ce qui explique qu'au moins en phase homogène, les mélanges de polymères en phase fondue soient assez bien décrits par une énergie libre de champ moyen de type Flory-Huggins¹. Il est possible de généraliser l'équation (1.1) au cas d'un mélange de deux polymères de degré de polymérisation N_1 et N_2 , de fraction volumique respectives Φ_1 et $\Phi_2 = 1 - \Phi_1$ et dont l'interaction monomère-monomère est définie par un paramètre de Flory χ ; l'énergie libre sera donnée par:

$$\beta F = \frac{\Phi_1}{N_1} \ln \Phi_1 + \frac{1 - \Phi_1}{N_2} \ln(1 - \Phi_1) + \chi(1 - \Phi_1) \quad (1.12)$$

1.2.3. Eléments de la matrice des facteurs de structure $S(q)$

L'étude des propriétés dynamiques des mélanges de polymères repose essentiellement sur le choix du modèle statique. Dans ce travail, nous utilisons pour étudier le comportement des mélanges de polymères à plusieurs constituants en solution ou à l'état de « bulk » l'approximation de la RPA (Random Phase Approximation)^{4,7}.

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \mathbf{S}_0^{-1}(q) + \mathbf{V}(q) \quad (1.13)$$

où $\mathbf{S}(q)$ et $\mathbf{S}_0(q)$ représentent, respectivement, les matrices facteurs de structure statiques avec et sans interaction, $\mathbf{V}(q)$ est la matrice d'interaction. Cette matrice a pour éléments les paramètres de volume exclu V_{ij} qui s'expriment en fonction de la concentration du solvant Φ_s et des paramètres d'interaction. A titre d'exemple, examinons les trois cas suivants.

Cas d'un mélange ternaire de deux polymère A et B en solution

$$V_{ii} = \frac{1}{\Phi_s} - 2\chi_{is} \quad i = A, B \quad (1.14)$$

$$V_{AB} = \frac{1}{\Phi_s} - \chi_{As} + \chi_{Bs} + \chi_{AB} \quad (1.15)$$



Dans le cas présent, $S_0(q)$ est une matrice diagonale de rang 2 dont les éléments sont:

$$S_A^0(q) = f \Phi N_A P_A(q) \quad (1.16)$$

$$S_B^0(q) = (1 - f) \Phi N_B P_B \quad (1.17)$$

$$S_{AB}^0 = 0 \quad (1.18)$$

où $\Phi = \Phi_A + \Phi_B$ est la concentration volumique totale, Φ_A , Φ_B les concentrations respectives des polymères A et B et $f = \Phi_A / \Phi$ la composition du polymère A.

N_A , N_B , P_A , P_B sont respectivement les degrés de polymérisation et les facteurs de forme des polymères A et B.

Cas d'un mélange incompressible de trois polymères A, B, C

Si C est le composant de référence, les différents éléments de la matrice peuvent se mettre sous la forme:

$$S_{ii}^0(q) = \Phi_i f_i N_i P_i(q) \quad \text{où } i = A, B, C \quad (1.19)$$

$$S_{AB}^0(q) = 0 \quad (1.20)$$

Comme on le constate le constituant n'apparaît que dans les termes d'interaction:

$$V_{ii}(q) = \frac{1}{S_{CC}^0(q)} - \frac{2 \chi_{iC}}{v_0} \quad \text{où } i = A, B \quad (1.21)$$

$$V_{AB}(q) = \frac{1}{S_{CC}^0(q)} + \frac{\chi_{AB}}{v_0} - \frac{\chi_{AC}}{v_0} - \frac{\chi_{BC}}{v_0} \quad (1.22)$$

Dans lesquelles χ_{ij} / v_0 est le paramètre d'interaction par rapport au volume de référence v_0 .



Cas d'un copolymère A-B dans un solvant

La matrice $S_0(q)$ est symétrique 2x2 dont les éléments sont donnés par:

$$S_A^0(q) = f^2 \Phi N P_A(q) \quad (1.23)$$

$$S_B^0(q) = (1-f)^2 \Phi N P_B(q) \quad (1.24)$$

$$S_{AB}^0(q) = f(1-f) \Phi N P_{AB}(q) \quad (1.25)$$

où N est le degré total de polymérisation et $P_{AB}(q)$ peut être obtenu en fonction de $P_A(q)$ et $P_B(q)$ à partir du facteur de forme total P_T de la chaîne:

$$P_T = f^2 P_A(q) + (1-f)^2 P_B(q) + 2 f(1-f) P_{AB}(q) \quad (1.26)$$

1.2.4. Démixtion des mélanges de polymères fondus

Du fait que les propriétés du résultat de l'addition de deux produits ne sont pas forcément égales à la moyenne des propriétés de ces deux produits, les mélanges de polymères constituent une alternative à la synthèse d'homopolymères pour l'élaboration de matériaux aux propriétés spécifiques. L'étude des mélanges de polymères présente un intérêt industriel, et tout l'art consiste à associer les bons polymères pour obtenir un matériau aux propriétés requises.

1.2.4.1. Le domaine de miscibilité. Les possibilités d'alliage, en vue de l'obtention d'un produit homogène, sont réduites du fait de la faible miscibilité des polymères. En principe, seuls les couples à enthalpie de mélange négative donc présentant des interactions spécifiques ne démixent pas. Ce phénomène est explicité par la théorie de Flory-Huggins qui présente l'énergie libre de mélange f_0^{-1} sous forme d'une expression simple. La loi de Flory-Huggins comprend un terme entropique et un terme enthalpique où apparait le coefficient d'interaction

monomère-monomère χ_{AB} . Pour un mélange de deux polymères A et B ayant même degré de polymérisation N on a:

$$\frac{f_0}{KT} = \frac{\Phi_A \ln \Phi_A}{N_A} + \frac{(1 - \Phi_A) \ln(1 - \Phi_A)}{N_B} + \chi_{AB} \Phi_A (1 - \Phi_A) \quad (1.27)$$

où

Φ_A , N_A , K et T représentent respectivement la fraction volumique du constituant A, son degré de polymérisation, la constante de Boltzmann et la température absolue.

Généralement, la miscibilité est limitée à une gamme de température et le diagramme de phases, établi à partir de l'étude de l'énergie libre de mélange, définit les zones de démixtion.

Suivant le signe de l'énergie libre d'excès de mélange f_0 , on distingue deux zones. il est

- . négatif dans la zone de miscibilité
- . positif dans la zone de démixtion.

Ces deux zones sont délimitées par la courbe de coexistence de phases appelée encore binodale. Cette courbe correspond à l'égalité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases en équilibre à une température donnée (voir Figure 1a)¹⁷. La zone de démixtion se subdivise en deux domaines. Une première partie qui correspond à une dérivée seconde de l'énergie libre positive et nécessitant un apport d'énergie pour amorcer la démixtion. Une seconde partie (dérivée seconde de l'énergie libre négative) où la séparation de phases est spontanée.

1.2.4.2. La décomposition spinodale. La décomposition spinodale décrit le processus de démixtion dans le domaine instable du diagramme des phases. Par opposition au processus de nucléation régissant la séparation de phases dans la zone métastable, ce type de mécanisme spontané et homogène ne nécessite, pour s'initier, aucune hétérogénéité préexistante (impuretés), et aucun gradient local de concentration. On notera que la décomposition spinodale n'est pas un phénomène réservé aux polymères, même si la faiblesse de leurs coefficients de diffusion rend le suivi de la démixtion, en particulier ses premiers stades accessibles à l'expérience. En effet, les premiers résultats expérimentaux suivis de modèles théoriques ont été obtenus dans les années cinquante et concernaient les molécules d'alliages métalliques^{8,9,10,11}. La courbe spinodale, séparant les zones métastable et instable de la région biphasique est le lieu des points où la dérivée seconde de l'énergie libre par rapport à la concentration s'annule.

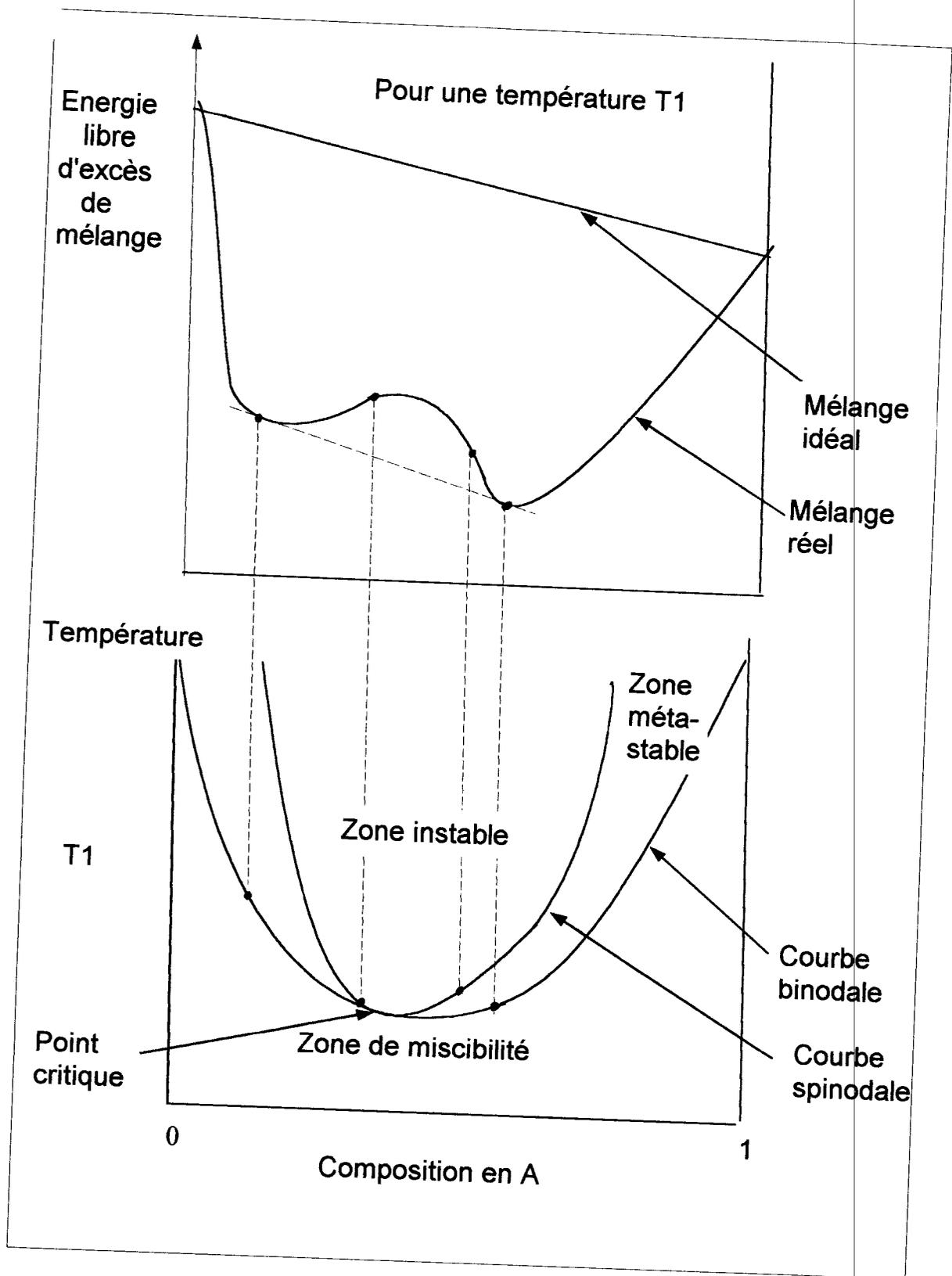


Figure 1a : représentation schématique d'un diagramme de phases d'un mélange binaire

Son équation s'écrit donc:

$$\frac{1}{N \Phi_A} + \frac{1}{N (1 - \Phi_A)} - 2 \chi_{AB} = 0 \quad (1.28)$$

Le point critique s'obtient par l'annulation des dérivées seconde et troisième de l'énergie libre.

Le formalisme proposé par Cahn et Hillard dans le cas général a été repris et appliqué aux polymères par de Gennes¹² et plus tard par Binder^{13,14}. Depuis, un grand nombre d'études expérimentales et théoriques sur les couples de polymères ont été réalisées, toutes ces études semblent valider cette approche.

1.2.4.3. Formalisme. Le formalisme de Cahn-Hillard s'appuie sur l'équation phénoménologique de diffusion¹⁵. Considérons un mélange binaire A / B de polymères et supposons le milieu isotrope :

$$\frac{\partial \Phi(r,t)}{\partial t} = - \nabla J(r,t) \quad (1.29)$$

Où Φ est la fraction volumique du constituant A.

Le flux $J(r,t)$ de l'espèce A dépend de la différence des potentiels chimiques μ qui en thermodynamique classique dérivent de l'énergie libre :

$$-J(r,t) = M \nabla (\mu_A - \mu_B) \quad (1.30)$$

$$\mu_A - \mu_B = \frac{\partial f}{\partial \Phi} \quad (1.31)$$

Où M est la mobilité de l'espèce A. L'énergie libre est ensuite développée conformément aux hypothèses de Landau:

$$f = \int dv \{ f_0(\Phi) + \kappa (\nabla \Phi)^2 + \dots \} \quad (1.32)$$

f_0 représente l'excès d'énergie libre de mélange, le deuxième terme traduit la contribution des fluctuations locales de composition et κ représente un terme d'interaction de courte portée¹⁶. En combinant les équations (1.30), (1.31) et (1.32) on obtient l'équation (1.33) :

$$\mu_A - \mu_B = \frac{\partial f_0}{\partial \Phi} - 2 \kappa \nabla^2 \Phi \quad (1.33)$$

qui combinée à (1.29) conduit à l'équation (1.34).

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = M \frac{\partial^2 f_0}{\partial \Phi^2} \nabla^2 \Phi - 2 M \kappa \nabla^4 \Phi \quad (1.34)$$

Cette dernière équation constitue le résultat du formalisme de Cahn-Hilliard. On notera que pour la théorie dite linéaire, on néglige les termes d'ordre supérieurs à $\nabla^4 \Phi$, ce qui est cohérent avec un développement d'ordre 2 pour l'énergie libre. Cette troncature n'est possible que lorsque la composition locale est peu différente de la composition moyenne du mélange, ou encore, que les fluctuations de compositions sont réduites en amplitude; par conséquent cette approche n'est valide qu'au stade initial de la démixtion¹⁷.

Dans l'espace de Fourier, l'équation générale (1.34) admet des solutions de la forme suivante :

*selon la
nature de
l'onde*

$$\Phi(\mathbf{r}, t) - \Phi_0 = \sum_{\mathbf{q}} \exp(R(\mathbf{q})t) [A(\mathbf{q})\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + B(\mathbf{q})\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \quad (1.35)$$

avec

$$R(\mathbf{q}) = Mq^2 \left(- \frac{\partial^2 f_0}{\partial \Phi^2} - 2 \kappa q^2 \right) \quad (1.36)$$

et

$$q = \frac{4 \pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.37)$$

où q est le vecteur de diffusion, λ , la longueur d'onde, θ , l'angle de diffusion et n l'indice de réfraction du milieu. La différence de composition locale est perçue comme une somme, voir même comme une superposition de fluctuations sinusoïdales de longueurs d'onde différentes ($\Lambda=2\pi/q$), présentant chacune une vitesse de croissance $R(\mathbf{q})$ propre.

L'examen de $R(q)$ révèle que cette fonction passe par un maximum pour une valeur q_{\max} définie par les données thermodynamiques du système.

$$q_{\max}^2 = \left(- \frac{\partial^2 f}{\partial \Phi^2} \right) / 4\kappa \quad (1.38)$$

On admet que seules les fluctuations de composition de longueurs d'onde proches de Λ_{\max} présentent une vitesse de croissance suffisante et par conséquent prédominent sur les autres qui seront alors négligées. Ce sont donc ces fluctuations qui imposent la périodicité du gradient de composition.

D'autre part, $R(q)$ dépend de la dérivée seconde de l'énergie libre d'excès de mélange. Cette dérivée est de signe positif dans le domaine métastable du diagramme des phases. Par ailleurs, comme il est admis que κ est toujours positif, il est possible de déduire du signe négatif de $R(q)$ que dans ce domaine les fluctuations de composition auront tendance à s'estomper. Par contre, en régime instable où la dérivée seconde de l'énergie libre est négative, les fluctuations de composition de longueurs d'onde supérieures à Λ_c augmentent au cours du temps; q_c étant le vecteur d'onde correspondant à une vitesse de croissance nulle. Le calcul montre que

$$q_c^2 = 2 q_{\max}^2 \quad (1.39)$$

Ce formalisme est général et il est possible d'intégrer des données diverses comme, par exemple, la présence d'un champ électrique ou d'un gradient de cisaillement en adaptant l'expression de l'énergie libre. de Gennes a déjà proposé l'expression suivante pour l'énergie libre adaptée aux mélanges de polymères :

$$\frac{f_0}{KT} = \frac{\Phi \ln \Phi}{N} + \frac{(1-\Phi) \ln(1-\Phi)}{N} + \chi \Phi (1-\Phi) + \frac{a^2}{36 \Phi(1-\Phi)} (\nabla \Phi)^2 + \dots \quad (1.40)$$

où a représente la longueur moyenne du chaînon statistique.

Les trois premiers termes constituent l'expression basée sur le modèle formulé par Flory¹ et le dernier terme rend compte des fluctuations spatiales de composition du mélange. Par cette formulation, de Gennes a pu mettre en évidence la possibilité de relier, dans le cas des

polymères, les paramètres moléculaires de la chaîne aux paramètres thermodynamiques. L'équation (1.40) permet, alors, d'exprimer $R(q)$ comme suit :

$$R(q) = q^2 M \left(2\chi - \frac{1}{N \Phi (1-\Phi)} - \frac{a^2 q^2}{36 \Phi (1-\Phi)} \right) \quad (1.41)$$

D'après la théorie du champ moyen pour les mélanges de polymères, le paramètre d'interaction χ_s à la spinodale est donné par

$$\chi_s = \frac{2}{N} \quad (1.42)$$

R_{go} étant le rayon de giration de la chaîne non perturbée ($R_{go}^2 = N a^2 / 6$) l'équation (1.41) s'écrit :

$$R(q) = q^2 M \left(\frac{\chi - \chi_s}{\chi_s} - \frac{R_{go}^2}{36} q^2 \right) \quad (1.43)$$

Il apparaît donc que les paramètres moléculaires qui influencent la vitesse de séparation des phases en mode de séparation spinodale sont la taille de la chaîne et le degré de polymérisation.

1.2.5. Démixtion dans les solutions de polymères

Deux raisons peuvent être à l'origine de démixtions dans les solutions de polymères:⁶

1.2.5.1. Solution binaire: polymère / solvant. Le solvant devient mauvais pour le polymère considéré. Dans ce cas pour qu'il y ait démixtion, il est nécessaire que les interactions entre chaînes soient attractives, c'est à dire que le paramètre de volume exclu v (ou u) soit négatif. On peut penser que le début de la séparation de phases se produit pour u négatif mais proche de zéro et les chaînes de polymère sont dans leur configuration de solvant théta au point critique.

1.2.5.2. Solution ternaire: polymère A / polymère B / solvant. La séparation de phases dans les solutions ternaires ne peut pas être comprise indépendamment des qualités du solvant par rapport aux polymères A et B. En effet, le solvant peut être bon pour les deux polymères, un solvant théta pour les deux ou un solvant sélectif c'est à dire bon pour l'un, théta pour l'autre. Abordons brièvement le cas du bon solvant commun¹⁸: Lorsque le solvant est également bon pour les polymères A et B, deux chaînes A ou deux chaînes B interagissent en solution diluée comme des sphères dures; par ailleurs une chaîne A et une chaîne B interagissent également comme des sphères dures, les polymères A et B, étant incompatibles, ont un paramètre d'interaction χ positif. Par conséquent, les chaînes A et B à l'état dilué se comportent comme un polymère unique en bon solvant : la démixtion ne peut pas se produire en régime dilué. Par contre, en régime semi-dilué les chaînes sont contraintes de s'interpénétrer. Les interpénétrations de type A-B étant plus coûteuses en énergie que les interpénétrations de type A-A ou B-B la démixtion peut diminuer ces interactions défavorables.

1.2.6. Limites de la théorie thermodynamique et importance de la cinétique

Ce qui a été présenté, aux paragraphes précédents, repose sur des conceptions valables à l'équilibre thermodynamique. Les échelles de temps nécessaires pour qu'un système atteigne cet équilibre à partir d'un état perturbé, n'ont pas été précisées. Lorsque les paramètres de contrôle du système changent, par exemple lors d'une séparation de phase, le déplacement de l'équilibre n'a pas été suivi. On sait que la taille des molécules de polymère rend leurs mouvements plus difficiles que ceux des petites molécules, en particulier dans les solutions concentrées ou dans les polymères fondus. Cette difficulté de mouvements est due aux nombreux enchevêtrements que forment les chaînes de polymères entre elles⁴. C'est pourquoi ces systèmes présentent très souvent une viscosité importante; cette viscosité est responsable des temps de relaxation très longs qui peuvent largement excéder les échelles de temps des expériences⁶. Pour cette raison, les phénomènes observés en pratique reflètent souvent, en premier lieu, les propriétés cinétiques du système étudié plutôt que ses propriétés d'équilibre. Il est donc important de disposer d'outils théoriques permettant l'étude dynamique des polymères. Les principaux outils théoriques seront présentés au paragraphe 1.3 suivant.

1.3. Modèles dynamiques

1.3.1. Modélisation du mouvement de la chaîne en milieu visqueux

Pour modéliser les mouvements de la chaîne dans un milieu visqueux, il est possible de la décrire comme une succession de N segments reliés entre eux par des ressorts de longueur b exerçant une force de rappel et chaque ressort représente l'élasticité d'une portion de chaîne. Ensuite, on étudie le mouvement brownien de ces segments en écrivant pour chacun d'eux l'équilibre des forces auxquelles ils sont soumis, on obtient ainsi, dans le cas général, une équation de Langevin du type^{4,6} :

$$\frac{\partial}{\partial t} R_i(t) = \sum_j M_{ij} \cdot \left(-\frac{\partial U}{\partial R_j} + f_j(t) \right) + \frac{1}{2} K T \sum_j \frac{\partial}{\partial R_j} \cdot M_{ij} \quad (1.44)$$

où $R_i(t)$ désigne la position du i -ème segment à l'instant t , M_{ij} la matrice de mobilité reliant la vitesse d'un segment à la force qui lui est appliquée. U est le potentiel dont dérivent les forces qu'exercent les ressorts et $f_j(t)$ la force aléatoire dite encore force de Langevin, dont la moyenne temporelle est nulle. Le deuxième terme du membre de droite de l'équation (1.44) est nul dans les modèles de Rouse et de Zimm, il est cependant nécessaire dans le cas général où la mobilité est fonction de la position dans l'espace. Le modèle de Rouse et le modèle de Zimm peuvent être considérés comme deux cas limites d'un même formalisme¹⁹.

1.3.2. Modèle de Rouse

Dans l'approximation de Rouse on néglige l'interaction de volume exclu et l'interaction hydrodynamique entre segments transmise par le milieu et on écrit la matrice de mobilité et le potentiel sous les formes simples suivantes^{2,4,6} :

$$M_{ij} = \frac{1}{\zeta} \delta_{ij} \quad (1.45)$$

$$U = \frac{k}{2} \sum_{i=2}^N (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \quad (1.46)$$

$$\text{avec } k = \frac{3KT}{b^2} \quad (1.47)$$

où ζ est le coefficient de frottement relatif à un segment et \mathbf{I} la matrice unité. Le mouvement de chaque segment dépend uniquement du mouvement de ses deux voisins par l'intermédiaire du ressort et de son propre frottement avec le milieu.

Dans l'équation (1.45), on suppose, que le mouvement d'un segment ne provoque pas de traînée hydrodynamique capable d'influer sur le mouvement des autres segments; d'autre part, l'équation (1.46) traduit par la constante de raideur k le caractère Gaussien de la sous chaîne représentée par le ressort. Le modèle de Rouse ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux chaînes de se croiser et c'est pour cela que cette chaîne est dite *fantôme*.

Dans ces conditions, l'équation de Langevin (1.44) devient linéaire et lorsque le nombre de segments est important, il est possible de remplacer la variable discrète i par une variable continue et on obtient l'équation

$$\frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial t} = \frac{1}{\zeta} \left(k \frac{\partial^2 \mathbf{R}_i}{\partial i^2} + \mathbf{f}_i \right) \quad (1.48)$$

avec pour conditions aux limites pour les bouts de chaîne

$$\left. \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial i} \right|_{i=0} = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial i} \right|_{i=N} = 0 \quad (1.49)$$

L'équation (1.48) représente le mouvement brownien d'une série d'oscillateurs couplés et il est commode de représenter la chaîne non pas par l'ensemble $\{\mathbf{R}_i\}$ des positions des segments, qui ne sont pas indépendants, mais par l'ensemble des coordonnées normales X_p qu'il est possible de faire varier indépendamment. On montre que ces coordonnées normales sont de la forme

$$\mathbf{X}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N di \cos\left(\frac{p\pi i}{N}\right) \mathbf{R}_i(t) \quad (1.50)$$



où $p = 0, 1, 2, \dots$ est égal au nombre de degrés de liberté de la chaîne et dans ces conditions l'équation (1.48) s'écrit alors :

$$\frac{\partial \mathbf{X}_p}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_p} (-k_p \mathbf{X}_p + \mathbf{f}_p) \quad (1.51)$$

avec

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= N\zeta, \\ \zeta_p &= 2N\zeta \quad \text{pour } p \neq 0 \end{aligned} \quad (1.52)$$

$$k_p = \frac{6\pi^2 K T}{N b^2} p^2 \quad (1.53)$$

où les \mathbf{f}_p représentent des forces aléatoires indépendantes. Les mouvements du polymère peuvent ainsi être décomposés suivant les coordonnées normales en modes indépendants. La résolution de l'équation (1.51) conduit à

$$\text{pour } p > 0 : \quad \langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0) \rangle = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{KT}{k_p} e^{-(t/\tau_p)} \quad (1.54)$$

où

$$\tau_p = \frac{\zeta_p}{k_p} = \frac{1}{p^2} \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 K T} = \frac{1}{p^2} \tau_1 \quad (1.55)$$

$$\text{pour } p = 0 : \quad \langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))(X_{0\beta}(t) - X_{0\beta}(0)) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{2 K T}{N\zeta} t \quad (1.56)$$

La coordonnée X_0 représente la position du centre d'inertie de la chaîne:

$$\mathbf{X}_0(t) = \frac{1}{N} \int_0^N di \mathbf{R}_i(t) \quad (1.57)$$

La variation de X_0 dans le temps, ou mode d'ordre zéro, caractérise le mouvement en bloc de la chaîne. Le mode d'ordre 1 représente une ondulation le long du polymère dont la demi longueur d'onde est égale à la longueur de la chaîne. Les modes d'ordres supérieurs représentent des ondulations dont les longueurs d'onde deviennent de plus en plus courtes lorsque p augmente. Chaque mode est caractérisé par son temps de relaxation τ_p . Généralement, le temps le plus long τ_1 est appelé temps de relaxation de Rouse ; il est proportionnel au carré de la masse moléculaire. Le coefficient d'autodiffusion de la chaîne de polymère est calculé à partir du mode d'ordre zéro comme suit :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (X_0(t) - X_0(0))^2 \rangle = \frac{KT}{\zeta_0} = \frac{KT}{N\zeta} \quad (1.58)$$

Les deux prédictions essentielles du modèle de Rouse concernent, donc, le temps de relaxation τ_1 et le coefficient d'autodiffusion D .

1.3.3. Modèle de Zimm

Dans l'approche de Zimm, on tient compte du rôle du solvant et les interactions hydrodynamiques entre deux éléments de la chaîne i et j sont représentées par une matrice de mobilité de la forme^{3,4,6}

$$M_{ii} = \frac{1}{\zeta} \quad (1.59)$$

$$M_{ij} = \frac{1}{8\pi \eta |r_{ij}|} \left[r_{ij} r_{ij} + \mathbf{I} \right] \quad (1.60)$$

Les termes M_{ii} sont ceux du modèle de Rouse et représentent le frottement du segment i dans le solvant. Les termes croisés M_{ij} traduisent l'effet d'entraînement produit par le mouvement d'un segment i sur un segment j , les deux segments étant séparés par une distance r_{ij} . η est la viscosité dynamique du milieu, r_{ij} est le vecteur unitaire parallèle à r_{ij} .

Les termes M_{ij} étant non linéaires par rapport à r_{ij} , donc de manipulation mathématique difficile, Zimm a introduit une simplification en remplaçant M_{ij} par sa moyenne à l'équilibre thermodynamique

$$M_{ij} \rightarrow \langle M_{ij} \rangle_{eq} = \frac{1}{6 \pi \eta} \langle \frac{1}{r_{ij}} \rangle_{eq} \equiv m(i-j) \mathbf{I} \quad (1.61)$$

En supposant que la distribution de r_{ij} soit identique à celle du vecteur bout à bout d'une chaîne de $|i-j|$ segments

$$\langle \frac{1}{r_{ij}} \rangle_{eq} = \frac{1}{|i-j|^{v_b}} \quad (1.62)$$

où v représente le coefficient de gonflement de la chaîne ($v=1/2$) en solvant thêta, ($v=3/5$) en bon solvant. Le potentiel de l'équation de Langevin est le même que celui du modèle de Rouse :

$$U = \frac{k}{2} \sum_{i=2}^N (R_i - R_{i-1})^2 \quad (1.63)$$

mais la constante de raideur k peut être différente de celle du modèle de Rouse. On obtient, alors, une équation similaire à l'équation (1.48) du modèle de Rouse où les interactions hydrodynamiques sont non locales:

$$\frac{\partial R_i}{\partial t} = \sum_j m(i-j) \left(k \frac{\partial^2 R_j}{\partial j^2} + f_j \right) \quad (1.64)$$

en introduisant, comme pour le modèle de Rouse, les coordonnées normales X_p définies par (1.50), l'équation (1.64) s'écrit alors :

$$\frac{\partial X_p}{\partial t} = \sum_q m_{pq} (-k_p X_p + f_p) \quad (1.65)$$

avec une constante de raideur :

$$k_p = \frac{3 K T}{\langle X_p^2 \rangle_{\text{équi}}} = K T \frac{N^{-2\nu}}{b^2} p^{2\nu+1} \quad \text{pour } p = 1, 2, \quad (1.66)$$

$$k_0 = 0$$

et un coefficient de mobilité :

$$m_{pq} = \frac{1}{N^2} \int_0^N di \int_0^N dj \cos\left(\frac{p\pi i}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi j}{N}\right) m(i-j) \quad (1.67)$$

On montre que les éléments non diagonaux m_{pq} avec $p \neq q$ sont très petits devant les éléments diagonaux et que l'équation (1.50) peut être approximée par une équation du même type que celle de Rouse:

$$\frac{\partial X_p}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_p} (-k_p X_p + f_p) \quad (1.68)$$

où

$$\frac{1}{\zeta_p} = m_{pq} = \frac{N^{-\nu}}{\eta b} p^{\nu-1} \quad \text{pour } p \neq 0 \quad (1.69)$$

et

$$\frac{1}{\zeta_0} = m_{00} = \frac{N^{-\nu}}{\eta b} \quad (1.70)$$

Connaissant la constante de raideur k_p et le coefficient de frottement ζ_p , on peut directement obtenir le coefficient d'auto-diffusion de la chaîne de polymère et ses temps caractéristiques de relaxation comme suit :

$$D = \frac{K T}{\zeta_0} \approx \frac{K T}{\eta N^\nu b} \quad (1.71)$$

$$\tau_p = \frac{\zeta_p}{k_p} = \frac{1}{p^{3v}} \tau_1 \approx \frac{1}{p^{3v}} \frac{\eta N^{3v} b^3}{K T} \quad (1.72)$$

en posant $R = N^v b$, on peut aussi écrire :

$$D = \frac{K T}{\eta R} \quad (1.73)$$

et

$$\tau_p = \frac{1}{p^{3v}} \tau_1 \quad \text{avec} \quad \tau_1 = \frac{\eta R^3}{K T} \quad (1.74)$$

Contrairement à celle de Rouse où chaque segment subit un frottement dans le solvant sans entraîner celui-ci, l'approximation de Zimm consiste à considérer qu'une chaîne de polymère entraîne dans son mouvement tout le solvant qui se trouve à l'intérieur de sa surface enveloppe.⁶

1.3.4. Modèle de reptation

Les deux modèles vus précédemment décrivent la relaxation des mouvements d'une chaîne de polymère en considérant deux facteurs essentiels contrôlant les mouvements des molécules, à savoir leur frottement au sein du solvant et leur élasticité. Ces deux modèles ne tiennent pas compte de l'impossibilité pour deux portions de chaîne de se croiser sans se couper; c'est pourquoi les approximations de Rouse et de Zimm sont dites basées sur des modèles de *chaînes fantômes*. Pour combler cette lacune, de Gennes, a proposé un modèle dit modèle de *reptation*^{4,6}. Contrairement aux deux précédents, ce modèle s'intéresse uniquement aux enchevêtrements des molécules entre elles et qui restreignent leurs mouvements. Lorsque la concentration d'une solution de polymère linéaire est plus grande que celle de recouvrement des chaînes c^* (régime semi-dilué), il se produit une forte interpénétration des molécules. Le mouvement de toute chaîne dans cette solution de polymère est gêné par les autres chaînes qui forment des obstacles de part et d'autre de son contour et entravent ainsi ses mouvements latéraux. Par contre, le polymère linéaire a la possibilité de *ramper* à la manière d'un *serpent*; c'est pourquoi on a attribué le nom de *reptation* à ce mouvement particulier.

Comme il est impossible de tenir compte de toutes les positions individuelles de tous les obstacles, ceux-ci ont été assimilés à la paroi d'un tube entourant la chaîne de polymère considérée; le diamètre de ce tube étant égal à la distance moyenne entre obstacles ou enchevêtrements. Un tube n'est défini que par rapport à la chaîne qu'il entoure; lorsque cette chaîne se déplace elle efface la partie du tube qu'elle laisse vide et génère une nouvelle portion de tube à l'endroit où elle progresse.

Le paramètre fondamental qui caractérise le mouvement de *reptation* est le temps mis par la chaîne pour quitter complètement, par diffusion, le tube qu'elle occupait à un instant donné pris comme origine. Cette grandeur est dite *temps de reptation* τ_{rep} ; on définit aussi, de manière équivalente, le *temps de reptation*^{4,6} comme étant le temps au bout duquel le tube entourant la chaîne perd toute mémoire de sa forme initiale. Le calcul du temps de reptation nécessite la détermination de la mobilité M_t associée au mouvement de la chaîne dans le tube. Si F est la force appliquée à la chaîne dans la direction du tube, v la vitesse curviligne le long du tube, qui en résulte on a $v = M_t \cdot F$. La chaîne de polymère de longueur L peut être décomposée en $n \equiv \frac{L}{l}$ portions de taille l qui prises isolément, pourraient se déplacer avec une mobilité M_l indépendante des enchevêtrements et de la longueur du polymère. On notera que pour une solution semi-diluée, l est environ la taille du *blob* de concentration et n le nombre de *blobs* par chaîne. Pour des polymères fondus, l dépasse de loin la taille d'un monomère. n est dans tous les cas proportionnel au nombre N de monomères composant la chaîne de polymère. Pour les systèmes suffisamment concentrés qui répondent au modèle de *reptation*, les interactions hydrodynamiques entre portions de chaînes sont supposées négligeables. D'autre part, un mouvement de la chaîne le long du tube implique un mouvement simultané de toutes les portions, par conséquent le frottement de la chaîne est égal à n fois celui d'une portion de longueur l et la mobilité le long du tube sera :

$$M_t = \frac{M_l}{n} \tag{1.75}$$

Connaissant la mobilité, il est possible de déterminer, à l'aide de la relation d'Einstein²⁰, le coefficient de diffusion le long du tube :



$$D_t = K T M_t = K T \frac{M_l}{n} \equiv \frac{D_l}{n} \quad (1.76)$$

où D_l représente le coefficient de diffusion associé à une portion de chaîne de longueur l .

On notera que D_t n'est pas un coefficient de diffusion au sens habituel du terme, car il est relatif à une diffusion curviligne selon une dimension sur le tube; il n'est pas relatif à une diffusion ordinaire dans les trois directions de l'espace.

On peut à partir du coefficient de diffusion le long du tube, estimer le temps de reptation τ_{rep} .

En effet, pour perdre la mémoire du tube, la chaîne doit progresser sur une distance égale à la longueur L de celui-ci; le temps correspondant est, pour un processus de diffusion, proportionnel au carré de L :

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{L^2}{D_t} = \frac{n^3 l^2}{D_t} \quad (1.77)$$

On peut aussi écrire $\tau_{\text{ep}} = n^3 \tau_l$ où τ_l désigne le temps caractéristique de la diffusion d'une portion de chaîne sur une distance comparable à la taille l . On constate que le modèle de reptation donne un temps caractéristique, proportionnel au cube du degré de polymérisation de la chaîne, qui augmente donc très vite avec la masse moléculaire^[11-1].

1.4. Propriétés dynamiques des polymères obtenues par diffusion quasiélastique

L'étude de l'intensité de la lumière diffusée par les solutions de polymères permet la détermination des caractéristiques physiques tels que le poids moléculaire, le rayon de giration, le second coefficient du viriel, etc... La diffusion de la lumière peut être élastique, inélastique, ou quasi-élastique :

- Lorsque la longueur d'onde de la lumière émise par l'échantillon est identique à celle de la lumière incidente, la diffusion est dite élastique ou statique.
- La diffusion Raman, qui est une forme de diffusion inélastique, prend naissance lors du gain ou de la perte d'un quantum d'énergie vibrationnelle par un photon incident. Ce type de diffusion constitue une méthode classique utilisée pour l'analyse des modes de vibrations moléculaires à l'état gazeux, liquide ou solide.

- Il existe une autre forme de diffusion inélastique, la diffusion Brillouin, qui correspond au gain ou à la perte d'un photon; dans ce cas, le spectre de la lumière diffusée par un liquide est formé d'une raie centrale et de deux raies Brillouin situées de part et d'autre de celle-ci.

- On parle de diffusion quasi-élastique, lorsque les vecteurs d'onde de la lumière diffusée et ceux de la lumière incidente diffèrent. Dans le cas des solutions de polymères, les fluctuations de concentration contribuent à la partie centrale du spectre et le mouvement Brownien des molécules de soluté entraîne de très faibles déplacements de fréquence, correspondant à l'effet Doppler, qui se traduisent par l'élargissement du pic central.

La diffusion quasi-élastique de la lumière et celle des neutrons utilisant la technique du spin-echo, sont généralement employées pour l'étude du comportement dynamique des mélanges de polymères.

La diffusion quasi-élastique de la lumière s'emploie dans le cas des grands angles, la diffusion neutronique dans le cas de petits angles.

Lorsqu'une onde incidente se propage dans un milieu, les fluctuations locales de la constante diélectrique ϵ de ce milieu sont à l'origine de la diffusion d'une partie du faisceau incident dans toutes les directions.

Ce sont Einstein²⁰ et Smoluchowski²¹, qui par leurs travaux ont permis d'expliquer la diffusion de la lumière par des particules petites devant la longueur d'onde. Ces travaux ont permis d'exprimer l'intensité du champ diffusé en fonction des fluctuations locales de la constante diélectrique ϵ .

On distingue deux aspects concernant la diffusion de Rayleigh ou diffusion centrale d'un rayonnement autour de la longueur d'onde incidente :

- L'intégration du pic de Rayleigh correspond à la diffusion élastique qui dans le domaine macromoléculaire est liée aux paramètres statiques des solutions tels que le rayon de giration, la masse moléculaire, le facteur de forme et le second coefficient du viriel²⁷.

- L'étude de l'élargissement de la raie centrale, analogue à l'effet doppler en acoustique, correspond à la diffusion quasi-élastique de la lumière; cet élargissement est lié à la dynamique du système.

L'analyse de la distribution spectrale ou des fonctions d'autocorrelation de l'intensité diffusée, permet d'avoir accès aux paramètres dynamiques tels que le coefficient de diffusion de translation D et le coefficient du viriel dynamique K_D du polymère.

Comme il a été rapporté précédemment, trois processus sont, en général, responsables de la diffusion quasi-élastique de la lumière dans une solution de polymères, ce sont :

- Les fluctuations locales de concentration,
- Les fluctuations locales de température,
- Les fluctuations d'orientation des molécules.

Lorsque le système étudié est stable thermiquement et les molécules sont isotropes, les diffusions dues aux fluctuations de concentration existent et en milieu isotrope, nous avons^{22,27}

$$\delta \varepsilon (q, t) = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right]_T \delta c(q, t) \quad (1.78)$$

où $\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right]_T$ et $\delta c(q, t)$ représentent respectivement la variation de la constante diélectrique à température constante et la composante de Fourier des fluctuations de concentration. C'est ce qui caractérise les mouvements des macromolécules en solution; pour un mouvement Brownien, les fluctuations locales de concentration sont solution de l'équation différentielle de diffusion suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c(q, t) - D \nabla^2 \delta c(q, t) = 0 \quad (1.79)$$

Ces fluctuations locales de concentration sont associées à des mouvements infiniment lents qui sont inaccessibles à la mesure par des techniques classiques, c'est pourquoi les spectromètres à battement de photon sont utilisés dans l'étude de la diffusion quasi-élastique de la lumière par les solutions de polymères. On peut accéder, grâce aux propriétés de détection quadratique d'un photomultiplicateur, à la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée.

Dans la figure 1b ci-jointe représentant le schéma de principe d'une expérience de diffusion de lumière, E_i désigne le champ électrique incident de vecteur d'onde q_i soit.²⁷

$$E_i(t) = E_i e^{-i \omega_0 t} \quad (1.80)$$

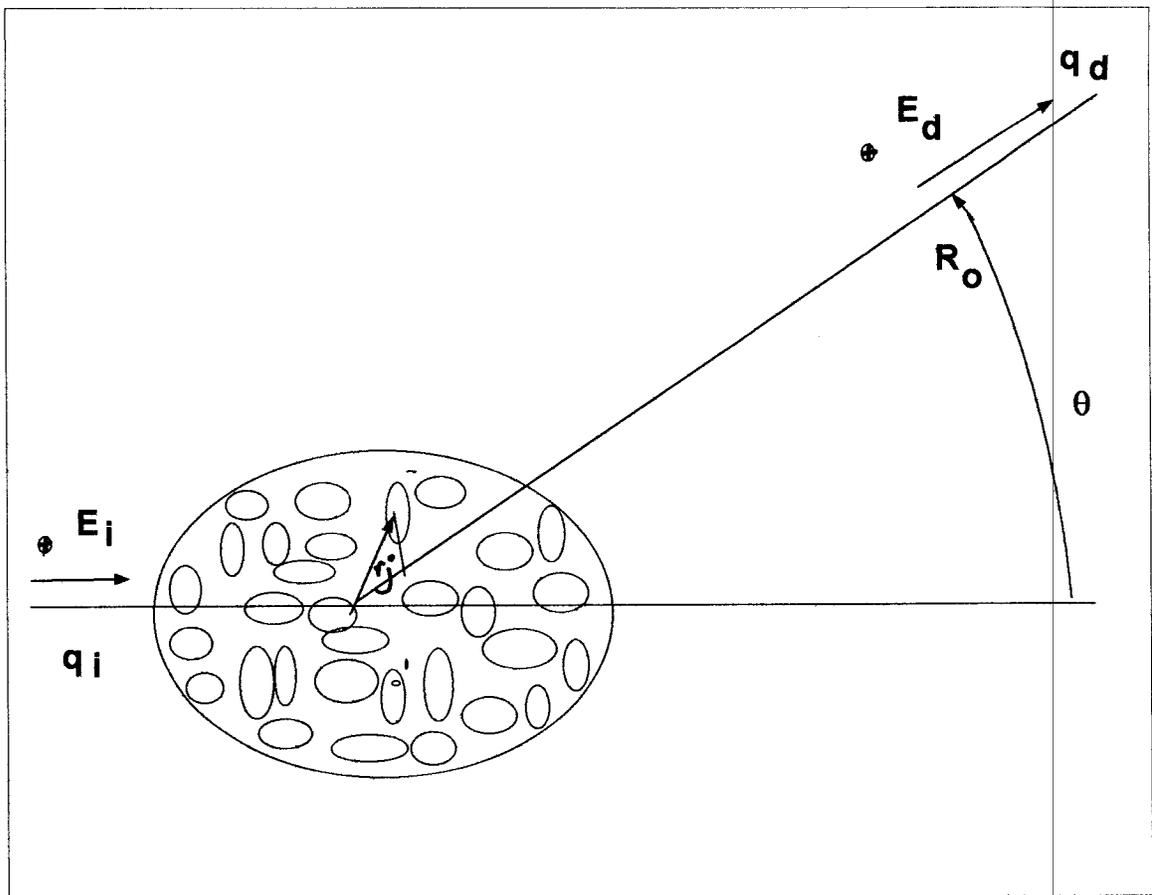


Figure 1b : schéma de principe d'une expérience de diffusion de lumière d'après Cummins H. Z. et Swinney H. L. Progress in Optic, Vol. VIII (North Holland), 1970.

E_i : Champ électrique incident

q_i : Vecteur d'onde incident

E_d : Champ électrique détecté à une distance R_o

q_d : Vecteur d'onde diffusé

θ : Angle de diffusion

r_j : Distance séparant un élément situé à l'origine d'un autre élément j

E_d représente le champ électrique détecté à une distance R_0 et diffusé dans la direction θ par rapport à la direction incidente; dans ces conditions, la direction de diffusion est alors définie par le vecteur d'onde \mathbf{q}_d .

Lorsque les fluctuations de la constante diélectrique sont petites devant la constante diélectrique moyenne, et si de plus les effets de la diffusion multiple sont négligés, l'amplitude totale du champ électrique diffusé s'écrit :

$$E_d = \sum_j E_j = \sum_j A_j \cdot e^{i\Phi_j} e^{-i\omega_0 t} \quad (1.81)$$

A_j et Φ_j sont respectivement l'amplitude du champ diffusé par l'élément j , dépendant des fluctuations de concentration et la différence de phase entre l'onde diffusée par un élément situé à l'origine et celle diffusée par l'élément j situé à une distance r_j de telle sorte que :

$$\Phi_j = (\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_d) \cdot \mathbf{r}_j = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j \quad (1.82)$$

Si la variation d'énergie entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé est très faible on a:

$$|\mathbf{q}_j| \approx |\mathbf{q}_d| = 2\pi n/\lambda \quad \mathbf{q} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_d| \quad (1.83)$$

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (1.84)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu diffusant, λ la longueur d'onde dans le vide de la lumière incidente, θ l'angle d'observation. La relation (1.81) s'écrit:

$$E_d = \sum_j A_j e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(t)} \quad (1.85)$$

si on ne tient compte que de la dépendance spatiale du champ diffusé on obtient:

$$E_d = \sum_j A_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(t)} \quad (1.86)$$

1.4.1. Fonctions d'autocorrélation

On montre, à partir de l'interaction photon-électron²³, que la probabilité d'absorption, par unité de temps, d'un photon du champ diffusé $E_d(r, t)$ par un détecteur quadratique idéal définit un courant instantané.

$$I(t) = \sigma E_d^*(t) E_d(t) \quad (1.87)$$

où σ est le coefficient d'efficacité quantique du détecteur.

À partir de la relation (1.86), il est possible de définir différentes fonctions statistiques du champ diffusé accessibles à la mesure expérimentale telles que:²⁷

i) - l'intensité moyenne:

$$I = \langle E_d^* E_d \rangle = \langle \sum_i \sum_j A_i A_j e^{i q (r_i - r_j)} \rangle \quad (1.88)$$

ii) - la fonction d'autocorrélation du champ diffusé:

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_d^*(t) E_d(t + \tau) \rangle \quad (1.89)$$

où $E_d(t)$ est le champ diffusé à l'instant t et $E_d(t + \tau)$ le champ diffusé à l'instant $t + \tau$ et τ le temps d'échantillonnage entre deux observations.

iii) - la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée:

$$G^{(2)}(t) = \langle I(t) I(t + t) \rangle = \langle E_d^*(t) E_d(t) E_d^*(t + \tau) E_d(t + \tau) \rangle \quad (1.90)$$

Les grandeurs physiques qui caractérisent le milieu diffusant sont liées à la fonction d'autocorrélation du champ diffusé $G^{(1)}(\tau)$ alors que sur le plan expérimental on mesure la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $G^{(2)}(\tau)$.



Pour accéder aux grandeurs caractéristiques du milieu diffusant, il est donc indispensable d'avoir une relation entre $G^{(1)}(\tau)$ et $G^{(2)}(\tau)$.

Lorsqu'on se place dans le cas d'un champ stationnaire, ayant une cohérence au second ordre, ce qui est fréquent dans les expériences, on utilise la relation de Siegert.²⁴

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \left| g^{(1)}(\tau) \right|^2 \quad (1.91)$$

β étant une constante comprise entre 0 et 1 et dépendant de la cohérence spatiale du champ diffusé, $g^{(1)}(\tau)$ et $g^{(2)}(\tau)$ les fonctions d'autocorrélation normées et données par:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{G^{(1)}(\tau)}{G^{(1)}(0)} \quad (1.92)$$

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\left[G^{(1)}(0) \right]^2} \quad (1.93)$$

où $G^{(1)}(0)$ est l'intensité moyenne de la lumière diffusée dans le temps et s'exprime par:

$$G^{(1)}(0) = \langle E_d^*(t) E_d(t) \rangle \quad (1.94)$$

Pour des polymères neutres et monodispersés ces fonctions normées s'écrivent:

$$\left| g^{(1)}(q, \tau) \right| = e^{(-\Gamma\tau)} \quad (1.95)$$

$$\left| g^{(2)}(q, \tau) \right| = 1 + e^{(-2\Gamma\tau)} \quad (1.96)$$

où $\Gamma = q^2 D_0$, D_0 étant le coefficient de diffusion et q le vecteur d'onde de diffusion.

la fonction d'autocorrélation normée du champ diffusé $g^{(1)}(\tau)$ décroît, d'une manière exponentielle, avec un temps de relaxation:

$$\tau_c = \frac{1}{q^2 D_0} = \frac{1}{\Gamma} \quad (1.97)$$

la fonction $g^{(2)}(\tau) - 1$ est une simple exponentielle caractérisée par la constante de temps $1/2\Gamma$.

Les fluctuations locales de la constante diélectrique ϵ , qui sont à l'origine de la diffusion, résultent des fluctuations locales de concentration. La fonction d'autocorrélation du champ diffusé $G^{(1)}(\tau)$ est directement liée à la fonction de diffusion dynamique $S(q,t)$. Compte-tenu de la relation (1.91), la fonction d'autocorrélation normée de l'intensité diffusée, accessible par l'expérience, s'écrit en fonction de la fonction de diffusion dynamique: ²⁷

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |S(q,t)|^2 \quad (1.98)$$

La mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $G^{(2)}(\tau)$ nous permet, donc, de déterminer la fonction de diffusion dynamique $S(q,t)$ et par suite le comportement dynamique des polymères.

1.4.2. Equation de Langevin généralisée

En diffusion quasi-élastique de la lumière ou en diffusion neutronique spin echo (NSE), la grandeur obtenue à l'aide de l'expérience est la fonction de diffusion dynamique $S(q,t)$. Lorsque la solution est constituée de plusieurs espèces, l'évolution de la fonction de diffusion dynamique $S(q,t)$ est donnée par l'équation généralisée de Langevin et cette équation s'écrit sous la forme matricielle suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}(q,t) + \mathbf{\Omega}(q) \cdot \mathbf{S}(q,t) - \int_0^t du \mathbf{\Phi}(q,u) \cdot \mathbf{S}(q,t-u) = \mathbf{f}(t) \quad (1.99)$$

où les quantités : $\mathbf{S}(q,t)$, $\mathbf{\Omega}(q,t)$ et $\mathbf{\Phi}(q,t)$ sont définies par :

$$\mathbf{S}(q,t) = \langle \rho^+(q,0) \cdot \rho(q,t) \rangle \quad (1.100)$$

$$\mathbf{\Omega}(q) = \langle \rho^+(q,0) \mathcal{L} \rho(q,t) \rangle \cdot \langle \rho^+(q,0) \cdot \rho(q,t) \rangle^{-1} \quad (1.101)$$

$$\Phi(q, t) = \langle f^+(0) \cdot f(t) \rangle \cdot \langle \rho^+(q, 0) \cdot \rho(q, t) \rangle^{-1} \quad (1.102)$$

le symbole « + » désigne le vecteur adjoint et $\rho(q)$ est la transformée de Fourier de la densité des monomères dans l'espace des configurations à l'instant t , soit :

$$\rho^{(\alpha)}(q) = \sum_j^n \sum_k^N e^{i q \cdot R_{jk}^{(\alpha)}} \quad (1.103)$$

$R_{jk}^{(\alpha)}$ représente le vecteur repérant la position du monomère k appartenant à la $j^{\text{ème}}$ chaîne, n est le nombre de chaînes par unité de volume, N est le nombre des monomères.

\mathcal{L} est un opérateur qui décrit le mouvement des particules dans la solution considérée; cet opérateur est indépendant du temps et agit sur les vecteurs positions des monomères.

$\Omega(q)$ est une fréquence qui coïncide avec le premier cumulant

$\Phi(q, t)$ est la fonction mémoire

$f(t)$ est la force aléatoire qui caractérise les fluctuations dans le système appelée aussi force stochastique.

L'équation (1.99) traduit l'évolution exacte dans le temps de la fonction de diffusion dynamique $S(q, t)$; la résolution de cette équation est rendue difficile par la présence de la fonction mémoire $\Phi(q, t)$ qui peut avoir un effet important à mesure que t augmente; lorsque t tend vers zéro, cet effet est annulé et l'équation (1.99) admet pour solution approximative:

$$S(q, t) = S(q) \cdot e^{-\Omega(q)t} \quad (1.104)$$

où $S(q) = S(q, t = 0)$ est la matrice facteur de structure statique du volume diffusant. Il existe une autre limite intéressante, dite limite de Markov qui est obtenue lorsque $q \rightarrow 0$ et $t \rightarrow \infty$ de telle sorte que le produit $q^2 t$ reste fini. Dans ce cas $S(q, t)$ prend aussi la forme exponentielle simple suivante:

$$S(q, t) = S(q) \cdot e^{-\Gamma(q)t} \quad (1.105)$$

avec un taux de décroissance dépendant de la fonction mémoire

$$\Gamma(q) = \Omega(q) - \int_0^{\infty} \Phi(q,t) dt \quad (1.106)$$

1.4.3. Premier cumulant

Le premier cumulant est une fréquence qui caractérise la relaxation initiale de la fonction de diffusion dynamique $S(q,t)$ et est défini par:

$$\Omega(q) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \text{Log}(S(q,t)) \quad (1.107)$$

La matrice $\Omega(q)$ peut, aussi, s'exprimer en fonction de la matrice facteur de structure statique $S(q)$ et de la matrice mobilité $M(q)$:

$$\Omega(q) = q^2 \cdot K.T. M(q) \cdot S^{-1}(q) \quad (1.108)$$

En tenant compte du tenseur d'Oseen^{4,19}, on peut exprimer la matrice mobilité sous forme d'une somme de deux matrices; la première matrice $M_0(q)$ représente la mobilité dans le modèle de Rouse et la deuxième matrice dépend de q et désigne la contribution de l'interaction hydrodynamique entre les différents monomères

$$M(q) = M_0 + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_s} \int_0^{\infty} dk f\left(\frac{k}{q}\right) S(k) \quad (1.109)$$

où η_s est la viscosité dynamique du solvant ; la fonction hydrodynamique $f(x)$ étant définie par:

$$f(x) = x^2 \left[\frac{x^2 + 1}{2x} \text{Log} \left| \frac{x+1}{x-1} \right| - 1 \right] \quad (1.110)$$

$$\text{où } x = \frac{k}{q}.$$

D'une façon explicite, les éléments de la matrice $\mathbf{M}(q)$ s'écrivent:

$$M_{ii}(q) = \frac{\Phi_i}{\xi_i} + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_s} \int_0^\infty dk f\left(\frac{k}{q}\right) S_{ii}(k) \quad (1.111)$$

$$M_{ij}(q) = \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_s} \int_0^\infty dk f\left(\frac{k}{q}\right) S_{ij}(k) \quad (1.112)$$

Lorsque l'on se limite au modèle de Rouse, lequel est utilisé dans le cas des solutions semi-diluées et concentrées, les interactions hydrodynamiques sont écrantées; la matrice de mobilité sera une matrice diagonale indépendante de q ; ses éléments sont donnés par Φ_i / ξ_i . A titre d'exemple pour un système ternaire, il vient²⁶:

$$\begin{bmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22} \end{bmatrix} = q^2 \frac{K T}{\xi} \frac{1}{\Delta S} \begin{bmatrix} \Phi_1 S_{22} & -\Phi_1 S_{12} \\ -\Phi_2 S_{21} & \Phi_2 S_{11} \end{bmatrix} \quad (1.113)$$

où :

$$\Delta S = S_{11} S_{22} - S_{12} S_{21} \quad (1.114)$$

1.4.4. Détermination des éléments de la matrice $S(q,t)$

La fonction de diffusion dynamique s'écrit, en fonction des longueurs de diffusion (diffusion neutronique) ou des incréments d'indice de réfraction (diffusion de lumière) et des facteurs de structure dynamiques partiels comme suit²⁷:

Cas d'un mélange de deux homopolymères A et B

$$S(q,t) = a_A^2 \cdot S_{AA}(q,t) + a_B^2 \cdot S_{BB}(q,t) + 2a_A a_B S_{AB}(q,t) \quad (1.115)$$

Cas d'un mélange de trois homopolymères A, B, C

$$S(q, t) = a_A^2 \cdot S_{AA}(q, t) + a_B^2 \cdot S_{BB}(q, t) + a_C^2 \cdot S_{CC}(q, t) \\ + 2a_A a_B S_{AB}(q, t) + 2a_A a_C S_{AC}(q, t) + 2a_B a_C S_{BC}(q, t) \quad (1.116)$$

où a_i est l'incrément d'indice de réfraction de l'espèce i et $S_{ij}(q, t)$ le facteur de structure dynamique partiel. La résolution de l'équation (1.104) pour un mélange de deux polymères ou d'un copolymère en présence d'un solvant, en l'absence de l'effet mémoire donne:

$$S_{ij} = A_{ij} e^{-\Gamma_A t} + B_{ij} e^{-\Gamma_B t} \quad ; \quad (i, j = A, B) \quad (1.117)$$

où les amplitudes A_{ij} et B_{ij} sont exprimées en fonction des fréquences propres qui sont les valeurs propres de la matrice premier cumulant Ω :

$$\Gamma_A = \Omega_{av} + \sqrt{\Omega_{av}^2 - \Delta\Omega} \quad (1.118)$$

$$\Gamma_B = \Omega_{av} - \sqrt{\Omega_{av}^2 - \Delta\Omega} \quad (1.119)$$

$$\Omega_{av} = \frac{\Omega_{AA} + \Omega_{BB}}{2} \quad (1.120)$$

$$\Delta\Omega = \Omega_{AA} \cdot \Omega_{BB} - \Omega_{AB} \cdot \Omega_{BA} \quad (1.121)$$

1.4.5. Expressions des fréquences de relaxation

On associe au comportement dynamique des mélanges de polymères des fréquences de relaxation qui sont déduites à partir des fonctions de corrélation dynamiques. Certaines de ces fonctions sont obtenues directement par voie expérimentale dans des conditions bien définies; elles s'expriment sous la forme d'une combinaison linéaire de deux exponentielles dont les



inverses des temps de relaxation définissent les fréquences propres Γ_A et Γ_B pour un mélange de copolymères ou de deux homopolymères en présence d'un solvant²⁷.

Fonction $S_{ii}(q,t)$. Cette fonction décrit la relaxation dans le temps des fluctuations de densité du monomère i dans l'espace des configurations et est donnée par :

$$S_{ii}(q,t) = \rho_i(q,t) \cdot \rho_i(-q) \quad (1.122)$$

où ρ_i est la transformée de Fourier de la densité du monomère i dans l'espace des configurations. Cette fonction $S_{ii}(q,t)$ est mesurée lorsque le polymère j est isoréfractif par rapport au solvant, c'est à dire que l'incrément d'indice de réfraction du polymère j est nul, soit: $a_j = \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_j = 0$. La relaxation initiale de $S_{ii}(q,t)$ est gouvernée par la fréquence Γ_{ii} et cette dernière est définie par la moyenne pondérée de Γ_A et Γ_B

$$\Gamma_{ii} = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} [\text{Log}(S_{ii}(q,t))] = \frac{A_{ii} \cdot \Gamma_A + B_{ii} \cdot \Gamma_B}{A_{ii} + B_{ii}} \quad (1.123)$$

Lorsqu'on remplace A_{ii} , B_{ii} , Γ_A , Γ_B par leurs expressions, on obtient :

$$\Gamma_{ii} = q^2 K T \frac{M_{ii}}{S_{ii}(q)} \quad (1.124)$$

Fonction $S_T(q,t)$. Cette fonction représente le facteur de structure dynamique total, par exemple dans le cas de mélanges ternaires, elle est obtenue lorsque les incréments d'indice de réfraction des deux polymères sont égaux, soit $a_A = a_B = (\partial n / \partial c)_A = (\partial n / \partial c)_B$.

Le facteur de structure dynamique total sera, alors, donné par :

$$S_T(q,t) = S_{AA}(q,t) + S_{BB}(q,t) + S_{AB}(q,t) + S_{BA}(q,t) \quad (1.125)$$

rappelons que $S_T(q,t)$ représente la fonction de corrélation de la densité totale en monomères:

$$\rho_T(q,t) = \rho_A(q,t) + \rho_B(q,t) \quad (1.126)$$

d'où :

$$S_T(q,t) = \langle \rho_T(q,t) \cdot \rho_T(-q) \rangle \quad (1.127)$$

La relaxation initiale de $S_T(q,t)$ définit la fréquence Γ_T :

$$\Gamma_T = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} [\text{Log}(S_T(q,t))] = \frac{A_T \cdot \Gamma_A + B_T \cdot \Gamma_B}{A_T + B_T} \quad (1.128)$$

où les amplitudes A_T et B_T sont données par :

$$A_T = a_{AA} + a_{BB} + a_{AB} + a_{BA} \quad (1.129)$$

$$B_T = b_{AA} + b_{BB} + b_{AB} + b_{BA} \quad (1.130)$$

après substitution de (1.129) et (1.130) dans (1.128), on obtient :

$$\Gamma_T = q^2 K_T \frac{M_T}{S_T(q)} \quad (1.131)$$

où la mobilité totale M_T est :

$$M_T = M_{AA} + M_{BB} + M_{AB} + M_{BA} \quad (1.132)$$

et le facteur de structure statique total :

$$S_T(q) = S_{AA}(q) + S_{BB}(q) + S_{AB}(q) + S_{BA}(q) \quad (1.133)$$

Notons que dans le modèle de Rouse : $M_{AB} = M_{BA} = 0$.

Fonction $S_I(q,t)$. Cette fonction représente la fonction de diffusion intermédiaire et décrit la relaxation, dans le temps, des fluctuations en quantité :

$$\rho_I(q,t) = \frac{\rho_A(q,t)}{f} - \frac{\rho_B(q,t)}{(1-f)} \quad (1.134)$$

par conséquent,

$$S_I(q,t) = \langle \rho_I(q,t) \cdot \rho_I(-q) \rangle \quad (1.135)$$

La fonction de diffusion intermédiaire est aussi définie par :

$$S_I(q,t) = \frac{S_{AA}(q,t)}{f^2} + \frac{S_{BB}(q,t)}{(1-f)^2} - \frac{S_{AB}(q,t) + S_{BA}(q,t)}{f(1-f)} \quad (1.136)$$

Elle s'obtient lorsque le contraste moyen des deux polymères est nul, c'est à dire lorsque l'indice de réfraction du solvant est situé entre les indices de réfraction des deux polymères, cette condition est satisfaite pour :

$$a_A \Phi_A + a_B \Phi_B = 0 \quad (1.137)$$

soit encore :

$$f a_A + (1-f) a_B = 0 \quad (1.138)$$

La relaxation initiale de $S_I(q,t)$ est donnée par :

$$\Gamma_I = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} [\text{Log}(S_I(q,t))] = \frac{A_I \Gamma_A + B_I \Gamma_B}{A_I + B_I} \quad (1.139)$$

où les amplitudes A_I et B_I sont telles que :

$$A_I = \frac{a_{AA}}{f^2} + \frac{a_{BB}}{(1-f)^2} - \frac{a_{AB} + a_{BA}}{f(1-f)} \quad (1.140)$$

$$B_I = \frac{b_{AA}}{f^2} + \frac{b_{BB}}{(1-f)^2} - \frac{b_{AB} + b_{BA}}{f(1-f)} \quad (1.141)$$

après substitution dans (1.139), on obtient :

$$\Gamma_I = q^2 K T \frac{M_I}{S_I(q)} \quad (1.142)$$

où :

$$M_I = \frac{M_{AA}}{f^2} + \frac{M_{BB}}{(1-f)^2} + \frac{M_{AB} + M_{BA}}{f(1-f)} \quad (1.143)$$

et

$$S_I(q) = \frac{S_{AA}(q)}{f^2} + \frac{S_{BB}(q)}{(1-f)^2} + \frac{S_{AB}(q) + S_{BA}(q)}{f(1-f)} \quad (1.144)$$

5. Autres concepts

1.5.1. Lois d'échelle

L'emploi des lois d'échelle n'est pas une discipline scientifique, mais constitue une puissante méthode servant à dégrossir et à simplifier des problèmes à l'aide d'arguments dimensionnels⁶. Cette méthode n'est pas universellement valide puisqu'elle s'appuie sur des raisonnements « aux limites » supposant des échelles de variation des variables très grandes. C'est grâce à son application, fructueuse à la science des polymères, par de Gennes⁴ que cette méthode, longtemps ignorée, a fait l'objet, ces dernières années, d'un regain d'intérêt. En effet, lors de la résolution d'un problème scientifique complexe, il est souvent commode de former des grandeurs, adimensionnelles, au moyen des variables de ce problème et de rechercher, en

fonction de ces nombres purs, des lois de variation simples. Ceci est, en particulier, vrai lorsque l'échelle de variation de ces grandeurs est très grande de sorte que les détails du problème soient négligeables devant les effets induits par la variation d'échelle. On se limite, souvent, à rechercher des lois de puissance du type: $y = \text{constante} \cdot X^\alpha$ et tout le problème consiste à déterminer l'exposant α ; de telles lois sont appelées lois d'échelle.

Deux raisons principales font que les lois d'échelle soient utiles en physique des polymères: d'une part, les polymères sont des molécules qui comportent un nombre N de monomères très grand, pouvant varier dans des proportions importantes; d'autre part, le domaine balayé par les concentrations c des solutions de polymère est très large. Ces deux grandeurs constituent donc deux variables aux échelles de variation très étendues qui ont permis aux théoriciens partisans des lois d'échelle de s'exprimer aisément.

1.5.2. Moments et Cumulants des fonctions de corrélation

1.5.2.1. *Les moments.* Le comportement à faible durée des fonctions de corrélation est, habituellement, représenté par deux développements différents, un développement en moments et un autre en cumulants⁵. Le premier type de développement d'une fonction de corrélation $F_A(k_1, t)$ est donné par les séries de Taylor

$$F_A(k_1, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} m_n(k_1) t^n; \quad t \geq 0. \quad (1.145)$$

Les moments $m_n(k_1)$ sont donnés par :

$$m_n(k_1) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial^n}{\partial t^n} F_A(k_1, t) \quad (1.146)$$

D'autre part, ils peuvent s'écrire en fonction des moments de la transformation de Laplace $\tilde{F}_A(k_1, z)$ comme suit

$$m_n(k_1) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\sigma}^{i\infty+\sigma} dz z^n \tilde{F}_A(k_1, z), \quad (1.147)$$

où la grandeur réelle σ est plus grande que toutes les parties réelles des pôles de $\tilde{F}_A(k_1, z)$. La forme de $m_n(k_1)$ donnée par l'équation (1.147) est aussi appelée règle de somme (sum rules), à laquelle doit obéir la fonction $F_A(k_1, t)$.

Dans un contexte général, il y a, essentiellement, trois fonctions de corrélation intéressantes; nous examinerons tout d'abord les moments $m_n^c(k_1)$ du facteur de structure $S(k_1, t)$ et les moments $m_n^l(k_1)$ et $m_n^\perp(k_1)$ des fonctions de corrélation $C_{||}(k_1, t)$ et $C_\perp(k_1, t)$ des courants respectivement longitudinal et transversal. L'équation de continuité fournit la relation suivante entre $C_{||}(k_1, t)$ et $S(k_1, t)$:

$$h^2 C_{||}(k_1, t) = - \frac{d^2}{dt^2} S(k_1, t) \quad (1.148)$$

à partir de laquelle, on obtient la relation entre $m_n^c(k_1)$ et $m_n^l(k_1)$:

$$m_n^l(k_1) = \frac{-1}{h^2} m_{n+2}^c(k_1) \quad (1.149)$$

* Ce qui est, par conséquent suffisant pour le calcul de $m_n^c(k_1)$ et $m_n^l(k_1)$. Le moment d'ordre zéro de $S(k_1, t)$ est donné par:

$$m_0^c(k_1) = \frac{1}{2\pi i} \int dz \mathfrak{S}(k_1, z) = S(k_1) \quad (1.150)$$

Pour déterminer les moments d'ordre supérieur suivants, on l'écrit sous la forme d'équation mémoire suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t} S(k_1, t) = - h^2 \int_0^t dt' D(k_1, t-t') S(k_1, t'); \quad t \geq 0 \quad (1.151)$$

De même, la relation généralisée de Stokes-Einstein²⁸ peut s'écrire sous forme d'équation mémoire comme suit:

$$\frac{\partial}{\partial t} D(k_1, t) = - \frac{1}{m} \zeta_{||}^r(h) D(k_1, t) - \int_0^t dt' \frac{1}{m} \Delta \zeta_{||}(k_1, t-t') D(k_1, t'); \quad t \geq 0 \quad (1.152)$$

Dans ce qui précède, nous avons considéré que:

$$D(k_1, t=0) = \frac{K T}{mS(h)} = c_T^2(k_1) \quad (1.153)$$

et avons décomposé la fonction de frottement sous la forme: $\zeta_{||}(k_1, t) = \zeta_{||}^r(k_1) + \Delta\zeta_{||}(k_1, t)$
 En prenant les dérivées successives de (1.151) et de (1.152), en formant les limites lorsque t tend vers 0^+ et en se basant sur la définition donnée en équation (1.146), nous obtenons les quatre moments du facteur de structure dynamique:

$$m_1^c(k_1) = 0, \quad (1.154a)$$

$$m_2^0(k_1) = -\frac{h^2}{m\beta} \quad (1.154b)$$

$$m_3^c(k_1) = \frac{h^2}{m^2\beta} \zeta_{||}^r(k_1) \quad (1.154c)$$

$$m_4^c(k_1) = \frac{h^2}{m\beta} \left\{ h^2 c_T^2(k_1) + \frac{1}{m} \Delta\zeta_{||}(k_1, 0) - \left(\frac{1}{m} \zeta_{||}^r(h) \right)^2 \right\} \quad (1.154d)$$

Le comportement à courte durée de $S(k_1, t)$ est par conséquent, déterminé par la vitesse isothermique du son $c_T(k_1)$, le coefficient de frottement à haute fréquence $\zeta_{||}^\infty(k_1)$, et la valeur initiale de la fonction de frottement dynamique $\Delta\zeta_{||}(k, t_1 = 0)$.

1.5.2.2. Les Cumulants. D'un point de vue théorique, le développement de la fonction de corrélation en fonction des moments est d'une importance particulière, puisque la règle de la somme (sum Rules) introduit des restrictions dans la modélisation des fonctions mémoires. Cependant, pour les travaux expérimentaux, l'analyse des résultats est souvent faite en fonction des cumulants⁵. Au lieu de l'équation (1.145), on écrit:

$$F_A(k_1, t) = F_A(k_1, 0) e^{\left[-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \mu_n(k_1) t^n \right]} \quad (1.155)$$

et les cumulants $\mu_n(k_1)$ sont alors donnés par:

$$\mu_n(k_1) = -\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\partial^n}{\partial t^n} \ln(F_A(k_1, t)) \quad (1.156)$$

Une comparaison des deux développements (1.145) et (1.155) conduit aux relations suivantes entre $m_n(k_1)$ et $\mu_n(k_1)$:

$$\mu_1(k_1) = -\frac{m_1(k_1)}{m_0(k_1)}, \quad (1.157a)$$

$$\mu_2(k_1) = -\frac{m_2(k_1)}{m_0(k_1)} + \mu_1^2(k_1), \quad (1.157b)$$

$$\mu_3(k_1) = -\frac{m_3(k_1)}{m_0(k_1)} + 3\mu_1(k_1)\mu_2(k_1) - \mu_1^3(k_1), \quad (1.157c)$$

$$\mu_4(k_1) = -\frac{m_4(k_1)}{m_0(k_1)} + 4\mu_3(k_1)\mu_1(k_1) + 3\mu_2^2(k_1) - 6\mu_2(k_1)\mu_1^2(k_1) + \mu_1^4(k_1). \quad (1.157d)$$

Références

1. Flory, P. J. ; Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953.
2. Rouse, P. E.; J. Chem. Phys., 1273, **21**, 1949.
3. Zimm, B.; J. Chem. Phys., 269, **24**, 1956.
4. de Gennes, P.-G. ; Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, 1979.
5. Hess, W. and Klein, R.; Advances in Physics, 173, **32**, 1983
6. Roby, F.; thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1992.
7. Kim, J. K.; Kimishima, K.; Hashimoto, T., Macromolecules, 125-136, **26**, 1993.
8. Skripov, V. P., Skripov, A. V., Sov. Phys. Usp., 389, **22**, 1979.



9. Bates, F. S., Wiltzius, P., *J. Chem. Phys.*, 3258, **91**, 1989.
10. Hashimoto, T.; Kumaki, J.; Kawai, *Macromolecules*, 641, **16**, 1983.
11. Schwahn, D.; Yee-Madera, H., *Colloid & Polymer Science*, 867, **256**, 1987.
12. de Gennes, P.G., *J. Chem. Phys.*, 4756, **72**, 1980.
13. Binder, K., *J. Chem. Phys.*, 6387, **79**, 1983.
14. Sariban, A., Binder, K., *Macromolecules*, 578, **24**, 1991.
15. Cahn, J. W., *Trans. Metal. Soc. AIME* **242**; 166, 1967.
16. Hashimoto, T., Kumaki, J., Kawai, *Macromolecules*, 641, **16**, 1983.
17. Kempes, F.; thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1995.
18. Joanny, J.-F. ; Leibler, L. ; Ball, R., *J. Chem. Phys.*, 4640-4656, **81(10)**, 1984.
19. Doi, M. ; Edwards, S.F. ; *The theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, 1979.
20. Einstein, A.; *Ann. Physik*, 1275, **33**, 1910.
21. Smoluchowski, M.; *Ann. Physik*, 205, **25**, 1908.
22. Mountain, R. D.; Gudmundsen, R. A.; Johnson, P. O.; *Phys. Rev.* 1955, **99**, 1961.
23. Forester, A. T. ; Gudmundsen, R. A.; Johnson, P. O. *Phys. Rev.* 1961, **99**, 1955.
24. Cummins, H. Z. ; Pike, E. R., *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Plenum Press ; New York, London 1974.
25. Akcasu, A. Z. ; *Dynamic Light Scattering. The Method and some applications*, Ed. W. Brown, Oxford University Press.
26. Benmouna, M. ; Benoit, H.; Duval, M.; and Akcasu, A. Z., *Macromolecules*, 1107, **20**, 1987.
27. Borsali, R., thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1988.
28. Landau, L.; Lifchitz, E.; *Mécanique des Fluides*, Ed. M I R, Moscou, 1971.

Chapitre 2

**Coefficient de Self-diffusion
d'une Chaîne de Polymère
dans un Réseau Temporaire
et en Solution Concentrée**

2.1. Introduction

La diffusion des longues chaînes au sein des solutions de polymère faiblement concentrées est fortement influencée par les interactions hydrodynamiques de longue portée.¹⁻³ Dans de telles solutions, correspondant à un régime dilué, les chaînes de polymères se comportent comme un gaz parfait de particules en suspension dans le solvant. Ces particules n'interagissent avec les autres ni par des forces thermodynamiques ni par des forces hydrodynamiques. Cependant, en tant que chaînes longues et flexibles, elles subissent des interactions intramoléculaires importantes qui modifient, substantiellement, aussi bien leurs conformations que leurs mouvements au sein de la solution. Ces interactions sont transmises par le milieu support et dépendent fortement de l'environnement des chaînes.

En présence de solvant à faible poids moléculaire, la conformation interne des chaînes est très sensible à la qualité de ce solvant. Dans des conditions de bon solvant, les chaînes sont fortement gonflées, tandis qu'à la température théta, elles acquièrent une conformation gaussienne stable. Au dessous de cette température, l'interaction monomère-solvant devient répulsive, induisant une réduction substantielle de la dimension de la chaîne et éventuellement son effondrement. Ces propriétés sont bien décrites par l'introduction de l'exposant critique ν qui gouverne la loi d'échelle de la dimension du polymère avec son poids moléculaire et la statistique interne de la chaîne.^{5,6} A titre d'exemple, le facteur de forme des polymères linéaires flexibles, désigné par $P(q)$ est donné en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion q et de l'exposant ν comme suit:

$$P(q) = \left(\frac{1}{\nu}\right) \int_0^1 dx x^{1/2\nu-1} (1-x)^{1/2\nu} e^{-u_\nu x} \quad (2.1)$$

Où la grandeur u est exprimée en fonction de q et du rayon de giration R_g par:

$$u_\nu = \frac{(1+\nu)(1+2\nu)}{3} q^2 R_g^2 \quad (2.2)$$



R_g étant donné en fonction de ν et de la dimension monomérique a par :

$$R_g^2 = \frac{a^2 N^{2\nu}}{2(1+\nu)(1+2\nu)} \quad (2.3)$$

A la température θ , $\nu = 1/2$ et on retrouve la fonction classique de Debye pour $P(q)$:

$$P(q) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} + u - 1) \quad (2.4)$$

Au dessus de la température θ , en présence des interactions de volume exclu, $\nu = 3/5$ et le facteur de forme représente les effets de gonflement de la chaîne comme indiqué par les équations (2.1) et (2.2). Une bonne approximation de $P(q)$, couramment employée pour les chaînes longues flexibles et particulièrement utile lorsqu'il s'agit de rechercher des résultats analytiques, est donnée par l'expression :³

$$P(q) = \left[1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Cette forme, connue pour être tout à fait acceptable, excepté peut être dans quelques cas aux grandes valeurs de q où l'interaction de volume exclu est importante, conduit à la loi d'échelle $P(q) \sim q^{-1/\nu}$ ou $q^{-1.66}$. Ce comportement asymptotique diffère de celui prédit par l'équation (2.5) qui donne $P(q) \sim q^{-2}$. Cependant, dans les cas de solutions concentrées et de réseaux temporaires, dominés par un recouvrement significatif de chaînes et un écrantage résultant de leurs interactions, une telle différence de lois d'échelle de $P(q)$ en fonction de q ne devrait pas affecter sérieusement la qualité de nos résultats bien que quantitativement, on peut trouver des écarts avec les résultats connus dans certains cas comme on le verra ultérieurement.

Concernant les propriétés dynamiques, le paramètre d'écoulement, $\zeta/\eta a$ qui est le rapport du coefficient de frottement monomérique ζ au produit de la viscosité η par a , joue un rôle capital dans la définition du type de couplage hydrodynamique entre différentes particules dans le milieu. Suivant la valeur de ce paramètre, on peut observer soit un comportement du type du modèle de Rouse soit celui du modèle de Zimm. Dans le modèle de Rouse, les forces directes de frottement entre le monomère et le milieu support sont importantes tandis que dans

le modèle de Zimm, les interactions hydrodynamiques de longue portée engendrées par le milieu sont prédominantes et conduisent à une dynamique de chaînes entièrement différente telle que révélée par la diffusion quasi-élastique de la lumière. L'interaction hydrodynamique dans sa version non écrantée, est décrite par le tenseur classique d'Oseen.^{2,3}

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}) = (1/\eta k^2)(\mathbf{I} - \mathbf{k}\mathbf{k}/k^2) \quad (2.6)$$

où \mathbf{I} est le tenseur unité. Ces considérations sont applicables aux chaînes isolées en solution faiblement concentrée. Dans le cas d'un réseau dense, cet aspect est substantiellement modifié et il est nécessaire d'introduire l'effet de fortes corrélations de natures thermodynamique et hydrodynamique entre les différentes chaînes. Ces nombreuses corrélations de chaînes ont un domaine fini, au dessus duquel, leur force est fortement réduite du fait de l'écrantage. Ce problème important est abordé ici en utilisant la théorie de la dynamique des solutions concentrées et des réseaux temporaires (transient networks) développée par Edwards et autres.⁷⁻⁹

Nous examinons ici quelques aspects de l'écrantage à partir de points de vue statique et dynamique et discutons leurs implications sur la diffusion des chaînes isolées en solution concentrée de polymère et dans des réseaux temporaires.

2.2. Longueurs d'écrantage

Dans le cas des polymères neutres, il existe deux longueurs caractéristiques d'écrantage. L'une est désignée par ξ_s et détermine le domaine des interactions de volume exclu, et est par conséquent, une grandeur purement statique. L'autre est désignée par ξ_h et détermine le domaine des interactions hydrodynamiques. Les deux longueurs sont très distinctes puisqu'elles concernent des propriétés de nature différente. Dans ce qui suit, nous donnons quelques exemples de ces longueurs et discutons leurs applications au calcul du coefficient de self-diffusion D_s et sa loi d'échelle en fonction de la concentration en polymère c .

2.2.1 Longueur statique d'écrantage ξ_s

Le modèle de *blobs* pour des solutions concentrées prédit que la longueur statique de corrélation, ξ_s , varie avec la concentration de polymère suivant la loi de puissance.^{1,4}

$$\xi_s \sim c^{v/(1-vd)} \quad (2.7)$$

où la dimensionnalité d'espace est $d = 3$, l'exposant critique est $v = 1/2$ pour les chaînes à la température θ et $3/5$ au dessus de cette température et dans la limite asymptotique où les interactions de volume exclu sont entièrement développées. Ces deux limites conduisent à différentes lois d'échelle, pour la longueur statique de corrélation, et ces dernières sont respectivement $\xi_s \sim c^{-1}$ et $\xi_s \sim c^{-3/4}$. Cette longueur apparaît, comme devant être particulièrement utile, dans la description des conformations de chaîne en solution concentrée à l'aide du modèle de *blobs*. Elle définit la transition du comportement de la chaîne isolée à celui de l'ensemble des chaînes. Au dessus de la distance ξ_s , chaque chaîne interagit fortement avec les autres et doit partager le volume libre disponible. Ce comportement détermine les propriétés macroscopiques de la solution en question. Par exemple, la pression osmotique π de la solution varie avec la concentration suivant la loi de puissance de Des Cloiseaux⁵ $\pi \sim c^{9/5}$. Celle-ci, à son tour, peut être employée pour déterminer le comportement de la loi de puissance du second coefficient du viriel normalisé $A_2 \sim c^{1/4}$. Un autre exemple, concerne le rayon de giration R_g qui décroît lorsque la concentration croît.

Ces comportements peuvent être caractérisés, à partir des lois d'échelle, en représentant la chaîne comme une succession de *blobs* avec transition à partir d'une interaction de volume exclu entièrement développée, à l'intérieur du *blob* (sans écrantage). Si on considère le rayon de giration R_g dans les limites d'une telle représentation, on trouve:

$$R_g^2 \approx \left(\frac{N}{N_s} \right) \xi_s^{2/6} \quad (2.8)$$

N_s représente le nombre de monomères à l'intérieur du *blob* et est lié à ξ_s par :

$$\xi_s^2 = N_s^{2v} a^2 \quad (2.9)$$

2.2.2 Longueur dynamique d'écrantage ξ_h

Comme nous l'avons mentionné précédemment, lorsqu'on examine les propriétés dynamiques, il est nécessaire de considérer un autre type de longueur de corrélation décrivant le domaine

des interactions hydrodynamiques affaiblies suite à l'effet d'écrantage. En général, ce domaine n'a aucune raison d'être identifié à la longueur statique ξ_s . Néanmoins, cette représentation est utilisée dans certains cas et la longueur dynamique est supposée comme devant être approximativement égale à ξ_s . Ceci conduit à certaines prédictions relatives aux propriétés dynamiques des solutions concentrées. Par exemple, le coefficient de diffusion D_s pour une chaîne isolée marquée en présence d'autres chaînes identiques mais non marquées est calculé en utilisant le modèle de *blob*.⁶ Ce calcul sera brièvement passé en revue ci-dessous et ses résultats seront comparés à ceux obtenus par un autre modèle basé sur la théorie générale de la dynamique des polymères développée par Edwards^{3,7,8} et élargie plus tard par Shiwa⁹. En employant cette théorie, nous déduisons l'expression de la longueur dynamique d'écrantage en fonction de la concentration $\xi_h(c)$ et proposons d'utiliser cette expression pour le calcul du coefficient de self-diffusion D_s .

La théorie de l'écrantage hydrodynamique a été introduite antérieurement par Edwards et ses collaborateurs.^{3,7-9} L'idée de base dans cette théorie est qu'en solutions concentrées et réseaux temporaires, où a lieu un recouvrement considérable des chaînes, l'interaction hydrodynamique de longue portée est fortement écrantée à l'extérieur en raison des multiples collisions entre chaînes. La théorie originale de Edwards a été utilisée, sous une forme légèrement différente, par Shiwa et ses collaborateurs⁹ qui ont résolu les équations de Guinzburg-Landau dépendant du temps, en utilisant la méthode de l'Hamiltonien d'Edwards et le formalisme du *mode-coupling* pour déduire le résultat complémentaire concernant la longueur d'écrantage hydrodynamique suivant:

$$\xi_h^2 = \left[\frac{N}{3\pi^2 c} \right] \int_0^\infty dq \frac{q^2 P(q)}{(q^2 + \xi_h^{-2})} \quad (2.10)$$

Connaissant le facteur de forme $P(q)$ de la chaîne, on peut déterminer la variation de ξ_h en fonction de la concentration du polymère c , en résolvant l'équation ci-dessus. Le calcul devient tout à fait simple si on utilise l'approximation de $P(q)$ donnée en équation (2.5). Cette approximation nous permet de calculer analytiquement l'intégrale et d'obtenir:

$$\xi_h^2 + \frac{\xi_h R_g}{\sqrt{3}} - \frac{N}{[2\sqrt{3} \pi c R_g]} = 0 \quad (2.11)$$



L'introduction de la concentration de recouvrement $c^* = N / (4\pi R_g^3 / 3)$, et la résolution de cette équation algébrique nous donnent:

$$\xi_h = -\frac{R_g}{2\sqrt{3}} + \left(\frac{R_g}{2\sqrt{3}} \left[1 + \frac{4c^*}{\sqrt{3}c} \right] \right)^{1/2} \quad (2.12a)$$

En solution concentrée où $c \gg c^*$, cette équation admet pour solution approximative:

$$\xi_h = \left(\frac{2R_g}{3} \right) \left(\frac{c^*}{c} \right) \quad (2.12b)$$

Ce résultat montre que ξ_h est inversement proportionnelle à la concentration c , ce qui est en accord avec le comportement de la longueur d'écrantage statique dans les conditions θ . Cet accord est attendu puisque dans le calcul de ξ_h à partir de l'équation (2.10), la limite gaussienne non perturbée de $P(q)$ a été utilisée. Evidemment, on pourrait employer une forme plus générale de $P(q)$, mais ceci nécessiterait une intégration numérique pour l'obtention de ξ_h . L'approximation faite dans la représentation de $P(q)$ par la forme Gaussienne est probablement acceptable puisque nous nous intéressons davantage au comportement qualitatif de ξ_h en fonction de c . Dans le prochain paragraphe, nous présentons les applications de ces modèles d'écrantage au calcul du coefficient de self-diffusion D_s de la chaîne en fonction de la concentration c dans le cas d'une solution concentrée et pour des réseaux temporaires.

2.3. Coefficient de self-diffusion D_s

2.3.1 En utilisant le modèle de blobs

Le premier cumulant pour une chaîne isolée marquée a déjà été rapporté dans une matrice pour des chaînes identiques mais non marquées en utilisant le modèle de blobs.⁶ Dans cette partie nous nous proposons de calculer directement le rayon hydrodynamique R_h de la chaîne marquée à partir duquel nous pouvons déduire D_s en utilisant la définition:

$$D_s = \frac{K T}{[6\pi \eta R_h]} \quad (2.13)$$

où η est la viscosité dynamique de la solution. Ce calcul consiste à effectuer la double somme:

$$R_h^{-1} = \left(\frac{1}{N^2} \right) \sum_{ij} \langle R_{ij}^{-1} \rangle \quad (2.14)$$

où R_{ij} est la distance séparant deux points i et j sur la chaîne et $\langle \rangle$ signifie la moyenne à l'équilibre. Pour poursuivre, on utilise l'approximation de Gauss où l'inverse de la moyenne $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ est exprimé en fonction du second moment $\langle R_{ij}^2 \rangle$ comme suit:

$$\langle R_{ij}^{-1} \rangle = \sqrt{6 / \left[\pi \langle R_{ij}^2 \rangle \right]} \quad (2.15)$$

Comme nous l'avons expliqué précédemment, dans le modèle de blobs on introduit la longueur chimique caractéristique N_s qui décrit une transition entre deux comportements statistiques. Pour les distances chimiques $n = |i - j|$ en dessous de N_s , la chaîne est gonflée par les interactions de volume exclu et sa conformation est gouvernée par l'exposant critique $\nu = 3/5$. Cependant, au dessus de N_s , l'interaction de volume exclu est écrantée, et la conformation de la chaîne est gouvernée par l'exposant du champ moyen $\nu = 1/2$. Quantitativement, en fonction de $\langle R_{ij}^2 \rangle$ ceci signifie:

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = n^{2\nu} a^2 \quad 1 < n < N_s \quad (2.16a)$$

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = \left(\frac{n}{N_s} \right) \xi_s^2 \quad N_s < n < N \quad (2.16b)$$

La combinaison des équations (2.13) à (2.16), en approximant les sommes par des intégrales et après quelques transformations, on obtient:

$$D_s = 2 \left[\frac{1}{(1-\nu)} - \frac{z}{(2-\nu)} \right] / \left[\frac{\pi \sqrt{6 \pi K T}}{\eta z \xi_s} \right] \quad (2.17)$$

où le rapport $N/N_s = 1/z$ représente le nombre de blobs par chaîne. Compte tenu de notre objectif, les limites suivantes sont intéressantes.

i) En régime faiblement concentré, où les chaînes ne s'enchevêtrent pas, N_s est de l'ordre de N ou plus grand et par conséquent, la longueur de corrélation statique ξ_s peut être prise supérieure ou égale à la distance bout à bout de la chaîne. En posant $N_s = N$ dans l'équation (2.17), on obtient $D_s = K T / [6\pi \eta R_h]$ où R_h est le rayon hydrodynamique:

$$R_h = (1-\nu)(2-\nu) \left(\frac{\sqrt{\pi}}{6} \right) \left(\frac{N^{\nu} a}{2} \right) \quad (2.18)$$

On remarque qu'à la limite du champ moyen où $\nu = 1/2$, on retrouve le résultat classique de Kirkwood-Riseman¹⁰ donnant le rapport du rayon hydrodynamique au rayon de giration:

$$\frac{R_h}{R_g} = 3 \frac{\sqrt{\pi}}{8} \quad (2.19)$$

Le résultat précédent indique que la dynamique interne de la chaîne est dominée par les interactions hydrodynamiques puisque $D_s \sim N^{-\nu}$ et qu'aucun écrantage n'a lieu en solution faiblement concentrée.

ii) En solution concentrée, et pour des réseaux temporaires, les interactions de volume exclu sont entièrement écrantées ($N_s = 1$ et $\xi_s = a$), on retrouve le comportement dynamique de Rouse avec un coefficient de self-diffusion $D_s = K T / N\zeta$ inversement proportionnel au degré de polymérisation N et au coefficient de frottement monomérique $\zeta = 6\pi \eta a$. Ces observations sont intéressantes parce qu'aucune hypothèse particulière n'est faite concernant les interactions hydrodynamiques ou leur écrantage. On suppose seulement que les interactions de volume exclu sont écrantées à des distances dépassant ξ_s .

iii) Pour les solutions intermédiaires où une partie importante de chaînes est encore enchevêtrée, le formalisme ci-dessus reste utile et le coefficient de diffusion D_s peut être déduit en considérant une chaîne d'unités renormalisées ou de blobs dans le cas d'un

écoulement libre (dynamique de Rouse). Pour les polymères à degré de polymérisation important, contenant un nombre important de blobs, on peut écrire:

$$D_s = \frac{K T}{[N/N_s] \zeta_b} \quad (2.20a)$$

où ζ_b est le coefficient de frottement renormalisé ou le coefficient de frottement d'un blob dans le mélange à l'état fondu:

$$\zeta_b \approx 6\pi \eta \xi_s \quad (2.20b)$$

Le symbole \approx signifie qu'il y a un facteur numérique de l'ordre de 1 dans cette définition. En supposant que la loi d'échelle de D_s en fonction de la concentration du polymère est due entièrement à la longueur d'écrantage, et compte tenu des résultats suivants:

$$\xi_s \sim c^{\nu/(1-3\nu)} \text{ et } N_s \sim \xi_s^{-1/\nu} \quad (2.20c)$$

on obtient :

$$D_s \sim c^{-1} \quad (\nu = 1/2) \quad (2.21a)$$

$$D_s \sim c^{(1-\nu)/(1-3\nu)} \quad (2.21)$$

$$D_s \sim c^{-1/2} \quad (\nu = 3/5) \quad (2.21b)$$

Les lois d'échelle attendues sont respectivement $D_s \sim c^{-3}$ et $D_s \sim c^{-1.75}$ à la température θ et en présence des interactions de volume exclu. Ceci suggère qu'il y a pratiquement un facteur 3 omis dans les exposants des équations précédentes. On peut envisager deux façons pour remédier à cet écart.

Premièrement, on peut introduire la variation de la viscosité en fonction de la concentration et supposer que $\eta \sim c^x$ avec un exposant x quelconque. Le modèle de reptation¹⁻³ suggère que $x = 3/(3\nu - 1)$ et par suite :

$$\eta \sim c^6 \quad (\nu = 1/2)$$

$$\eta \sim c^{3/(3\nu - 1)} \quad (2.22)$$

$$\eta \sim c^{-3.75} \quad (\nu = 3/5)$$

Cependant, ceci conduit à des exposants anormalement élevés et, de plus, serait quelque peu en désaccord avec notre équation de départ basée sur le model de Rouse au lieu du modèle de reptation conduisant à l'équation (2.22).

Deuxièmement, on peut tenter de résoudre ce problème en exprimant le coefficient de diffusion D_s à l'aide de la longueur de corrélation dynamique ξ_h au lieu d'utiliser son homologue statique ξ_s comme suggéré précédemment. A ce point de vue, nous tentons, dans ce qui suit, de calculer explicitement la longueur d'écrantage hydrodynamique en utilisant la théorie dynamique des solutions concentrées de polymère développée par Edwards et ses collaborateurs.

2.3.2. D_s , obtenu à l'aide de la longueur d'écrantage hydrodynamique

On sait en général, que le coefficient de diffusion peut être obtenu à partir de la limite du rapport $\Omega(q)/q^2$ lorsque q tend vers zéro, où $\Omega(q)$ est le premier cumulant de la fonction de diffusion intermédiaire. Le premier cumulant a généralement deux contributions: la première concerne les forces de frottement direct entre les particules et le milieu support et correspond à la dynamique de Rouse, tandis que la seconde inclut les effets des interactions hydrodynamiques de longue portée et est fréquemment prise en considération en utilisant le modèle du tenseur d'Oseen.

Considérons, tout d'abord, le cas d'une chaîne isolée sans écrantage. Le coefficient de diffusion peut être obtenu en considérant le rapport suivant:

$$\Omega(q)/q^2 = \frac{K T}{N \zeta P(q)} + \frac{K T}{(2\pi)^2 \eta} \int_0^\infty dk f\left(\frac{k}{q}\right) \left(\frac{P(k)}{P(q)}\right) \quad (2.23a)$$

Pour l'obtention de ce résultat, on a utilisé l'expression complète du tenseur d'Oseen et non sa version de moyenne angulaire. Dans ce cas, la fonction hydrodynamique $f(x)$ est donnée par:

$$f(x) = x^2 \left\{ \left[\frac{(x^2 + 1)}{2x} \right] \log \left| \frac{(x+1)}{(x-1)} \right| - 1 \right\} \quad (2.23b)$$

Le coefficient de self-diffusion peut être déduit en faisant tendre q vers zéro. Puisque nous nous intéressons aux effets des interactions hydrodynamiques, nous concentrerons notre attention sur le second terme de l'équation (2.23a) et négligerons la contribution du terme de Rouse. Le coefficient de diffusion de la chaîne isolée devient:

$$D_{0s} = \left[\frac{K T}{(2\pi)^2 \eta} \right] \int_0^\infty dk P(k) \lim_{q \rightarrow 0} f\left(\frac{k}{q}\right) \quad (2.24)$$

La limite de $f(k/q)$ lorsque q tend vers zéro est égale à $1/3$ et a été obtenue à partir de l'équation (2.23b). La substitution de ce résultat dans l'équation (2.24) donne:

$$D_{0s} = \left[\frac{K T}{3 (2\pi)^2 \eta} \right] \int_0^\infty dk P(k) \quad (2.25a)$$

On peut effectuer analytiquement l'intégration en utilisant l'expression du facteur de forme donné en équation (2.5). Ceci conduit à une intégrale du type $\int_0^\infty dk [1 + k^2 R_g^2 / 3]$ qui donne le résultat $\pi\sqrt{3}/2 R_g$, qui injecté dans l'équation (2.25a) donne:

$$D_{0s} = \frac{K T}{8\sqrt{3}\pi \eta R_g} \quad (2.25b)$$

Ce résultat conduit au rapport $R_h/R_g = 4/\sqrt{3}$ qui, comparé au rapport de Kirkwood-Riseman donné précédemment, présente un écart. Cet écart numérique est probablement dû à



l'approximation de $P(k)$ faite lors du calcul de l'intégrale $\int_0^{\infty} dk P(k)$. La représentation précédente de $P(k)$ n'entend pas donner des valeurs numériques exactes. Néanmoins, celles-ci peuvent être atteintes par l'emploi d'une forme plus acceptable telle que la fonction de Debye ou plus générale telle celle donnée en équation (2.1), ce qui permettra de calculer numériquement l'intégrale et de rechercher un résultat numérique précis. Cependant, le problème qui se pose est d'étendre la description qualitative développée précédemment aux solutions concentrées et pour des réseaux temporaires où l'écrantage des interactions a lieu et affecte de façon significative la diffusion de la chaîne. Cette extension peut être réalisée en modifiant convenablement la fonction hydrodynamique $f(x)$ et en introduisant une nouvelle variable $y = 1/(q\xi_h)^{-1}$ exprimant le mécanisme de l'écrantage. L'interaction hydrodynamique devient une fonction de deux variables $f(k/q, q\xi_h)$ et par conséquent, le coefficient de self-diffusion se réduit à :

$$D_s(c) = \left(\frac{K T}{(2\pi)^2 \eta} \right) \int_0^{\infty} dk P(k) \lim_{q \rightarrow 0} f(k/q, q\xi_h) \quad (2.26a)$$

avec :

$$f(x, y) = \frac{x(x^2 + y^2 + 1)}{4 - x^2} \frac{\log[(x+1)^2 + y^2]}{(x-1)^2 + y^2} \quad (2.26b)$$

En prenant la limite à $q = 0$ de $f(k/q, q\xi_h)$, on obtient :

$$D_s(c) = \left(\frac{K T}{3(2\pi)^2 \eta \xi_h} \right) \int_0^{\infty} x^2 \left\{ [1+x^2]^{-1} - 4[1+x^2]^{-2} \right\} P\left(\frac{x R_g}{\xi_h}\right) dx \quad (2.27a)$$

et en utilisant l'expression du facteur de forme donnée en équation (2.5), on a :

$$D_s(c) = \left[\frac{K T}{4\sqrt{3}\pi \eta R_g} \left[\frac{\xi_h^2}{[\xi_h + R_g/\sqrt{3}]^2} \right] \right] \quad (2.27b)$$



Dans le cas d'une solution faiblement concentrée, la longueur d'écrantage ξ_h est beaucoup plus grande que R_g et on retrouve le résultat obtenu précédemment pour D_{0s} . Lorsque la concentration est importante, on retombe sur le cas des solutions concentrées ou des réseaux temporaires pour lequel le coefficient de diffusion est donné par:

$$D_S(c) = \left[\frac{K T}{4\pi \eta / \sqrt{3}} \left[\frac{\xi_h^2}{R_g^3} \right] \right] \quad (2.28)$$

Si on suppose que ξ_h ne dépend que de la concentration, on obtient pour $D_S(c)$, la loi d'échelle suivante:

$$D_S(c) \sim c^{-2} \quad (2.29)$$

Par conséquent, une nouvelle loi d'échelle apparaît à travers l'exposant 2 qui appartient à l'intervalle [1.75 - 3], rapporté par la littérature.

2.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous examinons l'écrantage des interactions entre chaînes dans le cas des solutions concentrées et pour des réseaux temporaires ainsi que leur influence sur le coefficient de self-diffusion. Deux modèles sont utilisés:

Le premier est le modèle de blob qui considère uniquement la longueur d'écrantage reliée à l'interaction de volume exclu. Ce modèle est exclusivement basé sur les propriétés statiques et n'inclut pas dans sa formulation les propriétés dynamiques du système considéré. L'application de ce modèle aux propriétés dynamiques signifie qu'aucune distinction n'est faite entre la longueur de corrélation statique et son homologue hydrodynamique. Ceci impliquerait que l'écrantage des interactions hydrodynamiques et celles de volume exclu est de même nature et peut être décrit par le même formalisme. L'utilisation de cette méthode conduit aux lois d'échelle du coefficient de self-diffusion qui semblent être d'un écart important avec celles suggérées par les données expérimentales disponibles.

Le second modèle est basé sur la théorie originale d'écrantage développée par Edwards et ses collaborateurs et étendue plus tard par Shiwa. Dans cette théorie, on peut aborder,

explicitement, le calcul de la longueur d'écrantage hydrodynamique indépendamment du mécanisme d'écrantage statique. En employant une version simplifiée du facteur de forme $P(q)$, on peut effectuer analytiquement l'intégration sur q et déduire la loi d'échelle de la longueur de corrélation dynamique en fonction de la concentration de polymère telle que $\xi_h \sim c^{-1}$. Ce formalisme permet également la recherche de la longueur de corrélation hydrodynamique pour des formes compliquées de $P(q)$ mais le calcul fait intervenir des intégrations numériques. Ce résultat est en accord avec la loi d'échelle de la longueur de corrélation statique dans les conditions theta.

Le coefficient de self-diffusion D_s , pour des solutions concentrées et des réseaux temporaires, a été calculé en fonction de la concentration de polymère c en utilisant le modèle du tenseur d'Oseen écranté et le résultat semble indiquer la loi d'échelle convenable qui suit $D_s \sim c^{-2}$. Cette dernière s'accorde quelque peu avec les observations expérimentales qui suggèrent un exposant situé dans l'intervalle [1.75 et 3].

Références

1. P. G. de Gennes 'Scaling Concepts of Polymer Physics' Cornell University Press, Ithaca 1979.
2. H. Yamakawa 'Moder Theory of Polymer Solutions' Harper and Row Inc., New York 1971.
3. M. Doi and S. F. Edwards 'Dynamic Theory of Polymer Solutions' Oxford University Press, 1986.
4. M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Dupplexis, C. Picot, and P. G. de Gennes, *Macromolecules*, **8**, 804, 1975.
5. J. Des Cloizeaux and G. Jannink 'Les Polymères en Solution' Les éditions de Physique, Paris, 1987.
6. Z. Akcasu and M. Benmouna, *Macromolecules*, **11**, 1193, 1978.
7. K Freed and S. F. Edwards, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1189 and 3626, 1974.
8. M. Muthukumar and S. F. Edwards, *Macromolecules*, **17**, 345 and 971, 1984.
9. Y. Shiwa, Y. Oono and P. R. Baldwin, *Macromolecules*, **21**, 208, 1988.
10. J. G. Kirkwood, *J. Polym. Sci.*, **12**, 1, 1954.
11. R. Borsali, T. A. Vilgis and M. Benmouna, *J. Phys. II France*, **3**, 625, 1993.

Chapitre 3

Quelques Propriétés Statiques et Dynamiques des Polymères Ramifiés aux Grands Vecteurs d'onde et dans des Conditions de Bon Solvant

3.1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, la recherche sur les polymères, tant sur le plan fondamental qu'expérimental, s'est focalisée sur l'objectif, prioritaire, de trouver des matériaux résistants et solides; les objectifs ainsi fixés ont été atteints et de nouvelles classes de polymères aux structures non conventionnelles ont attiré l'attention des chercheurs dans ce domaine; il s'agit des polymères ramifiés « Branched Polymers ». En effet, on a constaté qu'il est, en général, pratique d'introduire un certain nombre de ramifications dans la structure d'un polymère pour moduler ses propriétés. Les propriétés d'un mélange de polymères dépendent étroitement de la conformation des molécules constituant ce mélange et les ramifications jouent un rôle important dans la détermination des propriétés telles que la viscosité, la densité, et la résistance etc... d'un polymère. Les recherches faites dans ce domaine ont révélé que le rayon de giration des polymères ramifiés est plus important que celui des polymères linéaires ayant même poids moléculaire. Un degré de ramification important empêche tout enchevêtrement des chaînes de polymère et il en résulte de faibles performances mécaniques. Cependant, de tels polymères présentent une bonne solubilité dans divers solvants. La viscosité de ces polymères est très spécifique car, à mesure que le nombre de ramifications augmente, le polymère devient plus dense et le rayon hydrodynamique croît plus rapidement que le rayon de giration. Ces polymères présentent une tendance plutôt inattendue à former des structures ordonnées.

Une étude récente faite par François Roby¹⁸ a montré que les mélanges d'un polymère linéaire avec un polymère ramifié à l'état fondu présentent une variété de comportements plus grande que les mélanges de polymères linéaires. Même pour une molécule ramifiée isolée, le nombre de paramètres de contrôle est élevé; en effet, on peut faire varier le degré de polymérisation du polymère ramifié, son taux de ramification, le paramètre de volume exclu et le degré de polymérisation des chaînes linéaires. Pour la conformation de la molécule ramifiée et dans l'espace de ces paramètres, quatre régimes ont été identifiés; lorsque le degré de polymérisation de celle-ci est suffisamment élevé, on retrouve, qualitativement, la même conformation que celle adoptée en présence de solvant. Dans le cas contraire, il y a apparition de deux régimes: si les taux de ramification sont élevés, les molécules ramifiées se comportent comme des sphères compactes et n'interagissent avec le polymère linéaire que par leur surface; dans le cas de faibles taux de ramification, les molécules ramifiées adoptent une conformation dite « idéale » et obtenue par Zimm et Stockmayer à partir de considérations purement géométriques en négligeant les interactions entre monomères.

Il y a une grande richesse de comportements des mélanges de polymères ramifiés par rapport à ceux de polymères linéaires qui est due au fait que la dimension 3 de l'espace physique soit inférieure à la dimension critique supérieure 4 des molécules ramifiées en phase fondue.

Alors que la séparation de phases des polymères linéaires se modélise à partir du régime θ Roby a considéré dans son étude les trois régimes suivants, à partir desquels la séparation de phase peut se produire: le régime θ , le régime compact et celui de Zimm-Stockmayer. Pour le régime compact le point critique de démixtion se situe à une concentration en polymère ramifié proche de 1. Le régime « idéal » de Zimm-Stockmayer, où toutes les interactions entre monomères sont négligeables, a été simplement décrit par la théorie du champ moyen de type Flory-Huggins. Enfin pour le régime θ , Roby montre que, contrairement au cas des mélanges de chaînes linéaires où la concentration critique est toujours plus grande que la concentration de recouvrement des grandes chaînes, la concentration critique de démixtion est proche de la concentration de recouvrement des molécules. En général, la nature plus compacte des molécules ramifiées par rapport aux chaînes linéaires de même masse moléculaire favorise leur miscibilité.

Comparés aux polymères linéaires, les polymères ramifiés sont caractérisés par leurs structures complexes. L'étude de leurs propriétés conformationnelles dynamiques nécessite une attention particulière pour chaque architecture de molécule. Les propriétés de diffusion des gros agrégats, subissant des transitions de type sol-gel ou réseaux, sont difficiles à analyser parce qu'elles chutent dans les domaines de q où la radiation explore les structures locales de ces objets. Des résultats généraux valables pour tous ces systèmes à architectures différentes peuvent être obtenus seulement dans des cas particuliers. L'étude de tels cas est néanmoins utile, en particulier, si les résultats conduisent à des grandeurs physiques accessibles par les techniques expérimentales classiques telles que la diffusion de radiations. L'objet de ce chapitre est d'établir des formules générales pour les propriétés statiques et dynamiques des polymères ramifiés, valable aux vecteurs d'onde q élevés et dans des conditions de bon solvant. Les résultats seront exprimés en fonction de l'exposant critique ν , qui tient compte de leur application dans les conditions de solvant θ , de bon solvant ou éventuellement de solvant intermédiaire. Par grandes valeurs du vecteur d'onde q , nous sous-entendons que l'échelle de longueur explorée par la radiation q^{-1} est plus petite que le rayon de giration des branches R_g mais beaucoup plus grande que la longueur de l'unité monomère a . Plus précisément, l'approximation est appliquée de sorte que les termes proportionnels à $\exp(-q^2 R_g^2)$ soient



négligeables devant ceux qui sont de l'ordre de $1/q^2 R_g^2$; q est une fonction de l'angle de diffusion θ et la longueur d'onde λ , $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$.

Dans une récente publication, Benoit et ses collaborateurs¹ ont établi l'expression du facteur de structure statique $S(q)$, dans cet intervalle de q , pour une chaîne gaussienne ayant s branches de même degré de polymérisation N et c points de réticulation assurés par des monomères de fonctionnalité f :

$$S(q) = \frac{2}{\alpha} + \frac{c f (f-1)}{s \alpha^2 N} - \frac{2}{\alpha^2 N} \quad (3.1a)$$

avec

$$\alpha = \frac{q^2 a^2}{6} \quad (3.1b)$$

Dans le cas d'un bon solvant, ces auteurs indiquent la procédure qui permet d'inclure l'effet de gonflement de la chaîne. Ils démontrent que $S(q)$ pour la chaîne gonflée peut être obtenu à partir de l'équation (3.1a) en remplaçant les premier et troisième termes par la quantité suivante:

$$\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{\nu \alpha^{1/2\nu}} - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\nu}\right)}{\nu N \alpha^{1/\nu}} \quad (3.2a)$$

où $\Gamma(\nu)$ est la fonction gamma ordinaire,² et ν est l'exposant critique. Dans un solvant theta, $\nu = 1/2$ et on retrouve le résultat attendu, représenté par l'équation (3.1a); pour un bon solvant, ν est habituellement pris égal à la valeur³ de Flory 3/5. L'équation (3.2a) a déjà été utilisée par Loucheux, Weill, et Benoit⁷ pour analyser des données de diffusion de lumière obtenues à partir des solutions de polystyrène dans le benzène (un bon solvant) et le cyclohexane à 34° C (solvant theta). Ils ont comparé leurs résultats expérimentaux avec l'équation (3.2a), qui a été écrite comme suit:

$$P^{-1}(q) = N S^{-1}(q) = \frac{N \alpha^\varepsilon}{2 \varepsilon \Gamma(\varepsilon)} + \frac{\Gamma(2\varepsilon)}{2 \varepsilon \Gamma^2(\varepsilon)} \quad (3.2b)$$



avec $\varepsilon = 1/2\nu$. Le tracé de $P^{-1}(q)$ en fonction de α permet la détermination de cet exposant $\varepsilon = 1/2\nu$ à quelque soit l'écart par rapport à l'axe des ordonnées et à partir de la pente de l'asymptote. Pour le PS dans le benzène, ils trouvent $\nu = 0.55$ et pour le PS en solution dans le cyclohexane à 34° C, ils obtiennent $\nu = 0.5$.

D'autre part, Benoit et ses collaborateurs¹ ont démontré que pour introduire l'effet de ramification dans $S(q)$, dans les limites des facteurs numériques, il suffit d'ajouter le second terme de l'équation (3.1a) dans lequel α est tout simplement remplacé par $\alpha^{1/2\nu}$.

Le but de ce chapitre est, en premier lieu, de déduire l'expression complète du facteur de structure statique $S(q)$ pour les grandes valeurs de q , en incluant les facteurs numériques, et, en second lieu, d'examiner les propriétés dynamiques dans les mêmes conditions. En particulier, nous obtenons une expression générale pour le premier cumulant de la fonction de diffusion dynamique.

3.2. Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique $S(q)$ peut être obtenu à partir de la définition générale:

$$S(q) = \frac{1}{N_T} \sum_{i,j}^{N_T} \langle e^{iq \cdot R_{ij}} \rangle \quad (3.3)$$

où $N_T = sN$ est le degré total de polymérisation. En supposant que la distribution du vecteur R_{ij} joignant les points i et j le long de la chaîne soit gaussienne, et en scindant les deux sommes en contributions intra et interbranches, on peut écrire le facteur de structure $S(q)$ comme suit:

$$S(q) = sS_{\text{intra}}(q) + cf(f-1)S_{\text{inter}}(q) \quad (3.4a)$$

où le facteur $cf(f-1)$ représente le nombre de paires de branches arrivant au même point de réticulation. Les facteurs de structure partiels dans l'équation (3.4a) sont définis par:

$$S_{\text{intra}}(q) = \frac{1}{N_T} \sum_{i,j}^N e^{-\alpha(i-j)^{2\nu}} \quad (3.4b)$$

$$S_{\text{inter}}(q) = \frac{1}{N_T} \sum_{i' \neq j'}^N e^{-\alpha(i'+j')^{2\nu}} \quad (3.4c)$$

Dans la description des interactions de volume exclu, nous supposons que l'exposant critique ν reste le même le long de chaque portion de chaîne indépendamment de sa position. Ceci implique que la distance quadratique moyenne entre deux monomères i et j , séparés par une distance chimique n , avec l'exposant 2ν , selon que i et j appartiennent à la même branche ou à des branches différentes. C'est une approximation qui nous permet de généraliser les résultats obtenus aux conditions de solvant θ par une procédure directe en conservant le formalisme. Une approche plus fine et peut être plus exacte serait d'appliquer les outils sophistiqués de la théorie des groupes de renormalisation qui ont été développés pour les chaînes linéaires en présence de bon solvant.⁴⁻⁶ Ce calcul n'a pas été rapporté jusqu'ici, et par conséquent, serait utile d'examiner les prédictions du modèle présenté aux équations (3.4b) et (3.4c), qui peut être considéré comme une approximation de premier ordre des interactions de volume exclu pour des polymères ramifiés à branches longues, flexibles et sans boucle. En transformant les doubles sommes dans les dernières équations en des sommes simples et en approximant les sommes discrètes par des intégrales, après quelques transformations algébriques, nous obtenons:

$$S_{\text{intra}}(q) = N \left[\frac{\gamma\left(\frac{1}{2\nu}, \alpha N^{2\nu}\right)}{\nu \alpha^{1/2\nu}} - \frac{\gamma\left(\frac{1}{\nu}, \alpha N^{2\nu}\right)}{\nu N \alpha^{1/\nu}} \right] \quad (3.5a)$$

et

$$S_{\text{inter}}(q) = \left[\frac{\gamma\left(\frac{1}{2\nu}, \alpha N^{2\nu}\right)}{2\nu \alpha^{1/2\nu}} \right]^2 \quad (3.5b)$$

où $\gamma(\nu, \alpha)$ est la fonction gamma incomplète:²

$$\gamma(\nu, \alpha) = \int_0^\alpha dt t^{\nu-1} e^{-t} \quad (3.5c)$$

puisque nous nous intéressons uniquement aux grandes valeurs de q , nous considérons que $\alpha N^{2\nu}$ tend vers l'infini, ce qui signifie essentiellement que la fonction gamma incomplète $\gamma\left(\frac{1}{\nu}, \alpha N^{2\nu}\right)$ devient ordinaire, c'est à dire $\Gamma\left(\frac{1}{\nu}\right)$. On obtient, alors, pour facteur de structure total:

$$S(q) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{\nu\alpha^{1/2\nu}} - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\nu}\right)}{\nu N\alpha^{1/\nu}} + \frac{1}{N_T} c f(f-1) \left[\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{2\nu\alpha^{1/2\nu}} \right]^2 \quad (3.6a)$$

La forme réciproque de cette équation peut être obtenue et mise sous une forme analogue à l'équation (20) de la référence 1. En utilisant la relation générale $(s - 1) = c (f - 1)$, on peut vérifier que :

$$S^{-1}(q) = \frac{\nu\alpha^{1/2\nu}}{\Gamma(1/2\nu)} - \frac{1}{4N} \left[f - \frac{4\nu\Gamma(1/\nu)}{\Gamma^2(1/2\nu)} - \frac{f}{s} \right] \quad (3.6b)$$

Cette équation donne l'expression générale du facteur de structure pour les grandes valeurs de q et dans des conditions de bon solvant lorsque l'exposant critique ν est convenablement choisi. On observe que les prédictions de Benoit et ses collaborateurs¹ sont satisfaites. Par exemple, pour un solvant thêta $\nu = 1/2$, et on retrouve un résultat correct. En outre, leur discussion qualitative concernant les lois d'échelle de $S(q)$ aux grandes valeurs de q , en présence des interactions de volume exclu est aussi vérifiée. Ici les facteurs numériques que complète la loi d'échelle sont obtenus explicitement. Pour plus de détails concernant ce sujet, on peut se rapporter à la référence 1. Une fois de plus, il faut souligner que ces considérations n'ont de sens que si on suppose que la portion de chaîne entre les monomères i et j subit le même gonflement, sans tenir compte de sa position le long de la chaîne. Il s'agit peut être d'une approximation grossière mais elle a le mérite de conduire à des résultats analytiques simples.

3.3. Le Premier Cumulant

Le premier cumulant de la fonction de diffusion intermédiaire est défini comme étant le rapport de la mobilité généralisée $M(q)$ au facteur de structure statique $S(q)$:⁶⁻¹⁰

$$\Omega(q) = q^2 K T \frac{M(q)}{S(q)} \quad (3.7)$$

La mobilité généralisée $M(q)$ est une somme de deux termes:

$$M(q) = \frac{1}{\zeta} + \frac{1}{N_T} \sum_{i \neq j}^N \langle T_{ij} \rangle \langle e^{iq \cdot R_{ij}} \rangle \quad (3.8a)$$

Le premier est un terme constant indépendant du vecteur d'onde q et dépend uniquement du coefficient de frottement monomérique ζ . Le second terme décrit les effets des interactions hydrodynamiques de longue portée, dépend étroitement de q et du paramètre d'écoulement $\zeta/\eta a$, où η est la viscosité dynamique du solvant et a la longueur monomérique. Ce terme est calculé en utilisant la moyenne angulaire du tenseur d'Oseen.⁷⁻⁸ Cette hypothèse implique la séparation des moyennes en fonction de q de la distribution d'équilibre des monomères. Pour simplifier, nous supposons que $\langle T_{ij} \rangle$ est identique à celui des chaînes linéaires, en ignorant la complexité due à la ramification et les effets topologiques sur les interactions hydrodynamiques. Nous supposons que $\langle T_{ij} \rangle$ est simplement donné par la composante suivant la direction de q de la moyenne angulaire du tenseur d'Oseen:

$$\langle T_{ij} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \frac{1}{\pi \eta} \frac{1}{\sqrt{\langle R_{ij}^2 \rangle}} \quad (3.8b)$$

R_{ij} est le vecteur distance entre les point i et j le long de la chaîne et le symbole $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne par rapport à sa distribution d'équilibre. En combinant les équations précédentes, nous obtenons:

$$\Omega(q) = q^2 \frac{K T}{\zeta S(q)} \left[1 + \frac{\xi}{\sqrt{6\pi} \pi \eta} H(q) \right] \quad (3.9a)$$

où la fonction hydrodynamique $H(q)$ est définie par:

$$H(q) = \frac{1}{N_T} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-q^2 \langle R_{ij}^2 \rangle / 6}}{\sqrt{\langle R_{ij}^2 \rangle}} \quad (3.9b)$$

par conséquent, le calcul du premier cumulant se réduit à l'évaluation de cette double somme. Il nous est possible d'adopter des raisonnements similaires à ceux évoqués précédemment. Nous les rappelons brièvement en écrivant explicitement $H(q)$ sous la forme d'une somme de deux termes. Le premier se rapportant à la dynamique interne des branches et le second décrivant les corrélations dynamiques entre paires de branches aboutissant au même point de réticulation:

$$H(q) = sH_{\text{intra}}(q) + c f(f-1)H_{\text{inter}}(q) \quad (3.10a)$$

En écrivant cette équation, nous avons anticipé le comportement du premier cumulant dans le domaine des grandes valeurs de q . En effet, les contributions des interactions hydrodynamiques mettant en jeu des monomères situés sur des paires de ramification ne se terminant pas au même point de réticulation, sont négligées. Ces contributions sont proportionnelles à $e^{-k \alpha N^{2\nu}}$ et par suite, seraient négligées volontairement à la présente limite; k représente le nombre de ramifications entre deux points de réticulation et les quantités $H_{\text{intra}}(q)$ et $H_{\text{inter}}(q)$ sont données par:

$$H_{\text{intra}}(q) = \frac{1}{N_T} \frac{1}{a} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-\alpha (i-j)^{2\nu}}}{(i-j)^\nu} \quad (3.10b)$$

où les points i et j appartiennent à la même ramification.

$$H_{\text{inter}}(q) = \frac{1}{N_T} \frac{1}{a} \sum_{i' \neq j'}^N \frac{e^{-\alpha (i'+j')^{2\nu}}}{(i'+j')^\nu} \quad (3.10c)$$

Les points i' et j' appartiennent à deux ramifications différentes liées au même point de réticulation. On approxime $\langle R_{ij}^2 \rangle / a^2$ par $(i-j)^{2\nu}$ lorsque la paire i, j est située sur la même ramification et par $(i+j)^{2\nu}$ lorsque ces deux monomères appartiennent à deux ramifications distinctes. On fait la même approximation pour calculer le facteur de forme interne des blocs de copolymère. Comme il a déjà été souligné, précédemment, dans ce paragraphe une telle approximation ignore tout raffinement dû à la théorie de renormalisation des groupes⁴ et suppose, en particulier, que le gonflement est uniforme le long de la chaîne. En

appliquant la procédure habituelle de réduction d'une double somme discrète en une simple intégrale, on obtient:

$$H_{\text{intra}}(q) = \frac{1}{s} \left[\frac{\gamma\left(\frac{1}{2v} - \frac{1}{2}, \alpha N^{2v}\right)}{av\alpha^{(1/2v - 1/2)}} - \frac{\gamma\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{2}, \alpha N^{2v}\right)}{Nav\alpha^{(1/v - 1/2)}} \right] \quad (3.11a)$$

et

$$H_{\text{inter}}(q) = \frac{1}{sNa\alpha^{(1/v - 1/2)}} \int_0^{\alpha N^{2v}} \int_0^{\alpha N^{2v}} dx dy \frac{e^{-(x^{2v} + y^{2v})}}{\sqrt{x^{2v} + y^{2v}}} \quad (3.11b)$$

A la limite des grandes valeurs de q , la fonction gamma incomplète devient une fonction gamma ordinaire; aussi, l'intégrale double peut être évaluée numériquement. En faisant tendre la borne supérieure αN^{2v} vers l'infini et en prenant pour exposant critique $v = \frac{3}{5}$, l'intégrale double notée I est évaluée numériquement comme suit:

$$I = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dx dy \frac{e^{-(x^{2v} + y^{2v})}}{\sqrt{x^{2v} + y^{2v}}} = 0.9089 \quad (3.12)$$

En regroupant ces résultats, on obtient le premier cumulatif $\Omega(q)$ pour les modèles de Rouse et de Zimm. Pour des raisons de commodité, nous présentons ces deux résultats séparément.

3.3.1. Modèle de Rouse

Dans ce cas le premier cumulatif est noté $\Omega_R(q)$ et est obtenu en combinant les équations (3.7) et (3.9a) dans laquelle seul le premier terme du membre de droite est retenu. Le résultat est le suivant:

$$\Omega_R(q) = \frac{\left[q^{2 + 1/v} a^{1/v} \frac{v}{6^{1/2v}} \frac{KT}{\xi} \right]}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2v}\right) - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{v}\right)}{N\alpha^{1/2v}} + cf(f-1) \frac{\Gamma^2\left(\frac{1}{2v}\right)}{4sNv\alpha^{1/2v}} \right]} \quad (3.13)$$

Si on ignore le dernier terme du dénominateur, on retrouve le résultat connu concernant les chaînes linéaires, dans des conditions de bon solvant.¹⁰ Par conséquent, la ramification introduit une nouvelle contribution proportionnelle à $q^{-1/v}$ qui, apparemment, ralentit la dynamique de la molécule de polymère du fait que le terme additionnel de l'équation (3.13) est toujours positif. Si on désigne par $\Omega_{RL}(q)$ la limite asymptotique lorsque $\alpha \rightarrow \infty$ (ref.9) du premier cumulant dans le cas d'une chaîne linéaire, on obtient:

$$\Omega_{RL}(q) = q^{(2 + 1/v)} a^{1/v} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2v}\right)} \frac{v}{6^{1/2v}} \frac{K T}{\xi} \quad (3.14a)$$

par conséquent, l'équation (3.13) peut aussi s'écrire:

$$\frac{\Omega_R(q)}{\Omega_{RL}(q)} = 1 - \frac{6^{1/2v} \Gamma\left(\frac{1}{v}\right)}{4v N(qa)^{1/v}} \left[f - 4v \frac{\Gamma\left(\frac{1}{v}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{2v}\right)} - \frac{f}{s} \right] \quad (3.14b)$$

En solvant thêta $v = 1/2$ et on trouve le résultat, déjà rapporté en référence 11. Il est utile de rappeler ce résultat, ici, pour pouvoir le comparer au cas du bon solvant:

$$\frac{\Omega_R(q)}{q^2 K T / \zeta} = \frac{(qa)^2}{12} \left[1 - \frac{3}{N(qa)^2} \left[f - 2 - \frac{f}{s} \right] \right] \quad (3.14c)$$

Dans des conditions de bon solvant, en prenant un coefficient de gonflement $v = \frac{3}{5}$ et en utilisant $\Gamma(5/3) = 0.903$ et $\Gamma(5/6) = 1.129$, on peut écrire l'équation (3.14b) ci-dessus comme suit:

$$\frac{\Omega_R(q)}{q^2 K T / \zeta} = \frac{v (qa)^{1/v}}{6^{1/2v} \Gamma\left(\frac{1}{2v}\right)} \cdot \left\{ 1 - \frac{6^{1/2v} \Gamma\left(\frac{1}{2v}\right)}{4v N(qa)^{1/v}} \left[f - 1.7 - \frac{f}{s} \right] \right\} \quad (3.14d)$$

Les variations de $\Omega_R(q)/(q^2 K T/\zeta)$ en fonction de $q^{1/\nu}$ sont représentées en figure 3a pour $\nu = \frac{3}{5}$. Pour les polymères fortement ramifiés, la courbe C ne présente pratiquement aucune différence avec la limite du solvant theta, sachant que la loi d'échelle de $\Omega_R(q)$ est décrite en fonction de $q^{1/\nu}$ avec $\nu = \frac{3}{5}$. Ce qui signifie que la limite asymptotique est $\Omega_R(q) \sim q^{3.66}$ au lieu de q^4 en solvant thêta. Pour l'étoile à trois branches, la limite asymptotique est également $q^{3.66}$ et l'écart avec l'axe des ordonnées est légèrement négatif par opposition au cas du solvant theta où cet écart se réduit à l'origine des axes. Pour une chaîne linéaire, l'écart avec l'axe des ordonnées est positif pour un nombre de branches $s < 6$ et négatif pour $s > 6$ tandis que dans le cas du solvant theta, cet écart est toujours positif quelle que soit la valeur de s . Ces petites différences, bien qu'étant de simples artifices pour les approximations numériques utilisées dans ce modèle, devraient être néanmoins gardées à l'esprit lors de l'analyse éventuelle de données expérimentales et avant toute conclusion définitive concernant l'architecture de chaîne à partir de la diffusion à grands vecteurs d'onde.

3.3.2. Modèle de Zimm

Dans ce modèle, le premier cumulant est désigné par $\Omega_Z(q)$ et peut être obtenu à partir des équations (3.9a) et (3.10a) où les termes hydrodynamiques prédominent. Ceci signifie que le premier terme du membre de droite de l'équation (3.9a) peut être négligé et on trouve:

$$\Omega_Z(q) = q^3 \frac{1}{6\pi\sqrt{\pi}} \frac{K T}{\eta} \frac{Num}{Den} \quad (3.15a)$$

où les quantités *Num* et *Den* sont donnés par:

$$Num = \Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right) - \frac{\Gamma\left(\frac{2-\nu}{2\nu}\right)}{N\alpha^{1/2\nu}} + cf(f-1) \frac{\nu I}{sN\alpha^{1/2\nu}} \quad (3.15b)$$

et

$$Den = \Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right) - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\nu}\right)}{N\alpha^{1/2\nu}} + cf(f-1) \frac{\Gamma^2\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{4sN\nu\alpha^{1/2\nu}} \quad (3.15c)$$

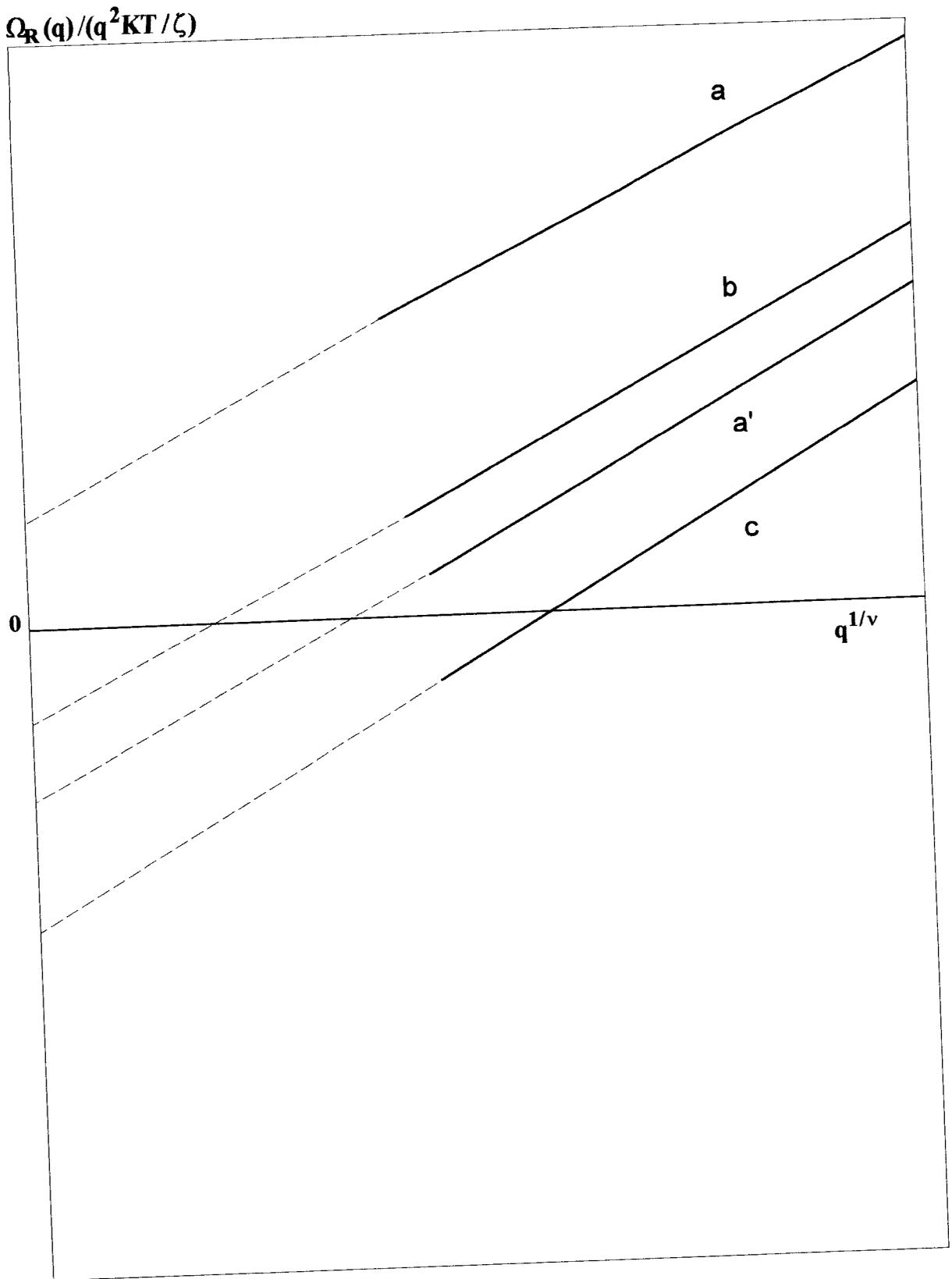


Figure 3a : représente le premier cumulant normalisé $\Omega_R(q)/(q^2KT/\zeta)$ en fonction de $q^{1/\nu}$ pour $\nu = 3/5$ et des architectures différentes. Les courbes **a** et **a'** représentent respectivement les limites de la chaîne linéaire pour $s < 6$ et $s > 6$. La courbe **b** correspond à un polymère étoilé à trois branches, la courbe **c** correspond à celui fortement ramifié.

En combinant les équations (3.15a) à (3.15c) nous obtenons :

$$\frac{\Omega_Z(q)}{\Omega_{ZL}(q)} = 1 - \frac{6^{1/2\nu}}{N(qa)^{1/\nu}} A \left[f - \frac{B}{A} - \frac{f}{s} \right] \quad (3.16a)$$

où $\Omega_{ZL}(q)$ représente la limite asymptotique de $\Omega_Z(q)$ lorsque $\alpha \rightarrow \infty$ (ref.9) pour une chaîne linéaire:

$$\Omega_{ZL}(q) = q^3 \frac{1}{6\pi\sqrt{\pi}} \frac{KT}{\eta} \frac{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} \quad (3.16b)$$

Les deux autres quantités A et B figurant dans l'équation (3.16a) sont données par:

$$A = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{4\nu} - \frac{\nu I}{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right)} \quad (3.16c)$$

et

$$B = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\nu}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} - \frac{\Gamma\left(\frac{2-\nu}{2\nu}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right)} \quad (3.16d)$$

L'intégrale I est définie en équation (3.12). En solvant theta $\nu=1/2$, et après intégration numérique on obtient $I = \sqrt{\pi/2}$; les fonctions gamma sont telles que $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2$, $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\pi}$, et on arrive au même résultat que celui donné en référence 11 et que nous rapellons ci-après:

$$\frac{\Omega_Z(q)}{\Omega_{ZL}(q)} = 1 - \frac{3}{2N(qa)^2} \left[f - 2 - \frac{f}{s} \right] \quad (3.17a)$$

Dans des conditions de bon solvant $\nu = \frac{3}{5}$, et une procédure similaire conduit à $I = 0.9089$ et $\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 2.6789$, $\Gamma\left(\frac{7}{6}\right) = 0.9277$, ce qui nous permet de calculer les constantes $A = 0.267$ et

$B = 0.4534$. Par conséquent, les équations normalisées du premier cumulant en présence des interactions hydrodynamiques peuvent être écrites comme suit:

$$\frac{\Omega_Z(q)}{q^3 \frac{1}{6\pi} \frac{KT}{\eta}} = \frac{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} \left[1 - \frac{.0267 \cdot 6^{1/2\nu}}{N(qa)^{1/\nu}} \left[f - 1.698 - \frac{f}{s} \right] \right] \quad (3.17b)$$

Concernant les variations de $\Omega_Z(q) / \left(q^3 \frac{1}{6\pi} \frac{KT}{\eta} \right)$ en fonction de $q^{1/\nu}$, on peut faire des observations similaires à celles faites dans le cas du module de Rouse. Les courbes sont représentées en figure 3b. Un léger écart numérique dans les termes constants entre les derniers crochets des équations (3.17a) et (3.17b) n'introduit que de petites différences entre la limite du solvant thêta et celle du bon solvant. Et ces différences sont similaires à celles décrites dans le modèle de Rouse. Dans les expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière ou de diffusion des neutrons spin echo, la mesure du premier du cumulant $\Omega(q)$ peut être plus aisée que celle de l'intensité totale $S(q)$ dans l'intervalle des grands q et ceci est dû à la diffusion et au bruit de fond. Il est donc plus commode de déduire les propriétés structurales des polymères à partir de $\Omega(q)$. Le résultat général que nous obtenons ici peut être écrit à la fois dans les dynamiques de Rouse et de Zimm comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega(q)}{q^2 \frac{KT}{\zeta}} &= \frac{\nu(qa)^{1/\nu}}{6^{1/2\nu}\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} \left[1 - \frac{6^{1/2\nu}\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{4\nu N(qa)^{1/\nu}} \left[f - 1.7 - \frac{f}{s} \right] \right] \\ &\quad \text{Rouse} \\ &+ \frac{qa}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} \left[1 - \frac{6^{1/2\nu} \cdot 0.267}{N(qa)^{1/\nu}} \left[f - 1.7 - \frac{f}{s} \right] \right] \\ &\quad \text{Zimm} \end{aligned} \quad (3.18a)$$

Lorsque le nombre de ramifications s est grand, on peut négliger f/s devant $f - 1.7$, on obtient alors:

$$\Omega_Z(q) / \Omega_{ZL}(q)$$

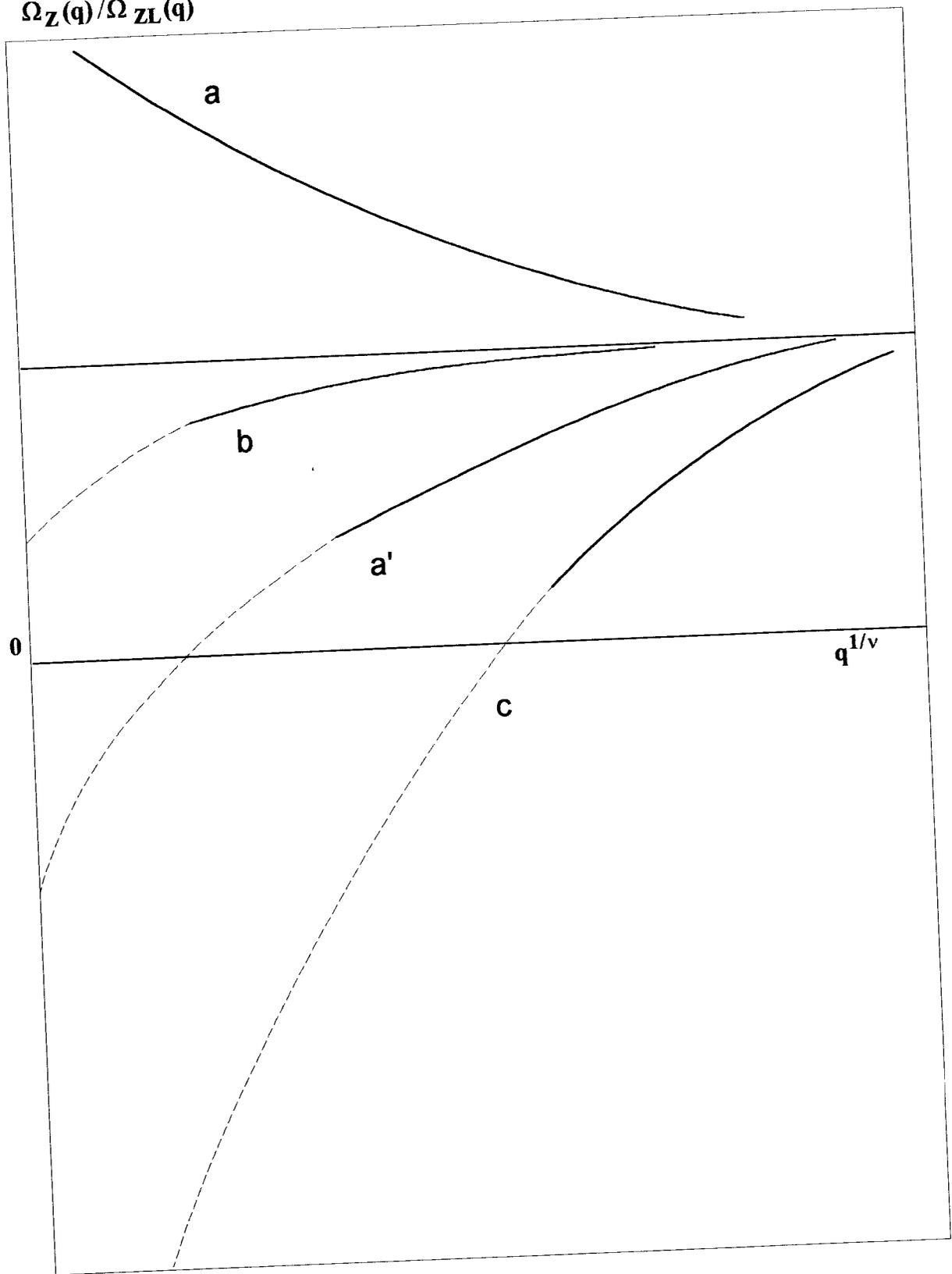


Figure 3b : représente $\Omega_Z(q) / \Omega_{ZL}(q)$ en fonction de $q^{1/\nu}$ pour $\nu = 3/5$ et des architectures différentes. Les courbes **a** et **a'** représentent respectivement les limites de la chaîne linéaire pour $s < 6$ et $s > 6$. La courbe **b** correspond à un polymère étoilé à trois branches, la courbe **c** correspond à celui fortement ramifié.



$$\frac{\Omega_Z(q)}{q^2 \frac{KT}{\zeta}} = \frac{\nu(qa)^{1/\nu}}{6^{1/2\nu} \Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} \left[1 - \frac{6^{1/2\nu} \Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)}{4\nu N(qa)^{1/\nu}} [f - 1.7] \right] \quad \text{Rouse}$$

$$+ \frac{qa}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2\nu}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right)} \left[1 - \frac{6^{1/2\nu} 0.267}{N(qa)^{1/\nu}} [f - 1.7] \right] \quad \text{Zimm} \quad (3.18b)$$

Par conséquent, connaissant la fonctionnalité f , on peut obtenir à partir de chacun des deux termes du membre de droite, une bonne estimation du degré de polymérisation N de la ramification dans un système monodispersé.

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les propriétés statiques et dynamiques des polymères ramifiés comportant s ramifications, c points de réticulation de fonctionnalité f pour des grandes valeurs du vecteur d'onde q et dans des conditions de bon solvant. Cette étude constitue une extension du travail fait par Benoit et ses collaborateurs¹⁻⁵ aux conditions de bon solvant, et inclut les effets de volume exclu aussi bien aux propriétés de diffusion statique que dynamique. Le facteur de structure statique est, explicitement, calculé en fonction de l'exposant critique ν . Nous avons établi une formule générale donnant le premier cumulant du facteur de structure dynamique, en incluant l'interaction hydrodynamique à travers le tenseur d'Oseen pré-moyenné. Nous supposons, essentiellement, que le gonflement de la chaîne de polymère est uniforme; cette approximation peut paraître grossière au regard des progrès faits en théorie de renormalisation des groupes. Ces progrès peuvent être exprimés, en particulier, à travers les corrections d'échelle et la supposition du comportement non uniforme du gonflement. L'objet du présent travail est de présenter une extension directe du travail cité en référence¹ aux conditions de bon solvant en utilisant le plus simple des modèles connus. Les résultats montrent que les interactions de volume exclu ne modifient pas les aspects qualitatifs des propriétés de diffusion, et par comparaison aux conditions de solvant θ , nous n'obtenons que de légères modifications numériques. Dans les systèmes réels de polymères ramifiés, il y a inévitablement des structures imparfaites telles que les boucles, la polydispersité dans le degré de polymérisation N , la fonctionnalité f , et le nombre de



points de réticulation c . Toutes ces imperfections ont été ignorées dans la présente analyse. La présence de boucles peut introduire des écarts substantiels par rapport aux résultats obtenus présentement, ces écarts sont dues aux chemins topologiques permettant d'aller du point i à un autre point j . Ces effets font, actuellement, l'objet de recherche.¹²⁻¹³ La polydispersité dans N , f , et c , a été examinée par Benoit et al.¹ en relation avec le facteur de structure statique $S(q)$, et leurs conclusions peuvent être appliquées aux propriétés dynamiques considérées, présentement, tel que le premier cumulant $\Omega(q)$. Sur le plan expérimental, il n'existe pas suffisamment de résultats pour tester le modèle de calcul présenté ici. Burchard et ses collaborateurs¹⁴⁻¹⁶ ont effectué d'importantes mesures de diffusion de lumière sur divers polymères ramifiés, mais leurs recherches se sont limitées à des valeurs relativement faibles de q correspondant au domaine de Guinier où $qR_{gT} < 1$, R_{gT} étant le rayon de giration total du polymère. Ils se sont intéressés aux propriétés se rapportant aux dimensions globales de la chaîne. Richter et ses collaborateurs¹⁷ ont également rapporté des résultats de mesure de diffusion neutronique spin echo effectuées sur des polymères étoilés en solution sous différentes conditions de contraste. Pour rendre compte des effets d'interactions intramoléculaires, leurs données ont été analysées en utilisant un modèle basé sur l'approximation de la phase aléatoire pour les facteurs de structure statiques. Le présent modèle est susceptible de constituer une autre alternative pour le réexamen de leurs données dans le domaine des vecteurs d'onde q élevés. De nombreux efforts ont été déployés jusqu'à présent pour avoir une meilleure compréhension des propriétés de diffusion des polymères ramifiés tels que les dendrimers. Ces travaux utilisent la technique de diffusion neutronique et analysent les données en employant des modèles similaires à ceux examinés dans le présent travail.



Références

1. Benoit H., Joanny J. F., Hadziioannou G., and Hammouda B., *Macromolecules*, **26**, 5790 (1993).
2. Gradshteyn I. S. and Ruzhik I. M. (Eds.), *Tables of integrals, Series and Products*, Academy Press, New York, 1965.
3. Flory P. J., *Introduction to Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1965.
4. a) Des Cloiseaux J. and Jannink G., *Les polymères en solution*, Les Editions du CNRS, 1986. b) B. Duplantier, *J. Phys.*, **47**, 1633 (1986).
5. Benoit H. and Joanny J. F., private communication.
6. de Gennes P. G., *Scaling Concepts in polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
7. Loucheux C., Weill G., and Benoit H., *J. Chim. Phys.* **55**, 540 (1958).
8. Doi M. and Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
9. Yamakawa H., *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row Publishers, Inc., New York, 1971.
10. Akcasu Z. A., Benmouna M., and Han C. C., *Polymer*, **21**, 866 (1980).
11. Benoit H., Benmouna M., Borsali R., and Rinaudo M., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.*, **32**, 985 (1994)
12. Benoit H., ACS meeting, Washington, DC, August 1994.
13. Hammouda B., Private communication.
14. Burchard W., *Adv. Polym. Sci.*, **48**, 1 (1983).
15. Schmidt M. and Burchard W., *Macromolecules*, **14**, 370 (1981).
16. Burchard W., Kajiwara K., and Neger D., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **20**, 157 (1982).
17. Richter D., Farago B., Fetters J. L., Huang j. S., and Ewen B., *Macromolecules*, **23**, 1845 (1990).
18. Roby F., Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1992).



Chapitre 4

Dynamique des Copolymères Linéaires et Cycliques en Solution



4.1. Introduction

Durant la dernière décennie, l'étude des propriétés dynamiques de blocs de copolymères a particulièrement retenu l'attention des théoriciens¹⁻³ et des expérimentateurs.⁴⁻⁸ En l'absence de solvant (à l'état de « bulk »), en plus des mouvements coopératifs, la dynamique des copolymères linéaires est considérée comme constituée d'un mode unique qui décrirait la relaxation des fluctuations de composition au sein d'un volume équivalent à celui occupé par une chaîne isolée. Ce mode dépend fortement à la fois de l'architecture du copolymère et du degré de compatibilité des espèces de monomères entrant dans sa composition. Il est parfois appelé mode structural, interne ou interdiffusif du copolymère. Pour les propriétés des solutions, en présence d'un solvant à faible poids moléculaire, la situation est différente et quelque peu subtile. Cependant dans le schéma le plus simple, on admet un mode supplémentaire décrivant la relaxation des fluctuations totales de concentration de polymère, connu sous le nom de processus coopératif. Ce mode est similaire à celui obtenu dans le cas du mélange binaire homopolymère/solvant où des grandeurs intéressantes telles que le second coefficient du viriel et le coefficient de frottement sont considérées comme étant les moyennes des grandeurs correspondantes pour les polymères constituants.

Ces deux processus de relaxation ont été examinés théoriquement et observés expérimentalement en utilisant la diffusion de la lumière⁴ et la technique de diffusion neutronique 'spin echo'.^{5,6} La situation n'est naturellement pas toujours aussi simple même pour les blocs de copolymères linéaires en solution. D'autres processus dus à l'aggrégation, à la formation de micelles,⁷ ou à la polydispersité⁸ en composition et/ou en poids moléculaire, ont été suggérés. Ces processus supplémentaires font, encore, l'objet de recherches intenses dans différents laboratoires, et ne sont pas pris en considération dans le présent chapitre.

Dans le présent travail, nous nous intéressons davantage aux processus classiques interdiffusif et coopératif ou aux modes rapide et lent. Nous examinons les effets particuliers de l'architecture des chaînes en considérant des homopolymères linéaires, des homopolymères cycliques pris dans des conditions similaires et comparons leurs dynamiques telles que cela devrait être révélé par les techniques de diffusion quasi-élastique de lumière ou spin echo de neutrons.

Récemment, Amis et ses collaborateurs^{9,10} ont rapporté des résultats de mesures de diffusions élastique et quasi-élastique de lumière réalisées sur les blocs polystyrène (PS)-



polydiméthylsiloxane (PDMS) en présence du cyclohexane. Ils ont considéré deux types de copolymères: le premier est le tribloc linéaire dont le PS constitue le bloc central, les extrémités étant des blocs de PDMS. Le second copolymère est un dibloc cyclique qui correspond au même tribloc dans lequel les deux bouts sont réunis par une liaison chimique. Le but essentiel de ce travail est d'analyser le comportement statique et dynamique de ces deux copolymères et d'effectuer une étude comparative de leurs propriétés lorsque la température est abaissée de 35° C à 12° C. La concentration varie de 0.05 à 30 mg/ml dans les mesures statiques, de 5 à 20.8 mg/ml dans les mesures dynamiques et le poids moléculaire moyen est pris approximativement égal à $M = 4 \times 10^4$ g/mole. Le système cyclohexane / PS - PDMS est caractérisé par deux propriétés qui sont importantes du point de vue diffusion de la lumière. *Premièrement*, la température θ du polystyrène (PS) dans le cyclohexane est de 35° C tandis que celle du polydiméthylsiloxane (PDMS) dans le cyclohexane est estimée plus basse que -81° C. *Deuxièmement*, l'incrément d'indice de réfraction du polydiméthylsiloxane (PDMS) dans le cyclohexane est approximativement nul ce qui signifie que la diffusion de la lumière est due pratiquement au bloc de polystyrène (PS). Plusieurs observations intéressantes sont faites à partir des mesures effectuées par Amis et ses collaborateurs. Dans les expériences statiques, ils ont trouvé que le poids moléculaire obtenu à partir du Zimm plot pour un domaine de température inférieur à 35° C correspond au poids moléculaire total de la chaîne de copolymère en dépit du fait que seul le bloc de polystyrène (PS) contribue à l'intensité diffusée. En outre, le second coefficient du viriel apparent du copolymère cyclique, $A_{2 \text{ app}}$ est constant pour toutes les températures allant de 35° C à 12° C. Ceci signifie que la température θ apparente de ce polymère a subi une chute de plus de 23° C en dessous de la température θ du polystyrène (PS), le constituant visible. Pour le tribloc de copolymère linéaire on observe une chute nette du coefficient du viriel à 20° C indiquant un abaissement de la température θ de seulement 15° C en dessous de celle du polystyrène. En fait, $A_{2 \text{ app}}$ du tribloc linéaire chute brusquement à 20° C et prend des valeurs négatives suggérant la formation d'aggrégats ou de micelles. En ce qui concerne les données de diffusion quasi-élastique de la lumière, on trouve que la fonction d'auto-corrélation pour le copolymère cyclique décroît suivant une exponentielle simple quels que soient le vecteur d'onde, la concentration et la température considérés dans ces expériences. Cependant, dans le cas du tribloc linéaire on trouve un comportement différent mais qui s'accorde bien avec les observations faites lors des mesures statiques. On observe un mode unique de relaxation entre 35° C et 20° C. A cette dernière température, apparaît un deuxième mode lent, et aux



températures inférieures à 20° C, une fonction de corrélation multimodale prévaut. Mais il est possible de bien ajuster convenablement ces données par deux fonctions exponentielles décroissantes. Tous les modes se révèlent diffusifs et leurs fréquences de relaxation sont proportionnelles à q^2 .

Dans un précédent travail,¹¹ nous avons examiné les propriétés statiques de ces copolymères et le but du présent chapitre est d'étendre cette étude aux propriétés dynamiques qui ont été traitées par des mesures de diffusion quasi-élastique de lumière. Pour être complet, nous considérons, aussi, le cas d'un dibloc linéaire PS(1/3)-PDMS(2/3) (voir figure 1b de la référence 11). Des prédictions théoriques ont été faites pour ces systèmes en analysant les modes de relaxation de leurs fonctions de corrélation dynamique. Certains aspects expérimentaux sont comparés aux prédictions de ce travail mais aucune tentative n'est faite pour tenir compte des tendances révélées par l'expérience. En particulier, la possibilité de transition de phase due à la formation d'aggrégats ou de micelles n'est pas pris en considération lors de l'abaissement de température.

4.2. Support théorique: les propriétés dynamiques de diffusion

Puisque nous traitons un système mettant en jeu deux espèces de monomères, il est commode d'utiliser une formulation matricielle qui est plus générale car applicable à des systèmes à plusieurs composants. Les matrices et les vecteurs sont représentés par des lettres en gras et comme point de départ nous supposons que la matrice de diffusion dynamique $S(q,t)$ décroît suivant l'exponentielle simple:

$$S(q,t) = S(q)e^{-\Omega(q)t} \quad (4.1)$$

où t est le temps et q , l'amplitude du vecteur d'onde, exprimé en fonction de l'indice de réfraction n de la solution, de l'angle de diffusion θ et de la longueur d'onde λ du rayonnement incident, est défini par:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.2)$$



L'équation (4.1) néglige les effets de mémoire dûs aux fluctuations aléatoires qui peuvent devenir importantes aux temps longs. L'examen de l'approximation qui consiste à négliger les effets de mémoire peut être trouvé dans plusieurs travaux classiques effectués par Akcasu et ses collaborateurs.^{1,3} Dans ces derniers travaux, on trouvera une série de références et une revue détaillée traitant des propriétés dynamiques des mélanges de polymères à plusieurs constituants. Les données de diffusion dynamique relatives aux mélanges de copolymère et d'homopolymère en solution sont souvent analysés d'une manière satisfaisante en utilisant les fonctions de diffusion intermédiaires et en négligeant la fonction mémoire.^{12,13} Dans le présent travail, nous suivrons la même procédure et supposerons que l'information dont nous avons besoin sera obtenue à partir de la matrice des fréquences de relaxation $\Omega(q)$ et de la matrice de structure statique $S(q)$. Dans un système à plusieurs constituants, les éléments de la matrice de diffusion dynamique sont des sommes de modes propres. Par exemple, sa composante ij est donnée par:

$$S_{ij}(q, t) = \sum_k^p A_{ijk}(q) e^{-\Gamma_k(q)t} \quad (4.3)$$

où p est le nombre de constituants, Γ_k ($k = 1, 2, \dots, p$) sont les valeurs propres de la matrice des fréquences de relaxation $\Omega(q)$ et $A_{ijk}(q)$ les amplitudes du k -ème mode pour l'élément ij de la matrice de structure dynamique $S(q, t)$. La matrice des fréquences de relaxation $\Omega(q)$ peut être exprimée en fonction de la matrice de structure statique $S(q)$ et de la matrice de mobilité $M(q)$ en se servant de la formule standard:^{1-3,14}

$$\Omega(q) = q^2 K T M(q) S^{-1}(q) \quad (4.4)$$

K étant la constante de Boltzmann et T la température absolue. Pour un système à plusieurs constituants, les éléments de la matrice de structure statique $S(q)$ peuvent être obtenus à partir de l'équation générale:¹⁵

$$S^{-1}(q) = S_0^{-1}(q) + v \quad (4.5)$$

où $S_0(q)$ est la matrice de structure statique sans interaction (bare structure matrix) dont les éléments S_{0ij} dépendent de l'architecture des chaînes. Dans le cas général, où nous avons un mélange d'homopolymères et de copolymères les S_{0ij} sont donnés par:

$$S_{0ii} = \varphi_{ih} N_{ih} P_{ih}(q) + \varphi_{ic} N_{ic} P_{ic}(q) \quad \text{pour } i = j \quad (4.6)$$

$$S_{0ij} = [\varphi_{ic} N_{ic} \varphi_{jc} N_{jc}]^{1/2} P_{ijc}(q) \quad \text{pour } i \neq j \quad (4.7)$$

où φ_{ih} est la fraction volumique de l'homopolymère i , les indices h, c désignent respectivement les constituants homopolymère et copolymère. La matrice v de l'équation (4.5) représente les interactions de volume exclu entre différents monomères. Ses éléments sont les paramètres de volume exclu, qui s'écrivent en fonction des paramètres d'interaction de Flory-Huggins χ_{ij} ^{15,16} sous la forme suivante:

$$v_{ij} = (v_{0i}v_{0j}/v_{0s})(1/\varphi_s - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij}) \quad i, j = a, b \quad (4.8)$$

où φ_s est la fraction volumique du solvant, χ_{ij} est nul lorsque $i = j$ et v_{0i} est le volume molaire du constituant $i = a, b, s, \text{etc...}$ Il est commun de considérer les trois volumes v_{0a}, v_{0b}, v_{0s} égaux au volume d'une cellule unité dans le réseau du modèle de Flory-Huggins.¹⁶ Pour simplifier les notations, nous ferons ici la même hypothèse.

La matrice de mobilité $\mathbf{M}(q)$ dépend du système considéré et en particulier, du choix du modèle dynamique. C'est, généralement, une matrice non diagonale, ses éléments sont les sommes des termes de Rouse décrivant les forces de frottement de courte portée et ceux de Zimm décrivant les interactions hydrodynamiques de longue portée. En appelant ζ_i le coefficient de frottement du monomère i et η la viscosité dynamique de la solution, on obtient:

$$M_{ij} = [\delta_{ij}] \varphi_i / \zeta_i + [1 - \delta_{ij}] [1 / (4\pi^2 \eta)] \int_0^\infty dk f(k/q) S_{ij}(k) \quad (4.9)$$

où nous avons utilisé la fonction delta de Kroneker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et 0 par ailleurs) et $f(x)$ est la fonction hydrodynamique ou fonction de mode de couplage. En l'absence d'écrantage hydrodynamique, la fonction $f(x)$ s'écrit:^{3,14,17}

$$f(x) = x^2 \left\{ \left[\frac{x^2 + 1}{2x} \right] \log \left| \frac{(x+1)}{(x-1)} \right| - 1 \right\} \quad (4.10)$$

On remarque que même dans sa version non échantée, cette fonction introduit des complications considérables, spécialement dans le cas où les facteurs de structure $S_{ij}(q)$ n'ont pas une forme simple comme c'est le cas ici. On obtient une simplification importante lorsqu'on néglige les effets des interactions hydrodynamiques et on ne considère que la mobilité de Rouse indépendante de q . C'est là une hypothèse grossière qui peut devenir sujette à caution dans le domaine dilué où l'écrantage hydrodynamique est faible. Néanmoins, pour simplifier, nous négligerons les interactions hydrodynamiques et supposerons que tous les éléments non diagonaux de la matrice de mobilité sont nuls. Le i -ème élément diagonal est exprimé en fonction du coefficient de frottement monomérique ζ_i et la fraction volumique ϕ_i :

$$M = \phi_i / \zeta_i \quad (4.11)$$

Comme il a été souligné précédemment, le formalisme matriciel peut être appliqué à un mélange à plusieurs constituants avec un nombre arbitraire d'homopolymères ou de copolymères. Dans le présent travail, nous nous intéressons à des solutions de bloc de copolymères constitués de deux espèces monomères A et B. Par conséquent, dans le paragraphe suivant, nous écrirons la formule pour ce cas mais sans faire spécifiquement référence à l'architecture du copolymère. Cette spécification ne sera faite qu'en dernier lieu.

Bloc copolymère constitué de monomères A et B

Pour un bloc copolymère A-B, l'équation (4.5) se simplifie et devient:

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \begin{bmatrix} \frac{S_{0b}}{\Delta S_0} + v_{aa} & \frac{-S_{0ab}}{\Delta S_0} + v_{ab} \\ \frac{-S_{0ab}}{\Delta S_0} + v_{ab} & \frac{S_{0a}}{\Delta S_0} + v_{bb} \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

$$\Delta S_0 \equiv S_{0a}S_{0b} - S_{0ab}^2 \quad (4.13)$$

les facteurs de structure partiels sont obtenus par l'inversion de cette matrice:

$$S_{aa} = \frac{S_{0a} + v_{bb}\Delta S_0}{\left[1 + v_{aa}S_{0a} + v_{bb}S_{0b} + 2v_{ab}S_{0ab} + \Delta v\Delta S_0 \right]} \quad (4.14)$$

$$S_{ab} = \frac{S_{0ab} - v_{ab}\Delta S_0}{\left[1 + v_{aa}S_{0a} + v_{bb}S_{0b} + 2v_{ab}S_{0ab} + \Delta v\Delta S_0 \right]} \quad (4.15)$$

$$\Delta v = v_{aa}v_{bb} - v_{ab}^2 \quad (4.16)$$

Pour des raisons de symétrie, le facteur de structure S_{ba} est égal à S_{ab} ; et S_{bb} peut être déduit de S_{aa} en échangeant les indices a et b. Les facteurs de structure sans interaction (bare structure factors) S_{0a} , S_{0b} et S_{0ab} sont définis en présence d'homopolymères par les équations (4.6) et (4.7). Puisqu'il n'y a pas d'homopolymères dans notre système et afin de conserver la notation simple, nous supprimerons, pour le reste de ce travail, les indices h et c dans les facteurs de structure sans interaction. Ceci conduit à:

$$S_{0a} = \phi N f^2 P_a(q) \quad (4.17)$$

$$S_{0b} = \phi N (1-f)^2 P_b(q) \quad (4.18)$$

$$S_{0ab} = \phi N f(1-f) P_{ab}(q) \quad (4.19)$$

où ϕ représente la fraction volumique du polymère, N le degré de polymérisation et f la fraction de monomère A dans le copolymère, à savoir $\phi = \phi_a + \phi_b$, $N = N_a + N_b$ et $f = N_a/N$. Les facteurs de forme des copolymères $P_a(q)$, $P_b(q)$, $P_{ab}(q)$ dépendent de leurs

architectures et seront spécifiés ultérieurement pour chacun des trois systèmes considérés. En combinant les équations de (4.13) à (4.19) on obtient:

$$\frac{S_{aa}}{f^2 \varphi N} = \frac{P_a + v_{bb}(1-f)^2 \varphi N \Delta P}{\Lambda} \quad (4.20)$$

$$\frac{S_{bb}}{(1-f)^2 \varphi N} = \frac{P_b + v_{aa} f^2 \varphi N \Delta P}{\Lambda} \quad (4.21)$$

$$\frac{S_{ab}}{f(1-f) \varphi N} = \frac{P_{ab} - v_{ab} f(1-f) \varphi N \Delta P}{\Lambda} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \Lambda = & 1 + v_{aa} f^2 \varphi N P_a + v_{bb} (1-f)^2 \varphi N P_b + 2v_{ab} f(1-f) \varphi N P_{ab} \\ & + \Delta v f^2 (1-f)^2 \varphi^2 N^2 \Delta P \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ayant défini les facteurs de structure partiels, il est possible de caractériser, complètement, la matrice des fréquences de relaxation en utilisant les équations (4.4) et (4.14) à (4.23). Nous obtenons alors les résultats suivants:

$$\frac{\Omega_{aa}}{D_{0a} q^2} = \frac{P_b + v_{aa} f^2 \varphi N \Delta P}{f \Delta P} \quad (4.24)$$

$$\frac{\Omega_{bb}}{D_{0b} q^2} = \frac{P_a + v_{bb} (1-f)^2 \varphi N \Delta P}{(1-f) \Delta P} \quad (4.25)$$

$$\frac{\Omega_{ab}}{D_{0a} q^2} = - \frac{P_{ab} - v_{ab} f(1-f) \varphi N \Delta P}{(1-f) \Delta P} \quad (4.26)$$

$$\frac{\Omega_{ba}}{D_{0b} q^2} = - \frac{P_{ab} - v_{ab} f(1-f) \varphi N \Delta P}{f \Delta P} \quad (4.27)$$

D_{0a} et D_{0b} étant les coefficients de diffusion à la limite de Rouse et sont donnés par:

$$D_{0a} = \frac{K T}{N_a \zeta_a} \quad D_{0b} = \frac{K T}{N_b \zeta_b} \quad (4.28)$$

On notera que pour un copolymère non symétrique constitué d'espèces différentes de monomères, comme dans le cas présent, la matrice de structure dynamique possède quatre éléments distincts avec en particulier, $S_{ab}(q, t) \neq S_{ba}(q, t)$ par opposition aux éléments non diagonaux de la matrice statique:

$$S(q, t) = \begin{bmatrix} S_{aa}(q, t) & S_{ab}(q, t) \\ S_{ba}(q, t) & S_{bb}(q, t) \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

Chaque élément de cette matrice de structure dynamique décroît selon une double exponentielle représentant deux modes différents de relaxation. La forme générale de ces modes est utile aussi bien pour ces systèmes de polymères que pour d'autres constituées de deux espèces de monomères A et B. Ces modes sont définis à partir des diverses fonctions partielles de diffusion dynamique:

$$S_{aa}(q, t) = A_{f_{aa}} e^{-\Gamma_f t} + A_{s_{aa}} e^{-\Gamma_s t} \quad (4.30)$$

$$S_{ab}(q, t) = A_{f_{ab}} e^{-\Gamma_f t} + A_{s_{ab}} e^{-\Gamma_s t} \quad (4.31)$$

où les fréquences de relaxation Γ_f et Γ_s sont les valeurs propres de la matrice $\Omega(q)$:

$$\Gamma_f = \Omega_{av} + \sqrt{\Omega_{av}^2 - \Delta \Omega} \quad (4.32)$$

$$\Gamma_s = \Omega_{av} - \sqrt{\Omega_{av}^2 - \Delta \Omega} \quad (4.33)$$

avec:

$$\Omega_{av} = \frac{\Omega_{aa} + \Omega_{bb}}{2} \quad \Delta \Omega = \Omega_{aa} \Omega_{bb} - \Omega_{ab} \Omega_{ba} \quad (4.34)$$

Les amplitudes de $S_{aa}(q, t)$ sont:

$$A_{faa} = \frac{S_{aa}(\Omega_{bb} - \Gamma_f) - S_{ab} \Omega_{ab}}{\Gamma_s - \Gamma_f} \quad (4.35)$$

$$A_{saa} = \frac{S_{aa}(\Omega_{bb} - \Gamma_s) - S_{ab} \Omega_{ab}}{\Gamma_f - \Gamma_s} = S_{aa} - A_{faa} \quad (4.36)$$

De même, les amplitudes de $S_{ab}(q, t)$ sont données par:

$$A_{fab} = \frac{-S_{ab}(\Omega_{bb} - \Gamma_f) + S_{bb} \Omega_{ab}}{\Gamma_f - \Gamma_s} \quad (4.37)$$

$$A_{sab} = \frac{S_{ab}(\Omega_{bb} - \Gamma_s) - S_{bb} \Omega_{ab}}{\Gamma_f - \Gamma_s} = S_{ab} - A_{fab} \quad (4.38)$$

$S_{bb}(q, t)$ et $S_{ba}(q, t)$ peuvent être obtenus à partir des équations (4.30) à (4.38) en interchangeant les indices a et b. Dans ce qui suit, nous concentrerons notre attention, uniquement, sur l'évolution temporelle de $S_{aa}(q, t)$, qui est la seule quantité examinée par Amis et ses collaborateurs¹⁰ à l'aide de la diffusion quasi-élastique de lumière. Les prédictions théoriques incluant les autres fonctions partielles de diffusion dynamique sont données ci-dessus dans le cas où sont considérés d'autres systèmes de polymères constitués des monomères A et B. Le premier cumulant de $S_{aa}(q, t)$, $\langle \Gamma \rangle$ est une autre quantité intéressante:

$$\langle \Gamma \rangle = - \log(S_{aa}(q, t)) \Big|_{t=0} \quad (4.39)$$

Cette quantité est donnée par la moyenne pondérée de Γ_f et Γ_s ; en tenant compte des amplitudes de $S_{aa}(q, t)$, nous avons:

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{A_{faa} \Gamma_f + A_{saa} \Gamma_s}{A_{faa} + A_{saa}} \quad (4.40)$$

Dans le paragraphe qui suit, nous appliquons ces équations aux systèmes suivants: a) le tribloc linéaire BAB, b) le dibloc linéaire BBA, c) le dibloc cyclique BBA où B représente le bloc B ou le PDMS et A représente le bloc A ou le PS (voir figures 1a, 1b et 1c de la référence 11). En se référant aux diblocs, le symbole B est reproduit deux fois pour souligner le fait que le bloc B total est formé par la jonction des deux bouts dans le tribloc copolymère. L'application du formalisme précédent à nos systèmes est, dans notre cas, facilitée par la spécification des architectures de chaîne à travers les facteurs de forme $P_a(q)$, $P_b(q)$ et $P_{ab}(q)$. Ceci constitue l'objet de l'application du paragraphe suivant:

4.3. Application

Les expressions des facteurs de forme seront, énormément, simplifiées par l'introduction des notations suivantes. La fonction de Debye représente le facteur de forme d'une chaîne Gaussienne non perturbée et sera désignée dans ce qui suit par:

$$D(x) = \frac{2}{x^2} [e^{-x} + x - 1] \quad (4.41)$$

Une autre fonction qui apparait fréquemment dans les expressions des facteurs de forme des blocs de copolymères Gaussiens est:

$$H(x) = \frac{[1 - e^{-x}]}{x} \quad (4.42)$$

Dans le traitement des polymères cycliques, nous rencontrons aussi l'intégrale de Dawson ou des fonctions s'y apparentant telles que la fonction erreur à argument complexe.¹⁸ Dans ce cas, nous introduisons une autre fonction $C(x, v)$:

$$C(x, v) = \left(\frac{2}{\sqrt{x}} \right) \left[e^{-x/4} \int_v^{\sqrt{u}/2} dt e^{t^2} \right] \quad (4.43)$$

On peut noter, à titre d'exemple, que le facteur de forme d'un homopolymère cyclique peut s'écrire comme suit:¹⁹

$$C(u, v=0) = C(u) = \left(\frac{2}{\sqrt{u}} \right) \left[e^{-u/4} \int_0^{\sqrt{u}/2} dt e^{t^2} \right] \quad (4.44)$$

où $u = q^2 R_g^2$, $R_g = a \sqrt{\frac{N}{6}}$ est le rayon de giration d'une chaîne linéaire Gaussienne ayant N pour degré de polymérisation et une longueur monomérique a . En plus de ces définitions, nous utiliserons les quantités u_a et u_b qui sont liées à u et à f comme suit:

$$u_a = fu \quad u_b = (1-f)u/2 \quad (4.45)$$

Avec ces notations, nous pouvons écrire les expressions des facteurs de forme pour les trois copolymères décrits précédemment:

Le tribloc linéaire BAB

$$P_a(q) = D(u_a) \quad (4.46)$$

$$P_b(q) = \frac{D(u_b) + e^{-u_a} H(u_b)^2}{2} \quad (4.47)$$

$$P_{ab} = H(u_a)H(u_b) \quad (4.48)$$

Le dibloc linéaire BBA

Le fait que le bloc B dans ce copolymère est deux fois plus grand que celui dans le tribloc apparait clairement à travers le facteur 2 de u_b dans les équations ci-dessous:

$$P_a(q) = D(u_a) \quad (4.49)$$

$$P_b(q) = D(2u_b) \quad (4.50)$$

$$P_{ab} = H(u_a)H(2u_b) \quad (4.51)$$

Le dibloc cyclique BBA

Les facteurs de forme du dibloc cyclique sont tout à fait différents des précédents, ils comprennent l'intégrale définie en équation (4.43). Après avoir évalué numériquement cette intégrale, on trouve:

$$P_a(q) = \left[\frac{f - 1/2}{f^2} \right] C \left[u, \left(\frac{1}{2} - f \right) \sqrt{u} \right] + \frac{(1-f)H[uf(1-f)]}{f} \quad (4.52)$$

$$P_b(q) = \left[\frac{1/2 - f}{(1-f)^2} \right] C \left[u, \left(f - \frac{1}{2} \right) \sqrt{u} \right] + \frac{fH[uf(1-f)]}{(1-f)} \quad (4.53)$$

$$P_{ab}(q) = \frac{[C(u) - f^2 P_a(q) - (1-f)^2 P_b(q)]}{2f(1-f)} \quad (4.54)$$

A ce stade, pour déduire les amplitudes et les fréquences des modes propres de $S_{aa}(q, t)$ il suffit d'injecter ces résultats dans les expressions générales de $S_{ij}(q)$ et $\Omega_{ij}(q)$. Les résultats sont présentés ci-dessous et leurs incidences sont discutées en tenant compte des données expérimentales de diffusion dynamique publiées récemment par Amis et ses collaborateurs.^{9,10}

4.4. Résultats et discussion

Pour avoir un aperçu des effets d'architecture de chaîne sur la fonction de diffusion dynamique $S_{aa}(q, t)$, il est nécessaire de couvrir un large domaine de valeurs du vecteur d'onde q , allant au de-là du domaine restreint accessible par diffusion de lumière. Pour cette raison, nous examinons les variations des amplitudes et des fréquences des modes propres sur un intervalle de u compris entre 0 et 10; ce qui inclut le domaine des grands q accessible par la technique de 'spin echo' de neutrons. Dans les figures 4a et 4b ci-jointes, les conventions suivantes sont utilisées pour désigner les résultats obtenus pour les trois copolymères considérés: Les lignes en pointillés représentent les résultats relatifs au dibloc linéaire, celles en traits discontinus correspondent à ceux du tribloc linéaire, tandis que les lignes continues concernent le dibloc cyclique. La **figure 4a** donne respectivement les variations des amplitudes normalisées $A_{saa}/\varphi N$ et $A_{faa}/\varphi N$ en fonction de u , pour les modes lent et rapide. Les courbes supérieures représentent l'amplitude du mode lent $A_{saa}/\varphi N$ et celles inférieures représentent celle du mode rapide $A_{faa}/\varphi N$. De même, en **figure 4b**, nous présentons les variations des fréquences normalisées des modes propres en fonction de u . Les courbes supérieures et inférieures correspondent respectivement à $\Gamma_f/q^2 D_0$ et $\Gamma_s/q^2 D_0$ pour les modes rapide et lent. Ici, D_0 représente le coefficient de diffusion de la chaîne totale en supposant que le coefficient de frottement ζ soit égal à la moyenne de ζ_a et ζ_b :

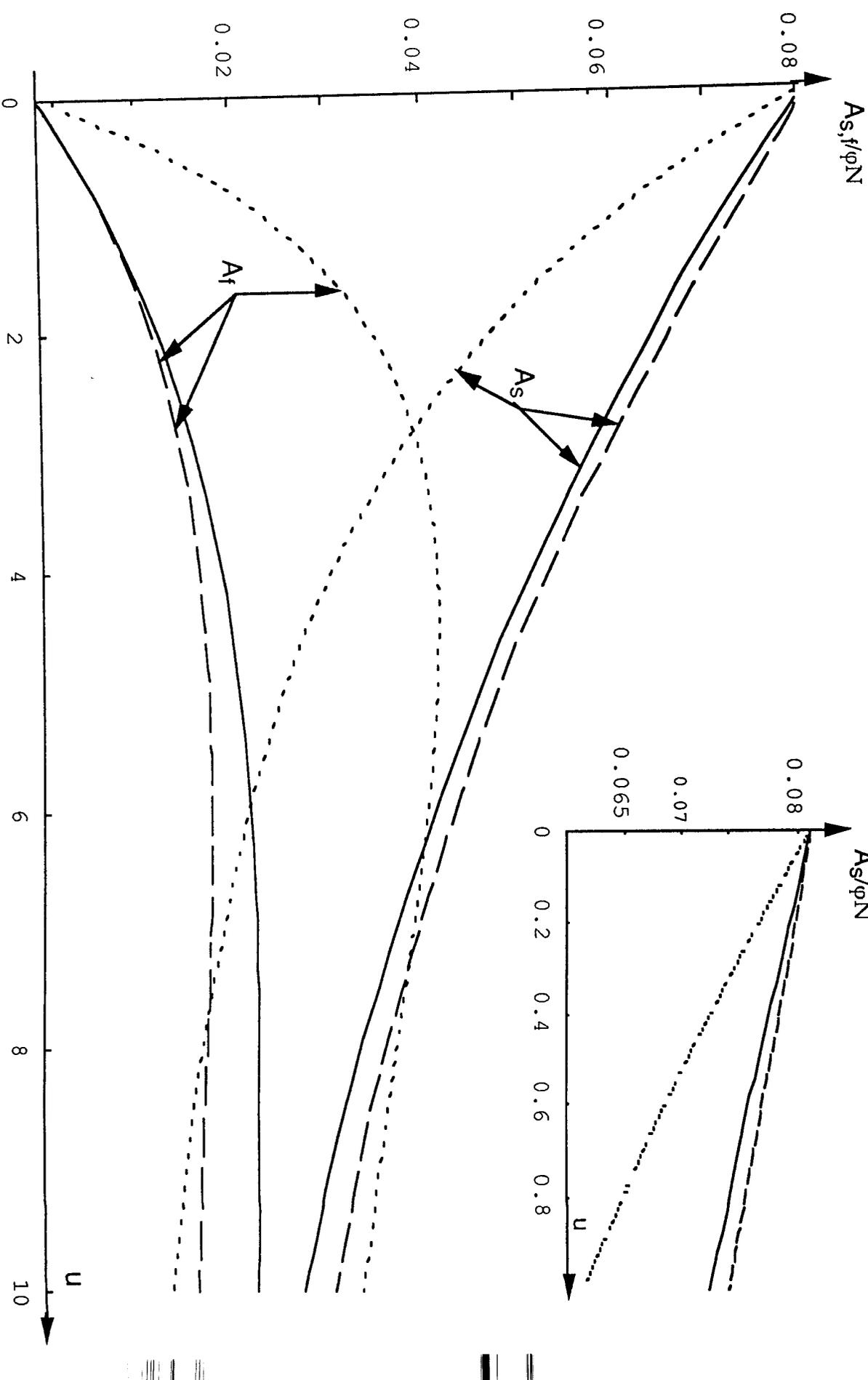
$$D_0 = \frac{K T}{N \zeta} \quad (4.55)$$

Pour tous les graphes, la concentration et les paramètres d'interaction ont été choisis tels que:

$$A_0 = \frac{c}{c^*} = 0.1 \quad c^* = \frac{1}{2 A_{2a} M} \quad (4.56)$$

$$\alpha = \frac{A_{2b}}{A_{2a}} = 5 \quad \beta = \frac{A_{2ab}}{A_{2a}} = 3.1 \quad (4.57)$$

Figure 4a : Variations des amplitudes normalisées des modes lent et rapide en fonction de u . Les courbes en pointillés correspondent au dibloc linéaire, celles en traits discontinus au tribloc linéaire et celles en trait continu au dibloc de copolymère cyclique. La figure insérée représente une vue détaillée de la variation d'amplitude du mode lent pour $0 < u < 1$, accessible par diffusion de lumière. $f = 1/3$; $\alpha = A_{2b} / A_{2a} = 5$; $A_0 = 2 A_{2a} Mc = (c/c^*) = 0.1$; $\beta = A_{2ab} / A_{2a} = 3.1$



$\Gamma_{s,f}/(q^2D_0)$

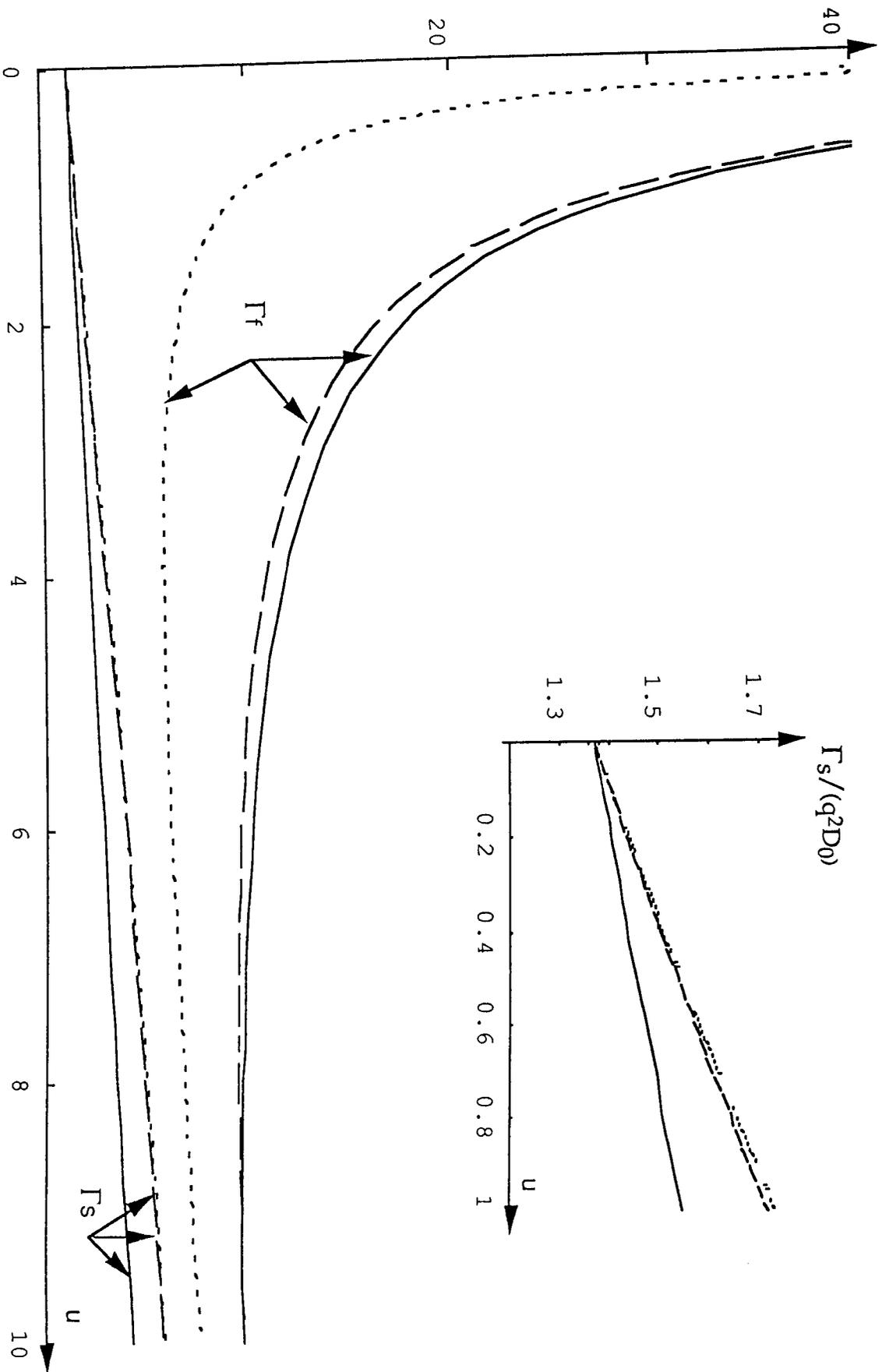


Figure 4b : Variations respectives des fréquences de relaxation normalisées $\Gamma_f/D_0 q^2$ et $\Gamma_s/D_0 q^2$ en fonction de u , pour les modes rapide et lent. La figure insérée représente une vue détaillée de la fréquence du mode lent pour $0 < u < 1$, accessible par diffusion de lumière. Les symboles et les valeurs numériques sont identiques à ceux de la figure 4a.

Si on suppose que le second coefficient du viriel du polystyrène (PS) dans le cyclohexane est approximativement $A_{2a} = 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3$, en prenant un poids total moléculaire $M = 4 \times 10^4 \text{ g/mole}$, on peut introduire une concentration critique $c^* = [2A_{2a}M]^{-1}$ qui est comparable à la concentration de recouvrement. Pour les valeurs numériques données précédemment, on trouve $c^* = 0.125 \text{ g/cm}^3$, cette dernière est approximativement quatre fois plus importante que celle utilisée par Amis et ses collaborateurs.^{9,10}

Dans les mesures de diffusion quasi-élastique de lumière, Amis et ses collaborateurs ont couvert le domaine de concentration: $3.59 \text{ mg/ml} < c < 29.8 \text{ mg/ml}$, et dans les mesures de diffusion statique: $0.05 \text{ mg/ml} < c < 30 \text{ mg/ml}$. En fonction du paramètre $A_0 \equiv c/c^*$, la plus importante concentration expérimentale serait approximativement $A_{0\text{max}} \approx 0.25$. Les graphes des figures 4a et 4b ont été tracés en utilisant une valeur intermédiaire $A_0 = 0.1$ qui devrait correspondre à la concentration $c = 12.5 \text{ mg/ml}$. En ce qui concerne les autres paramètres d'interaction utilisés pour ces graphes, la quantité $\alpha = (A_{2b}/A_{2a})$ est prise égale à 5, signifiant que le cyclohexane dissout à peu près cinq fois mieux le PDMS que le PS. La quantité $\beta = A_{2ab}/A_{2a}$ est donnée par:

$$A_{2ab} = A_0^* \left(\frac{1}{\varphi_s} - \chi_{as} - \chi_{bs} + \chi_{ab} \right) = \frac{A_{2a} + A_{2b}}{2} + \chi_{ab} A_0^* \quad (4.58)$$

$$\beta = \frac{A_{2ab}}{A_{2a}} = \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2} + \chi_{ab} A_0^* \quad (4.59)$$

En faisant $\alpha = 5$ et $\chi_{ab} A_0^* = 0.1$ on obtient $\beta = 3.1$.

Ces valeurs sont choisies dans le reste de ce travail conjointement à $f = 1/3$ d'après les systèmes considérés par Amis et ses collaborateurs. En outre, en considérant la longueur d'onde et l'angle de diffusion utilisés dans les références 9 et 10 ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$, $30^\circ < \theta < 145^\circ$) et en prenant un rayon de giration $R_g = 130 \text{ \AA}$, on trouve que

la valeur maximale de $u^2 = q^2 R_g^2$ atteinte dans ces expériences correspond à $u_{\max} \approx 0.15$.

Les graphes insérés dans les figures 4a et 4b montrent des vues détaillées des variations des amplitudes et des fréquences dans l'intervalle $0 < u < 1$ correspondant aux conditions des mesures expérimentales de la diffusion quasi-élastique de la lumière. Les figures 4a et 4b montrent que, dans cet intervalle de u , aussi bien les amplitudes que la fréquence du mode rapide présentent des différences importantes entre le dibloc linéaire d'une part, et les tribloc et dibloc cycliques d'autre part. La fréquence du mode lent semble comparable pour les copolymères linéaires. Pour les faibles vecteurs d'onde q où les mesures de diffusion de lumière ont été faites, les amplitudes du mode rapide sont nulles à $q = 0$ et représentent moins de 2 % de l'amplitude totale au delà de $u = 0.5$. Dans le même intervalle de q , on remarque que la fréquence normalisée du mode rapide Γ_f / q^2 est très élevée. Elle tend vers l'infini en comme q^{-2} lorsque q tend vers zéro, impliquant que Γ_f est finie à $q = 0$. C'est un processus non diffusif qui est caractéristique des propriétés structurales des bloc de copolymères. Ceci a été prédit théoriquement pour les copolymères linéaires à l'état de bulk¹ et en solution² et observé pour la première fois lors d'expériences de diffusion de lumière⁴ et de diffusion neutronique^{5,6} sur divers copolymères linéaires. Cependant, jusqu'ici aucun résultat analogue n'a été rapporté pour les copolymères cycliques. En ce qui concerne les systèmes étudiés par Amis et ses collaborateurs, du fait des faibles valeurs de q et des grands intervalles de temps disponibles dans ces expériences, le mode structural est trop rapide pour être observé. Pour ce système, il ne pourrait être détecté que si on a accès aux grandes valeurs de q et pour de petits intervalles de temps accessibles seulement par technique de 'spin echo' de neutrons. La figure 4a montre que pour le dibloc linéaire, les amplitudes des deux modes se coupent à $u \approx 3$, tandis que pour le tribloc et le copolymère cyclique les amplitudes du mode lent restent supérieures à leurs homologues pour le mode rapide sur tout l'intervalle de u utilisé dans les calculs. Ce résultat montre que pour le tribloc et le cycle, la région de u favorable à l'observation simultanée des deux modes, à cette concentration est $u = 3-8$. Dans cette région, les amplitudes du mode rapide sont supérieures de 25 % à l'amplitude totale, et sa fréquence de relaxation est plus grande que celle du mode lent. Pour le dibloc linéaire, cette région semble décalée vers les faibles valeurs de q correspondant à $u \approx 1-3$; les amplitudes sont comparables mais les fréquences sont nettement différentes. Les amplitudes du mode rapide reflètent clairement l'architecture du bloc copolymère et montrent la variation usuelle de l'intensité diffusée en fonction de q . Elle est nulle à $q = 0$ et présente un maximum à $q = q_m$.



Ce pic est plus évident dans le cas du dibloc linéaire et se situe à $u_m = 4$ ou ce qui est équivalent, à $q_m \approx 2/R_g$. En dépit du fait, que le rayon de giration total soit le même pour les deux copolymères linéaires, on trouve que pour le tribloc linéaire, le maximum est moins accentué et sa position est décalée vers les u élevés, plus précisément entre $u_m = 5$ et 6 . Pour le copolymère cyclique, le maximum est également large et déplacé vers les u élevés. En admettant que $q_m \approx 2/R_{gc}$ et en rappelant que le rayon de giration d'un polymère cyclique R_{gc} est plus petit que celui de son homologue linéaire, ($R_{gc} = R_g/\sqrt{2}$), on trouve effectivement que pour le copolymère cyclique q_m décroît dans le facteur $\sqrt{2}$, ce qui est en accord avec la tendance observée précédemment.

Dans une récente étude sur le pic de diffusion relatif au multibloc de copolymères linéaire et cyclique, Benoit et ses collaborateurs²⁰ ont observé que lorsque le nombre de blocs est suffisamment grand, ces multiblocs présentent le même pic de diffusion. Si on réduit le nombre de blocs, les courbes de diffusion se décalent dans des directions opposées dépendant de la nature de la chaîne (linéaire ou cyclique). Pour les copolymères linéaires, les courbes se décalent vers le haut lorsque le nombre de blocs décroît tandis que pour les copolymères cycliques elles se décalent vers le bas. Une conséquence importante, de ce comportement, est que la probabilité de séparation microphase sera accrue pour la chaîne linéaire et réduite pour la chaîne cyclique, lorsque le nombre de blocs est réduit. Bien que la figure 4a présente séparément deux parties différentes de l'intensité diffusée, le fait que l'amplitude du mode rapide du dibloc linéaire soit plus importante que celle du tribloc, est en accord avec les observations précédentes. Nous avons considéré le cas du tribloc de copolymère cyclique et nous nous attendions à ce que les courbes de l'amplitude correspondante se décalent vers le bas par rapport à celle du dibloc cyclique.

L'amplitude du mode lent décroît lorsque q augmente et reflète, essentiellement, le comportement que l'on devrait obtenir à partir d'une solution d'homopolymères dans des conditions de bon solvant. De la même manière, sa fréquence Γ_s varie comme suit:

$$\Gamma_s/q^2 = D_s [1 + \text{const.} \cdot q^2] \quad (4.60)$$

où la constante, indépendante de q , est plutôt faible telle que l'on peut le voir à partir des pentes des courbes inférieures en figure 4b. D_s est le coefficient de diffusion du mode lent

(slow mode), c'est une fonction de la concentration qui coïncide avec D_0 en solution infiniment diluée, c'est à dire, $D_S(c=0) = D_0$. Pour $u \leq 1$, Γ_S est proportionnelle à q^2 indiquant que le processus est diffusif. Lorsque u croit, on trouve que $\Gamma_S = q^4$, ce qui est illustratif de la dynamique de Rouse. Le même comportement est observé pour les trois copolymères sauf que la pente de la chaîne cyclique est légèrement inférieure indiquant une valeur plus petite de la constante introduite dans l'équation (4.60). Ce modèle ne nous permet pas de faire la distinction entre les coefficients de diffusion des trois copolymères puisque Γ_S est normalisée par rapport au coefficient de self-diffusion et l'extrapolation de Γ_S/D_0q^2 à $q=0$ est la même, indépendamment du système. Pour faire cette distinction, il est nécessaire d'aborder le calcul spécifique du coefficient de self-diffusion et d'examiner sa dépendance en fonction de l'architecture de chaîne. Un tel calcul serait utile mais se situe en dehors du cadre de notre présent travail. Il est intéressant de noter que le mode lent dans le présent modèle possède des propriétés similaires à celles du mode rapide observé par Amis et ses collaborateurs et n'a, certainement, aucun lien avec leur mode lent. Ce dernier est plutôt dû aux agrégats qui se forment lorsque la température est plus basse à une certaine valeur critique. Cette température critique semble être 20°C pour le tribloc de copolymère et probablement au-dessous de 12°C pour la chaîne cyclique. S'appuyant sur les arguments de champ moyen, une telle transition de phase n'est pas prise en considération dans le calcul du modèle simple présenté.

Il a été constaté précédemment que le premier cumulante de $S_{aa}(q, t)$ coïncide avec la valeur moyenne pondérée de Γ_f et Γ_S par rapport aux amplitudes A_{faa} et A_{saa} . En combinant les équations (4.32) à (4.40) et l'équation (4.20), on obtient l'expression donnant cette fréquence:

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{q^2 K T M_{aa}(q)}{S_{aa}(q)} \quad (4.61)$$

Dans le modèle de Rouse, la mobilité est indépendante de q et est donnée par $M_{aa} = \phi_a / \zeta_a$, avec $\phi_a = f\phi$ et $\zeta_a = \zeta$. En remplaçant dans l'équation (4.61) et en utilisant l'équation (4.20), nous obtenons:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Gamma \rangle}{q^2 D_0} &= \frac{1 + A_0 f^2 P_a}{P_a + A_0 \alpha (1-f)^2 \Delta P} + \frac{A_0 \alpha (1-f)^2 P_b}{P_a + A_0 \alpha (1-f)^2 \Delta P} \\ &+ 2 \frac{A_0 \beta f(1-f) P_{ab}}{P_a + A_0 \alpha (1-f)^2 \Delta P} + \frac{[A_0 f(1-f)]^2 (\alpha - \beta)^2 \Delta P}{P_a + A_0 \alpha (1-f)^2 \Delta P} \quad (4.62) \end{aligned}$$

A la limite, lorsque q tend vers zéro, les facteurs de forme P_a , P_b et P_{ab} sont normés à 1 et nous avons le résultat simple suivant:

$$\frac{\langle \Gamma \rangle}{[q^2 D_0]_{q=0}} = 1 + \left(\frac{c}{c^*} \right) [f^2 + \alpha (1-f)^2 + 2\beta f(1-f)] \quad (4.63)$$

où par définition $\frac{c}{c^*} = A_0$. L'équation (4.62) ne dépend pas du type de copolymère sauf peut être par l'intermédiaire des paramètres d'interaction A_{2a} , α et β . On montre que

$\langle \Gamma \rangle / [D_0 q^2]_{q=0}$ varie linéairement avec la concentration suivant l'équation :

$$\frac{\langle \Gamma \rangle}{[D_0 q^2]_{q=0}} = 1 + 2A_{2app} M C \quad (4.64)$$

$$A_{2app} = A_{2a} [f^2 + \alpha (1-f)^2 + 2\beta f(1-f)] \quad (4.65)$$

Si $A_{2a} = 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3$, $\alpha = 5$, $\beta = 3.1$, on trouve $A_{2app} = 3.71 \times 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3$ qui coïncide avec le second coefficient du viriel apparent expérimental obtenu pour le copolymère cyclique. Cet accord suggère que les prédictions théoriques conjointement à ces valeurs numériques, en particulier les paramètres d'interaction correspondent à des choix raisonnables.

Il est bon de noter qu'à la limite de $q = 0$, l'amplitude du mode rapide est nulle et la relaxation de $S_{aa}(q=0, t)$ est entièrement due au mode lent. Dans ce cas, le premier cumulant $\langle \Gamma \rangle$ coïncide avec la fréquence du mode lent. Ceci peut être constaté à partir de

l'intersection avec l'axe vertical en figure 4b, où l'ordonnée à l'origine est approximativement 1.37 et s'accorde avec les prédictions de l'équation (4.65).

4.5. Conclusion

Ce travail fournit un cadre théorique pour l'étude comparative des propriétés dynamiques de copolymères cyclique et linéaire en solution. Il prédit deux modes de relaxation pour la fonction de diffusion dynamique. Les amplitudes et les fréquences de ces modes sont analysées en fonction du vecteur d'onde de diffusion et de la concentration en polymère. Cette étude a été suscitée par les récentes expériences de diffusions statique et dynamique rapportées par Amis et ses collaborateurs sur des copolymères linéaire et cyclique constitués de blocs de PDMS et de PS en présence de cyclohexane. Ces expériences ont guidé nos recherches, en particulier, lors du choix des paramètres théoriques. Il est vrai, qu'étant donné les conditions de ces expériences, une étude théorique beaucoup plus simple, basée sur la méthode des perturbations devrait être suffisante pour l'analyse de ces résultats. [Si on admet que le mouvement expérimental rapide correspond au mode théorique lent, alors le problème devient presque trivial et pas très différent du problème standard de diffusion dans une solution binaire d'homopolymères. Cependant, notre but dans la présente étude est de dégager quelques propriétés intéressantes des blocs de copolymères cyclique et linéaire et d'insister sur le fait que certains aspects tel que le mode structural ne peuvent être observés que dans un intervalle étendu du vecteur de diffusion et que les échelles de temps dépassent les intervalles accessibles à l'appareil de diffusion de lumière utilisé par Amis et ses collaborateurs.

En outre, les transitions observées aussi bien en diffusion statique que dynamique à partir du tribloc de copolymère sont probablement dues aux agrégats ou à la formation de micelle comme il a été observé par Amis et ses collaborateurs. Cette transition de phase n'est point abordée à partir d'un formalisme théorique et devrait être complétée par un troisième mode, une sorte de processus ultra lent comme il a déjà été observé dans le travail de Duval et ses collaborateurs.²¹

L'une des principales hypothèses, faite ici, concerne en particulier l'équation (4.1) où on a, non seulement, négligé les effets de mémoire mais supposé, aussi, que toutes les informations sont contenues dans la matrice du premier cumulatif $\Omega(q)$. Il existe d'autres modèles pour l'étude dynamique des mélanges de polymères à plusieurs composants. L'un de ces modèles est l'extension directe de la RPA proposée par Jannink et de Gennes²² et appliquée



dernièrement à la diffusion neutronique par Csiba et ses collaborateurs²³. En utilisant cette procédure, on peut améliorer, substantiellement, la description dynamique du système par l'incorporation de tous les effets possibles qui peuvent gouverner le mouvement d'une chaîne isolée et, en particulier, les effets de mémoire et des interactions hydrodynamiques de longue portée. Cette méthode est différente de celle adoptée dans le cas présent. Elle est assez séduisante, par ce qu'elle est, peut être, la seule à avoir permis de mieux comprendre la signification physique des modes. Surtout en ce qui concerne le mode structural ou mode rapide qui dépend fortement de la dynamique de la chaîne isolée, on peut mieux contrôler le phénomène qui gouverne le mode rapide et indiquer la part du spectre de relaxation qui contribue à la création de la fréquence de relaxation Γ_f . Cependant, cette méthode exige un travail numérique important qui ne peut être réalisé qu'avec une précision limitée et qu'au dépend de toute simplicité. De telles difficultés mathématiques pourraient, peut être, éclipser le but recherché: ces effets distinctifs qui sont dûs à la présence de chaînes cycliques dans les mélanges d'homopolymère et de copolymère comparés à leurs systèmes homologues constitués exclusivement de chaînes linéaires.

En ce qui concerne l'interprétation physique des modes de relaxation pour des mélanges à plusieurs composants d'homopolymères et / ou de copolymères prédite par des théories similaires à celle présentée ici, on peut trouver des démonstrations rigoureuses dans plusieurs publications de Akcasu et ses collaborateurs.^{3,24,25}

Références

1. Akcasu, Z.; Benmouna, M. and Benoit, H. *Polymer* 1986, **27**, 1935.
2. Benmouna, M.; Benoit, H.; Borsali, R. and Duval, M. *Macromolécules* 1987, **20**, 2620.
3. Akcasu, Z. In *Dynamic Light Scattering*, Wyn Brown Ed., Oxford University Press, Oxford, 1994.
4. Borsali, R.; Fischer, E. W. and Benmouna, M. *Phys. Rev. A* 1991, **43**, 5732.
5. Borsali, R.; Benoit, H.; Legrand, J. F.; Duval, M.; Picot, C.; Benmouna, M. and Farago, B. *Macromolécules* 1989, **22**, 4119.
6. Duval, M., Picot, C.; Borsali, R.; Benoit, H and Benmouna, M. And Lartigue, C., *Macromolécules* 1991, **24**, 3185.
7. Jian, T.; Anastasiadis, S. H. ; Semenov A. N.; Fytas, G.; Fleischer, G. and Vilsov, A. D., *Macromolécules* 1995, **28**, 2439.
8. Pan, C.; Maurer, W.; Liu, Z.; Lodge, T. P.; Stepanek, P.; Von Meerwall, E. D. and Watanebe, H. *Macromolécules* 1995, **28**, 1643.
9. Amis, E. J.; Hodgson, D. F. *Polym. Prep.* 1991, **32**, 617.
10. Amis, E. J.; Hodgson, D. F. and Wu, W. J. *Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1993, **31**, 2049.
11. Benmouna, M.; Fischer, E. W; Bensafi, A. and Khaldi, S. To be published in *J. Polym. Science: Part B, Polym. Phys. Ed.*
12. Giebel, L.; Borsali, R.; Fischer, E. W and Meier, G. *Macromolécules*, 1990, **23**, 4054.
13. Strazielle, C.; M. and Benmouna, M. *Macromolécules*, 1994, **27**, 4960.
14. Doi, M. and Edwards, S. F. *Dynamic Theory of polymer solution*, 1986, Clarendon Press, Oxford.
15. Higgins, J. and Benoit, H. *Neutron scattering of polymers* 1994, Oxford University Press, Oxford.
16. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry* 1953, Cornell University Press, Ithaca.
17. Hammouda, B., *Macromolécules* 1993, **26**, 4800.
18. Abramowitz, M. and Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical functions*, 1964, AMS 555, NBS. Also, Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. W. *Tables of Integrals, Series and Products*, 1965, Academic press, New York.
19. Casassa, E. F., *J. Polym. Sci. Part A* 1965, **3**, 604.



20. Kosmas, M.; Benoit, H. And Hadziioannou, G. *Colloid Polym. Sci.* 1994, **272**, 1.
21. Duval, M.; Haida, H.; Lingelser, J. P. And Gallot, Y. *Macromolécules* 1991, **24**, 6867.
22. Jannink, G. And de Gennes, P. G., *Chem. Phys.* 1968, **48**, 2260.
23. Csiba, T.; Jannink, G.; Durand, D.; Papoular, R.; Lapp, A.; Auvray, L.; Boue, F.; Cotton, J. P. and Borsali, R. *J. Phys.* 1991, **1**, 381.
24. Akcasu, Z.; Klein, R. and Hammouda, B. *Macromolécules* 1993, **26**, 4136.
25. Tombakoglu, M. and Akcasu, Z. *Polymer*, 1992, **33**, 1127.



Chapitre 5

Dynamique de Mélanges d'Homopolymères et de Copolymères Linéaires et Cycliques



5.1. Introduction

Les polymères cycliques présentent, à tout point de vue, des différences importantes par rapport à leurs homologues linéaires. Ces différences ont fait l'objet de travaux de recherche depuis de nombreuses années.¹⁻⁵ L'intérêt pour les polymères cycliques a été suscité pour des raisons de recherches fondamentale et appliquée. Comparée à celle des mélanges de chaînes linéaires, la compatibilité accrue des mélanges d'homopolymères cycliques les rend plus intéressants dans bon nombre d'applications. D'un point de vue théorique, les macromolécules cycliques constituent des polymères modèles où les effets de bout de chaîne sont nuls. Dans de nombreux cas, ces effets peuvent avoir des conséquences importantes, en particulier lorsqu'il s'agit de chaînes courtes. Récemment, Dudowicz et Freed⁶⁻⁸ ont examiné en détail les effets de bout de chaîne sur le paramètre d'interaction χ_{ab} en utilisant la théorie généralisée de groupe de réseaux appliquée aux polymères. Pour les mélanges et à des degrés de polymérisation N élevés, ils trouvent que le paramètre d'interaction est la somme d'un terme indépendant de N et d'un terme correctif inversement proportionnel à N , provenant des effets de bout de chaîne. La correction engendrée par les termes $1/N$ dûs aux effets de bout de chaîne est identiquement nulle pour les polymères cycliques. Cependant, des études fondamentales de propriétés physiques des polymères peuvent être utilement entreprises en l'absence de l'effet de bout de chaîne. Ces dernières années, de nombreuses études ont été effectuées sur les propriétés thermodynamiques et structurales des homopolymères cycliques.⁹⁻¹⁴ Relativement, peu de recherches ont été consacrées aux propriétés dynamiques de ces systèmes¹⁵⁻²¹ et encore moins à celles des copolymères cycliques.^{14,17,20,21} L'objet de ce chapitre est de tenter de combler cette lacune, d'étudier les propriétés dynamiques de diffusion de mélange d'homopolymères et de copolymères cycliques et de comparer les résultats à ceux obtenus dans le cas des mélanges de chaînes linéaires.

5.2. La fonction de diffusion dynamique et sa fréquence de relaxation

Considérons un mélange constitué d'un dibloc de copolymère cyclique AB et d'homopolymères cycliques A et B. En supposant le mélange incompressible, on constate que la fonction de diffusion dynamique évolue dans le temps suivant une exponentielle simple.²²⁻²⁶



$$S(q, t) = S(q) e^{-\Gamma(q) t} \quad (5.1)$$

où t est le temps, q l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion, $S(q)$ le facteur de structure statique, et $\Gamma(q)$ la fréquence de relaxation des fluctuations de composition. L'étude dynamique devient beaucoup plus complexe lorsque le système est compressible ; de telles complexités ne sont pas examinées dans le présent travail.

En absence de l'interaction hydrodynamique et des effets de mode de couplage, $\Gamma(q)$ est liée à $S(q)$ par la relation:

$$\Gamma(q) = q^2 \frac{K T}{\zeta} S^{-1}(q) \quad (5.2)$$

où KT est l'énergie thermique et ζ , le coefficient de frottement monomérique, en supposant, pour simplifier, que $\zeta_a = \zeta_b = \zeta$. Dans ce travail, nous avons concentré notre attention sur les mélanges d'homopolymères A, B et de copolymères AB. La condition d'incompressibilité implique l'existence d'un seul facteur de structure, soit.^{22,23,25-27}

$$S(q) = S_{aa}(q) = S_{bb}(q) = -S_{ab}(q). \quad (5.3)$$

En utilisant l'approximation de la phase aléatoire (RPA) pour le calcul de $S(q)$, on obtient la fréquence de relaxation dynamique:

$$\frac{\Gamma(q)}{q^2 \frac{K T}{\zeta}} = \frac{S_a^0 + S_b^0 + 2 S_{ab}^0}{S_a^0 S_b^0 - S_{ab}^0} - 2 \chi_{ab} \quad (5.4)$$

où χ_{ab} est le paramètre d'interaction de Flory entre les monomères A et B. Pour les diblocs de copolymères, Dudowicz et Freed⁶⁻⁸ ont trouvé un terme correctif supplémentaire au paramètre d'interaction de Flory qui varie comme $1/N$, et est associé à la présence de la jonction AB.

Les calculs spécifiques au cas du dibloc de copolymère polystyrène-polymétacrylate montrent que la correction induite par l'effet de jonction est beaucoup plus importante que celle due aux effets de bout de chaîne et est principalement responsable de la différence entre l'interaction

dans les diblocs de copolymères et les mélanges de chaînes linéaires correspondants. Dans l'équation (5.3), S_a^0 , S_b^0 , S_{ab}^0 sont les facteurs de structure sans interaction. Pour les mélanges étudiés, ces dernières quantités sont données par:

$$S_a^0 = \Phi_{ac} N_{ac} P_{ac} + \Phi_{ah} N_{ah} P_{ah} \quad (5.5)$$

$$S_b^0 = \Phi_{bc} N_{bc} P_{bc} + \Phi_{bh} N_{bh} P_{bh} \quad (5.6)$$

$$S_{ab}^0 = \sqrt{\Phi_{ac} \Phi_{bc} N_{ac} N_{bc}} P_{abc} \quad (5.7)$$

Les indices c et h se rapportent, respectivement, au copolymère et à l'homopolymère. Les Φ représentent les fractions volumiques, les N, les degrés de polymérisation et les P, les facteurs de forme. Les fractions volumiques du copolymère et de l'homopolymère sont données respectivement par: $\Phi_c = \Phi_{ac} + \Phi_{bc}$ et $\Phi_h = \Phi_{ah} + \Phi_{bh}$. Les équations (5.1) à (5.7) sont valables quelle que soit l'architecture des chaînes. Cette architecture est introduite à travers les modèles adoptés pour les facteurs de forme $P(q)$. Pour les systèmes de chaînes linéaires, on a:

$$P_{ah} = D(u_{ah}) ; \quad P_{ac} = D(u_{ac}) \quad (5.8)$$

$$P_{bh} = D(u_{bh}) ; \quad P_{bc} = D(u_{bc}) \quad (5.9)$$

$$P_{abc} = H(u_{ac}) H(u_{bc}) \quad (5.10)$$

où $D(u)$ est la fonction classique de Debye:

$$D(u) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} + u - 1) \quad (5.11)$$

et $H(u)$, la fonction suivante:

$$H(u) = \frac{1 - e^{-u}}{u} \quad (5.12)$$

Pour les homopolymères cycliques A et B, les facteurs de forme sont différents.

Premièrement, on a recours à la fonction de Casassa¹ pour déterminer le facteur de forme $P_{ih}(q)$ de l'homopolymère cyclique:

$$P_{ih}(q) = \frac{2}{\sqrt{u_{ih}}} \left(e^{-u_{ih}/4} \int_0^{\sqrt{u_{ih}}/2} e^{t^2} dt \right) \quad (5.13)$$

où u_{ih} est donné par l'expression suivante, en supposant que la longueur statistique a soit la même pour les polymères A et B:

$$u_{ih} = q^2 \frac{N_{ih}}{6} a^2 \quad (5.14)$$

Deuxièmement, dans le cas d'un copolymère cyclique AB, nous avons besoin des facteurs de forme suivants:¹¹⁻²¹

$$P_{ac}(q) = \frac{f-1/2}{f^2} C \left(u_c, \left(\frac{1}{2} - f \right) \sqrt{u_c} \right) + \frac{1-f}{f} H [u_c f(1-f)] \quad (5.15)$$

$$P_{bc}(q) = \frac{1/2-f}{(1-f)^2} C \left(u_c, \left(f - \frac{1}{2} \right) \sqrt{u_c} \right) + \frac{f}{1-f} H [u_c f(1-f)] \quad (5.16)$$

$$P_{abc} = \frac{C(u_c, 0) - f^2 P_{ac}(q) - (1-f)^2 P_{bc}(q)}{2f(1-f)} \quad (5.17)$$

où f est la composition du copolymère:

$$f = \frac{N_{ac}}{N_{ac} + N_{bc}} = \frac{N_{ac}}{N_c} \quad (5.18)$$

u_c étant défini par:

$$u_c = q^2 \frac{N_c a^2}{6} \quad (5.19)$$

$N_c = N_{ac} + N_{bc}$ est le degré de polymérisation total du copolymère. La fonction $C(x, v)$ est donnée par:

$$C(x, v) = \frac{2}{\sqrt{x}} e^{-x/4} \int_v^{\sqrt{x}/2} e^{t^2} dt \quad (5.20)$$

5.3. Résultats et discussions

La figure 5a représente les variations de $\Gamma/(q^2 KT/N_c \zeta)$ en fonction de q^2 pour des mélanges de chaînes cycliques (lignes continues) et de chaînes linéaires (lignes discontinues) et pour différentes valeurs de la fraction volumique Φ_c du copolymère. Les deux courbes supérieures correspondent au copolymère pur. En l'absence d'homopolymères, on observe que la limite de $\Gamma(q)/q^2$ est infinie lorsque q tend vers zéro. La dynamique à cette limite n'est pas caractéristique du processus de diffusion comme c'est le cas habituellement pour les homopolymères mais décrit plutôt le mode structural interne du copolymère. Ce comportement est connu pour les solutions de polyelectrolyte et est appelé mode plasmon.^{28,29}

Si on ajoute une petite quantité d'homopolymères A et / ou B, la limite de $\Gamma(q)/q^2$ devient finie lorsque q tend vers zéro; cette limite peut être importante si Φ_{ah} et / ou Φ_{bh} sont faibles. Les courbes passent par un minimum à q_m et croissent lorsque q augmente. Cependant, si la concentration du copolymère est faible ($\Phi_c < 0.4$), le minimum disparaît et $\Gamma(q)/q^2$ croît d'une façon monotone en fonction de q^2 pour les deux systèmes constitués de chaînes cycliques et de chaînes linéaires. On constate que les limites de $\Gamma(q)/q^2$ lorsque q tend vers zéro, pour Φ_c différent de 1, sont les mêmes pour les polymères cycliques et linéaires. Ceci est dû au fait que les paramètres thermodynamiques χ_{ab} des chaînes cycliques et des chaînes linéaires ont été supposés égaux. On sait que la variation du paramètre d'interaction χ_{ab} en fonction de la température se compose de deux contributions, l'une enthalpique et l'autre entropique:

$$\chi_{ab} = \frac{A}{T} + B \quad (5.21)$$

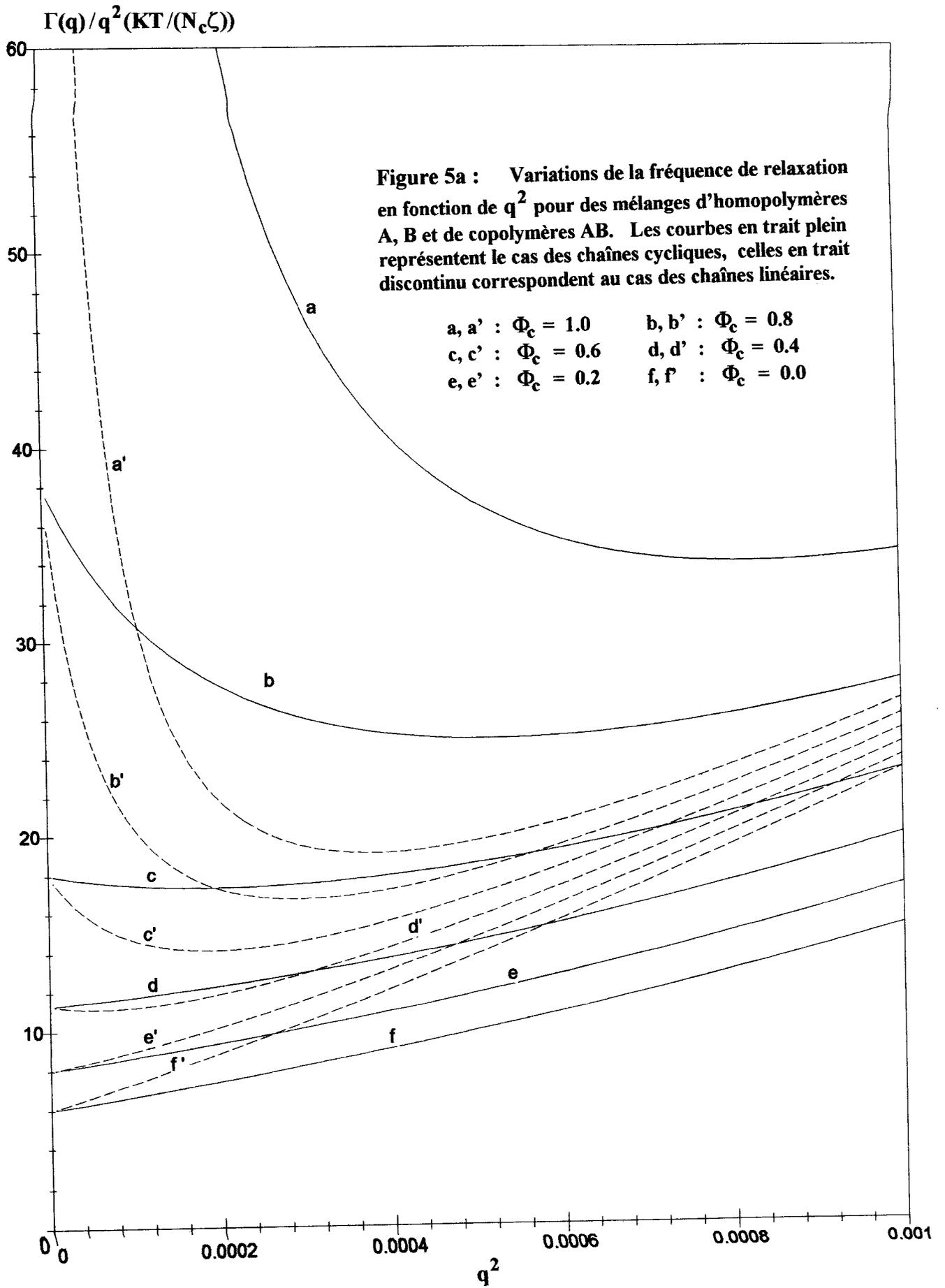
Selon Dudowicz et Freed⁶⁻⁸, bien que la contribution du terme entropique B soit importante et celle du terme enthalpique A faible, A et B devraient dépendre linéairement de $1/N$.

Ceci conduit à conclure que χ_{ab} dépend faiblement de la température. Les calculs de Dudowicz et Freed utilisant la théorie des groupes de réseaux avec un terme correctif en $1/N$ se révèlent très utiles pour l'analyse de diverses données expérimentales³⁰⁻³². Dans le cas présent, les effets de jonction et ceux de bout de chaîne sont négligés et le paramètre d'interaction χ_{ab} est supposé le même pour des paires de monomères appartenant soit à des chaînes cycliques soit à des chaînes linéaires, homopolymères ou copolymères. Pour un même degré de polymérisation, les récentes simulations de Monté Carlo faites par Pakula³³ ont montré que le paramètre χ_{ab} des chaînes cycliques est plus petit que celui des chaînes linéaires. Si on tient compte de tous ces effets, on devrait trouver, à la limite de $\Gamma(q)/q^2$ lorsque q tend vers zéro, que le coefficient de diffusion pour les mélanges de polymères cycliques est plus grand que celui des mélanges de polymères linéaires. Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux montrant que la dynamique des polymères cycliques est plus rapide que celle de leurs homologues linéaires.

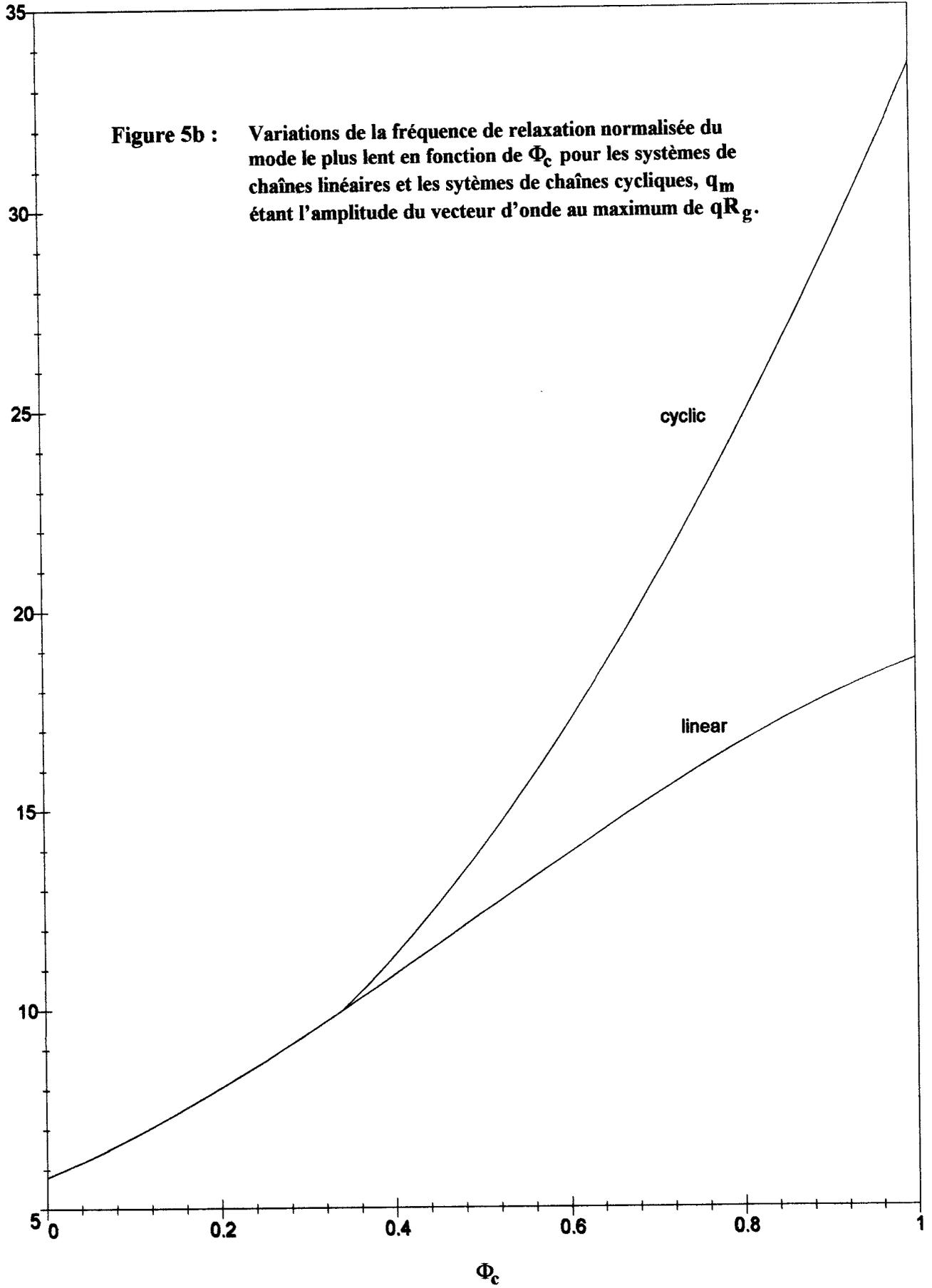
La figure 5a montre que dans l'intervalle $0.4 < \Phi_c < 1$ les courbes en trait discontinu (chaînes linéaires) sont situées au-dessous de celles en trait continu (chaînes cycliques) pour les petites valeurs de q . Elles décroissent tout d'abord, puis atteignent un minimum et ensuite croissent en coupant les courbes en trait continu. Ceci signifie que la dynamique des chaînes cycliques est plus lente pour les petites valeurs de q . Mais au-delà des points d'intersection des courbes en trait continu avec celles en trait discontinu, la dynamique des polymères cycliques devient plus rapide. Le comportement est légèrement différent pour $\Phi_c < 0.4$ où l'influence des homopolymères sur la dynamique est beaucoup plus importante que celle du copolymère. Dans ce cas, la dynamique des chaînes cycliques est plus lente que celle des systèmes de chaînes linéaires. On devrait se souvenir, cependant, que ce résultat ne tient compte ni de l'influence des effets de jonction ni de celle de bouts de chaîne sur le paramètre d'interaction χ_{ab} .

La figure 5b représente les variations de la fréquence normalisée au minimum $\Gamma_m / (q_m^2 K T / N_c \zeta)$ en fonction de Φ_c pour des systèmes de chaînes cycliques et de chaînes linéaires. Rappelons que $2\pi/q_m$ représente la longueur d'onde du mode des fluctuations de compositions le plus lent. Pour être en accord avec les observations faites précédemment, notons que dans l'intervalle $0 < \Phi_c < 0.4$, la dynamique du mode le plus lent est la même pour les chaînes cycliques et les chaînes linéaires. Au-delà de $\Phi_c = 0.4$ ce mode décroît beaucoup plus rapidement pour les polymères cycliques. Le mouvement rapide dans la dynamique





$$\Gamma_m / q_m^2 (KT / (N_c \zeta))$$



contenant des polymères cycliques est dû à l'effet entropique provenant de la sensibilité du facteur de forme à l'architecture de la chaîne.

La dynamique aux faibles valeurs de q

En développant les facteurs de forme pour les faibles valeurs de q, on obtient à partir de l'équation (5.2):

$$\frac{\Gamma}{q^2 \frac{KT}{\zeta}} = \frac{\alpha}{q^2} + \beta + \gamma q^2 \quad (5.22)$$

où α est différent de zéro seulement lorsque $\Phi_c=1$. Dès que l'on ajoute une trace d'homopolymères A et / ou B, α s'annule, β pouvant avoir une grande valeur. Par souci de clarté, nous distinguons les deux cas suivants:

i) En l'absence d'homopolymères, $\Phi_c=1$, et α dépend de l'architecture de la chaîne. Pour des chaînes cycliques, α est désignée par α_R et est donnée par:

$$\alpha_R = \frac{6}{R_{gc}^2} \frac{1}{f^2(1-f^2)} \quad (5.23)$$

Pour des chaînes linéaires, α est désignée par α_L , telle que:

$$\alpha_L = \frac{3}{2 R_{gc}^2} \frac{1}{f^2(1-f^2)} \quad (5.24)$$

Pour un degré de polymérisation N_c donné et une composition f du copolymère, la quantité α est quatre fois plus grande pour les copolymères cycliques.

ii) Pour $0 < \Phi_c < 1$, la constante α s'annule et les facteurs de développement β et γ peuvent être obtenus en fonction des paramètres caractérisant le mélange. Par exemple, puisqu'il n'est pas tenu compte des effets de bouts de chaîne et de jonction sur χ_{ab} , β est le

même pour les deux systèmes, cyclique et linéaire. β est proportionnel au coefficient de diffusion et est donné par:

$$\beta = \frac{N_\beta}{D_\beta} - 2\chi \quad (5.25)$$

avec

$$N_\beta = \Phi_{ah}N_{ah} + \Phi_{bh}N_{bh} + \Phi_c N_c \quad (5.26)$$

et

$$D_\beta = \Phi_{ah}N_{ah}\Phi_{bh}N_{bh} + (\Phi_{ah}N_{ah} - 2f\Phi_{ah}N_{ah} + f^2\Phi_{bh}N_{bh})\Phi_c N_c \quad (5.27)$$

γ est le facteur multiplicatif du terme en q^4 dans le développement de la fréquence de relaxation et par conséquent il représente l'écart par rapport au processus de diffusion dû à la structure interne de la chaîne. Comme attendu, il dépend de l'architecture. Pour des mélanges contenant des chaînes cycliques, on obtient:

$$\gamma = \gamma_R = \frac{N_{\gamma R}}{D_{\gamma R}} \quad (5.28)$$

où le numérateur est donné par:

$$N_{\gamma R} = N_{R_{ah}}R_{gah}^2 + N_{R_{bh}}R_{gbh}^2 - N_{R_c}R_{gc}^2 \quad (5.29)$$

avec

$$N_{R_{ah}} = \Phi_{ah}N_{ah} \left[\Phi_{bh}^2 N_{bh}^2 + 2(1-f)\Phi_{bh}N_{bh}\Phi_c N_c + (1-f)^2 \Phi_c^2 N_c^2 \right] \quad (5.30)$$

$$N_{R_{bh}} = \Phi_{bh}N_{bh} \left[\Phi_{ah}^2 N_{ah}^2 + 2f\Phi_{ah}N_{ah}\Phi_c N_c + f^2 \Phi_c^2 N_c^2 \right] \quad (5.31)$$

$$N_{R_c} = \Phi_c N_c \left[\begin{array}{l} f^2(1-f)^2 \Phi_c^2 N_c^2 + 2f^2(1-f)^2 \Phi_c N_c (\Phi_{ah}N_{ah} + \Phi_{bh}N_{bh}) \\ - (1-f)(1-f)^3 \Phi_{ah}^2 N_{ah}^2 - f^3(2-f)\Phi_{bh}^2 N_{bh}^2 \\ + 2f(1-f)(1+f-f^2)\Phi_{ah}N_{ah}\Phi_{bh}N_{bh} \end{array} \right] \quad (5.32)$$

et le dénominateur est donné par:

$$D_{\gamma R} = 6 \left[\Phi_{ah} N_{ah} \Phi_c N_c (1-f)^2 + \Phi_{bh} N_{bh} \Phi_c N_c f^2 + \Phi_{ah} N_{ah} \Phi_{bh} N_{bh} \right]^2 \quad (5.33)$$

Pour les systèmes de chaînes linéaires, la quantité γ est désignée par γ_L , soit:

$$\gamma_L = \frac{N_{\gamma L}}{D_{\gamma L}} \quad (5.34)$$

où le numérateur est :

$$N_{\gamma L} = N_{L_{ah}} R_{gah}^2 + N_{L_{bh}} R_{gbh}^2 - N_{L_c} R_{gc}^2 \quad (5.35)$$

avec

$$N_{L_{ah}} = N_{R_{ah}} \quad (5.36)$$

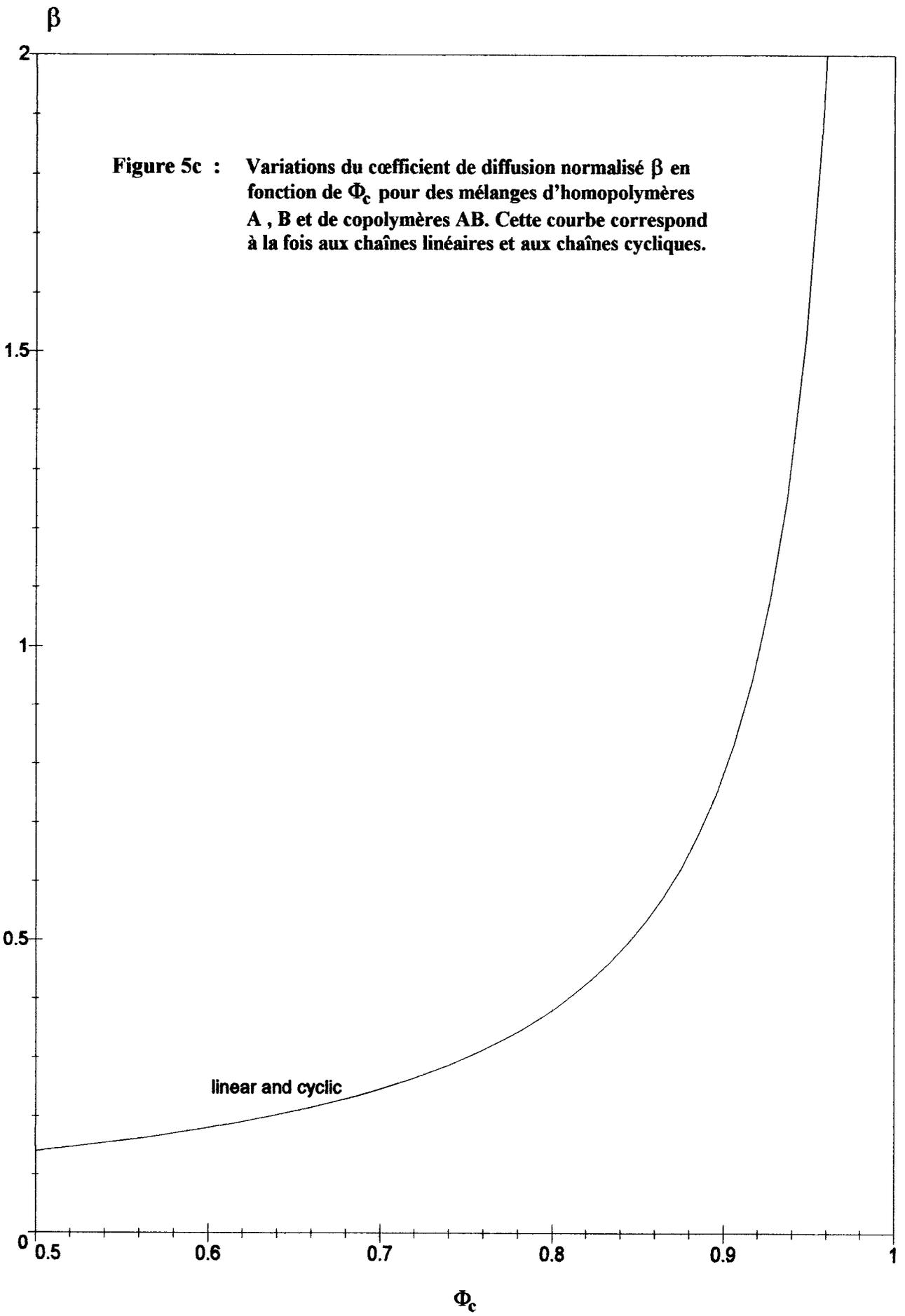
$$N_{L_{bh}} = N_{R_{bh}} \quad (5.37)$$

$$N_{L_c} = \left\{ \begin{array}{l} 2f^2(1-f)^2 \Phi_c^2 N_c^2 - (1-f)^3 \Phi_{ah}^2 N_{ah}^2 \\ + f(1-f) \Phi_c N_c [(2f+1)(1-f) \Phi_{ah} N_{ah} + f(3-2f) \Phi_{bh} N_{bh}] \\ - f^3 \Phi_{bh}^2 N_{bh}^2 + 3f(1-f) \Phi_{ah} N_{ah} \Phi_{bh} N_{bh} \end{array} \right\} \quad (5.38)$$

Le dénominateur de γ_L dans l'équation (5.34) est égal à la moitié de celui obtenu pour les polymères cycliques, en d'autres termes:

$$D_{\gamma L} = \frac{D_{\gamma R}}{2} \quad (5.39)$$

Pour illustrer la variation du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique du copolymère, nous avons tracé en figure 5c la variation de β en fonction de Φ_c . On constate une augmentation considérable de la diffusion lorsque la fraction volumique Φ_c dépasse 0.9.



Ce processus de diffusion est insensible à l'architecture de la chaîne parce que χ_{ab} est supposé le même pour les polymères cycliques et les polymères linéaires.

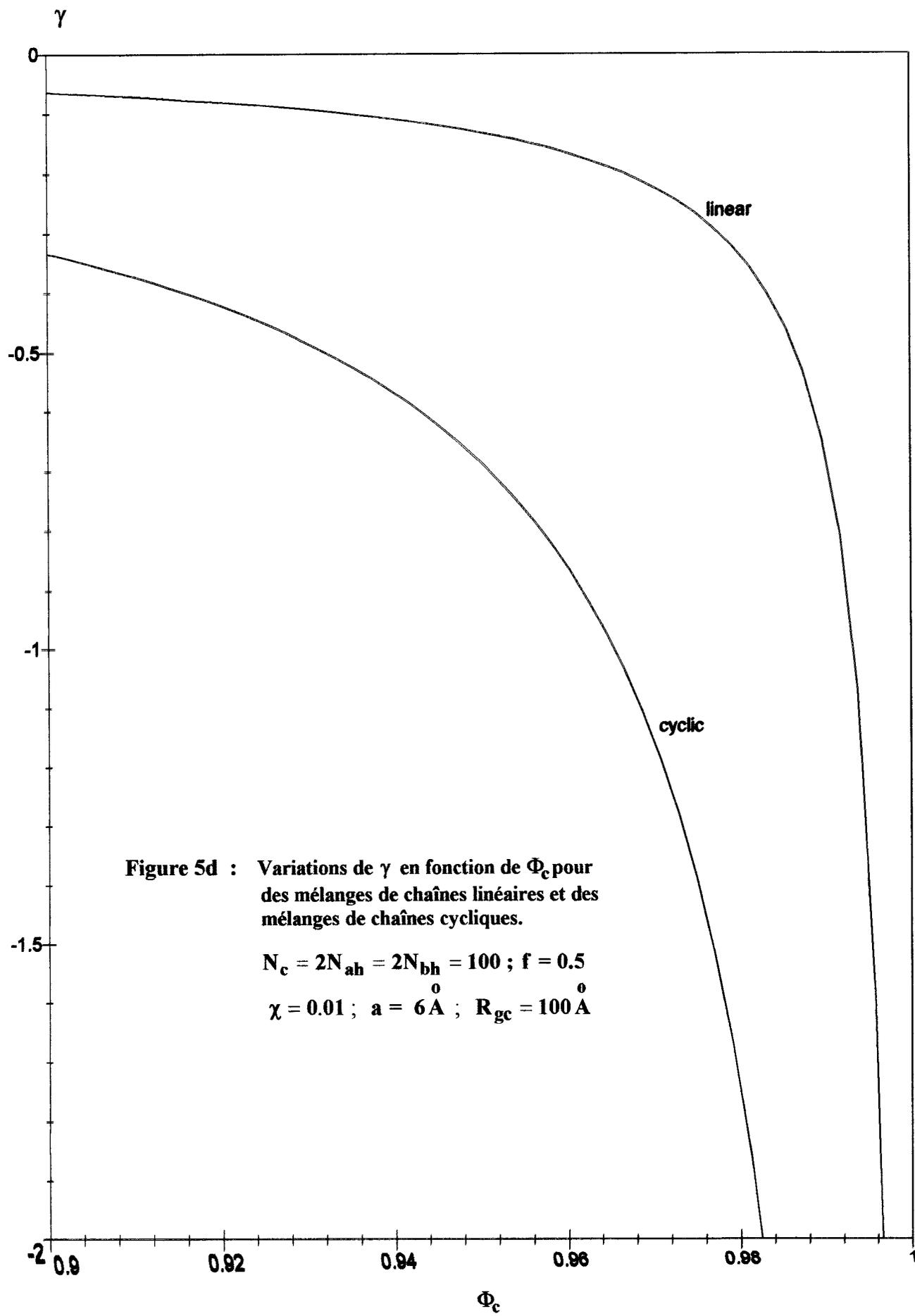
La figure 5d représente les variations de γ en fonction de Φ_c pour des mélanges de chaînes de polymères cycliques et de chaînes linéaires. On rappelle que γ décrit la pente à l'origine des courbes en figure 5a. Elle est négative lorsque Φ_c dépasse approximativement les 40 % mais n'a pas la même valeur pour les mélanges de chaînes linéaires et ceux des chaînes cycliques. Comme on peut le constater sur la figure 5a, sa valeur absolue est beaucoup plus grande pour les chaînes linéaires, où les courbes en trait discontinu sont plus inclinées. La pente à l'origine γ augmente considérablement lorsque Φ_c dépasse 0.9, et la taux d'augmentation est plus élevée pour les chaînes cycliques.

5.4. Conclusions

Ce chapitre traite des propriétés dynamiques de diffusion des mélanges de copolymères cycliques AB et des homopolymères cycliques A et B, et compare ces propriétés à celles des mélanges correspondants de chaînes linéaires prises dans les mêmes conditions. Les interactions entre monomères A et B appartenant à des chaînes linéaires et des chaînes cycliques sont supposées égales et les différences entre chaque composant, homopolymère ou copolymère des chaînes linéaire et cyclique sont introduites uniquement à travers les facteurs de forme. On ne tient pas compte, alors, des changements concernant le paramètre d'interaction effectif et dûs aux effets de bout de chaîne et de jonction. La fréquence de relaxation du facteur de structure dynamique est étudiée en fonction du vecteur d'onde de diffusion et de la composition des mélanges.

Pour le dibloc pur de copolymère AB, on trouve des différences importantes entre les dynamiques des chaînes cyclique et linéaire. Comme c'est habituellement le cas pour les blocs de copolymères, la limite de la fréquence de relaxation $\Gamma(q)$ à $q = 0$ est finie. Cette limite qui n'a pas été rapportée antérieurement pour les chaînes cycliques, est dans le cas présent quatre fois supérieure à celle des copolymères linéaires. Elle indique, donc, une relaxation plus rapide des chaînes cycliques. Lorsqu'on ajoute une quantité infime d'homopolymères A et / ou B, la précédente limite $\Gamma(q = 0)$ s'annule immédiatement mais le coefficient de diffusion qui correspond à la limite de $\Gamma(q)/q^2$ quand q tend vers zéro peut être très grand. Ce coefficient de diffusion décroît considérablement, lorsque la composition d'homopolymères A et / ou B augmente. Le paramètre d'interaction χ_{ab} étant supposé le même, il n'y a aucune différence





entre le coefficient de diffusion des mélanges de chaînes cycliques et linéaires. Le de l'écart par rapport au processus de diffusion quand le vecteur d'onde diminue, est évaluée, ici, par l'intermédiaire du facteur du terme en q^4 dans le développement de la fréquence de relaxation. On trouve que cette quantité est sensible à la composition du mélange et à l'architecture de la chaîne. Elle décrit la pente à l'origine de la variation de $\Gamma(q)/q^2$ par rapport à q^2 et est négative. Son amplitude croit, sensiblement, avec la fraction volumique du copolymère et tend vers l'infini lorsque cette fraction volumique tend vers 1, mais elle est nettement plus petite pour les polymères cycliques.

α et β étant indépendants du paramètre χ , leur comportement devrait rester qualitativement inchangé même dans le cas où l'on introduit les corrections dues aux effets de jonction et de bout de chaîne. Pour le coefficient de diffusion ou β , on s'attend à une différence substantielle entre mélanges de chaînes de polymères cycliques et linéaires lorsque les corrections ci-dessus sont incluses. Il y a, malheureusement, très peu d'informations concernant ces contributions dans la littérature spécialisée. Récemment, pour des poids moléculaires relativement importants, des simulations de Montécarlo²⁶ traitant des homopolymères cycliques et linéaires ont montré que ces contributions provoquent jusqu'à 25 % d'augmentation des interactions entre monomères d'une chaîne linéaire par rapport à celles d'une chaîne cyclique. Ces interactions dépendent non seulement du poids moléculaire mais peuvent également dépendre de la pression (compressibilité), de la composition, de la polydispersité etc.... Si on introduit de telles contributions au présent calcul, on trouvera des différences supplémentaires dans les propriétés des homopolymères et des copolymères cycliques, en particulier dans les propriétés liées au coefficient de diffusion normalisé β .



Références

1. Casassa E. F, *J. Polym. Sci.. Part A*, 1965, **3**, 604.
2. Burchard W., *Theory of Cyclic Macromolecules in Cyclic Polymers*, edited by Semlyen J. A., Elsevier, London, 1986.
3. Semlyen J. A et al. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer 1969-1976, Parts 1-14.
4. Santore M. M., Han C. C. And Mc Kenna G. B., *Macromolécules*, 1992, **25**, 3416.
5. Hadziouannou G., Cotts P. M., ten Brike G., Han C. C., Lutz P., Strazielle C., Remp P. and Kovacs A. J., *Macromolécules*, 1987, **20**, 493.
6. Dudowicz J, Freed and freed K. F., *Macromolecules*, 1991, **24**, 5096.
7. Dudowicz J, Freed and freed K. F., *Macromolecules*, 1991, **24**, 5112.
8. Dudowicz J, Freed and freed K. F., *Macromolecules*, 1993, **26**, 213.
9. Léonard J., *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 4346, and *J. of Polym. Sci. : Part B Polymer Physics*, 1993, **31**, 1495.
10. Cosmas M., Benoit H. and Hadziioannou, *Colloid Polym. Sci.*, 1994, **9**, 272.
11. Benmouna M., Fischer E. W., Bensafi A. and Khaldi S., *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.* 1996, **34**, 1629.
12. Maschke U., Ewen B., Benmouna M., Meier G. and Benoit H., *Macromolécules*, 1993, **26**, 830.
13. Vlahos C., Hadjichristidis N., Kosmas M. K., Rubio A. M. and Freire J. J., *Macromolecules*, 1995, **28**, 6854.
14. Marko J. F., *Macromolécules*, 1993, **26**, 1441.
15. Burchard W. and Schmidt M., *Polymer*, 1980, **21**, 745.
16. Edwards C. J. C., Stepto R. F. T., *Polymer*, 1982, **23**, 865.
17. Amis E. J., Hodgson D. F. and Wu W., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 1993, **31**, 2049.
18. Hodgson D. F. and Amis E. J., *J. Chem Phys.*, 1991, **95**, 15.
19. Benmouna M., Borsali R. and Benoit H., *J. Phys.II, France* 1993, **3**, 1041.



20. Borsali R., Benmouna M., *Europhys. Lett.*, 1993, **23**, 263.
21. Benmouna M., Khaldi S., Bensafi A. and Maschke U., *Macromolécules*, in Press.
22. Akcasu Z., Benmouna M. and Benoit H., *Polymer*, 1986, **27**, 1935.
23. Akcasu Z., in *Dynamic Light Scattering*, Wyn Brown Ed., Oxford University Press, Oxford 1994.
24. Doi M. and Edwards S. F., 'The Theory of Polymer Dynamics', Clarendon Press, Oxford 1986.
25. de Gennes P. G., 'Scaling Concepts in Polymer Physics', Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
26. Higgins J. and H. Benoit, 'Polymers and Neutrons Scattering', Clarendon Press, Oxford, 1994.
27. Hammouda B., *Adv. Polym. Sci.*, 1992, **106**, 89.
28. Nallet F., Jannink G., Hayter J., Obertur R. and Picot C., *J. Phys.*, 1983, **44**, 87.
29. Akcasu Z., Benmouna M. and Hammouda B., *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 2762.
30. Russel T. P., Hjeltner J., R. P., and Seeger P. A., *Macromolecules*, 1990, **23**, 890.
31. Rosedale J.H and Bates F. J., *Macromolecules*, 1990, **23**, 2529.
32. Rosedale J.H and Bates F. J. and Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 6255.
33. Pakula T., unpublished results.



Chapitre 6

**Cinétique de Séparation des Phases
d'un Mélange de Polymères en Solution.
Modèle de Cahn-Hillard-Cook-Binder**



6.1. Introduction

Les propriétés de diffusion des mélanges ternaires composés de deux polymères et d'un solvant ont fait l'objet d'une attention particulière durant cette dernière décennie. Les études ont essentiellement porté sur les propriétés d'équilibre lorsque les paramètres correspondants au mélange telles que la température, la concentration et la composition sont considérés comme constants, à tout instant¹. D'autre part, des progrès substantiels ont été réalisés dans l'étude des propriétés des mélanges binaires de polymères soumis à un brusque changement de température, particulièrement, lorsque ces derniers passent d'un état initial homogène à un état final instable où apparaît une séparation de phase.²⁻⁴ L'évolution de la structure du mélange en fonction du temps a été examinée expérimentalement et le facteur de structure en temps réel a été analysé, le plus souvent, sur la base de l'approche, bien connue, de Cahn-Hillard-Cook-Binder (CHCB).²⁻⁷ Récemment, Benmouna et ses collaborateurs ont tenté d'analyser ces propriétés pour des mélanges en présence d'un solvant à faible poids moléculaire.⁸ Ils ont étudié la cinétique des fluctuations de composition lorsque la température passait brusquement d'une valeur initiale T_i à une valeur finale T_f voisine de la température critique T_c . L'équation de départ était identique à celle de la théorie de Cahn-Hillards-Cook-Binder qui était destinée, initialement, uniquement aux mélanges de polymères. Dès lors où, ils n'ont donné aucune justification pour cette extension et vue l'importance du troisième constituant, en particulier lorsqu'il joue un rôle distinct comparable à celui pris par le solvant à faible poids moléculaire, nous pensons qu'il est nécessaire de décrire d'une manière détaillée l'extension de la théorie de Cahn-Hillards-Cook-Binder aux mélanges ternaires et de préciser les conditions d'application de cette théorie à des systèmes complexes tels que les solutions ternaires de polymères.

6.2. Equation du mouvement

L'évolution des fluctuations de concentration en fonction du temps dans un mélange de polymères à plusieurs constituants peut être décrite par l'équation de Langevin:⁹

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \mathbf{C}(q,t) = - \Omega(q) \delta \mathbf{C}(q,t) + \mathbf{f}(q,t) \quad (6.1)$$

où $\delta \mathbf{C}(q,t)$ est un vecteur colonne dont les éléments $\delta C_\alpha(q,t)$ sont les fluctuations locales de concentration au temps t des espèces α :

$$\delta C_{\alpha}(q,t) = C_{\alpha}(q,t) - C_{\alpha}^0; \quad \alpha = a,b... \quad (6.2)$$

q est le vecteur d'onde de diffusion, C_{α}^0 est la concentration d'équilibre des espèces α et l'indice α représente les polymères A, B, etc... présents dans le mélange. La matrice de la fréquence de relaxation $\Omega(q)$ peut être identifiée à la matrice premier cumulant lorsque les effets mémoire sont négligés. La matrice $\Omega(q)$ peut s'exprimer en fonction de la matrice facteur de structure statique $S(q)$ et de la matrice mobilité $M(q)$ comme suit:^{9,10}

$$\Omega(q) = q^2 KT M(q).S^{-1}(q) \quad (6.3)$$

Le vecteur colonne $f(q,t)$ de l'équation (6.1) a pour éléments $f_{\alpha}(q,t)$ qui représentent les forces aléatoires agissant sur le constituant α et peuvent être considérés comme des bruits blancs. Cela signifie que la matrice de force de corrélation est proportionnelle à la fonction delta dans le domaine temporel:

$$\langle f(q,t).f^{+}(q,t) \rangle = 2 q^2 KT M(q)\delta(t - t') \quad (6.4)$$

les symboles f^{+} et $\langle \rangle$ désignent respectivement l'hermitien conjugué de f et la moyenne d'équilibre. Dans le cas d'un mélange ternaire Polymère A / Polymère B / Solvant, l'équation (6.1) peut s'écrire explicitement comme suit:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta C_a(q,t) = -\Omega_{aa}(q)\delta C_a(q,t) - \Omega_{ab}(q)\delta C_b(q,t) + f_a(q,t) \quad (6.5a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta C_b(q,t) = -\Omega_{ba}(q)\delta C_a(q,t) - \Omega_{bb}(q)\delta C_b(q,t) + f_b(q,t) \quad (6.5b)$$

Il est clair que dans le cas d'un mélange binaire où un constituant tel que le solvant est absent, l'équation matricielle précédente se réduit à une seule décrivant la relaxation des fluctuations de composition unique $\delta C(q,t)$. Ce qui signifie que nous aurons une fréquence de relaxation unique $\Omega(q)$ et une seule force aléatoire $f(q,t)$. On retrouve, alors, l'équation de Langevin suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta C(q,t) = -\Omega(q)\delta C(q,t) + f(q,t) \quad (6.5c)$$

Dans le cas présent, les cinétiques sont plus complexes puisqu'elles peuvent impliquer différents processus de relaxation. Nous avons, tout d'abord, la relaxation de la concentration du polymère dont les fluctuations sont provoquées par le gradient chimique du polymère, ensuite la relaxation des fluctuations de composition qui sont dues non pas au gradient de potentiel chimique mais à la différence chimique entre les polymères et par suite à leur incompatibilité. On peut aussi considérer la cinétique des corrélations associées entre ces deux processus qui s'annulent seulement si le système remplit des conditions particulières qui seront explicitées ci-après.

En général, $\Omega_{ab} \neq \Omega_{ba}$, les éléments non diagonaux de la matrice de fréquence sont différents de zéro même à la limite de Rouse où aucune interaction hydrodynamique n'est incluse. Par conséquent il est commode de diagonaliser la matrice $\Omega(q)$ et de transformer les équations (6.5a) et (6.5b) en deux équations découplées pour les modes normaux. Ceci est obtenu par la transformation de similitude Q suivante:

$$Q \delta C(q,t) = \Phi(q,t) \quad (6.6a)$$

et

$$Q \Omega Q = \Lambda = \text{diag}(\Gamma_I, \Gamma_C) \quad (6.6b)$$

où Γ_I et Γ_C sont les valeurs propres de la matrice Ω :

$$\Gamma_I = \Omega_{av} + \sqrt{\Omega_{av}^2 - \Delta(\Omega)} \quad ; \quad \Gamma_C = \Omega_{av} - \sqrt{\Omega_{av}^2 - \Delta(\Omega)} \quad (6.7a)$$

avec

$$\Omega_{av} = (\Omega_{aa} + \Omega_{bb}) / 2 \quad ; \quad \Delta(\Omega) = \Omega_{aa}\Omega_{bb} - \Omega_{ab}\Omega_{ba} \quad (6.7b)$$

La matrice de transformation Q peut être construite à partir des vecteurs propres de la matrice $\Omega(q)$ comme suit:

$$Q = \frac{1}{1 - \lambda_1 \lambda_2} \begin{pmatrix} 1 & -\lambda_2 \\ -\lambda_1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.8a)$$

où λ_1 et λ_2 sont exprimés en fonction de $\Omega_{\alpha\beta}$ comme suit:¹⁰

$$\lambda_1 = \frac{\Gamma_1 - \Omega_{aa}}{\Omega_{ab}} ; \lambda_2 = \frac{\Gamma_C - \Omega_{bb}}{\Omega_{ba}} \quad (6.8b)$$

la substitution de (6.8a) à l'équation (6.6a) donne Φ_1 et Φ_2 :

$$\Phi_1(q,t) = \frac{1}{1 - \lambda_1 \lambda_2} [-\lambda_1 \delta C_a(q,t) + \delta C_b(q,t)] \quad (6.9a)$$

$$\Phi_2(q,t) = \frac{1}{1 - \lambda_1 \lambda_2} [-\lambda_2 \delta C_b(q,t) + \delta C_a(q,t)] \quad (6.9b)$$

6.3. Cas du mélange symétrique

juste un mélange symétrique

Considérons un mélange symétrique ayant une composition moyenne:

$$x = C_a^0 / (C_a^0 + C_b^0) = 1/2 \quad (6.10a)$$

où les deux polymères ont le même degré de polymérisation N , le même rayon de giration R_g et le même coefficient de frottement monomérique ζ . Ce mélange est dissout dans un bon solvant commun présentant la même qualité pour les deux polymères. Les deux polymères peuvent être chimiquement différents et ont un paramètre d'interaction de type Flory-Huggins χ . En outre, lorsqu'on veut étudier directement ces processus de relaxation par diffusion de radiation, des précautions particulières doivent être prises en termes de longueurs de diffusion dans le cas des neutrons ou d'incrément d'indice de réfraction pour la diffusion de lumière.

Pour se fixer les idées, considérons la récente technique qui suggère que le mélange peut être sélectionné tel que l'indice de réfraction du solvant soit pris exactement entre ceux des deux polymères. Ce qui signifie que les deux incréments d'indice de réfraction sont égaux mais ont des signes opposés, c'est à dire: $dn / dc_a = - dn / dc_b$. Dans ce cas, nous avons:

$$\Omega_{aa} = \Omega_{bb} = \Omega \quad \text{et} \quad \Omega_{ab} = \Omega_{ba} = \Omega' \quad (6.10b)$$

en substituant dans les équations (6.7), nous obtenons le mode normal des fréquences:

$$\Gamma_1 = \Omega + \Omega' ; \Gamma_C = \Omega - \Omega' \quad (6.11)$$



et la combinaison avec les équations (6.8), nous donne les paramètres $\lambda_{1,2}$ tels que:

$$\lambda_1 = -1 ; \lambda_2 = 1 \quad (6.12)$$

après utilisation de ces valeurs de λ_1 et λ_2 dans les équations (6.9) il vient:

$$\Phi_1(q,t) = \frac{1}{4} \Phi_I(q,t) = \frac{1}{2} [\delta C_b(q,t) - \delta C_a(q,t)] \quad (6.13a)$$

$$\Phi_2(q,t) = \frac{1}{2} \Phi_c(q,t) = \frac{1}{2} [\delta C_a(q,t) + \delta C_b(q,t)] \quad (6.13b)$$

par conséquent les équations de Langevin pour des modes normaux dans un système symétrique deviennent:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_1(q,t) = -\Gamma_1 \Phi_1(q,t) + f_1(q,t) \quad (6.14a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_c(q,t) = -\Gamma_c(q,t) + f_c(q,t) \quad (6.14b)$$

où les forces aléatoires $f_1(q,t)$ et $f_c(q,t)$ sont définies par :

$$f_1(q,t) = 2 [f_a(q,t) - f_b(q,t)] \quad (6.15a)$$

$$f_c(q,t) = f_a(q,t) + f_b(q,t) \quad (6.15b)$$

le facteur 2 du deuxième membre de l'équation (6.15a) est dû à la définition de $\Phi_1(q,t)$ (voir équation (6.13a) qui est considéré habituellement comme paramètre d'ordre dans les mélanges de polymères, c'est à dire:

$$\Phi_I(q,t) = (\delta C_a(q,t))/X - (\delta C_b(q,t))/(1-X) \quad (6.16)$$

où $X = 1/2$. Les équations (6.14a) et (6.14b) décrivent l'évolution temporelle des fluctuations de concentration et de composition et leurs solutions décrivent respectivement les processus

processus interdiffusif et coopératif. A la limite symétrique, ces modes sont découplés et satisfont à des équations de Langevin similaires:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_c(q,t) = -\Gamma_c \Phi_c(q,t) + f_c(q,t) \quad (6.17a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_I(q,t) = -\Gamma_I \Phi_I(q,t) + f_I(q,t) \quad (5.17b)$$

en utilisant une dénomination β commune pour chaque I ou C, nous pouvons résoudre ces équations et obtenir la solution suivante:

$$\Phi_\beta(q,t) = e^{-\Gamma_\beta t} \Phi_\beta(q,t=0) + e^{-\Gamma_\beta t} \int_0^t du e^{\Gamma_\beta u} f_\beta(q,u) \quad (6.18)$$

La seule quantité mesurable est la fonction de corrélation temporelle $\langle |\Phi_\beta(q,t)|^2 \rangle$ qui est proportionnelle au facteur de structure en temps réel $S_\beta(t,q)$. En ignorant les facteurs constants, nous pouvons écrire:

$$S_\beta(t,q) = \langle |\Phi_\beta(q,t)|^2 \rangle \quad (6.19)$$

pour déterminer cette quantité à partir de l'équation (6.18), nous avons besoins de deux fonctions de corrélation temporelle de force qui peuvent être obtenues en combinant les équations (6.4) et (6.15):

$$\langle f_\beta(q,u) f_\beta(q,u') \rangle = 2 q^2 K T M_\beta(q) \delta(u - u') \quad (6.20a)$$

avec

$$M_I(q) = 4 [M(q) - M'(q)] \quad (6.20b)$$

et

$$M_C(q) = 2 [M(q) - M'(q)] \quad (6.20c)$$

où $M(q)$ et $M'(q)$ sont données par :

$$M(q) = M_{aa}(q) = M_{bb}(q) \quad (6.20d)$$

$$M'(q) = M_{ab}(q) = M_{ba}(q) \quad (6.20e)$$

En formant le carré de l'équation (6.18), en prenant la moyenne de l'ensemble et en utilisant l'équation (6.20a), nous obtenons le résultat recherché:

$$S_{\beta}(t,q) = \langle |\Phi_{\beta}(q,t)|^2 \rangle = S_{\beta}^f(q) + [S_{\beta}^i(q) - S_{\beta}^f(q)]e^{-2\Gamma_{\beta}^f t} \quad (6.21)$$

où $S_{\beta}^f(q)$ et $S_{\beta}^i(q)$ représentent les valeurs finale et initiale du facteur de structure pour le processus $\beta = I$ ou C ; Γ_{β}^f représente la fréquence de relaxation du processus β à l'état final. Ce résultat donne l'évolution temporelle du facteur de structure statique $S_{\beta}(t,q)$ du processus β (interdiffusif ou coopératif) lorsque le système passe d'un état d'équilibre initial de température T_i à un état d'équilibre final de température T_f . $S_c(t,q)$ représente la cinétique des fluctuations de concentration totale tandis que $S_I(t,q)$ décrit la relaxation des fluctuations de composition lorsque le système passe de T_i à T_f . Le premier processus est directement contrôlé par diffusion de lumière (rayons X ou neutrons) lorsque les incréments d'indice de réfraction ($\partial n / \partial c$) des deux polymères sont les mêmes, le dernier étant accessible à la condition de contraste moyen nul lorsque $\partial n / \partial c_a = \partial n / \partial c_b = 0$. L'équation (6.21) a déjà été utilisée pour simuler la cinétique critique⁸ d'un mélange ternaire subissant un brusque changement de température en considérant le système proche de sa température critique T_c . Cependant son utilisation était sans justification et par le présent travail on entend combler cette lacune et décrire avec plus de détails les conditions d'application de ce résultat. On doit aussi noter que le même formalisme peut être élargi à l'étude du premier stade de la décomposition spinodale lorsque la température finale est atteinte dans le domaine biphasé. En ce sens, ce formalisme peut être perçu comme une extension de l'équation de Cahn-Hillard-Cook-Binder aux mélanges de polymères en présence d'un solvant.

Références

1. Giebel, L., Borsali, R., Fischer, E. W., Meier, G. *Macromolecules*, 1990, **23**, 4054 and references cited therein.
2. Binder, K., *J. Chem. Phys.* 1983, **79**, 6387.
3. Han, C. C. In "Studies in polymer Science" **2**, Nagasawa Ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1988 see also the other papers in this issue.
4. Strobl, G. R. *Macromolecules*, 1985, **18**, 558.
5. Frederickson, G., *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 633.
6. Cahn, J. W., Hillard, J. P., *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 258.
7. Cook, H. E., *Acta Metallurgica*, 1970, **18**, 297.
8. Benmouna, M., Fischer, E. W., Seils, J., Vilgis, T. A. *Die Makromol. Chemie: Theory & Simulations*, 1993, **2**, 349.
9. Doi, M. and Edwards, S.F., ' *In the theory of Polymer Dynamics*, Oxford Publications, Clarendon Press, Oxford, 1986.
10. Akcasu, Z.A., Nagele, G. And Klein, R., *Macromolecules*, **24**, 4408(1991), and Akcasu, Z.A., *In Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*, Ed. W. Brown, Oxford University Press, Oxford, 1992.



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces travaux ont porté, essentiellement, sur l'étude dynamique des phénomènes liés aux mélanges d'homopolymères et de copolymères en solution et à l'état solide. Cette étude, principalement, consacrée aux cas des polymères linéaires, des polymères ramifiés et des polymères cycliques, nous a permis d'obtenir des résultats théoriques nouveaux montrant les effets d'architecture des chaînes sur les propriétés dynamiques accessibles par la diffusion quasiélastique de lumière et spin echo de neutrons.¹⁻⁷

L'étude du comportement dynamique des mélanges de polymères repose, essentiellement, sur le choix du modèle statique qui est caractérisé par la matrice facteur de structure $S(q)$; dans le cas présent, cette matrice est déterminée à partir de l'extension de la méthode d'approximation de la phase aléatoire (*RPA* ou Random Phase Approximation).

Au deuxième chapitre, nous avons traité de la dynamique d'une chaîne marquée dans un milieu concentré constitué de chaînes identiques mais non marquées. L'étude faite dans ce chapitre permet la compréhension des effets de concentration générés par les obstacles au mouvement des autres chaînes non marquées. Elle a permis de mettre en évidence les lois d'échelle du coefficient de self-diffusion de la chaîne marquée en fonction de la concentration en polymère.¹

Au troisième chapitre, nous avons étudié les propriétés statiques et dynamiques des polymères ramifiés aux grandes valeurs du vecteur d'onde et en bon solvant. Ce travail constitue une extension de l'étude entreprise par Benoit et ses collaborateurs dans laquelle seuls les problèmes statiques de chaînes Gaussiennes perturbées par les effets de volume exclu ont été abordés. Ce travail nous a permis de rendre compte, explicitement, des effets de volume exclu en incluant les facteurs multiplicatifs et les propriétés des lois d'échelle. Il nous a également permis de clarifier les propriétés dynamiques obtenues par diffusion quasiélastique de la radiation (laser ou neutrons). Pour généraliser les résultats à divers cas de polymères



ramifiés, la limite des grands angles a été considérée; cette méthode permet la caractérisation de la conformation des chaînes² à l'instar de la méthode de Zimm qui permet de caractériser la taille des chaînes aux petits angles.

Au quatrième chapitre, nous avons examiné les propriétés statiques et dynamiques des homopolymères et des copolymères cycliques. L'étude faite dans ce chapitre a été motivée par les récentes expériences de diffusion élastique et quasiélastique de lumière effectuées par Amis et ses collaborateurs.⁹ Ces auteurs ont observé des résultats intéressants qu'ils n'ont pas analysés d'une façon convaincante car ils ne disposaient pas d'un modèle théorique susceptible de rendre compte des effets d'architecture. C'est là où se situe l'apport de ce chapitre et où nous proposons un modèle théorique basé sur l'approximation de la phase aléatoire (RPA).^{4,5} Des résultats théoriques présentés dans ce chapitre montrent un bon accord avec certains comportements observés expérimentalement.

Au cinquième chapitre, nous avons traité du problème de la compatibilité des mélanges d'homopolymères et de copolymères^{6,7}. On sait que les polymères de natures différentes sont incompatibles et ne peuvent être mélangés que dans des conditions particulières. Ceci pose un problème dans le cas de la fabrication des matériaux à base de macromolécules. Mais une bonne connaissance des propriétés des espèces en présence, permet de trouver les conditions qui permettent de les rendre compatibles et même de mettre au point des matériaux ayant des propriétés extrêmement intéressantes du point de vue de leurs applications dans les domaines spéciaux de haute technologie. Nous avons, en particulier, considéré la compatibilité des homopolymères cycliques en présence de copolymères cycliques. Nous avons comparé ces propriétés à celles des copolymères homologues faits de chaînes linéaires. Il est connu que l'addition de copolymères faits de blocs similaires aux homopolymères en présence accroît leur compatibilité d'une façon significative. Cet aspect compatibilisant du copolymère est encore plus important si les chaînes en présence sont cycliques. C'est ce que nous avons voulu démontrer dans ce chapitre. Ce travail s'inscrit aussi dans le cadre d'une étude faite par Hashimoto et ses collaborateurs. Ces auteurs ont considéré le cas de polymères linéaires et nous avons généralisé leur travail au cas des polymères cycliques.

Au sixième chapitre, nous avons considéré la cinétique de séparation de phases dans le cas d'un mélange d'homopolymères ayant une architecture quelconque. Deux homopolymères caractérisés par une UCST (Upper Critical Solution Temperature) peuvent être mélangés à haute température supérieure à la température critique T_c où le mélange se trouve en phase unique. Cependant, le mélange est généralement utilisé dans les applications pratiques à des



températures inférieures à T_c où en principe il se présente sous forme de deux phases en équilibre. Il est possible de contourner ce problème en faisant une trempe très rapide de la température initiale T_i supérieure à T_c à la température finale T_f inférieure à T_c . Il y a alors passage d'un état d'équilibre initial à T_i à un autre état d'équilibre final à T_f . Ce passage se fait suivant une cinétique qui a été l'objet d'étude dans ce chapitre. Ce problème a été examiné en détails dans la littérature spécialisée en l'absence de solvant. Dans ce chapitre, nous analysons les effets de solvant sur la cinétique. Nous avons, en particulier, montré que la présence de solvant qui est caractérisé par un faible poids moléculaire permet d'améliorer la cinétique de séparation des phases par comparaison avec le cas où le solvant est absent. L'étude montre que cet effet n'est convenablement observé qu'avec un choix judicieux du mélange ternaire remplissant les conditions de contraste moyen nul.³

Les sujets traités dans cette thèse font, actuellement, l'objet de travaux dans de nombreux laboratoires de renommée internationale. Leurs intérêts, aussi bien dans les applications industrielles que biologiques, ont incité ces laboratoires à envisager des programmes ambitieux et coûteux pour mieux comprendre les propriétés physiques des mélanges d'homopolymères et de copolymères à l'échelle microscopique et contrôler plus efficacement les performances des matériaux dont ils sont formés à l'échelle macroscopique.

Nous avons, en particulier, étudié les effets d'architecture de chaîne sur les propriétés dynamiques mesurables par les techniques de diffusion quasiélastique de la lumière et de spin echo de neutrons. Par ces travaux, nous pensons avoir contribué d'une manière significative au développement de nombreuses méthodes théoriques d'analyse des propriétés de polymères et de copolymères en solution et à l'état solide.

Les résultats concluants obtenus dans ces travaux,⁶⁻⁷ nous suggèrent de consacrer ultérieurement nos activités de recherche à l'étude des problèmes suivants :

Mélanges de polymères linéaires et ramifiés

Comme il a été mentionné précédemment, l'étude des mélanges de polymères présente un intérêt industriel certain, et toute la technique consiste à associer les bons polymères pour obtenir le matériau aux propriétés requises. Souvent le mélange utilisé est constitué d'un polymère ramifié et d'un polymère linéaire c'est le cas, par exemple, lorsque l'on veuille modifier les propriétés d'une résine (polymère ramifié rigide) possédant un important module



d'élasticité mais supportant mal les chocs en lui adjoignant un autre polymère (élastomère) de faible module d'élasticité mais dissipant fortement l'énergie mécanique reçue. Comme résultat de l'association de ces deux types de polymères, on obtient un matériau possédant une bonne rigidité et supportant bien les chocs. Les associations de polymères ramifiés et de polymères linéaires existent également dans les revêtements adhésifs, avec par exemple, un réseau tridimensionnel formé de chaînes de PDMS réticulées où persistent des chaînes libres de PDMS linéaires.

A ce jour, les modèles théoriques utilisés pour décrire les phénomènes de séparation de phases apparaissant dans de tels mélanges sont basés sur la théorie de Flory-Huggins et ne tiennent pas compte du caractère spécifique au polymère ramifié. Dans certains cas ceci peut constituer une approximation très grossière. C'est pourquoi nous envisageons, à l'avenir, de décrire ces phénomènes par une approche appropriée.

Mélanges cristaux liquides et polymères-Modélisation des composites de type PDLC

En liaison avec le projet sur le thème des composites Cristaux liquides et Polymères initié depuis trois ans au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille I , nous nous proposons d'étudier les caractéristiques thermodynamiques de systèmes modèles « chimiquement statiques » à l'aide des méthodes thermophysiques pertinentes , à savoir thermo-microscopie optique et analyse enthalpique différentielle .

L'approche rationnelle de la conception et de l'élaboration de matériaux composites à propriétés électro-optiques hautement performantes (PDLC) nécessite , parmi d'autres critères à satisfaire, de bien contrôler la morphologie des matériaux . Les travaux menés à Lille font appel au procédé d'élaboration des matériaux composites Cristaux liquides et Polymères par PIPS (Polymerization Induced Phase Separation) sous rayonnement UV ou faisceau d'électrons. La morphologie finale dépend essentiellement du comportement thermodynamique du mélange dans lequel la fraction réactive de monomères et de polymères évolue de façon continue à des températures et selon des cinétiques variables et mal connues . Il est donc essentiel de pouvoir analyser le comportement de systèmes chimiquement statiques préparés à partir de mélanges mettant en jeu des constituants bien choisis.

L'objectif est de mettre en évidence l'influence de la température et de la composition globale du système (nature et compositions des polymères et des Cristaux liquides) sur la morphologie et la composition des phases séparées.

L'approche comportera l'étude de systèmes de complexité croissante (polymère linéaire , copolymère linéaire , polymères ramifiés , gels avec des Cristaux liquides sous forme de corps purs ou encore de mélanges) . Après adaptation des théories thermodynamiques classiques aux cas particuliers de mélanges mis en oeuvre , on cherchera à étudier l'incidence de changements dans le paramètre d'interaction polymère-cristal liquide, des effets d'architecture et de réticulation sur le comportement thermique .

Les aspects dynamiques des transformations et leur influence sur la morphologie finale seront également analysés et corrélés aux propriétés optiques et électro-optiques.

Comportement thermique d'un polymère en cours de dégradation

Dans le développement d'un incendie de compartiment, le débit des gaz de combustion issus de matériaux solides soumis à des flux thermiques joue un rôle essentiel. En effet les gaz libérés par le premier objet en feu contribuent considérablement à l'extension de la flamme et augmentent ainsi les échanges radiatifs et convectifs avec les objets voisins tels que les meubles, rideaux, revêtements muraux, etc...; à leur tour, en dégageant des gaz inflammables et souvent toxiques, ces derniers déclenchent une évolution accélérée du processus. Lorsque la concentration en composés combustibles des matériaux atteint un certain seuil, il y a inflammation spontanée de la paroi; d'où l'intérêt que peuvent présenter les modèles théoriques ou les corrélations expérimentales pour l'accès au débit des gaz de pyrolyse en partant de l'estimation du flux de chaleur reçu par le matériau au cours des instants qui précèdent l'inflammation.

Un problème intéressant serait d'aborder le phénomène de la dégradation du polyméthylméthacrylate (PMMA) industriel soumis à un flux thermique d'origine radiative. L'aspect théorique du problème nécessite un modèle numérique susceptible de représenter les évolutions du débits des gaz de pyrolyse ainsi que la distribution de la température au sein du polymère. Le choix du PMMA n'est guère fortuit, mais dicté par son adéquation aux expériences car il est considéré comme représentatif des matières plastiques en général. Un point de départ possible serait de s'appuyer sur les résultats expérimentaux de C. Vovelle et de N. Laraqi ¹⁰, en d'admettant que la pyrolyse s'effectue à température de surface constante et en utilisant la notion de chaleur de gazéification, pour proposer une modélisation enthalpique à l'instar de celle adoptée, en général, dans les problèmes de transfert thermiques lors des changements de phase pourrait être mise au point.

Pour l'étude du champ de température interne, nous pourrions écrire l'équation non linéaire de transfert de chaleur dans une plaque de PMMA; qui pourrait être résolue à la fois numériquement et analytiquement par la méthode de linéarisation optimale⁸. A cet effet, nous pourrions considérer le cas où la conductivité thermique et la chaleur spécifique sont des fonctions de la température et présenter une linéarisation optimale portant sur deux paramètres⁰. Les régimes permanent et transitoire pourront être examinés dans cette étude.

Comportement Mécanique des polymères

Pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères, il s'agit le plus souvent d'augmenter la résistance à la rupture en concervant de bons comportements aux chocs. Pour améliorer la résistance aux chocs, on introduit dans les polymères vitreux des composants capables de dissiper de l'énergie. Si aucune précaution n'est observée, ceci fragilise le matériau et du fait du manque de miscibilité de la plupart des polymères crée des zones d'adhérences réduites. Néanmoins, cet inconvénient peut être contourné grâce à l'ajout, par exemple, de copolymères dont le rôle est d'assurer un lien entre les deux phases.

A l'avenir nous envisageons d'examiner le comportement mécanique à l'état solide d'un mélange de polymères; le polystyrène / polyvinyl méthyl ether (PS / PVME) qui présente une température critique inférieure (LCST) et permet de cerner l'influence du gradient de composition par comparaison des comportements des échantillons homogènes et des hétérophasés. Nous retiendrons comme processus de démixtion la décomposition spinodale permettant le contrôle de la mésostructure qui est figée à température ambiante. Le diagramme des phases sera établi et la cinétique de démixtion étudiée à l'aide des modèles développés pour analyser les résultats de la diffusion de la lumière aux petits angles.

Références

1. Khaldi, S., Benmouna, M. and Vilgis, T. A.;
Polym. Networks Blends, 1996, **6(1)**, 35.
2. Benmouna, M., Borsali, R., and Khaldi, S.;
J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., 1995, **33**, 1281.
3. Benmouna, M., Vilgis, T. A., Khaldi, S.;
Polym. Networks Blends, 1994, **4(3-4)**, 183.
4. Benmouna, M., Fischer, E. W., Bensafi, A., Khaldi, S.;
J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., 1996, **34**, 1629.
5. Benmouna, M., Benoit, H., Khaldi, S., Bensafi, A.;
Macromolecules, accepted in July 1996, in Press.
6. Benmouna, M., Khaldi, S., Bensafi, A., Maschke, U.;
Macromolecules, accepted in August 1996, in Press.
7. Benmouna, M., Khaldi, S., Bensafi, A.;
J. Polym. Sci., accepted in September 1996, in Press.
8. Jordan, A., Khaldi, S., Benmouna, M., Borucki, A.;
Revue Phys. Appl., 1987, **22**, 101.
9. Amis, E. J.; Hodgson, D. F. and Wu, W. J. Polym. Sci.: Part B:
Polym. Phys. 1993, **31**, 2049.
10. Laraki, N.; thèse de doctorat, Université Paris VI, 1987.

