

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM**



**FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**MÉMOIRE**

Présenté pour Obtenir le Diplôme de

**MASTER EN PHYSIQUE**

OPTION: PHYSIQUE DES POLYMÈRES

Par

**HEDJAM FATIMA ZOHRA**

**ÉTUDE COMPARATIVE DES PROPRIÉTÉS  
DYNAMIQUES DE DIFFUSION DE COPOLYMÈRES  
BISÉQUENCÉS LINÉAIRES ET CYCLIQUES  
FAIBLEMENT CHARGÉS EN SOLUTION**

*Soutenu le 9 Juillet 2019 Devant le Jury composé de:*

**BENSAFI Abd El Hamid**

Professeur à l'Université de Tlemcen

Président

**KHALDI Smaïn**

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examinateur

**BENAHMED Hayat**

Maître de Conférences à l'U. de Tlemcen

Encadreur

*Au nom de Dieu Le Clément et Le  
Miséricordieux Louange à ALLAH le Tout-  
puissant*

*A mes parents qui ont sacrifié leurs vies pour donner  
sens à la mienne.*

*A ma sœur et mes frères*

*A tous ceux qui me sont chers et surtout à ma meilleure  
copine Ahlem BENKHLIFA*

## TABLE DES MATIERES

### AVANT-PROPOS

### TABLE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

### INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

### Références .....6

### CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....8

#### 1.1 Introduction .....8

#### 1.2 Généralités Sur les Polyélectrolytes .....8

##### 1.2.1 Définition et Classification.....8

##### 1.2.2 Quelques Concepts Théoriques Généraux sur les Polyélectrolytes .....11

###### 1.2.2.1 Taux de Charge .....12

###### 1.2.2.2 Longueur de Bjerrum .....12

###### 1.2.2.3 Force Ionique.....12

###### 1.2.2.4 Longueur d'Ecran.....13

###### 1.2.2.5 Paramètre de Charge .....13

###### 1.2.2.6 Rayon de Giration .....14

###### 1.2.2.7 Facteur de Forme .....15

#### 1.3 Diffusion de Rayonnement .....17

##### 1.3.1 Généralités et Principes .....17

##### 1.3.2 Diffusion Statique de la Lumière .....18

##### 1.3.3 Diffusion Dynamique de la Lumière.....20

#### 1.4 Dynamique des Polymères Linéaires .....22

##### 1.4.1 Introduction .....22

##### 1.4.2 Propriétés Dynamiques et Enchevêtrement .....22

###### 1.4.2.1 Modèle de Rouse .....23

###### 1.4.2.2 Modèle de Zimm .....24

###### 1.4.2.3 Modèle de Reptation .....24

###### 1.4.2.3.1 Définition du Tube.....24

###### 1.4.2.3.2 Reptation des Polymères Linéaires.....25

#### 1.5 Etude des Copolymères Biséquencés Cycliques.....26

##### 1.5.1 Définition d'un Copolymère Biséquencé (Dibloc) .....26

##### 1.5.2 Diffusion de Rayonnements.....27

##### 1.5.3 Étude des Copolymères Diblocs Cycliques en Solution .....28

###### 1.5.3.1 Rappels Théoriques .....28

###### 1.5.3.2 Études Expérimentales Sur les Copolymères Cycliques en Solution.....32

###### 1.5.3.3 Effet de l' Ajout d' Homopolymère aux Solutions de Macrocycles .....37

##### 1.5.4 Nano-Organisation des Films de Copolymères Diblocs Cycliques.....38

###### 1.5.4.1 Généralités Sur les Copolymères Linéaires Type Flexible-Flexible .....39

1.5.4.2	Études Théoriques: Copolymères Cycliques Type Flexible-Flexible .....	42
1.5.4.3	Études Expérimentales: Nano-Organisation de Films de Copolymères Diblocs Cycliques. ...	44
<b>Références .....</b>		<b>49</b>
<b>CHAPITRE 2: PROPRIETES DE DIFFUSION STATIQUES ET DYNAMIQUES DES COPOLYMERES BISEQUENCES LINEAIRES ET CYCLIQUES FAIBLEMENT CHARGES EN SOLUTION.....</b>		<b>53</b>
<b>2.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>2.2</b>	<b>Propriétés Statiques de Diffusion de Copolymères Faiblement Chargés en Solution.....</b>	<b>53</b>
2.2.1	Copolymère Biséquence non Symétrique en Solution.....	57
2.2.2	Copolymère Biséquence Symétrique en Solution .....	60
<b>2.3</b>	<b>Propriétés Dynamiques de Diffusion de Copolymères Faiblement Chargés en Solution .....</b>	<b>62</b>
2.3.1	Equation de Langevin Généralisée .....	62
2.3.2	Premier Cumulant.....	63
<b>Références .....</b>		<b>69</b>
<b>CHAPITRE 3: APPLICATION DU FORMALISME THEORIQUE.....</b>		<b>70</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2</b>	<b>Cas d'un Copolymère Biséquence Symétrique en Solution.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Cas d'un Système Neutre.....	71
3.2.2	Cas d'un Système Chargé.....	78
3.2.2.1.	Copolymère Partiellement Chargé ( $\xi_a = \xi \neq 0$ et $\xi_b = 0$ ).....	78
3.2.2.2.	Copolymère Totalement Chargé ( $\xi_a \neq 0$ et $\xi_b \neq 0$ ).....	83
	• Monomères de Charges Similaires ( $\mu = +1$ ) .....	84
	• Monomères de Charges Opposées ( $\mu = -1$ ).....	88
<b>3.3</b>	<b>Copolymère Biséquence non Symétrique en Solution.....</b>	<b>92</b>
3.3.1	Cas d'un Système Neutre.....	92
3.3.2	Cas d'un Système Chargé.....	97
3.3.2.1.	Copolymère Partiellement Chargé ( $\xi_a = \xi \neq 0$ et $\xi_b = 0$ ).....	97
3.3.2.2.	Copolymère Totalement Chargé ( $\xi_a \neq 0$ et $\xi_b \neq 0$ ).....	101
	• Cas des Monomères de Charges Similaires ( $\mu = +1$ ) .....	101
	• Cas des Monomères de Charges Opposées ( $\mu = -1$ ).....	105
<b>Références .....</b>		<b>109</b>
<b>CHAPITRE 4: DISCUSSION DES RÉSULTATS, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>		<b>110</b>

# AVANT-PROPOS

C'est avec beaucoup de plaisir que je profite de ces quelques lignes pour remercier toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué à la bonne réalisation de ce mémoire qui a été réalisé, au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules.

Je souhaite tout d'abord remercier madame BENAHMED Hayat, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, ma directrice de mémoire, pour sa gentillesse, sa disponibilité ainsi que la diversité de ses connaissances qui m'ont permis de travailler avec motivation et entrain. Merci de m'avoir donnée l'opportunité d'effectuer ce mémoire sous votre direction, et de m'avoir accordé votre bienveillance et votre confiance tout au long de cette année de travail.

J'aimerais aussi remercier les membres du jury pour avoir consacré une partie de leur temps afin d'évaluer ce travail de mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur BENSAFI Abd El Hamid, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Monsieur KHALDI Smain, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, me fait l'honneur d'examiner ce mémoire et en acceptant de porter un regard critique sur le présent travail. A cet égard, je l'en remercie vivement et l'assure de mon profond respect.

*Bref, un grand merci à tous.....*

*HEDJAM Fatima Zohra*

**TABLE DES SYMBOLES ET  
ABRÉVIATIONS**

## INDICES INFÉRIEURS

<b>a:</b>	Polyion A.
<b>ag:</b>	Agrégation.
<b>b:</b>	Polyion B.
<b>C:</b>	Chaîne Cyclique.
<b>ci:</b>	Contreions.
<b>D:</b>	Diblocs Linéaires.
<b>e:</b>	Electrostatique.
<b>l:</b>	Chaîne Linéaire.
<b>m:</b>	Minimum.
<b>max:</b>	Maximum.
<b>moy:</b>	Moyenne.
<b>n:</b>	Neutre.
<b>rep:</b>	Reptation.
<b>Rouse:</b>	Rouse.
<b>s:</b>	Solvant.
<b>sel:</b>	Sel.
<b>T:</b>	Triblocs Linéaires.
<b>Tube:</b>	Tube.
<b>Zimm:</b>	Zimm.

## INDICES SUPÉRIEURS

<b>-1:</b>	Inverse.
<b>*</b> :	Recouvrement, Critique (ou de Condensation).

## LETTRES LATINES MINUSCULES

<b>a:</b>	Longueur d'un Maillon Statistique.
<b>a<sub>i</sub>:</b>	Longueur de Diffusion d'un Monomère d'espèce i.
<b>a<sub>ij</sub>, a'<sub>ij</sub>:</b>	Amplitudes de la Fonction de Corrélation Dynamique Partielle S <sub>ij</sub> (q,t).
<b>b:</b>	Distance Curviligne entre deux Charges Consécutives.
<b>b<sub>R</sub>:</b>	Distance Moyenne Bout à Bout pour une "Sous-Chaîne".
<b>d<sub>tube</sub>:</b>	Diamètre du Tube.
<b>e:</b>	Amplitude de la Charge de l'Electron.

<b>f<sub>i</sub>:</b>	Valence Apparente d'un Monomère d'Espèce i ou sa Fraction de Charge.
<b>g<sup>(1)</sup>(q,t):</b>	Inverse de la Transformée de Laplace du Spectre des Temps de Relaxation.
<b>g<sup>(2)</sup>(q,t):</b>	Fonction d'Autocorrélation Temporelle Normée de l'Intensité Diffusée.
<b>i:</b>	Espèce Monomérique d'un Constituant i Donnée.
<b>j:</b>	Espèce Monomérique d'un Constituant j Donnée.
<b>k<sub>B</sub>:</b>	Constante de Boltzmann.
<b>k<sub>i</sub>:</b>	Vecteur d'Onde du Rayonnement Incident.
<b>k<sub>s</sub>:</b>	Vecteur d'Onde du Rayonnement Diffusé.
<b>ℓ(t):</b>	Force Stochastique.
<b>l<sub>B</sub>:</b>	Longueur de Bjerrum.
<b>m<sub>0</sub>:</b>	Masse Molaire d'une Unité Monomérique.
<b>n:</b>	Indice de Réfraction du Milieu.
<b>n<sub>réf</sub>:</b>	Indice de Réfraction de la Référence.
<b>n<sub>solvant</sub>:</b>	Indice de Réfraction du Solvant.
<b>q:</b>	Amplitude du Vecteur d'Onde de Diffusion.
<b>r<sub>ij</sub>:</b>	Distance Séparant les Espèces Monomériques i et j.
<b>r<sub>i</sub>:</b>	Vecteur Position d'une Unité Monomérique.
<b>t:</b>	Temps.
<b>u:</b>	Composition du Mélange Polymérique en Monomères d'Espèce i.
<b>v(r):</b>	Potentiel d'Interaction Ecranté.
<b>v:</b>	Paramètre de Volume Exclu.
<b>v<sub>s</sub>:</b>	Volume d'une Molécule de Solvant.
<b>z:</b>	Nombre de Monomères Séparant deux Points i et j le Long d'une Chaîne Macromoléculaire Donnée.
<b>z<sub>e</sub>:</b>	Nombre de Monomères Nécessaire pour Réaliser un Enchevêtrement.

## LETTRES LATINES MAJUSCULES

<b>A<sub>2</sub>:</b>	Second Coefficient du Viriel.
<b>A<sub>I</sub>, A'<sub>I</sub>:</b>	Amplitudes de la Fonction de Diffusion Intermédiaire S <sub>I</sub> (q,t).
<b>A<sub>T</sub>, A'<sub>T</sub>:</b>	Amplitudes de la Fonction de Diffusion Totale S <sub>T</sub> (q,t).
<b>C:</b>	Concentrations en Polymères.
<b>C<sub>j</sub>:</b>	Nombre des Différentes Espèces Ioniques Présentes dans la Solution.
<b>D:</b>	Coefficient de Diffusion Apparent.



<b>D'</b> :	Distance Caractéristique d'une Structure Sphérique, Cylindrique ou Lamellaire.
<b>D(q)</b> :	Dénominateur Résultant de la Somme de $D_n$ et $D_e$ .
<b>D<sub>0</sub></b> :	Coefficient de Diffusion d'une Chaîne Isolée.
<b>D<sub>e</sub></b> :	Dénominateur Exprimant la Part de Contribution Electrostatique.
<b>D<sub>n</sub></b> :	Dénominateur dans la Limite Neutre.
<b>D(U<sub>i</sub>)</b> :	Fonction Classique de Debye.
<b>E(t)</b> :	Champ Electrique.
<b>G(Γ)</b> :	Distribution des Constantes de Décroissance Normalisées.
<b>I</b> :	Force Ionique.
<b>I(q)</b> :	Intensité Diffusée.
<b>I<sub>réf</sub></b> :	Intensité Mesurée par la Référence.
<b>I<sub>solution</sub></b> :	Intensité Mesurée par l'Echantillon.
<b>I<sub>solvant</sub></b> :	Intensité Mesurée par le solvant.
<b>K</b> :	Constante de Diffusion.
<b>K(q)</b> :	Matrice d'Interaction Electrostatique (de Longue Portée).
<b>L</b> :	Longueur Curviligne.
<b>L'</b> :	Epaisseur de la Couronne de la Micelle.
<b>M</b> :	Masse Molaire.
<b>M(q)</b> :	Matrice Mobilité Généralisée.
<b>M<sub>i</sub> (q)</b> :	Eléments de la Matrice Mobilité Généralisée $M(q)$ .
<b>M<sub>micelle</sub></b> :	Masse Molaire de la Micelle.
<b>M<sub>w</sub></b> :	Masse Moléculaire Moyenne en Poids d'un Polymère.
<b>N<sub>A</sub></b> :	Nombre ou Constante d'Avogadro.
<b>N<sub>ag</sub></b> :	Nombre d'Agrégation.
<b>P<sub>i</sub>(q)</b> :	Facteur de Forme d'un Polymère $i$ Donnée.
<b>R</b> :	Rayon Total de la Micelle.
<b>R<sub>C</sub></b> :	Rayon du Cœur de la Micelle.
<b>R<sub>g<sub>i</sub></sub></b> :	Rayon de Giration d'un Polymère d'Espèce $i$ .
<b>R<sub>Hc</sub></b> :	Rayon Hydrodynamique des Chaînes Cycliques.
<b>R<sub>Hi</sub></b> :	Rayon Hydrodynamique d'un Polymère d'Espèce $i$ .
<b>R<sub>Hl</sub></b> :	Rayon Hydrodynamique des Chaînes Linéaires.
<b>R<sub>0réf</sub></b> :	Rapport de Rayleigh du Toluène.
<b>S(q)</b> :	Matrice de Structure Statique.
<b>S(q,t)</b> :	Matrice de Diffusion Dynamique.
<b>S<sub>aa</sub>(q,t)</b> :	Fonction de Corrélation Dynamique Initiale.

$\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q})$ :	Inverse de la Matrice de Structure Statique d'un Système Réel en Interaction.
$\mathbf{S}_0^{-1}(\mathbf{q})$ :	Inverse de la Matrice de Structure Statique d'un Système Idéal Sans Interaction.
$\mathbf{S}_I(\mathbf{q},\mathbf{t})$ :	Fonction de Corrélation Dynamique Intermédiaire.
$\mathbf{S}_{ij}(\mathbf{q})$ :	Facteur de Structure Partiel entre Espèces Monomériques i et j.
$\mathbf{S}_T(\mathbf{q},\mathbf{t})$ :	Fonction de Corrélation Dynamique Totale.
$\mathbf{T}$ :	Température Absolue.
$\mathbf{U}(\mathbf{q})$ :	Matrice d'Interaction Totale.
$\mathbf{V}(\mathbf{q})$ :	Matrice d'Interaction Thermodynamique (ou de Volume Exclu).
$\mathbf{Z}$ :	Degré de Polymérisation.
$\mathbf{Z}_j$ :	Charge de la j <sup>ème</sup> Espèce Ionique.
$\mathbf{R}_{jk}^{(\beta)}$ :	Vecteur Repérant la Position du Monomère k à la j <sup>ème</sup> Chaîne.

## LETTRES GRECQUES MINUSCULES

$\alpha$ :	Degré d'Ionisation.
$\mathbf{a}(\mathbf{q})$ :	Grandeur Décivant l'Interaction Coulombienne.
$\epsilon_0$ :	Permittivité Diélectrique du Milieu.
$\epsilon$ :	Incrément de l'Exposant Effectif ou Paramètre de Gonflement d'une Portion de Chaîne Polymérique en Présence de Volume Exclu.
$\kappa^{-1}$ :	Longueur d'Ecran de Debye-Hückel.
$\tau_p$ :	Temps de Relaxation.
$\zeta$ :	Coefficient de Friction Monomérique.
$\eta_s$ :	Viscosité du Solvant.
$\lambda$ :	Longueur d'Onde du Faisceau Incident.
$\nu$ :	Exposant de Volume Exclu.
$\theta$ :	Angle d'Observation (ou de Diffusion).
$\xi$ :	Taux de charge.
$\xi^*$ :	Paramètre de Charge Critique (ou de Condensation).
$\gamma$ :	Tension Interfaciale entre les segments A et B.
$\phi$ :	Fraction Volumique Totale.
$\phi_i$ :	Fraction Volumique du Polymère i.
$\phi_s$ :	Fraction Volumique du Solvant.
$\phi^*$ :	Concentration de Recouvrement.
$\chi_{ij}$ :	Paramètre d'Interaction de Flory-Huggins entre Espèces Monomériques i et j.

$\chi_{is}$ : Paramètre d'Interaction de Flory-Huggins entre Monomères d'Espèce i et Molécules de Solvant s.

$\left. \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{C}} \right|_i$ : Incréments d'indices de réfraction.

$\underline{\rho}(\mathbf{q})$ : Transformée de Fourier de la Densité des Monomères dans l'Espace des Configurations à l'Instant t.

$\underline{\phi}(\mathbf{q}, t)$ : Fonction Mémoire.

$\wp$ : Opérateur Dynamique Décivant le Mouvement des Particules dans la Solution.

## LETTRES GRECQUES MAJUSCULES

$\Gamma(\delta)$ : Fonction Gamma.

$\Gamma, \Gamma'$ : Fréquences de Relaxation Propres de la Fonction de Diffusion.

$\Gamma_{aa}$ : Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion Dynamique Partielle  $S_{aa}(\mathbf{q}, t)$ .

$\Gamma_I$ : Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion Dynamique Intermédiaire  $S_I(\mathbf{q}, t)$ .

$\Gamma_T$ : Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion Dynamique Totale  $S_T(\mathbf{q}, t)$ .

$\Omega$ : Matrice du Premier Cumulant.

$\Omega_i(\mathbf{q})$ : Premier Cumulant ou Fréquence de Relaxation de la Fonction de Diffusion  $S_i(\mathbf{q}, t)$ .

$\Delta R_\theta$ : Rapport de Rayleigh.

## SYMBOLES

$+$ : Indique le Vecteur Adjoint.

$\langle \dots \rangle$ : Indique la Moyenne Thermique d'une Grandeur Donnée.

## ABRÉVIATIONS

**cgc**: Concentration Critique de Gel.

**cmc**: Concentration Micellaire Critique.

**cmt**: Température de Micellisation Critique.

**AFM**: Microscopie à Force Atomique.

**BCC**: Body Centred Cubic (Cubique Faces Centrées).

**DDL**: Diffusion Dynamique de la Lumière.

**DMD**: Dynamique Moléculaire Discontinue.

**DMF**: Diméthylformamide.

<b>DP:</b>	Degré de Polymérisation.
<b>Fig.:</b>	Figure.
<b>HEX:</b>	Phases Hexagonales.
<b>LAM:</b>	Phases Lamellaires.
<b>MET:</b>	Microscopie Electronique en Transmission.
<b>OBDD:</b>	Phases Gyroïdes.
<b>ODT:</b>	Transition Ordre-Désordre.
<b>PI:</b>	Poly(Isoprène).
<b>PL:</b>	Phases Lamelles Perforées.
<b>PS:</b>	Poly(Styrène).
<b>QELS:</b>	Diffusion Quasi-élastique de Lumière.
<b>RPA:</b>	Random Phase Approximation (Approximation de la Phase Aléatoire).
<b>SANS:</b>	Small Angle Neutron Scattering (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles).
<b>SAXS:</b>	Diffusion de Rayons-X aux Petits Angles.
<b>SCFT:</b>	Self-Consistent Field Theory.
<b>THF:</b>	Tétrahydrofurane.

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **Introduction:**

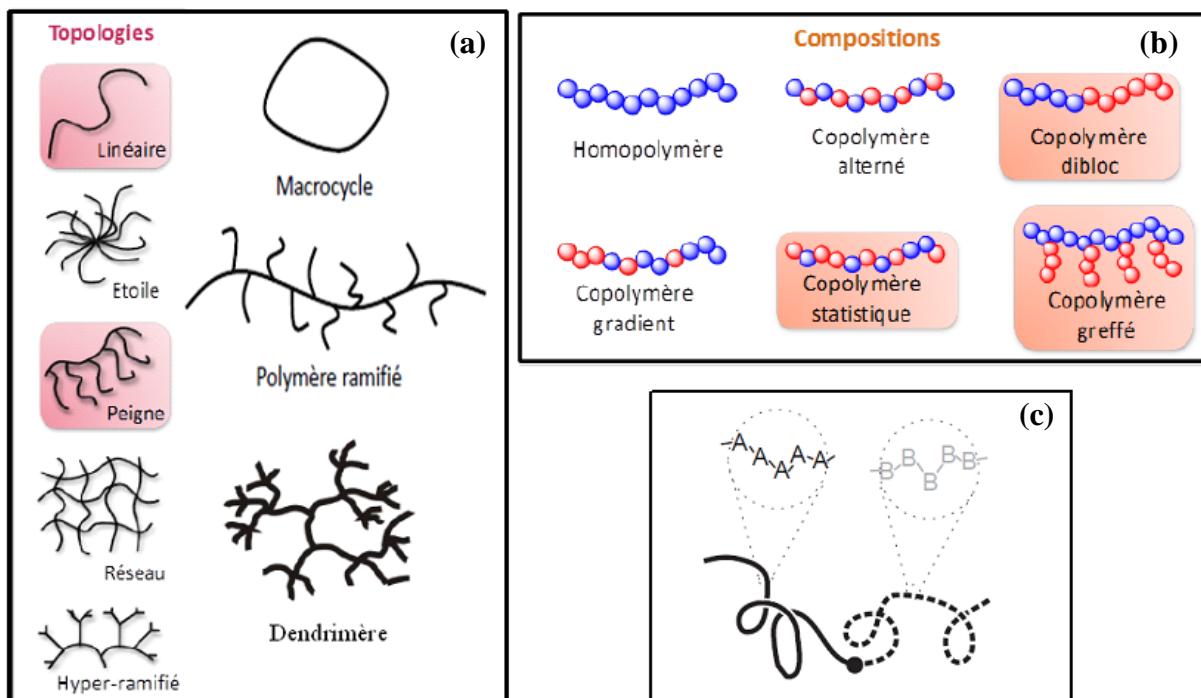
Un des enjeux scientifiques et industriels actuels consiste en la réalisation de nouveaux matériaux, dont l'architecture peut être finement contrôlée. Il s'agit, notamment, des composés macromoléculaires omni-présents dans tous les secteurs de l'activité économique, essentiellement sous forme de matériaux de structure, mais aussi dans les domaines du génie biomédical, de l'opto-électronique, du traitement des eaux résiduaires.

Les copolymères séquencés sont des macromolécules parfaitement adaptées pour répondre à cet enjeu, grâce à leur faculté de s'auto-assembler en une grande variété de morphologies, tant en solution qu'à l'état fondu. De plus, de nombreux paramètres influencent les morphologies obtenues lors de ces auto-assemblages. On peut citer la nature chimique, la fraction volumique de chaque séquence, le degré de polymérisation total, la concentration, la température ou encore l'architecture de la macromolécule. En ce qui concerne ce dernier paramètre, la majorité des études portent sur des systèmes linéaires et flexibles. Mais durant ces dernières années, les travaux portant sur de nouveaux polymères à architecture semi flexible voire rigide et à structure contrôlées se sont multipliés. Grâce au développement notamment des techniques de polymérisation, des copolymères séquencés en forme d'étoiles, des copolymères greffés, des copolymères cycliques, des dendrimères, des copolymères hyper-ramifiés et autres architectures complexes ont pu être synthétisés (figure 1a). Les comportements en solution et à l'état fondu de ces différents systèmes ont été étudiés.<sup>1</sup>

A la différence des homopolymères, dont les chaînes sont constituées de monomères d'une seule espèce, les copolymères sont des molécules composées de deux ou plusieurs espèces monomériques de natures chimiques différentes. L'architecture la plus simple résulte de la réunion de la deuxième extrémité de la séquence A à la première de la séquence B; une telle configuration définit un copolymère biséquencé linéaire A-B. La structure chimique particulière d'un copolymère est reflétée fondamentalement par les effets d'incompatibilité qui leur confèrent de nouvelles morphologies, des propriétés physiques et mécaniques singulières donnant lieu à des applications technologiques variées. La jonction chimique des séquences empêche la séparation de phases macroscopique, observée habituellement dans les mélanges d'homopolymères.<sup>2</sup>

En effet, Les copolymères séquencés ou à blocs, utilisés purs ou en association avec un ou plusieurs polymères, sont à la base de matériaux nouveaux présentant une grande palette de propriétés. Celles-ci peuvent être choisies, modulées et contrôlées de façon très précise par la nature chimique des blocs et leur architecture (figure 1b et 1c). Pour cette raison, les copolymères séquencés constituent depuis les années 1960 un champ de recherche extraordinairement vaste qui s'étend dans de multiples directions: conception de nouvelles architectures moléculaires, méthode et techniques de synthèse, thermodynamique des phénomènes de la séparation microphase, contrôle

de la nanostructuration, comportement des copolymères séquencés en solution, mélanges de copolymères séquencés/ homopolymères, formulations de nouveaux matériaux et de produits de spécialités pour d'innombrables applications.<sup>3</sup>



**Figure 1:** Variétés des architectures macromoléculaires.

La synthèse de macromolécules d'architecture cyclique, ainsi que l'étude de leurs propriétés physico-chimiques ont fait l'objet de nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques, au cours de ces cinquante dernières années.

Deux raisons peuvent expliquer un tel engouement pour ces architectures particulières. On peut citer d'une part une volonté d'imiter la nature, depuis que des substances naturelles macrocycliques y ont été découvertes (ADN cyclique<sup>4</sup> par exemple, mais aussi l'antibiotique Valinomycine). D'autre part, les premiers calculs théoriques sur l'effet de la cyclisation de chaînes polymères ont fait état de propriétés physico-chimiques très différentes de leurs équivalents linéaires, tant à l'état solide qu'en solution.

Les méthodes d'obtention des macrocycles ont considérablement évolué depuis les premières synthèses réalisées. La première voie explorée a découlé de la mise en évidence, par Carothers<sup>5</sup> dans les années 30, de l'existence d'un équilibre entre chaînes linéaires et cycliques lors de différents types de réactions de polymérisation. Des oligomères cycliques de polydiméthylsiloxanes,<sup>6</sup> de polyacétals,<sup>7</sup> de polyesters,<sup>8</sup> de polyéthers<sup>9,10</sup> ont alors été préparés, des étapes de purification étant nécessaires pour séparer les chaînes cycliques des chaînes linéaires: les

rendements sont généralement faibles et le contrôle préalable des dimensions des chaînes cycliques n'est pas possible.

Dès 1953, les cyclodextrines ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), oligosaccharides composés de 6 à 8 unités de D-glucopyranoside et obtenus par dégradation de l'amidon, sont utilisées pour la formulation de médicaments. Mais il faudra attendre les années 80 et le développement des techniques de polymérisations « vivantes » pour s'orienter vers l'obtention de macrocycles, de polystyrène tout d'abord, présentant des paramètres structuraux contrôlés. Leur synthèse fait alors appel à une réaction de couplage des fonctions terminales  $\alpha$  et  $\omega$  d'un polymère linéaire de masse molaire préalablement définie et de faible indice de polymolécularité. Cette réaction s'effectue dans des conditions de haute dilution afin de favoriser les réactions intramoléculaires aux dépens des couplages intermoléculaires.

L'absence de bouts de chaîne et les contraintes topologiques internes aux macrocycles ainsi synthétisés sont à l'origine d'une palette de caractéristiques moléculaires et de propriétés physiques qui se démarquent de manière significative de leurs homologues linéaires. Ainsi, les polymères cycliques ont un volume et un rayon hydrodynamiques inférieurs à celui du précurseur linéaire correspondant, et présentent de même une viscosité moindre. Tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, nombre de questions restent encore en suspens, concernant les caractères spécifiques des polymères et copolymères cycliques.<sup>11</sup>

Il convient de souligner que, ces dernières années, contrairement aux polymères cycliques neutres, dont les propriétés thermodynamiques et structurales ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux, très peu d'études ont été consacrées à celles de leurs homologues cycliques chargés.<sup>12-23</sup> En effet, les polyélectrolytes sont des polymères possédant un nombre important de groupes ionisables, ces derniers se dissocient en solution pour donner des polyions. A chaque groupe ionisé est alors associé un contreion de signe opposé qui se déplace plus ou moins librement dans la solution. Principalement, ils sont à l'origine d'une large gamme d'applications dans de nombreux secteurs, du fait de leur solubilité dans l'eau, à l'opposition avec la plus part des polymères hydrocarbonés neutres, qui sont soluble que dans les solvants organiques.

Les propriétés des systèmes de polyélectrolytes revêtent un intérêt considérable tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué.<sup>24-27</sup> Jusqu'à une date récente, les travaux théoriques, concernant de tels systèmes polymériques, étaient basés sur le concept de longueur de persistance électrostatique proposé par Odijk,<sup>28</sup> Skolnick et Fixmann<sup>29</sup> et Barrat et Joanny.<sup>30</sup> Les différentes interactions inter- et intramoléculaires, mises en jeu dans le milieu, à moins qu'elles ne soient écrantées, par exemple, en présence de sel, engendrent des comportements singuliers de ces systèmes. Outre leur intérêt industriel, bon nombre d'investigations théoriques et expérimentales



ont montré que les propriétés de diffusion et le comportement viscosimétrique des polyélectrolytes en solution diffèrent substantiellement de ceux des polymères neutres.<sup>31</sup>

Contrairement aux polymères linéaires faiblement chargés qui ont fait l'objet d'études intensives, la recherche bibliographique réalisée sur le présent thème a révélé que peu de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés dynamiques des systèmes polymériques non linéaires, tels les polymères cycliques faiblement chargés. Pour remédier à cette insuffisance, aussi avons-nous consacré ce mémoire à l'étude comparative de certaines propriétés de diffusion dynamique de systèmes ternaires de copolymères cycliques faiblement chargés en solution et de celles des systèmes constitués de leurs homologues linéaires.

Il est intéressant de rappeler que, parmi les grandeurs, susceptibles de permettre la compréhension du comportement dynamique et accessibles via les techniques de diffusion quasi-élastique, le premier cumulant  $\Omega(Q)$  de la fonction de diffusion intermédiaire  $S(Q, t)$  est incontestablement celui qui joue un rôle important. Le point digne d'intérêt réside essentiellement dans le fait que, pour recueillir des informations utiles sur la dynamique de ces systèmes, il n'est pas nécessaire de connaître la forme entière de la dernière fonction, du fait que le taux de relaxation initial,  $\Omega^{-1}(Q)$ , soit largement suffisant.

Il y a lieu de préciser, par ailleurs, que la plupart des expressions analytiques, déduites du calcul des propriétés dynamiques des chaînes cycliques flexibles, sont basées sur le modèle de Zimm-Rouse, selon lequel une chaîne est assimilée à une suite de perles liées entre elles à l'image d'un ressort qui inclut un équilibre pré-moyenné des interactions hydrodynamiques. Aussi, même les derniers développements, ayant trait aux modèles généraux, et les améliorations apportées au modèle de chaîne Gaussienne reposent sur cette dernière approximation.<sup>32</sup>

Les simulations, utilisant des modèles polymériques simplifiés, ont montré clairement la validité du modèle de Rouse pour des chaînes flexibles courtes à l'état fondu et de celui de Zimm pour des chaînes neutres en solution diluée. En d'autres termes, l'effet des chaînes environnantes peut être remplacé par un réseau visqueux,<sup>33</sup> tandis que celui de solvant est reflété par un réseau en présence de corrélations hydrodynamiques. Pour des chaînes longues en phase fondue,<sup>34</sup> l'effet de contraintes topologiques est raisonnablement bien décrit en termes du modèle de reptation (qui, cependant, reste controversé) alors que celui de tube est convenablement confirmé pour les réseaux polymériques. D'autres phénomènes sont, cependant, moins compris.

Pour pallier cette insuffisance, ce mémoire, structuré en quatre chapitres, constitue une étude comparative des propriétés dynamiques de diffusion des copolymères biséquencés linéaires et cycliques faiblement chargés en solution.

*Précédé d'une introduction générale* destinée à passer en revue l'intérêt d'étudier les polymères cycliques ainsi les raisons qui sont à l'origine de ce travail, *la partie bibliographique* dresse le bilan des travaux effectués à ce jour sur les copolymères biséquencés A-B, d'un point de vue théorique et expérimental et décrit les concepts fondamentaux essentiels à la compréhension des propriétés structurales de polymères neutres et de polyélectrolytes en solution.

*Quant au second chapitre*, il décrit le formalisme théorique utilisé dans le traitement des propriétés de diffusion statiques et dynamiques des copolymères biséquencés linéaires et cycliques faiblement chargés en solution.

*Le troisième chapitre* traite de différentes applications du formalisme sus-évoqué aux copolymères biséquencés symétrique et non symétrique en solution, placés dans diverses conditions de distribution de charge.

*Le dernier chapitre* est consacré à la discussion des résultats, aux conclusions y afférentes et aux perspectives.

## Références

1. Benoît, M. Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, France, 2007.
2. Benahmed, H. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2012.
3. Korchia, L. Thèse de Doctorat, Université Montpellier, France, 2016.
4. Dubelcco, R.; Vogt, M. *Proc. natl. Acad. Sci. USA* **1963**, 50, 236.
5. Hill, J.W.; Carothers, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 925.
6. Semlyen, J. A.; Walker, G. R. *Polymer* **1969**, 10, 597.
7. Kawakami, Y.; Sazuki, J.; Yamashita, Y. *Polym. J.* **1977**, 9, 519.
8. Cooper, D. R.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1973**, 14, 185.
9. Ivin, K. J.; Leonard, J. *Polymer* **1965**, 6, 621.
10. Vofsi, D.; Tobolsky, J. J. *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, 2361.
11. Lefebvre, C. Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, France, 2007.
12. Bensafi, A. PhD Thesis, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.
13. Benmouna, M.; Fischer, E. W.; Bensafi, A. and Khaldi, S. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 1629.
14. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4346-4351.
15. Bui, V. T.; Hamdouni, A.; Léonard, J. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, 70, 153.
16. Léonard, J. *J. Polym. Sci: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1495.
17. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 2797.
18. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 681.
19. Léonard et al., *J. J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 443-455.
20. Cosmas, M.; Benoît, H. and Hadziioannou *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 9, 272.
21. Maschke, U.; Ewen, B. Benmouna, M.; Meier, G. and Benoît, H. *Macromolecules* **1993**, 26, 830.
22. Vlahos, C.; Hadjichristidis, N.; Kosmas, M. K.; Rubio, A. M. and Freire, J. J. *Macromolecules* **1995**, 28, 6854.
23. Burchard, W. and Schmidt, M. *Polymer* **1980**, 21, 745.
24. Katchalsky, A.; Alexandrowicz, Z. and Kedem, O. in: *Chemical Physics of Ionic Solution*, ed. by Connery and Barradas, Wiley, N. Y., 1976.
25. Ise, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 323.
26. Langmuir, I. *J. Chem. Phys.* **1938**, 6, 873.
27. Hodgson, D. F.; Amis, E. J. in: *Polyelectrolytes* ed. By M. Hara, Marcel Dekker, New York, 1993.

28. Odijk, T. *J. Poly. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, 15, 477.
29. Skolnick, J. and Fixman, M. *Macromolecules* **1977**, 10, 9444.
30. Barrat, J. L.; Joanny, J. F. *Europhys. Lett.* **1993**, 24, 333.
31. Benahmed, H. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2002.
32. Ediger, M. D.; Adolf, D. B. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 116, 73.
33. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408. (b) Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
34. Benmouna, M.; Borsali, R.; Rinaudo, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1994**, Part B, 32, 985.

# **CHAPITRE 1**

## **Revue Bibliographique**

## **1.1. Introduction**

L'intérêt croissant porté aux copolymères séquencés (à blocs) dans les domaines de la recherche scientifique et de l'application industrielle contemporaine est lié à leur structure moléculaire particulière qui leur attribue des propriétés uniques. Ils possèdent des comportements mécaniques particuliers et leur nature amphiphile leur confère des propriétés très intéressantes en mélange avec d'autres espèces. Ainsi, outre les questions fondamentales passionnantes de thermodynamique et de mécanique soulevées par l'obtention d'architectures nanométriques à grande échelle, leurs spécificités leur ont ouvert les voies de nombreuses applications industrielles dans des secteurs variés (adhésifs, alliages de polymères...), dans lesquelles ils peuvent être utilisés soit comme additif, soit comme élément constitutif principal du matériau.

Le but de ce chapitre n'est pas de synthétiser l'ensemble des travaux effectués sur les copolymères à blocs au cours des dernières décennies, mais de rappeler quelques principes sur leur morphologie et leur comportement en présence de solvants sélectifs, aspects essentiels quant à la compréhension de la suite de l'étude.

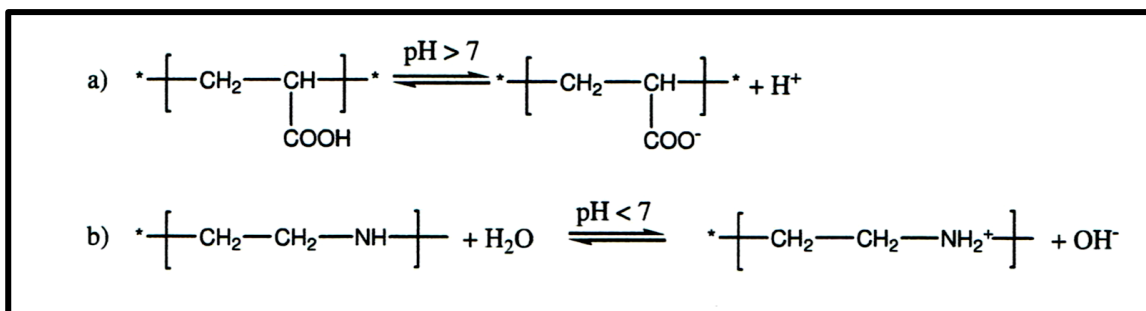
La première partie de ce chapitre présentera les concepts généraux essentiels à la compréhension des propriétés structurales de polymères neutres et de polyélectrolytes en solution ainsi de rappeler la statique et la dynamique des polymères linéaires alors que la deuxième dresse le bilan des travaux effectués à ce jour sur les copolymères cycliques, d'un point de vue théorique et expérimental.

## **1.2. Généralités Sur les Polyélectrolytes**

### **1.2.1. Définition et Classification**

Le terme polyélectrolyte est employé pour tout système polymère comportant des groupements ionisables.<sup>1</sup> En solution aqueuse, un polyélectrolyte se dissocie d'une part en macroion, c'est-à-dire en une macromolécule constituée d'un enchaînement de groupements ioniques liés de façon covalente, et d'autre part, en contreions assurant l'électroneutralité de l'ensemble. Du fait de leur nature électrostatique, les polyélectrolytes font preuve d'une grande solubilité dans l'eau et peuvent être classés en polycation, polyanion ou polyampholyte selon que les groupements du macroion sont respectivement tous chargés positivement, tous chargés négativement ou bien les deux. De plus une distinction est faite entre les polyélectrolytes faibles et les polyélectrolytes forts. En effet, les polyélectrolytes faibles forment un ensemble macroion/contreions uniquement dans un domaine limité de pH tandis que la dissociation des polyélectrolytes forts est indépendante du pH de la solution. Par exemple, le polystyrène sulfonate de sodium (polyanion fort) et le chlorure de polydiallyldiméthylammonium (polycation fort) dont les formules chimiques sont représentées dans le tableau 1.1, sont dissociés en macroions et contreions en solution aqueuse quel que soit le pH compris entre 0 et 14. Par contre, l'acide

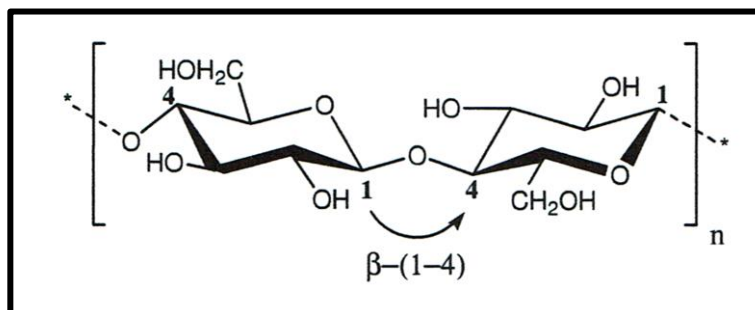
polyacrylique (polyacide faible) et la polyéthylènimine (polybase faible) restent non dissociés respectivement dans les domaines acide et alcalin.<sup>2</sup> La dissociation de ces polyélectrolytes faibles est représentée en figure 1.1.



**Figure 1.1.:** Dissociation de l'acide polyacrylique (a) et de la polyéthylènimine (b).

On distingue également les polyélectrolytes naturels et des polyélectrolytes synthétiques dont plusieurs exemples figurent dans le tableau 1.1.

Les polyélectrolytes naturels sont quant à eux essentiellement représentés par les protéines et les acides nucléiques qui, d'une façon générale, sont polyampholytes: la charge globale portée par le macroion dépend du pH de la solution. La gélatine,<sup>3</sup> par exemple, qui est globalement neutre à pH 4.9 (pH isoélectrique), est respectivement négative ou positive à pH inférieur ou supérieur à cette valeur. La catégorie des polyélectrolytes naturels regroupe également de nombreux polyélectrolytes synthétisés à partir de biopolymères neutres. Dautzenberg<sup>2</sup> consacre ainsi tout un chapitre à la synthèse des polyélectrolytes naturels dont beaucoup dérivent de polysaccharides tels que la cellulose (figure 1.2), l'amidon ou le dextrane.



**Figure 1.2:** Structure chimique de la cellulose.

La présence de groupements chargés confère aux chaînes polyélectrolytes des propriétés uniques en solution. Alors qu'au milieu dilué, les polymères neutres adoptent une conformation en pelote statistique (figure 1.3a), les polyélectrolytes sont quant à eux soumis à des répulsions intra- et inter- moléculaires qui résultent en des conformations étirées (figure 1.3b). Les propriétés des polyélectrolytes en solution dépendent fortement de la présence ou non de sel: l'ajout d'un électrolyte fort tel que le bromure de potassium induit une contraction considérable de la conformation des chaînes (figure 1.3c).

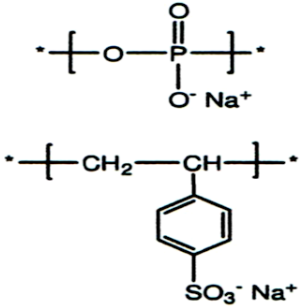
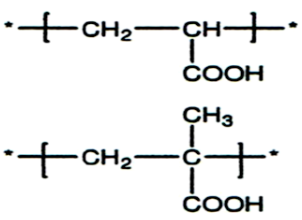
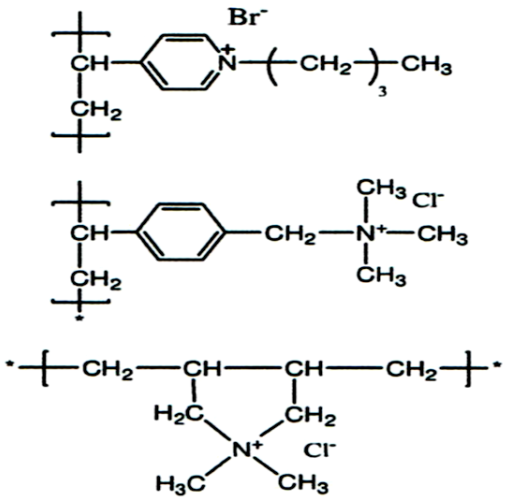
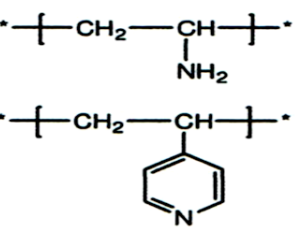
<p><b><u>Polyanion fort</u></b></p> <p>poly(phosphate) de sodium (NaPP)</p> <p>poly(styrène) sulfonate de sodium (NaPSS)</p>	
<p><b><u>Polyacide faible</u></b></p> <p>acide poly(acrylique) (PAA)</p> <p>acide poly(méthacrylique) (PMAA)</p>	
<p><b><u>Polycation fort</u></b></p> <p>bromure de poly(4-vinyl-N-butylpyridinium)</p> <p>chlorure de poly(vinylbenzyltriméthylammonium) (PVBMA)</p> <p>chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMAC)</p>	
<p><b><u>Polybase faible</u></b></p> <p>poly(vinylamine)</p> <p>poly(4-vinylpyridine) (P4VP)</p>	

Tableau 1.1: Exemples de polyélectrolytes synthétiques.

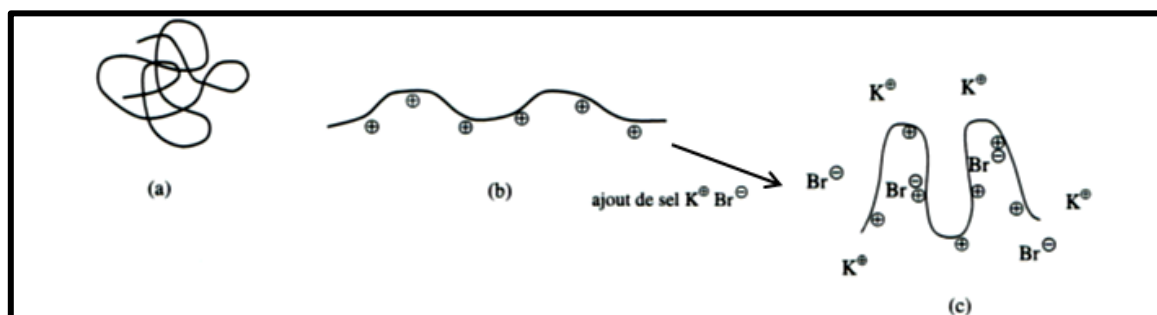


Figure 1.3: Conformation en pelote statistique (a), conformation étirée d'un polyélectrolyte (b), influence du sel (c).



De par leur aptitude à complexer des macromolécules, des tensioactifs ou bien des particules colloïdales de charges opposées (par interactions coulombiennes principalement), les polyélectrolytes offrent un large champ d'applications possibles, et ceci dans de nombreux domaines (industries, médecine...). La plupart des particules en suspension dans l'eau portent des charges négatives en surfaces, ce qui induit des répulsions à faible distance entre particules et assure ainsi une certaine stabilité de la suspension (les particules ne s'agrègent pas). Or d'importants problèmes liés à l'environnement tels que la production de l'eau potable et le traitement des eaux usées nécessitent de faire sédimenter ces particules, ceci afin d'obtenir une eau limpide. Les polyélectrolytes cationiques peuvent alors être utilisés comme agents de floculation. Leur fonction dans le processus de séparation de phases solide-liquide consiste à vaincre les forces répulsives existant entre les particules colloïdales, soit en neutralisant les charges de ces dernières, soit en s'absorbant à leur surface et en les rassemblant sous forme d'agrégats.

L'industrie du papier fait également appel aux propriétés floculantes des polyélectrolytes. Par un processus d'absorption-floculation, ces macromolécules contribuent en effet à une meilleure rétention des petites fibres, charges et colorants qui interviennent dans la fabrication du papier. La polyéthylènimine, notamment, tient une place importante comme agent de rétention.

Contrairement aux polyélectrolytes cationiques généralement employés comme agents floculants, les polyanions sont quant à eux couramment utilisés pour leurs propriétés dispersantes. Les polyanions d'origine naturelle, entre autres, fréquemment employés comme agents épaississants, permettent également de stabiliser les suspensions colloïdales, aussi bien en contribuant à une augmentation de la viscosité des solutions qu'en interagissant avec les particules en suspension. Citant notamment le rôle important tenu par la gélatine dans le processus de stabilisation de solutions aqueuses à usage alimentaire.

Enfin, les polyélectrolytes sont aussi largement utilisés pour leur aptitude à modifier les propriétés rhéologiques de systèmes aqueux. Ils sont ainsi couramment employés comme agents épaississants ou gélifiants dans de nombreux domaines tels l'industrie alimentaire, les industries pharmaceutique et cosmétique, l'industrie du pétrole et celle de la peinture. Les agents épaississants, généralement d'origine naturelle, appartiennent à la famille des polysaccharides (exception faite de la gélatine). La gomme arabique, par exemple issue d'une variété d'acacia, améliore la tenue des encres et de la peinture à l'eau, aussi bien par ses propriétés dispersantes que par ses propriétés épaississantes.<sup>4</sup>

### **1.2.2. Quelques Concepts Théoriques Généraux sur les Polyélectrolytes**

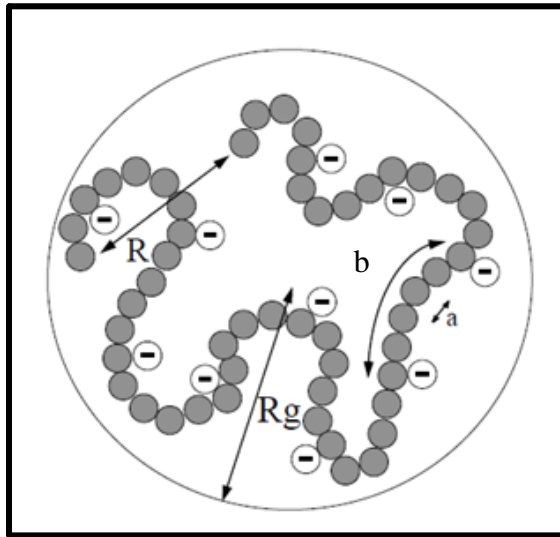
Grâce aux charges réparties le long de la chaîne, les polyélectrolytes font intervenir de nouveaux paramètres électrostatiques. A cet effet, considérons une chaîne macromoléculaire

constituée de  $Z$  unités monomères, librement jointes, ayant chacune une longueur  $a$  et une masse  $m_0$ .

### 1.2.2.1. Taux de Charge

Il représente le rapport entre la taille d'un monomère,  $a$ , et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne,  $b$ :

$$\xi = \frac{a}{b} \quad (1.1)$$



**Figure 1.4:** Longueurs caractéristiques d'une chaîne de polyélectrolytes.

La longueur de contour vaut  $L=Za$

Le taux de charge est défini comme:  $\xi = a/b$ ; ici  $\xi=0.2$ .

### 1.2.2.2. Longueur de Bjerrum

Si on considère deux charges élémentaires  $e$  distinctes, la distance d'équilibre, fixée par la compensation entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique  $k_B T$ , est appelée longueur de Bjerrum et est définie comme suit:

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon_0 k_B T} \quad (1.2)$$

dans laquelle les quantités  $e$ ,  $k_B$  et  $T$  représentent respectivement l'amplitude de la charge de l'électron, la constante de Boltzmann et la température absolue. A titre indicatif, la longueur de Bjerrum, dans le cas de l'eau à température ambiante, vaut approximativement  $7\text{\AA}$ .

### 1.2.2.3. Force Ionique

La force ionique  $I$ , qui dépend de l'ensemble des ions libres de la solution et effectivement de la concentration en contreions dissociés et en sel ajouté, est donnée par la relation suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m C_j Z_j^2 \quad (1.3)$$

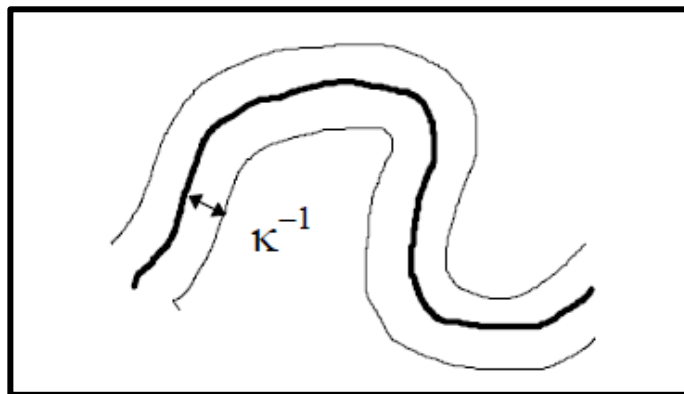
où les quantités  $m$ ,  $C_j$  et  $Z_j$  désignent respectivement le nombre des différentes espèces ioniques présentes dans la solution, la molarité de cette dernière et la charge de la  $j^{\text{ième}}$  espèce ionique. La totalité de ces espèces ioniques est prise en compte, à l'exception d'un seul ion jouant le rôle d'ion test.<sup>5</sup>

#### 1.2.2.4. Longueur d'Écran

Comme il a été déjà souligné, les interactions électrostatiques entre particules chargées sont écrantées du fait de la présence d'autres espèces chargées en solution. Le potentiel d'interaction écranté peut être exprimé, en général, suivant la relation  $v(r) = \left(\frac{A}{r}\right) \exp(-\kappa r)$ , où  $\kappa$  désigne l'inverse de la longueur d'écran.

Dans le cas d'électrolytes simples, la théorie de Debye-Hückel conduit à la relation, bien connue, exprimant la longueur d'écran (appelée également longueur d'écran de Debye-Hückel,  $\kappa_{\text{DH}}^{-1}$ ).

$$\kappa_{\text{DH}}^2 = 8\pi l_B I \quad (1.4)$$



**Figure 1.5:** Polyion entouré de sa gaine lors d'importants effets d'écran. La chaîne est alors très flexible.

#### 1.2.2.5. Paramètre de Charge

Manning<sup>6</sup> définit le paramètre de charge  $f$  par le rapport:

$$f = \frac{l_B}{b} \quad (1.5)$$

Pour une chaîne portant  $Z$  monomères ionisables, dont une fraction  $\alpha$  (degré d'ionisation) est ionisée, on peut écrire:

$$b = \frac{a}{\alpha} \quad (1.6)$$

soit:

$$f = \frac{l_B \alpha}{a} \quad (1.7)$$

### 1.2.2.6. Rayon de Giration

D'une façon générale, le rayon de giration d'une chaîne de polymère est défini par la relation:

$$Rg^2 = \frac{1}{2Z^2} \sum_{ij} \langle r_{z}^2 \rangle \quad (1.8)$$

dans laquelle la distance quadratique moyenne  $\langle r_z^2 \rangle$ , entre deux points  $i$  et  $j$  séparés par  $z$  monomères le long d'une chaîne linéaire Gaussienne, s'exprime suivant l'équation:

$$\langle r_z^2 \rangle_1 = za^2 \quad (1.9a)$$

tandis que, pour son homologue cyclique, elle s'écrit comme suit:

$$\langle r_z^2 \rangle_c = z \left[ 1 - \frac{z}{Z} \right] a^2 \quad (1.9b)$$

Dans les conditions de bon solvant, le calcul du rayon de giration d'une chaîne linéaire s'appuie sur l'expression suivante:

$$\langle r_z^2 \rangle_1 = z^{1+\varepsilon} a^2 \quad (1.10a)$$

avec  $1+\varepsilon=2\nu$ , où  $\nu$  représente l'exposant de volume exclu, tandis que celui de son homologue cyclique, placée dans des conditions similaires de solvant, est basé sur le modèle de Bensafi-Benmouna,<sup>7-9</sup> selon lequel la distance quadratique moyenne  $\langle r_z^2 \rangle$  pour une portion de chaîne cyclique gonflée, s'exprime suivant la relation:

$$\langle r_z^2 \rangle_c = z^{1+\varepsilon} \left[ 1 - \frac{z}{Z} \right]^{1+\varepsilon} a^2 \quad (1.10b)$$

En combinant cette relation et la définition générale du rayon de giration d'un polymère donné, on obtient:

$$Rg_c^2 = Z^{1+\varepsilon} a^2 \int_0^1 dt (1-t)^{2+\varepsilon} t^{1+\varepsilon} \quad (1.11a)$$

Explicitement, cette expression devient:

$$Rg_c^2 = Z^{1+\varepsilon} a^2 \beta(2+\varepsilon, 3+\varepsilon) \quad (1.11b)$$

où  $\beta(x, y) = \Gamma(x) \Gamma(y) / \Gamma(x + y)$  représente la fonction d'Euler standard Bêta,<sup>10</sup> tandis que, dans le cas de son homologue linéaire, on obtient:<sup>11</sup>

$$Rg_l^2 = \frac{Z^{1+\varepsilon} a^2}{(2+\varepsilon)(1+\varepsilon)} \quad (1.11c)$$

avec  $\varepsilon = 2\nu - 1$ , où  $\nu \approx 0.6$  représente l'exposant de volume exclu. Cette supposition, qui est valable seulement dans le cas des polymères faiblement chargés, signifie que les propriétés

conformationnelles des chaînes sont dominées par les interactions de volume exclu, et que la rigidité locale, due au potentiel électrostatique, peut être négligée. Effectivement, les systèmes polymériques sont fortement chargés, les chaînes deviennent plus étendues, et prennent des configurations similaires à celles des bâtonnets. En plus de la rigidité locale, il est intéressant de rappeler l'existence de celle totale due aux répulsions électrostatiques.

- $\varepsilon < 0$

Le polymère est en mauvais solvant: les chaînes se contractent et le polymère adopte alors une structure globulaire pour une température inférieure à une certaine température critique dite  $\theta$ , à laquelle attractions et répulsions se compensent. Dans ces conditions, il vient:

$$R_{g1} \propto \overline{M}_w^{-1/3} \quad (1.12a)$$

où  $\overline{M}_w = m_0 Z$  est la masse moléculaire moyenne en poids d'un polymère donné.

- $\varepsilon = 0$

Les interactions de longue portée sont nulles et la chaîne obéit à une statistique Gaussienne; dans ces conditions, l'expression du rayon de giration d'une chaîne linéaire devient alors:

$$R_{g1,0} = \left( \frac{Za^2}{6} \right)^{1/2} \quad (1.12b)$$

- $0 < \varepsilon < 0.2$

Dans ce cas, le polymère est en bon solvant: les interactions effectives entre monomères sont répulsives et la chaîne est expansée. Dans ces conditions, la loi d'échelle du rayon de giration, en fonction du degré de polymérisation, peut s'écrire sous la forme suivante:<sup>12</sup>

$$R_{g1} \propto Z^{0.6} \quad (1.12c)$$

### 1.2.2.7. Facteur de Forme

Si on considère une particule isolée, isotrope, contenant  $Z$  diffuseurs élémentaires, dont la distance moyenne est non négligeable devant  $\lambda$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde du faisceau incident), les rayonnements diffusés par chacun d'eux ne sont pas en phase. Les interférences résultantes diminuent d'autant plus l'intensité diffusée que l'angle d'observation  $\theta$  est plus grand. Le facteur de forme  $P(q)$ , égal à l'unité quand  $q=0$ , traduit les effets de taille et de conformation des particules et est défini par la relation:

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \left\langle \sum_i^Z \sum_j^Z \exp(-iqz_{ij}) \right\rangle \quad (1.13)$$

dans laquelle le symbole  $\langle \dots \rangle$  signifie que la valeur moyenne est prise sur toutes les orientations et conformations, et  $q$  représente le vecteur d'onde de diffusion défini par la relation suivante:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.14)$$

dans laquelle  $\lambda$ ,  $n$  et  $\theta$  désignent respectivement la longueur d'onde du faisceau incident, l'indice de réfraction du milieu et l'angle de diffusion. Il convient de distinguer deux cas:

*i) Pour des valeurs de  $qRg < 1$  (domaine de Guinier), le développement limité de la fonction  $P(q)$  s'écrit sous la forme:*

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z 1 - \frac{q^2 z_{ij}^2}{3!} + \dots = 1 - \frac{q^2}{3} \left[ \frac{1}{2Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z z_{ij}^2 \right] \quad (1.15)$$

Pour caractériser la dimension moyenne d'un polymère en solution, on a souvent recours au rayon de giration dont l'expression de son carré moyen est représentée par le terme entre crochets; la relation (1.15) devient alors:

$$P(q) = 1 - \frac{q^2}{3} Rg^2 + \dots \quad (1.16)$$

Cette équation montre que, dans le domaine de Guinier, le facteur de forme  $P(q)$  décroît linéairement avec le carré de l'amplitude du vecteur d'onde  $q$ ; d'autre part, la pente de la droite correspondante permet d'accéder à la quantité  $Rg^2$  mais ne fournit aucune information liée à la forme de la particule et aux corrélations des centres diffusant à l'intérieur de la particule.

*ii) Pour des valeurs de  $qRg > 1$ , le développement limité de  $P(q)$  n'est pas suffisant; en effet, il s'avère impératif de faire usage de l'expression complète de  $P(q)$ . A titre d'exemples, les fonctions  $P(q)$ , calculées par Debye et Casassa, pour des chaînes linéaires Gaussiennes non perturbées et de leurs correspondantes cycliques, s'expriment respectivement suivant les relations:*

$$P_c(q) = \frac{2}{\sqrt{U}} e^{-U/4} \int_0^{\sqrt{U}/2} dt e^{t^2} \quad (2.17a)$$

et

$$P_l(q) = \frac{2}{U^2} (e^{-U} + U - 1) \quad (1.17b)$$

dans lesquelles, la quantité  $U$  s'exprime comme suit:

$$U = q^2 Rg^2 = q^2 \frac{Za^2}{6} \quad (1.17c)$$

où  $a$  et  $R_g$  représentent respectivement la longueur d'un maillon statistique et le rayon de giration d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée par les interactions de volume exclu. L'effet de rigidité devrait être introduit dans ces facteurs de forme; à cet effet, il est possible de recourir à des modèles plus adéquats qui sont bien répandus dans la littérature, tel celui de la chaîne aléatoire, etc. Dans ce cas, on déduit la relation suivante entre le rayon de giration d'une chaîne cyclique et de son homologue linéaire:

$$R_{g1} = \sqrt{2}R_{gc} \quad (1.17d)$$

### 1.3. Diffusion de Rayonnement

Les principales techniques de diffusion de rayonnement sont la diffusion de la lumière, la diffusion de rayons X, et la diffusion des neutrons se distinguent par la nature du rayonnement incident, et par la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident. Les techniques de diffusion de la lumière et de rayon X utilisent des rayonnements électromagnétiques, tandis que la diffusion des neutrons utilise des rayonnements neutroniques. La gamme des longueurs d'ondes accessibles par ces différentes techniques sont les suivantes:

- Diffusion de la lumière:  $4000 \text{ \AA} < \lambda < 7000 \text{ \AA}$ ,
- Diffusion des neutrons:  $1 \text{ \AA} < \lambda < 20 \text{ \AA}$ ,
- Diffusion des rayons-X:  $0,2 \text{ \AA} < \lambda < 2 \text{ \AA}$ .

#### 1.3.1. Généralités et Principes

Dans le cadre classique de la diffusion de la lumière<sup>13</sup> telle qu'introduite par Rayleigh, un champ électrique oscillant d'un rayonnement lumineux monochromatique incident perturbe le nuage électronique des particules (atomes, molécules, macromolécules) qu'il traverse. Il en résulte une oscillation de leur densité électronique à la fréquence de l'onde incidente. Cela se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire oscillant. Chaque particule constitue alors un dipôle oscillant, qui dans un champ électromagnétique variable, se met à rayonner à son tour dans tout l'espace.

Un détecteur va directement mesurer l'intensité de la lumière diffusée par le volume diffusant  $V$ , situé à une distance  $R$ . À chaque angle d'observation  $\theta$  (angle entre le vecteur d'onde du rayonnement incident  $\vec{k}_i$  et le vecteur d'onde de la lumière diffusée  $\vec{k}_s$ ) est associé un vecteur de diffusion  $q$  défini par:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.18)$$

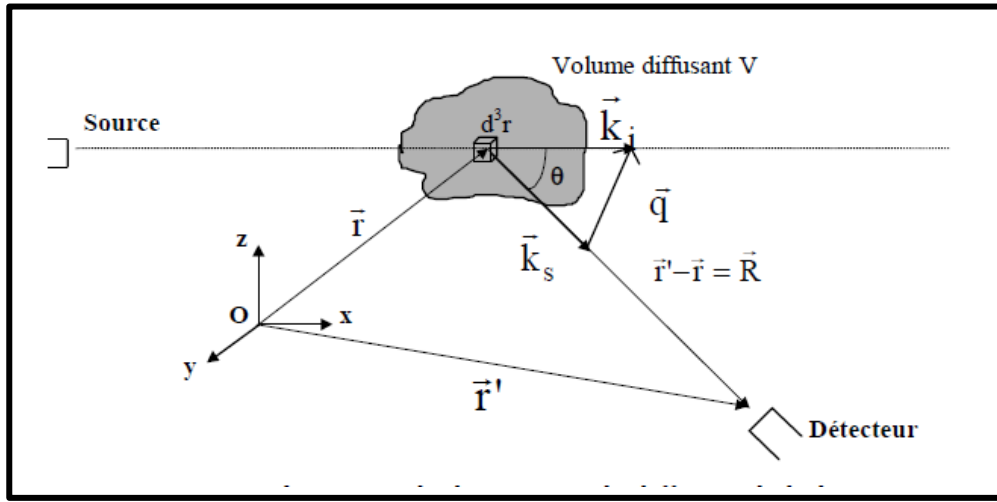


Figure 1.6: Schéma de la technique de diffusion du rayonnement.

### 1.3.2. Diffusion Statique de la Lumière

La diffusion statique de la lumière est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée, elle néglige les fluctuations temporelles et repose uniquement sur l'analyse de fluctuations spatiales. On peut alors la comparer à une photographie instantanée de l'échantillon à un instant  $t$ . Elle permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme des objets en solution et donc à leur masse, à leur nombre d'agrégation, leur forme (sphérique, vésicule, bâtonnet...) et leur taille (rayon de giration) ainsi qu'au second coefficient du Viriel qui renseigne sur les interactions intermoléculaires. Dans le cas des macromolécules, des colloïdes ou des agrégats, la lumière diffusée par les différents dipôles d'une même particule donne lieu à des interférences non négligeables. Ainsi, l'intensité diffusée est fortement dépendante de la forme des particules et de l'angle de diffusion  $\theta$ . Pour une solution non idéale de concentration  $C$  où les objets ne sont pas en interactions, Debye a démontré la relation suivante:

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2A_2 C \quad (1.19)$$

où  $M_w$  est la masse molaire moyenne en masse,  $A_2$  le second coefficient du Viriel,  $P(q)$  le facteur de forme de l'objet et  $K$  la constante optique (ou de diffusion) définie par:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{dn}{dC} \right)^2 \quad (1.20)$$

avec  $n$ ,  $N_A$ , et  $\frac{dn}{dC}$  représentent respectivement, l'indice de réfraction du milieu, le nombre d'Avogadro et l'incrément d'indice de réfraction. Le rapport de Rayleigh  $\Delta R_\theta$ , correspond à la différence entre le rapport de Rayleigh de la solution et celui du solvant. Expérimentalement, la quantité  $\Delta R_\theta$  s'obtient de façon indirecte par la relation suivante:



$$\Delta R_{\theta} = \frac{(I_{\text{solution}} - I_{\text{solvant}})}{I_{\text{ref}}} \left( \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{réf}}} \right)^2 R_{\theta \text{réf}} \quad (1.21)$$

où  $I_{\text{solution}}$ ,  $I_{\text{solvant}}$  et  $I_{\text{réf}}$  représentent respectivement, l'intensité mesurée par l'échantillon, par le solvant et par la référence; tandis que  $n_{\text{solvant}}$ ,  $n_{\text{réf}}$  et  $R_{\theta \text{réf}}$  correspondent respectivement aux indices de réfraction du solvant et de la référence ainsi que le rapport de Rayleigh de cette dernière. A titre d'exemple, si la référence est le toluène, alors le facteur de Rayleigh sera égale  $R_{\theta \text{réf}} = 1.3522 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  à  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ).<sup>18</sup>

Dans le régime de Guinier défini pour  $qR_g \ll 1$  (domaine des petites valeurs du vecteur d'onde  $q$ ), le facteur de forme  $P(q)$  est relié au rayon de giration des particules  $R_g$  par la relation (1.16).

Lors d'une expérience classique de diffusion statique de la lumière, l'intensité diffusée est mesurée à différents angles  $\theta$  et à différentes concentrations  $C$ . Pour l'exploitation des résultats, on utilise habituellement le diagramme de Zimm<sup>14</sup> (Figure 1.7). Il permet de représenter, sur un même graphe, le rapport  $KC/\Delta R_{\theta}$  en fonction des deux variables  $C$  et  $q$ . Cette méthode, valable en régime dilué et, dans le cas où les particules sont caractérisées par une taille inférieure à 200 nm, permet, à travers une double extrapolation (à  $C=0$  et  $q=0$ ), d'obtenir simultanément la masse molaire moyenne en masse  $M_w$ , le rayon de giration  $R_g$  et le second coefficient du Viriel  $A_2$  qui traduit les propriétés thermodynamiques de la solution. En effet, lorsque  $A_2 > 0$  le solvant est dit bon solvant,  $A_2 < 0$  il s'agit d'un mauvais solvant et si  $A_2 = 0$  on parle dans ce cas de solvant thêta. Les pentes des courbes, obtenues par extrapolation à angle et concentration nuls, sont respectivement égales à  $2A_2$

et  $\frac{\langle R_g^2 \rangle}{3M_w}$ . Dans les deux cas l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir la quantité  $M_w^{-1}$ .

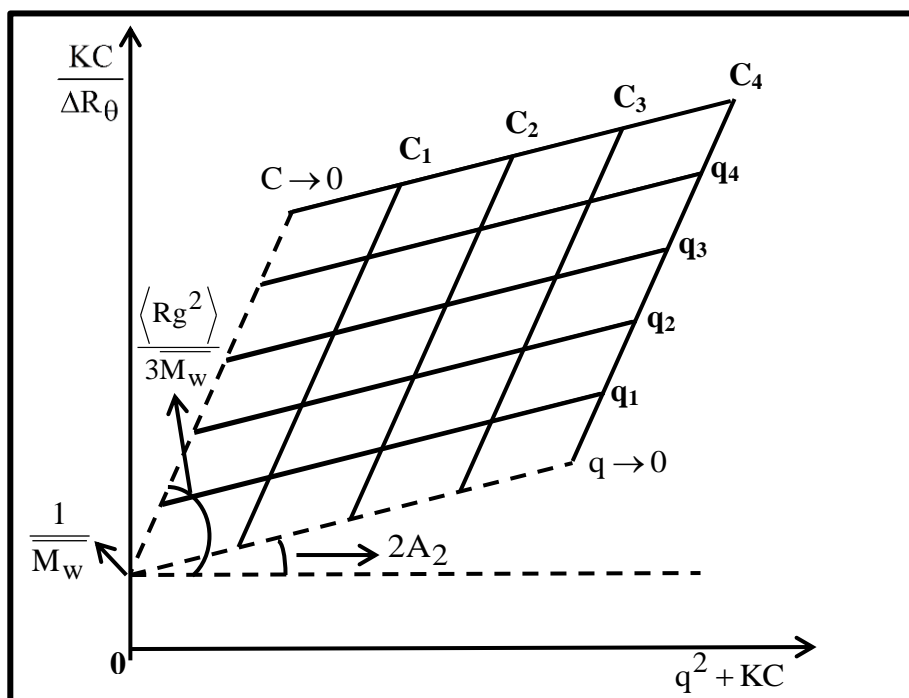


Figure 1.7: Représentation schématique du diagramme de Zimm.

La connaissance de l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$  du système polymère/solvant est indispensable pour deux raisons. Tout d'abord, le  $dn/dc$  conditionne l'obtention d'un bon rapport de Rayleigh c'est-à-dire d'un bon contraste entre le solvant et les diffuseurs (particules de polymère). La deuxième raison est qu'il intervient directement dans l'expression permettant le calcul de la constante de diffusion  $K$  (équation 1.20).

### 1.3.3. Diffusion Dynamique de la Lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), contrairement à la diffusion statique, prend en compte les fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée par la matière. Les fluctuations diffusantes, dues au mouvement brownien des particules de la solution étudiée, sont susceptibles de provoquer un élargissement de la raie spectrale incidente. Cet élargissement, certes faible, est tout de même détectable si la source lumineuse incidente est suffisamment monochromatique. L'étude de cet élargissement par analyse temporelle du signal diffusé permet d'avoir accès à la dynamique des systèmes étudiés et notamment aux temps de relaxation des particules et à leurs coefficients de diffusion.<sup>15</sup> Cependant, en diffusion dynamique de la lumière, les informations dynamiques ne sont pas mesurées directement. C'est la fonction d'autocorrélation temporelle normée de l'intensité diffusée  $g^{(2)}(q,t)$  qui est accessible, pour un angle d'observation  $\theta$  donné, c'est-à-dire pour une valeur du vecteur d'onde  $q$ .

$$g^{(2)}(q,t) = \frac{\langle I(q,0).I(q,t) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad (1.22)$$

Cette fonction d'autocorrélation indique la manière dont sont dépendantes les valeurs de l'intensité diffusée à deux instants différents. Généralement,  $g^{(2)}(q,t)$  décroît lorsque  $t$  augmente. En effet, après un temps suffisamment long, la marche aléatoire des particules induit une perte de mémoire du système et la corrélation avec l'instant zéro devient inexistante. Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, on peut relier par la relation de Siegert les fonctions d'autocorrélations temporelles normées du champ électrique diffusé,  $g^{(1)}(q,t)$ , et de l'intensité diffusée,  $g^{(2)}(q,t)$ . La grandeur  $g^{(1)}(q,t)$  est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation.

$$g^{(2)}(q,t) = 1 + \left| g^{(1)}(q,t) \right|^2 \quad \text{avec} \quad g_1(q,t) = \langle E(t).E^*(t+\Delta t) \rangle \quad (1.23)$$

On déduit de cette expression que, connaissant  $g^{(2)}(q,t)$ , le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde de transfert  $q$ . Il existe plusieurs méthodes pour analyser les fonctions d'autocorrélations. La plus simple pour le cas de particules monodisperses consiste à décrire la fonction d'autocorrélation par une simple exponentielle:

$$g^{(1)}(q, t) = Ae^{-\Gamma t} = Ae^{-t/\tau} \quad (1.24)$$

avec  $\Gamma$  la fréquence de relaxation de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée à un angle donné et  $\tau$  est le temps de relaxation de l'espèce diffusante.

Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants.<sup>16</sup> On développe la fonction d'autocorrélation en puissance de  $t$  en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln\left(g^{(1)}(q, t)\right)_{t \rightarrow 0} \approx \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \Gamma_2 \frac{t^2}{2!} + \dots \quad (1.25)$$

Les coefficients  $\Gamma_i$  sont appelés cumulants. Pour une solution idéale monodisperse, le développement s'arrête au terme linéaire du premier cumulant  $\Gamma_1$ . Pour une solution polydisperse, le premier cumulant  $\Gamma_1$  donne la valeur moyenne de la fréquence de relaxation tandis que le deuxième cumulant  $\Gamma_2$  donne l'écart type de la distribution des fréquences de relaxation. Le degré de dispersité est obtenu par le rapport  $\Gamma_2 / \Gamma_1$ .<sup>2</sup>

Finalement, l'approche la plus complète pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode Contin, développée par Provencher.<sup>17</sup> Elle présente l'avantage de ne pas imposer initialement de contrainte sur la forme analytique de la solution éventuelle et permet d'évaluer la distribution des tailles hydrodynamiques. Ainsi, si le profil du spectre de diffusion de la lumière est décrit par une multi-lorentzienne, alors  $g^{(1)}(q, t)$  peut se mettre sous la forme:

$$g^{(1)}(q, t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (1.26)$$

où  $G(\Gamma)$  représente la distribution des constantes de décroissance normalisées et  $\Gamma$  l'amplitude de la décroissance. Cette méthode est très bien appropriée dans le cas où le rapport des fréquences est supérieur à 5. Dans le cas contraire, elle peut donner lieu à des difficultés (recouvrements de pics, épaulements).

La mesure de la fréquence de relaxation  $\Gamma$  n'est cependant pas une information dynamique en soi. Il faut la relier à un coefficient de diffusion d'objets. Ainsi pour un phénomène purement diffusif et à une concentration donnée en particules, chaque temps de relaxation  $\tau$  ( $1/\Gamma$ ) est associé à un coefficient de diffusion apparent  $D$ , donné par la relation de Fick:

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (1.27)$$

Le temps de relaxation dépend aussi de la concentration de la solution étudiée. La valeur du coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est obtenue en prenant en compte la dépendance du coefficient de diffusion  $D$  vis-à-vis de la concentration  $C$  et du vecteur d'onde  $q$  selon l'expression:

$$\frac{\Gamma}{q^2} = D_0(1 + AC + \dots) \left(1 + Bq^2 + \dots\right) \quad (1.28)$$

où A et B sont des paramètres caractéristiques propres au système. Le coefficient  $D_0$  est donc mesuré par extrapolation à angle nul puis à concentration nulle. Dans le cadre d'un modèle où les macromolécules sont assimilées à des « sphères dures », diffusant dans un milieu de viscosité  $\eta_0$ , ce paramètre  $D_0$  permet de déterminer le rayon hydrodynamique  $R_H$  des objets diffusants, en régime dilué, grâce à la relation de Stokes-Einstein:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} \quad (1.29)$$

avec  $k_B T$  est le facteur d'énergie de Boltzman. En régime dilué, la viscosité  $\eta_0$  du milieu est considérée égale à la viscosité du solvant ( $\eta_s$ ).<sup>18</sup>

## 1.4. Dynamique des Polymères Linéaires

### 1.4.1. Introduction

La physique des polymères linéaires a franchi une étape décisive au début des années 70 lorsque P.-G. de Gennes<sup>19</sup> a remarqué qu'une chaîne était un objet critique. Rapidement on s'est rendu compte que l'analogie s'étendait aux solutions à concentration finie.<sup>20</sup> De façon concomitante il a été observé que le comportement en température d'une solution de polymères relevait également des phénomènes critiques. La variable réduite étant l'écart à la température  $\theta$  pour laquelle les répulsions stériques entre deux monomères sont compensées par les attractions de van der Waals. Ces avancées ont permis de décrire les lois de comportement en taille, en concentration et en température des propriétés statiques des solutions de polymère et de dégager leur caractère universel. Il est possible d'obtenir une loi de comportement unique pour les grandeurs mesurées pour différents polymères en fonction de la concentration et de la température. Les variables réduites dépendent des caractéristiques d'une chaîne seule et sont déterminées par des mesures extrapolées à concentration nulle.

### 1.4.2. Propriétés Dynamiques et Enchevêtrements

Pour modéliser la dynamique des polymères, il faut supposer un type d'interaction hydrodynamique entre monomères d'une même chaîne. On envisage deux limites: celle de Zimm pour laquelle ces interactions hydrodynamiques sont prises en compte et celle de Rouse pour laquelle elles sont ignorées. La première est pertinente en solution diluée où les pelotes gonflées se déplacent en bloc en entraînant le solvant qu'elles contiennent. Tandis que le modèle de Rouse est a priori valable dans le fondu dans lequel les interactions hydrodynamiques sont écrantées par la présence des chaînes voisines. Une complication intervient qui est liée aux obstacles topologiques. Les chaînes ne pouvant se traverser, leur mouvement est ralenti. Il relève en première

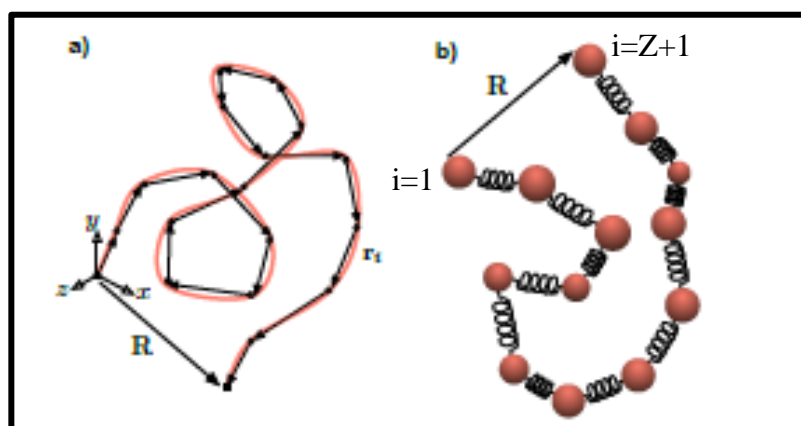
approximation du modèle de reptation qui considère pour une chaîne donnée un mouvement de Rouse à l'intérieur d'un tube virtuel formé par la présence des chaînes voisines.

### 1.4.2.1. Modèle de Rouse

Dans le modèle de Rouse,<sup>21</sup> la chaîne de polymère est assimilée à une succession de  $Z$  ressorts harmoniques reliant  $(Z+1)$  billes (Figure 1.8).

L'écoulement est alors assimilé à un mouvement brownien dans lequel les hypothèses suivantes sont utilisées:

- la chaîne est seule dans le solvant de viscosité  $\eta_s$ . Elle a la liberté de se déplacer dans toutes les directions;
- les unités monomériques peuvent se traverser en se déplaçant;
- le mouvement est observé à l'échelle de la sous-chaîne, représentée par un ressort, qui doit être suffisamment longue pour être gaussienne ( $\nu=1/2$ );
- les forces exercées sur chaque sous-chaîne sont les suivantes:
  - La force d'élasticité de la chaîne, issue de la réaction entre deux ressorts adjacents;
  - la force de frottement visqueux, de mobilité  $M$  et due à l'environnement;
  - les forces aléatoires, distribuées au hasard.



**Figure 1.8:** Modélisation d'un polymère: a) chaîne librement liée issue d'une marche aléatoire dans les 3 dimensions, chaque segment  $i$  étant de longueur  $a$  et lancé dans une direction aléatoire suivant le vecteur  $\vec{r}_i$ ; b) Chaîne de Rouse, constituée de  $Z$  ressorts harmoniques et de  $Z+1$  billes.

La direction moyenne des forces sur chaque sous-chaîne est perpendiculaire à la chaîne: les fluctuations de position sont donc latérales.

L'équation du mouvement s'écrit de la façon suivante:

$$\zeta \frac{d\vec{r}_i}{dt} = b_R (\vec{r}_{i+1} + \vec{r}_i) + b_R (\vec{r}_{i-1} - \vec{r}_i) \quad (1.30)$$

où  $b_R$  est la distance moyenne bout à bout pour une "sous-chaîne",  $\zeta$  est le coefficient de friction monomérique et  $\vec{r}_i$  définit la position d'une unité monomère. La résolution de l'équation (1.30) conduit à  $p = Z$  modes de relaxation coopératifs avec chacun un temps de relaxation  $\tau_p$  :

$$\tau_p = \frac{\zeta a^6}{3p^2 k_B T} \frac{Z^2}{p^2} \quad (1.31)$$

L'ordre  $p = 0$  correspond à la translation libre de la chaîne de polymère.

$$\zeta_{\text{chaîne}} = Z\zeta \quad (1.32)$$

Dans ce cas, le coefficient de diffusion  $D$  est inversement proportionnel au coefficient de friction  $\zeta_{\text{chaîne}}$ , et donc à  $Z$ .

$$D \propto \frac{k_B T}{\zeta_{\text{chaîne}}} \propto \frac{1}{Z} \quad (1.33)$$

Le mode  $p = 1$  correspond au temps de relaxation le plus long  $\tau_{\text{Rouse}}$ . Ce dernier décrit le temps mis par la chaîne pour se déplacer de  $R_g$ . Le paramètre  $\tau_{\text{Rouse}}$  est donc le temps de renouvellement de la chaîne et il est directement relié au coefficient de friction monomérique  $\zeta$ .

$$\tau_{\text{Rouse}} = \tau_1 = \frac{\zeta a^2 Z^2}{3\pi^2 k_B T} \propto Z^2 \quad (1.34)$$

#### 1.4.2.2. Modèle de Zimm

La pelote que forme une chaîne se déplace avec le solvant qu'elle contient et se comporte comme une sphère de rayon  $R$ . La friction subie par la chaîne est  $\zeta = \eta_s R$ , où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant. Le coefficient de diffusion  $D = k_B T / \zeta$  est:

$$D = D_0 Z^{-\nu} \quad (1.35)$$

avec  $D_0$  le coefficient de diffusion d'un monomère de taille  $a$ . Le temps de relaxation le plus long de la chaîne est le temps au bout duquel sa conformation initiale est oubliée, il correspond à un déplacement carré moyen  $R^2 = D\tau_{\text{Zimm}}$ , d'où:

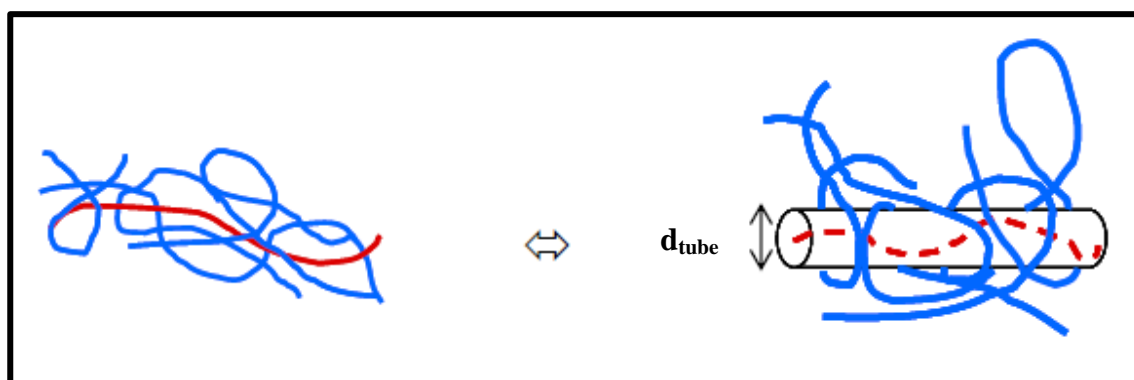
$$\tau_{\text{Zimm}} = \frac{\eta_s a^3 Z^{3\nu}}{k_B T} \propto Z^{3\nu} \quad (1.36)$$

#### 1.4.2.3. Modèle de Reptation

##### 1.4.2.3.1. Définition du Tube

Pour tenir compte de l'impossibilité de la chaîne de traverser d'autres chaînes, cette dernière est décrite telle qu'enfermée dans un tube de diamètre constant  $d_{\text{tube}}$ , formé par les autres chaînes enchevêtrées (Figure 1.9). Le paramètre  $d_{\text{tube}}$ , correspond aussi à la distance moyenne entre

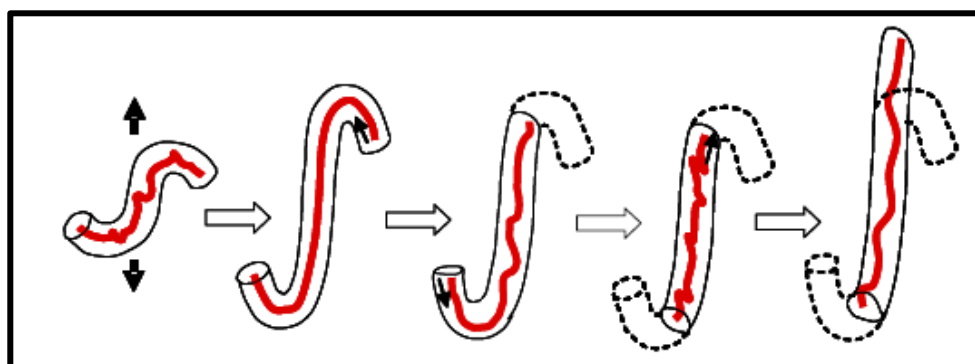
enchevêtrements. La longueur du tube et le coefficient de friction de la chaîne sont proportionnels à sa masse molaire. La notion de tube a été introduite par Edwards<sup>22</sup> pour étudier l'effet des enchevêtrements dans la théorie caoutchoutique.



**Figure 1.9:** Représentation de la notion de tube (chaîne linéaire au sein d'un réseau enchevêtré).

#### 1.4.2.3.2. Reptation des Polymères Linéaires

Le modèle de reptation<sup>23</sup> tient compte des fluctuations limitées de position en direction latérale à la chaîne. L'axe qui passe par le centre du tube est appelé "chaîne primitive" et son rayon de giration est le même que celui du polymère confiné dans le tube. La longueur du tube est égale à la longueur de la chaîne et est donc proportionnelle à  $M_w$ . Le déplacement du polymère peut être décrit par une diffusion longitudinale le long du tube. La chaîne peut sortir du tube, et son extrémité choisira au hasard la nouvelle portion du tube dans laquelle elle s'engage. En fait, la chaîne a en moyenne un mouvement de va et vient. Si son extrémité s'enfonce dans l'ancien tube puis revient, elle peut créer une nouvelle portion de tube sur la portion d'abscisse correspondant auparavant à l'ancien tube. Ainsi le tube se détruit par ses deux extrémités seulement, selon un mouvement de navette (Figure 1.10).



**Figure 1.10:** Déplacement longitudinal d'une chaîne le long du tube et création d'une nouvelle portion de tube.

Le temps de relaxation le plus long de la chaîne est celui d'une diffusion sur toute la longueur curviligne  $L$  du tube. A l'intérieur du tube, la dynamique n'a pas lieu d'être modifiée par

rapport au régime de Rouse, le coefficient de diffusion  $D$  est inchangé. Le temps le plus long,  $\tau_{\text{rep}} = L^2 / D$ , devient:

$$\tau_{\text{rep}} = \tau_{\text{Rouse}} \left( \frac{L}{R} \right)^2 \quad (1.37)$$

Dans la pratique, il est nécessaire que les chaînes aient une longueur minimale pour que les obstacles topologiques se ressentent. Soit  $z_e$  cette longueur exprimée en nombre de monomères. Bien que le terme soit flou, il est courant d'appeler "enchevêtrements" les obstacles topologiques qui contribuent à la formation du tube. On dira que  $z_e$  monomères sont nécessaires pour réaliser un enchevêtrement. Le diamètre du tube  $d_{\text{tube}}$  est la distance entre deux enchevêtrements consécutifs le long d'une chaîne. La longueur du tube est  $L = d_{\text{tube}} \left( \frac{Z}{z_e} \right)$  avec  $d_{\text{tube}} = az_e^{1/2}$ . Le temps de reptation s'écrit donc:

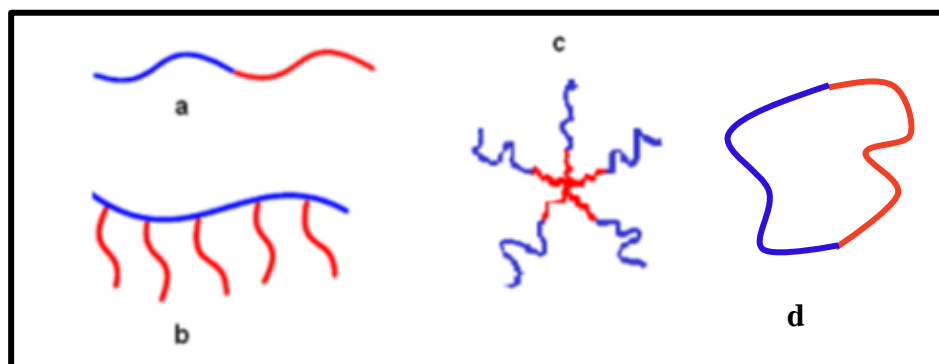
$$\tau_{\text{rep}} = \tau_{\text{Rouse}} \left( \frac{Z}{z_e} \right) \quad (1.38)$$

qui exprime que, le temps de relaxation est augmenté d'un facteur égal au nombre d'enchevêtrements par chaîne par rapport au régime de Rouse.<sup>24</sup>

## 1.5. Etude des Copolymères Biséquencés Cycliques

### 1.5.1. Définition d'un Copolymère Biséquencé (Dibloc)

Les copolymères à blocs (séquencés) sont une classe particulière de polymères parmi la grande famille de la matière molle. Ces derniers peuvent être simplement considérés comme étant composés par au minimum deux fragments de polymère de nature chimique différente reliés entre eux par un point de jonction de type liaison covalente. Il existe une grande diversité architecturale de copolymères à blocs, parmi laquelle on peut citer l'architecture linéaire, greffée ou bien en étoile et cyclique (Figure 1.11). Dans notre étude nous nous intéresserons plus précisément aux copolymères à blocs linéaires et cycliques.



**Figure 1.11:** Exemples architecturaux de copolymères diblocs: (a) copolymère dibloc linéaire, (b) copolymère greffé, (c) copolymère en étoile et (d) copolymère cyclique.



Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction générale, notre objectif est d'étudier le comportement dynamique des copolymères biséquenceés cycliques faiblement chargés en solution. Cette stratégie nécessite de posséder quelques connaissances essentielles sur ce type particulier de polymère. Nous nous sommes par conséquent attachés au cours de cette partie bibliographique, à rappeler les notions fondamentales concernant les copolymères diblocs, les phénomènes à l'origine de la séparation de phases des chaînes de copolymères biséquenceés, les diverses morphologies qu'ils adoptent lorsqu'ils sont en masse ou en solution. Il est aussi très intéressant d'étudier les différences de propriétés dynamiques et statiques, à l'état fondu et en solution, des copolymères diblocs cycliques et de les comparer à celles de leurs homologues linéaires.

### 1.5.2. Diffusion de Rayonnements

Ces techniques sont utilisées pour déterminer la structure et la dynamique des systèmes macromoléculaires, et permet aussi de remonter à des informations telles que la masse molaire, le second coefficient du Viriel  $A_2$ , le facteur de forme  $P(q)$ , le rayon de giration quadratique moyen des chaînes macromoléculaires, ou encore le rayon hydrodynamique. Cette technique apparaît donc comme une méthode de choix pour distinguer les architectures linéaires des cycliques. Par exemple, ces deux architectures ne présentent pas les mêmes rayons de giration en solution diluée.

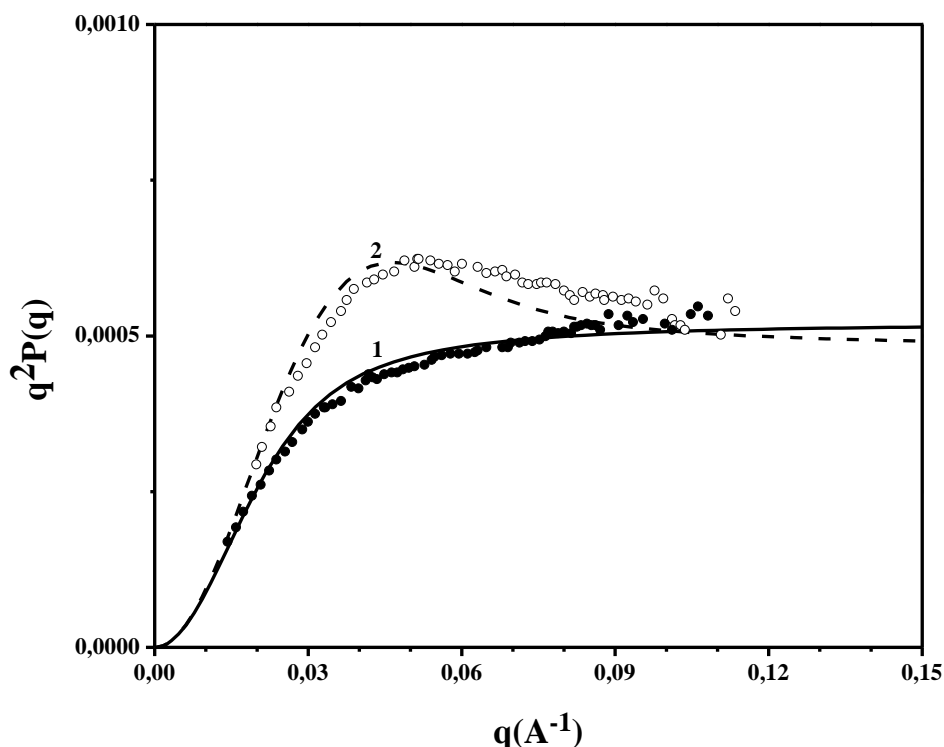
Il faut noter aussi qu'il existe une différence entre la température  $\theta$  d'un polymère linéaire et celle de son équivalent cyclique, en solvant  $\theta$ . Ainsi, dans le cyclohexane, le polystyrène linéaire présente une température  $\theta$  de 35 °C mais celle-ci descend à 28 °C pour l'architecture cyclique à même masse molaire. Dans le cyclohexane deutéré, la température  $\theta$  du polystyrène linéaire est de 40 °C alors qu'elle diminue à 35 °C pour le polystyrène cyclique.

L'expression de la fonction de Casassa du facteur de forme d'un polystyrène cyclique en solution diluée dans le cyclohexane (solvant  $\theta$  du polystyrène) a été déterminée grâce à la diffusion statique des neutrons et s'exprime selon l'équation (1.17a).<sup>25</sup> Dans les mêmes conditions, le facteur de forme d'une chaîne de polystyrène linéaire satisfait à la fonction de Debye<sup>26</sup> donnée par l'équation (1.17b).

Les travaux de Hadziioannou et al.<sup>27</sup> sur les propriétés thermodynamiques et hydrodynamiques des solutions diluées de polystyrènes cycliques et linéaires dans le cyclohexane ont montré un bon accord entre les valeurs des rayons de giration théoriques et expérimentales. Les comportements différents en diffusion de neutrons aux petits angles des chaînes cycliques par rapport aux chaînes linéaires peuvent être mis en évidence en traçant  $q^2P(q)$  en fonction de  $q$ . Un maximum est alors observé pour les macrocycles et est dû à une densité en segments de chaînes plus forte pour les cycles. Aux angles plus grands, il n'est plus possible de différencier si un segment appartient à une chaîne cyclique ou linéaire donc les courbes tendent vers la même limite. Cependant, le comportement asymptotique des cycles dévie légèrement des prédictions théoriques

et cette déviation peut s'expliquer par la rigidité des chaînes ou des contraintes topologiques internes (Figure 1.12).

La valeur du rapport  $\langle R_{gc}^2 \rangle / \langle R_{gl}^2 \rangle$  devient égale à 0,5326 lorsqu'on se trouve dans un bon solvant, comme l'ont montré des mesures effectuées sur des poly(diméthylsiloxane)<sup>28</sup> et des poly(phényl méthyl siloxane)<sup>29</sup> dans le benzène-d<sub>6</sub>. Cette valeur traduit une meilleure expansion du polymère cyclique.



**Figure 1.12:** Comportement asymptotique d'une particule diffusante (1) d'un polystyrène linéaire et (2) du même polystyrène cyclique.<sup>27</sup>

En diffusion quasi-élastique de la lumière, il a été possible de montrer, toujours à partir de polystyrènes linéaires et cycliques en solutions diluées dans le cyclohexane (solvant thêta), que le rayon hydrodynamique des précurseurs linéaires  $R_{Hl}$  et celui des cycles correspondant  $R_{Hc}$  obéissaient, d'après les prédictions de Kirkwood,<sup>30</sup> à la relation suivante:

$$\frac{R_{Hc}}{R_{Hl}} = \frac{8}{3\pi} \quad (1.39)$$

Là encore, les résultats expérimentaux<sup>27</sup> sont en bon accord avec les prédictions théoriques.<sup>30</sup>

### 1.5.3. Étude des Copolymères Diblocs Cycliques en Solution

#### 1.5.3.1. Rappels Théoriques

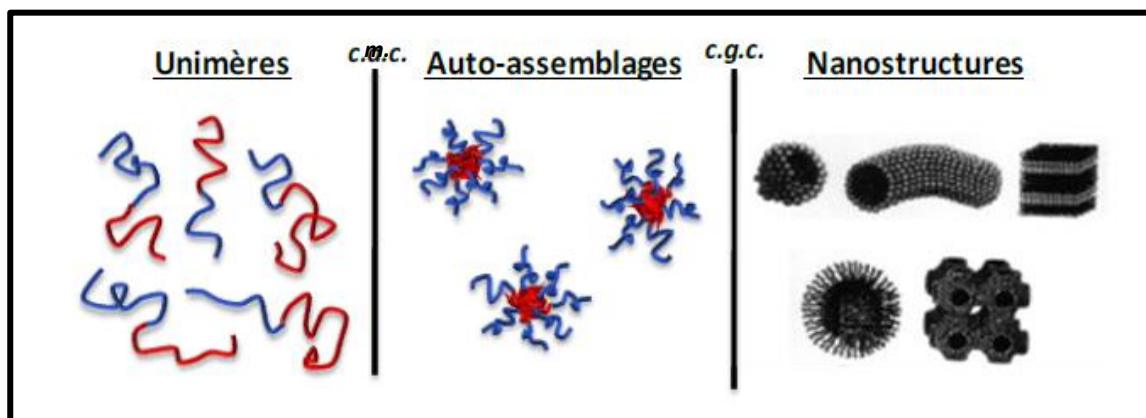
Il peut être utile de rappeler quelques notions sur les auto-assemblages en solution de copolymères diblocs. Une des propriétés les plus intéressantes des copolymères diblocs A-b-B en solution est leur capacité à s'auto-assembler en micelles de formes diverses lorsque ceux-ci sont

dissous dans un solvant sélectif de l'un des blocs, c'est-à-dire thermodynamiquement bon pour ce bloc et mauvais solvant pour l'autre bloc.<sup>31, 32</sup> De telles micelles se caractérisent par leur structure cœur-couronne. Par exemple, dans le cas d'un copolymère amphiphile contenant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, et dissous dans une phase aqueuse, le bloc hydrophobe forme le cœur de la micelle et le bloc hydrophile la couronne. La plupart des travaux publiés sur les propriétés physico-chimiques des copolymères concernent des systèmes linéaires.

La micellisation se produit lorsque la concentration en copolymère est supérieure à une concentration appelée concentration micellaire critique (ou cmc), pour une température donnée. De même, pour une concentration donnée, il est possible de définir une température de micellisation critique (cmt). Les paramètres structuraux de ces micelles à l'état thermodynamique, c'est-à-dire leur morphologie, leur taille, les dimensions du cœur et de la couronne, le nombre d'agrégation, dépendent de facteurs<sup>33, 34</sup> tels que la nature chimique de chaque bloc, leur taille, les interactions solvant-polymère, mais aussi la concentration, la température<sup>31, 35</sup> et le pH<sup>36</sup> de la solution. Les auto-assemblages peuvent prendre des formes diverses, le plus souvent sphériques, mais aussi cylindres, vésicules, sphères creuses, etc... Il est apparu récemment que l'architecture macromoléculaire jouait aussi un rôle. Ainsi, un autre paramètre de contrôle de ces morphologies est la cyclisation.<sup>37</sup> Rappelons que les copolymères cycliques ne possèdent pas de bouts de chaînes.

En dessous de la cmc, les copolymères sont présents dans la solution sous forme de chaînes libres. A concentration égale à la cmc, il y a coexistence de micelles et de chaînes libres, comme dans le cas des tensioactifs de faible masse molaire. Si on augmente encore la concentration au-delà de la concentration critique de gel (cgc), alors les micelles s'ordonnent en réseaux: c'est la frontière entre le régime dilué et le régime semi-dilué (figure 1.13).

Deux forces régissent la formation des micelles: une force attractive entre les blocs insolubles, conduisant à la formation des agrégats micellaires, et une force répulsive entre les segments solubles, ce qui empêche une croissance illimitée de la micelle. Différents facteurs peuvent influencer sur la balance entre ces deux forces, au travers du contrôle de trois paramètres: (i) l'étirement des blocs formant le cœur de la micelle, les blocs étant plus ou moins étirés selon la sélectivité du solvant; (ii) l'énergie interfaciale entre le cœur des micelles et le solvant; (iii) les interactions entre les blocs constituant la couronne des micelles. L'équilibre entre ces différentes forces détermine la taille et la forme adoptée par les autoassemblages des macromolécules en solution. C'est pourquoi le terme « *micelles* » est une terminologie qui regroupe des morphologies variées, allant de la sphère, pleine ou creuse, à des cylindres (creux ou non), jusqu'à des structures plus complexes telles que des vésicules.

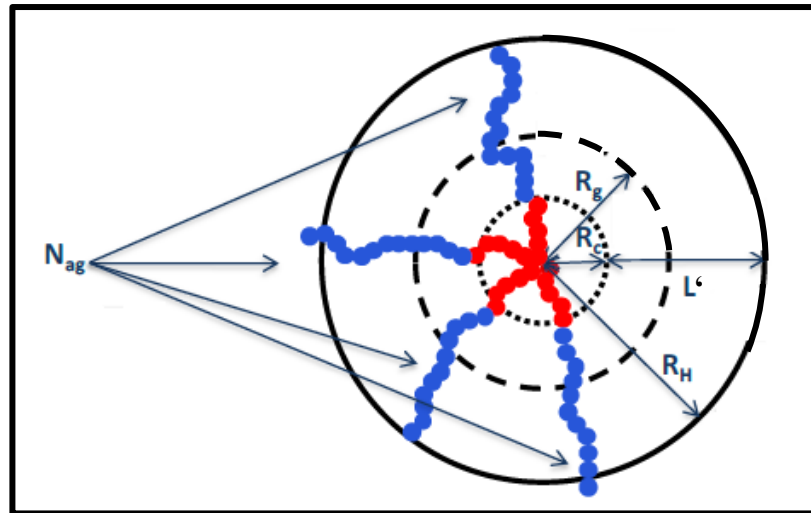


**Figure 1.13:** Auto-assemblages en solution de copolymères amphiphiles.<sup>31</sup>

Les micelles issues de l'auto-assemblage en solution de copolymères diblocs amphiphiles, peuvent être classées en deux catégories, directes et inverses,<sup>31</sup> par analogie avec le cas des tensioactifs de faible masse molaire. Dans le cas d'une macromolécule composée d'un bloc hydrophile et d'un bloc hydrophobe, les micelles formées dans un solvant polaire tel que l'eau sont dites « directes », le cœur étant constitué du bloc hydrophobe et la couronne du bloc hydrophile. Dans un solvant non polaire, les micelles sont dites inverses, constituées d'un cœur hydrophile et d'une couronne hydrophobe. La longueur de chaque segment joue aussi un rôle. Si le bloc formant la couronne est plus grand que celui formant le cœur, les micelles obtenues sont de type « *star-like* » ou dites en étoile. Si le cœur est plus grand que la couronne, on appelle ces micelles de type « *crew-cut* ».

Si la structure de ces deux types de micelles (*star-like* et *crew-cut*) diffère, il en va de même de leur méthode d'obtention.<sup>32</sup> Les micelles de type « *star-like* » sont obtenues généralement par dissolution directe, dans un solvant sélectif de l'un des blocs, d'un copolymère dibloc fortement non symétrique. Le solvant est thermodynamiquement bon pour le bloc le plus long. Il y a alors agrégation des segments les plus courts, insolubles, pour former le cœur des micelles, les segments longs, solubles, constituant la couronne. Ces micelles adoptent généralement une géométrie sphérique. Dans le cas des micelles « *crew-cut* », les segments insolubles sont très longs et la dissolution directe peut s'avérer impossible. La méthode dite des « co-solvants » est alors utilisée afin d'obtenir des micelles « *crew-cut* » stables. Le principe consiste à solubiliser d'abord le copolymère dans un solvant non sélectif (thermodynamiquement bon pour les deux blocs) puis à ajouter graduellement au système un solvant sélectif du bloc le plus court. Le solvant non sélectif peut ensuite être retiré du système par évaporation ou par dialyse. La géométrie de ces micelles est plus complexe que dans le cas des micelles en étoile. Les micelles *crew-cut* peuvent donner lieu à des morphologies telles que des bâtonnets, des vésicules, des lamelles, des tubules, etc... comme Eisenberg<sup>38-48</sup> a pu le montrer, par la microscopie électronique en transmission (MET), pour des solutions aqueuses de copolymères PS-*b*-PAA, PS-*b*-POE, PS-*b*-P4VP.

Différents paramètres structuraux décrivent ces deux types de micelles. Parmi eux, on retrouve la cmc et la cmt définies précédemment, la morphologie, la masse molaire de la micelle  $M_{micelle}$  qui permet de calculer, connaissant la masse molaire  $M$  d'une chaîne copolymère, le nombre d'agrégation  $N_{ag}$  c'est-à-dire le nombre de chaînes constituant une micelle ( $N_{ag}=M_{micelle}/M$ ). Les autres paramètres structuraux sont le rayon de giration  $R_g$  de la micelle, son rayon hydrodynamique  $R_H$ , le rayon du cœur de la micelle ( $R_C$ ) et l'épaisseur de sa couronne ( $L'=R_H-R_C$ ) qui sont représentés sur la figure 1.14. De nombreuses techniques expérimentales permettent de déterminer ces différents paramètres.<sup>32</sup>



**Figure 1.14:** Paramètres caractéristiques des agrégats.

Différentes théories plus ou moins complexes ont été élaborées afin d'expliquer ou de prédire le comportement des copolymères en solution. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories: celles faisant appel aux lois d'échelle, et celles utilisant les théories de champs moyens. Une étude pionnière basée sur les lois d'échelle et utilisée pour décrire des micelles *crew-cut* provient de de Gennes<sup>49</sup> en 1978. Ce dernier prédit alors que pour un étirement uniforme des chaînes constituant le cœur de la micelle, on a:

$$R_C \approx aZ_B^{2/3} (\gamma a^2 / T)^{1/3} \text{ et } N_{ag} \approx Z_B \gamma a^2 / T \quad (1.40)$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale entre les segments A et B et où  $a$  est la longueur du segment.

Daoud et Cotton<sup>50</sup> ont ensuite étudié les copolymères diblocs en bon solvant dans le cas de micelles « *star-like* » (modèle des "blobs") et ont pu relier le rayon total de la micelle au nombre d'agrégation  $N_{ag}$  et au degré de polymérisation du bloc soluble  $Z_A$ :

$$R \approx Z_A^{3/5} N_{ag}^{1/5} \quad (1.41)$$

Zhulina et Birshstein<sup>51</sup> ont examiné le cas particulier des copolymères diblocs en solvant sélectif et établi quatre régimes différents selon le nombre d'unités monomères de chaque bloc du copolymère A-B. Ces résultats ont ensuite été confirmés par Halperin<sup>52</sup> dans le cas de micelles « *star-like* ». Ces lois d'échelle prévoient que le nombre d'agrégation  $N_{ag}$  et le rayon du cœur  $R_C$  dépendent uniquement de la taille du bloc insoluble. Les travaux se sont poursuivis jusqu'à aujourd'hui avec ceux très récents de Wu et Gao<sup>53</sup> sur les nanostructures cœur-couronne qui ont permis d'établir que dans un régime intermédiaire entre les micelles « *star-like* » et « *crew-cut* »,  $R_C$  dépend aussi du bloc soluble. On peut aussi citer les travaux de Shusharina et al.<sup>54, 55</sup> sur les copolymères à blocs constitués d'un bloc polyélectrolyte ainsi que d'un bloc neutre en solvant sélectif.

En ce qui concerne les théories de champs moyens, les pionniers furent Noolandi et Hong<sup>56</sup> en 1983. Ils ont déterminé la taille à l'équilibre et le nombre d'agrégation des micelles formées par des copolymères diblocs A-B dans un solvant sélectif, en fonction du degré de polymérisation du copolymère. Les résultats obtenus sont alors en accord avec les conclusions des lois d'échelle de de Gennes mais aussi avec les résultats expérimentaux obtenus, par SAXS et SANS, pour de tels systèmes. Whitmore<sup>57</sup> a ensuite complété les travaux de Noolandi<sup>56</sup> pour montrer que le rayon du cœur des micelles était lié à la longueur du bloc soluble par la relation suivante:

$$R_c \approx Z_B^\delta Z_A^\vartheta \text{ avec } 0.67 < \delta < 0.76 \text{ et } -0.1 < \vartheta < 0 \quad (1.42)$$

De nombreuses évolutions ont été rapportées pour ces différents modèles, notamment dans le domaine des théories SCFT (Self-Consistent Field Theory). Parallèlement à ces études, Leibler<sup>58</sup> puis Nagarajan<sup>59</sup> ont développé des travaux théoriques visant eux aussi à comprendre et prédire le phénomène d'auto-assemblage des copolymères dissous dans un solvant sélectif. Contrairement aux travaux de de Gennes, Leibler, Noolandi et Zhulina, mais en accord avec les théories de Gao et Whitmore, Nagarajan reconnaît une forte influence du bloc soluble sur les auto-assemblages des copolymères en solution, influence d'autant plus forte que le solvant sélectif utilisé est un très bon solvant du bloc soluble. Ces différents travaux ont alors permis l'étude de paramètres variés, tels que la concentration micellaire critique, le nombre d'agrégation, la température,<sup>60</sup> la polymolécularité du copolymère.<sup>61, 62</sup> D'autres approches théoriques plus récentes se sont développées, comme les méthodes de simulation Monte carlo.<sup>63</sup>

Le développement des méthodes de synthèse des macromolécules à architecture cyclique s'est accompagné de nombreux travaux théoriques prédisant le comportement des macrocycles en solution.<sup>37, 64-69</sup>

### 1.5.3.2. Études Expérimentales Sur les Copolymères Cycliques en Solution

Des travaux ont été réalisés sur des copolymères PS-*b*-PI, PS-*b*-PB, PEO-*b*-PPO diblocs linéaires et cycliques dans divers solvants sélectifs.<sup>70-77</sup> Le système le plus étudié est bien sûr le cas

des PS-*b*-PI dans l'heptane ou le décane, bons solvants du bloc poly(isoprène) mais mauvais pour le bloc polystyrène. Les études ont été conduites en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (DDL), la diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) sous cisaillement, ou encore la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (MET) et la cryo-MET. Les travaux concernent un copolymère cyclique de DP 290 pour le bloc PS et 110 pour le bloc PI, préparé par le procédé unimoléculaire.<sup>72-77</sup> Dans le cas du copolymère linéaire, l'auto-assemblage se fait sous forme de micelles sphériques, monodisperses, de diamètre hydrodynamique égal à 50 nm, indépendant de la concentration dans le domaine étudié. Par contre, son équivalent cyclique (de mêmes degrés de polymérisation pour chaque bloc que le précurseur linéaire) s'auto-assemble en micelles dont la forme et la taille sont dépendantes de la concentration. En dessous de 2 mg/ml, dans l'heptane, les micelles sont sphériques de diamètre légèrement inférieur à celui des précurseurs linéaires. Par contre la polydispersité est supérieure à celle de l'homologue linéaire. Les plus petites micelles, obtenues aux faibles concentrations, correspondent à une architecture de micelle type « tournesol » (*sunflower-like*) avec un cœur en PS et une couronne de PI (Figure 1.15). Aux plus fortes concentrations, l'observation de micelles cylindriques allongées s'explique par le fait que les micelles « *tournesol* » peuvent s'interconnecter pour former une morphologie allongée, fortement favorisée par les interactions cœur-cœur (PS-PS). Les longueurs de ces objets atteignent le micromètre pour un diamètre de 30 nm. De plus, la taille de ces objets dépend fortement de la concentration, le rayon hydrodynamique de l'équivalent « sphère » variant de 10 nm à plusieurs centaines de nm lorsque la concentration varie de 0,01 à 0,5 % poids.

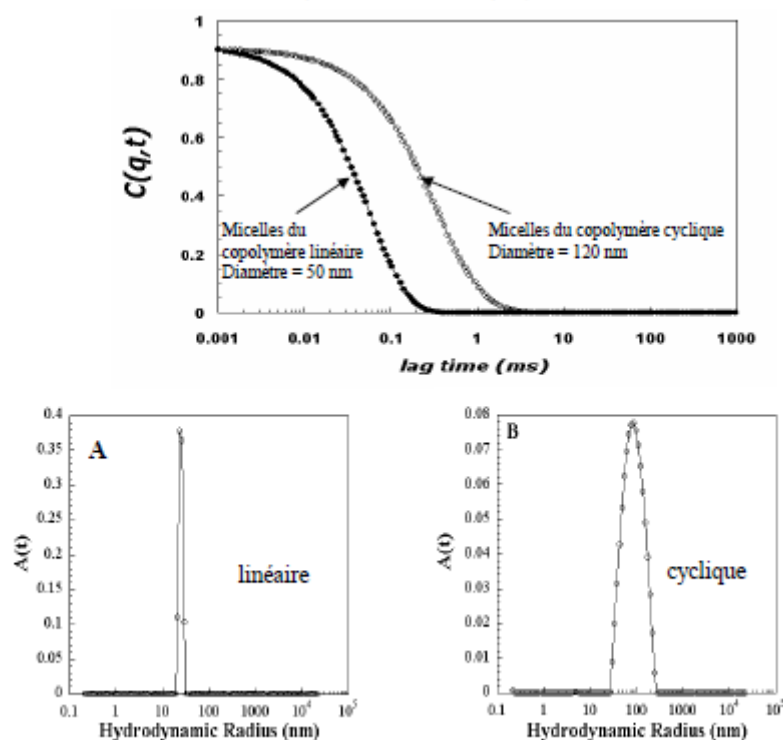
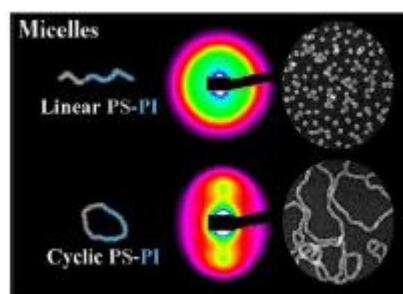
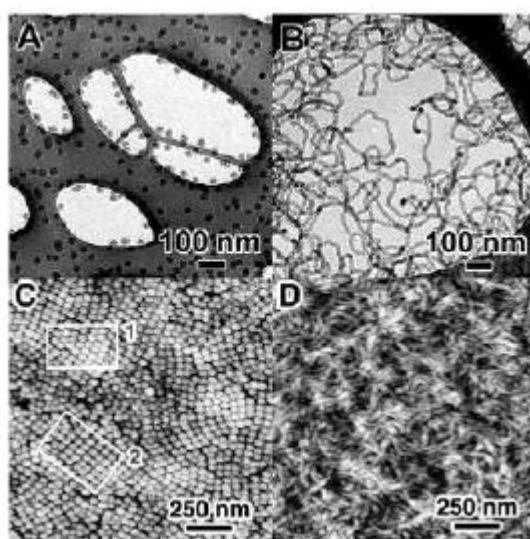


Figure 1.15: Fonctions d'auto-corrélation et analyse Contin de PS<sub>290</sub>-*b*-PI<sub>110</sub> dans l'heptane à 0,01%.<sup>73</sup>



**Figure 1.16:** Morphologie du  $PS_{290}-PI_{110}$  linéaire et cyclique dans le décane, vue par SAXS (sous cisaillement), solutions à 0,2%.<sup>72</sup>

Les figures 1.17C (linéaire) et 1.17D (cyclique) ont été obtenues par AFM. Pour les copolymères linéaires, les micelles ont une distribution de taille étroite et un diamètre moyen de 40 nm environ, ce qui confirme la DDL. Elles adoptent soit un empilement hexagonal (région 1), soit cubique (région 2). Pour les cycliques, on trouve une morphologie « wormlike » c'est-à-dire en forme de vers pour des solutions à 0,5 % poids, alors qu'on observe aussi des petites micelles en « tournesol » avec une concentration de 0,1 % poids.

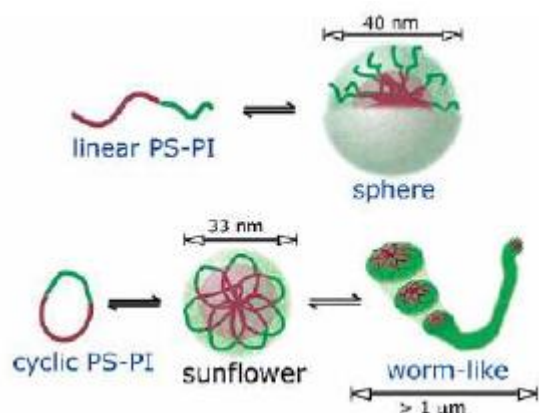


**Figure 1.17:** Images obtenues par cryo-TEM après sublimation de l'heptane (A:  $PS_{290}-PI_{110}$  linéaire et B: cyclique, à 0,2 % dans l'heptane) et AFM (C: linéaire et D: cyclique, à 0,5 % dans l'heptane).<sup>74</sup>

Ces différentes techniques ont fourni les mêmes résultats même si des différences de taille apparaissent entre la DDL (50 nm pour les micelles sphériques) et la TEM (35 nm). Cette différence s'explique par le rétrécissement de la couronne de PI lors de la sublimation de l'heptane dans le microscope.

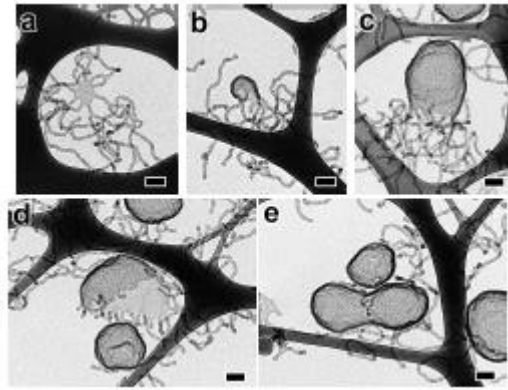
Il est possible de proposer une représentation schématique des micelles cylindriques résultant de l'assemblage des micelles « tournesol » (Figure 1.18).





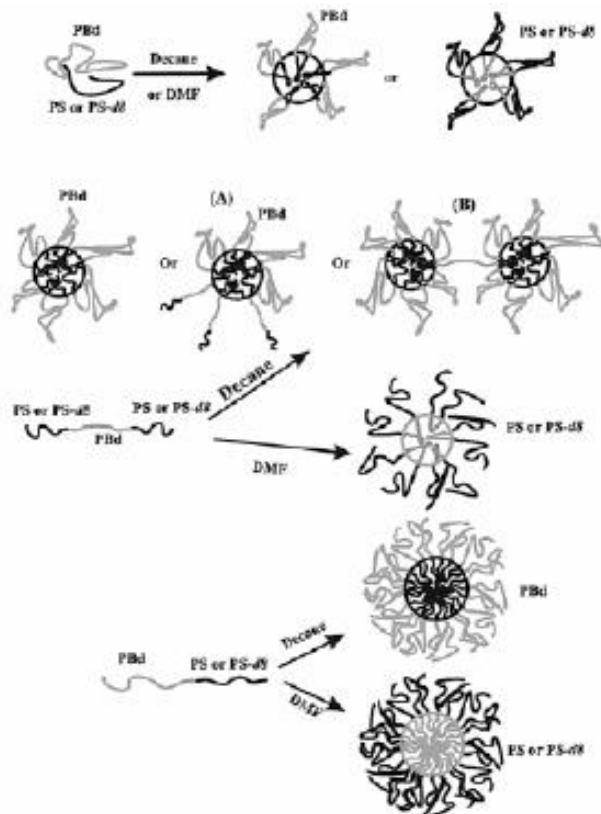
**Figure 1.18:** Modèle schématique de la formation des micelles cylindriques.<sup>73</sup>

Au-delà de 5 mg/ml dans l'heptane, les PS<sub>290</sub>-PI<sub>110</sub> cycliques forment des vésicules que l'on ne peut obtenir avec le précurseur linéaire (Figure 1.19). La DDL montre une augmentation de la taille des objets formés par auto-assemblage des cycles dans l'heptane et le décane avec la concentration. Le diamètre obtenu est de 640 nm dans l'heptane, mais il est plus petit dans le décane, de l'ordre de 180 nm à 25 °C. Dans le cas des cycles de PS<sub>290-b</sub>-PI<sub>110</sub>, en plus de l'influence de l'architecture des macromolécules, du choix du solvant sélectif du bloc PI (heptane ou décane) et de la concentration, on peut noter, aux fortes concentrations, une influence de la température des solutions sur le rayon hydrodynamique des objets formés. En effet, dans le décane à 25 °C, le rayon hydrodynamique mesure 90 nm mais augmente à 173 nm pour une température de 10 °C. Le rayon hydrodynamique du précurseur linéaire ne dépend ni de la concentration dans la gamme étudiée, ni de la température. La dépendance angulaire en DDL a montré que les objets formés par les cycles ne pouvaient être sphériques et qu'ils étaient de plus polydisperses. La cryo-TEM a permis d'apporter des informations complémentaires sur les morphologies présentes en solution mais aussi sur leur mécanisme de formation. A 2 mg/ml dans l'heptane, il y a coexistence des micelles cylindriques (« wormlike ») et de vésicules de diamètre de quelques centaines de nm. L'épaisseur de la bicouche des vésicules est égale au diamètre des micelles allongées « worm-like », c'est-à-dire 20 nm. Les images ont aussi révélé la présence en solution, à 5 mg/ml dans l'heptane, d'assemblages en forme de pieuvre qui consistent en des vésicules incomplètes connectées à plusieurs cylindres (Figures 1.19b et 1.19c). Dans le décane par contre, les micelles cylindriques sont présentes mais aucune vésicule n'a été observée, même pour une concentration de 8 mg/ml.



**Figure 1.19:** Formation de vésicules dans le cas de  $PS_{290}-PI_{110}$  cycliques à  $5 \text{ g.l}^{-1}$  dans l'heptane.<sup>75</sup>

Des copolymères cycliques de  $PS-b-PB_{155}$  ont été synthétisés, à partir de copolymères triblocs  $PS-b-PB-b-PS$  ( $DP_{PS}=207$  et  $DP_{PB}=426$ ), le bloc PS étant deutéré ou non. L'étude des micelles de ces copolymères linéaires et cycliques a été menée par DDL et diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) pour des solutions dans le décane (bon solvant du bloc PB) et dans le diméthylformamide (DMF, bon solvant du bloc PS). Dans le décane, les micelles sont composées d'un cœur de PS et d'une couronne de PB et c'est l'inverse qui se produit par dissolution dans le DMF (Figure 1.20).



**Figure 1.20:** Auto-assemblage en solution de copolymères linéaires diblocs  $PS-b-PB$  et triblocs  $PS-b-PB-b-PS$  et de l'équivalent cyclique dibloc.<sup>71</sup>

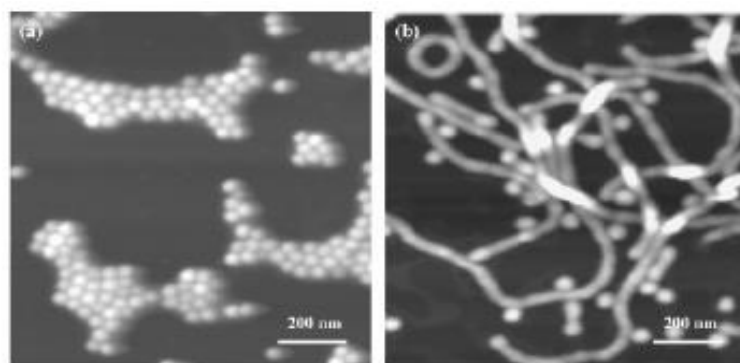
Les copolymères cycliques proviennent de la cyclisation par procédé bimoléculaire de copolymères triblocs PS-*b*-PB-*b*-PS linéaires. Des diblocs linéaires PS-*b*-PB de masse molaire voisine de celles des copolymères linéaires PS-*b*-PB-*b*-PS et de leurs équivalents cycliques diblocs PS-*b*-Pb ont aussi été préparés afin de comparer les comportements en solution. Dans le décane, pour un copolymère quasi-symétrique (fraction volumique en PS de 56 %), il apparaît que le nombre d'agrégation du tribloc linéaire est le plus élevé, celui de son équivalent cyclique dibloc étant le plus faible. Les micelles de cycles sont monodisperses et il y a formation de boucles, le cœur contenant 100 % du polystyrène. Les micelles du dibloc linéaire sont des micelles en étoile, conformément à la théorie de Daoud et Cotton. Dans le cas du tribloc, il y a 63 % de micelles contenant 100 % du polystyrène au cœur de la micelle (boucles dans le cœur et la couronne) et 37 % de cas pour lesquels seulement la moitié du PS se trouve dans le cœur, l'autre moitié pendant en dehors, ce qui augmente le nombre d'agrégation. La couronne des micelles de dibloc linéaire est la plus épaisse, celle des cycles la plus mince, celle des triblocs linéaires possédant une épaisseur intermédiaire. Le rayon hydrodynamique du dibloc linéaire vaut alors 28,4 nm, celui du cycle 26,8 et celui du tribloc linéaire 31,6 nm. Dans le DMF, les micelles de cycles ont un cœur constitué de 100 % de PB sous forme de boucles et il en est de même pour la couronne de PS. Les micelles de dibloc et de tribloc linéaires sont des micelles type « *star-like* ». Les nombres d'agrégation mesurés suivent l'ordre suivant:

$$N_{agD} \succ N_{agT} \succ N_{agC} \quad (1.43)$$

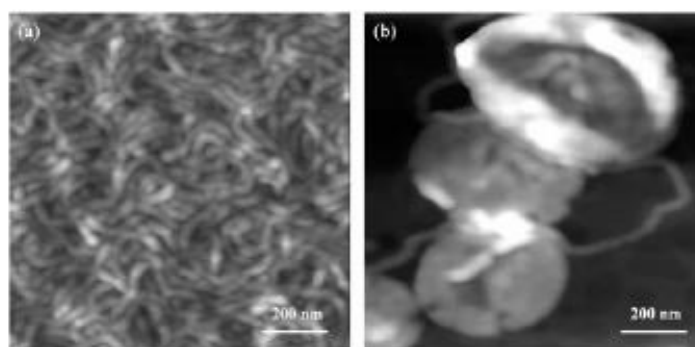
où les indices D, T et C représentent respectivement les diblocs linéaires, les triblocs linéaires et les cycles. Les cycles ont un rayon hydrodynamique de 23,2 nm, les diblocs linéaires de 30,1 nm et les triblocs de 26,4 nm.

### 1.5.3.3. Effet de l'ajout d'homopolymère aux Solutions de Macrocycles

L'effet de l'ajout d'homopolymère PS de faible masse molaire à une solution de PS<sub>290</sub>-*b*-PI<sub>110</sub> a aussi été étudié.<sup>76</sup> Dans le cas du copolymère linéaire et cyclique, on observe par DDL une augmentation de la taille des micelles par ajout d'homopolymère PS aux solutions dans l'heptane et cette augmentation est si importante qu'elle ne peut être imputée au seul gonflement des micelles. L'ajout de PS à une solution de PS<sub>290</sub>-*b*-PI<sub>110</sub> linéaire (noté (L)) dans l'heptane a pour effet de passer des micelles sphériques à des micelles cylindriques, de même diamètre que les micelles sphériques (Figure 1.21). Dans le cas de l'équivalent cyclique (PS<sub>290</sub>-*b*-PI<sub>110</sub> (C)) en solution dans l'heptane, on passe des cylindres à des vésicules (Figure 1.22). Une telle transition cylindres-vésicules a été rapportée par Eisenberg et al.<sup>39</sup> lors de la modification de la composition de copolymères diblocs de PS-*b*-PAA ou encore par Bates et al.<sup>78, 79</sup> lors de travaux portant sur des PB-*b*-PEO, par augmentation de la fraction volumique en PEO.



**Figure 1.21:** Microscopie à force atomique (AFM) des solutions de  $PS_{290}\text{-}PI_{110}$  (L) à 3 mg/ml dans l'heptane (a) sans ajout d'homo PS (b) avec 2 % de PS.<sup>76</sup>



**Figure 1.22:** Microscopie à force atomique (AFM) des solutions de  $PS_{290}\text{-}PI_{110}$  (C) à 3 mg/ml dans l'heptane (a) sans ajout d'homo PS (b) avec 2 % de PS.<sup>76</sup>

#### 1.5.4. Nano-Organisation des Films de Copolymères Diblocs Cycliques

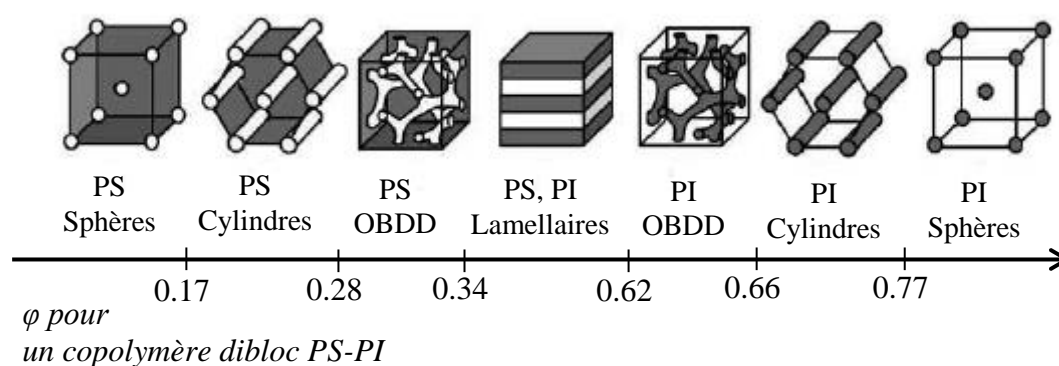
Les polymères sont généralement incompatibles entre eux. Lorsqu'on synthétise un copolymère, on lie donc, par une liaison covalente, deux blocs chimiquement incompatibles. L'enthalpie libre du système est alors modifiée. La copolymérisation donne lieu à une ségrégation de phase à l'état solide, le système est déstabilisé, à cause de deux contributions énergétiques: celle caractérisée par le paramètre d'interaction  $\chi$  (ou paramètre de Flory–Huggins) entre les unités monomères, paramètre caractérisant l'incompatibilité entre les blocs, et une contribution entropique due au confinement et à la frustration de la chaîne et liée au degré de polymérisation total  $Z$ . Ce phénomène confère donc à la chaîne copolymère des propriétés conformationnelles spécifiques. En jouant sur de nouvelles combinaisons de blocs, on peut modifier le diagramme de phase « classique », obtenu notamment pour les systèmes les plus étudiés types flexibles ou semi-flexibles, dits « coil-coil ». De tels systèmes ont des énergies de cohésion similaire et c'est l'incompatibilité entre les blocs qui contrôle la séparation de phases.

Par contre, en introduisant une asymétrie conformationnelle, en augmentant la rigidité de l'un des blocs voire même des deux par exemple, avec des copolymères de type rigide – flexible (« rod-coil »), on obtient de nouvelles morphologies.<sup>80, 81</sup> Une autre méthode consiste à augmenter les

contraintes entropiques internes en jouant sur l'architecture des chaînes copolymères, par cyclisation notamment.

#### 1.5.4.1. Généralités Sur les Copolymères Linéaires Type Flexible-Flexible

En ce qui concerne l'auto-assemblage en masse, le cas le plus simple et le plus décrit dans la littérature, concerne des copolymères linéaires de type flexible-flexible ou encore « coil-coil », comme par exemple les copolymères de PS-*b*-PI. Ces systèmes se composent de deux blocs chimiquement incompatibles. Le diagramme de phase d'un tel système est bien connu.<sup>82</sup> La séparation microphases, engendrée par le couplage énergétiquement défavorable de deux blocs incompatibles, fournit toute une variété de morphologies (Figure 1.23).



**Figure 1.23:** les différentes phases obtenues dans le cas d'un copolymère PS-*b*-PI linéaire.<sup>82</sup>

C'est la liaison covalente entre les deux blocs qui empêchent une séparation de phases macroscopique, que l'on peut observer dans le cas d'un mélange d'homopolymères incompatibles. La séparation microphases est alors nécessaire pour que les interactions répulsives entre les blocs incompatibles soient minimales, et elle se produit sur une distance de l'ordre de la taille des blocs. Plusieurs chaînes du copolymère dibloc peuvent mettre en commun leurs blocs respectifs. Comme nous l'avons déjà dit, la ségrégation de phase est gouvernée par le paramètre de Flory-Huggins,  $\chi_{AB}$  qui mesure l'incompatibilité entre les blocs A et B d'un copolymère A-*b*-B. Si la valeur du paramètre  $\chi_{AB}$  est positive, alors les blocs sont incompatibles, ce qui représente la majorité des cas. Un  $\chi_{AB}$  négatif traduit une compatibilité des blocs. Le paramètre  $\chi_{AB}$  est inversement proportionnel à la température T et peut être exprimé de la façon suivante:

$$\chi_{AB} = a' + \frac{b'}{T} \quad (1.44)$$

où  $a'$  et  $b'$  sont des paramètres propres au système étudié.

Il est aussi important de rappeler que deux autres facteurs jouent sur la séparation microphases: le degré de polymérisation total du copolymère, Z ( $Z = Z_A + Z_B$  avec  $Z_A$  et  $Z_B$  sont respectivement les degrés de polymérisation des blocs A et B), et les fractions volumiques en chacun des blocs, notées  $\phi_A$  et  $\phi_B$  ( $\phi_A + \phi_B = 1$ ).

Le paramètre réduit  $\chi_{AB}Z$  a ainsi été introduit pour déterminer le pouvoir compatibilisant du copolymère à blocs (séquencés). Il définit les domaines de compatibilité et d'incompatibilité des deux blocs et dépend aussi de  $\phi$ , fraction volumique de l'un des blocs. Le système est compatible lorsque  $\chi_{AB}Z$  est inférieur à une valeur critique  $(\chi_{AB}Z)_C$ . On se trouve alors dans un état désordonné. Dans le domaine d'incompatibilité (forte ségrégation  $\chi_{AB}Z > (\chi_{AB}Z)_C$ ), et selon la valeur de  $\chi_{AB}Z$ , il y a formation d'une structure ordonnée, le système pouvant s'organiser en une grande variété de morphologies (cubique faces centrées, hexagonale, gyroïde, lamellaire).<sup>80, 83</sup> Pour  $\chi_{AB}Z = (\chi_{AB}Z)_C$ , on se situe à la frontière entre les domaines ordonné et désordonné, c'est la transition ordre-désordre. Les différentes morphologies obtenues dans le domaine ordonné sont fonction de la fraction volumique de chaque bloc. Par exemple, pour un copolymère symétrique ( $\phi_A = \phi_B$ ), une morphologie lamellaire est observée, qui se compose d'une succession de couches A et B. Lorsque  $\phi_A$  augmente, des morphologies cylindriques puis sphériques sont formées, et constituées du bloc B au cœur et d'une matrice continue de bloc A. La position des frontières entre ces différentes phases, et les phases elles-mêmes, dépendent du régime de ségrégation. Trois régimes peuvent être définis grâce au paramètre réduit  $\chi_{AB}Z$ : (i) le domaine de faible ségrégation:  $\chi_{AB}Z \leq 10$ , (ii) le domaine des fortes ségrégations  $\chi_{AB}Z > 100$ , (iii) un domaine intermédiaire pour lequel  $10 < \chi_{AB}Z < 100$ .

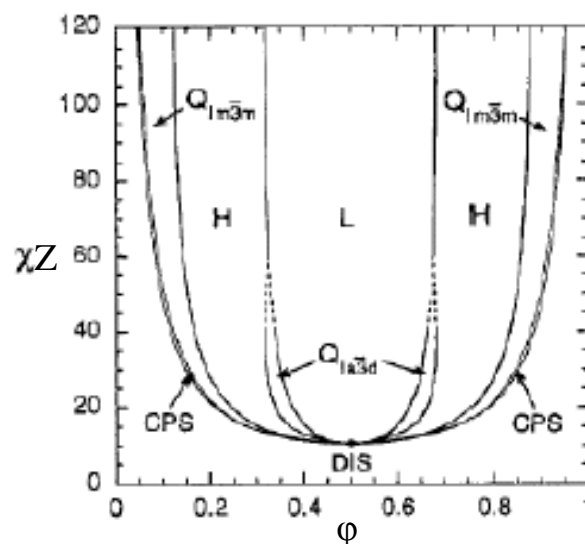
Plusieurs théories ont été élaborées depuis la fin des années 60<sup>84-86</sup> afin de modéliser ces trois régimes. En 1975, Helfand<sup>87-89</sup> développe la théorie générale des champs moyens ou SCFT (Self-Consistent Field Theory), outil préalablement utilisé pour prédire les propriétés interfaciales entre deux homopolymères et qui permettra ensuite de modéliser le diagramme de phases des copolymères à blocs linéaires de type flexible-flexible. Différentes étapes ont conduit au premier diagramme de phases d'un copolymère à blocs linéaire de type « coil-coil », par la modélisation du régime de faible ségrégation d'une part, et de forte ségrégation d'autre part.

En 1980, Leibler<sup>90</sup> est le premier à modéliser le régime de faible ségrégation en utilisant la théorie des champs moyens fondée sur l'Approximation de la phase aléatoire RPA (*Random Phase Approximation*). Ses travaux sont ensuite repris par Fredrickson et Helfand<sup>91</sup> qui introduisent la notion de fluctuation de composition afin de décrire la transition ordre-désordre. Plusieurs auteurs, Olvera de la Cruz,<sup>92</sup> Hamley,<sup>93</sup> Tang,<sup>94</sup> ont par la suite complété la théorie des champs moyens esquissée par Leibler.<sup>96</sup> Dans ce régime de faible ségrégation, dans le cas d'un copolymère symétrique ( $\phi_A = 0,5$ ), le paramètre réduit critique  $(\chi_{AB}Z)_C$  est égal à 10,5 pour une architecture linéaire. Entre la phase désordonnée et la phase lamellaire (Figure 1.22), une transition directe du deuxième ordre est prédite alors qu'une transition d'ordre I entre la phase désordonnée et la phase cubique BCC (Body Centred Cubic) est attendue pour les autres compositions. Les transitions ordre-ordre sont possibles par modification du paramètre réduit  $\chi_{AB}Z$  et/ou de la fraction volumique des blocs. La périodicité des structures varie dans ce régime comme  $Z^{1/2}$ .

Helfand et Wasserman<sup>87-89</sup> ont, les premiers, modélisé le régime de forte ségrégation ( $\chi_{AB}Z > 100$ ) en introduisant dans la théorie SCFT l'approximation d'une faible épaisseur d'interface entre les blocs microségrégés, alors que cette même interface est large dans le cas du régime de faible ségrégation. Semenov<sup>95</sup> a quant à lui développé un modèle pour  $\chi_{AB}Z \rightarrow \infty$  dont les résultats sont en accord avec ceux de Helfand et Wasserman. Dans le domaine de forte ségrégation, les frontières entre les phases sont des lignes verticales donc indépendantes du paramètre  $\chi_{AB}Z$ . Le passage d'une morphologie à une autre est possible par simple modification de la fraction volumique en chaque bloc. La périodicité des structures varie en  $Z^{2/3}$  ce qui implique que les blocs sont plus étirés que la configuration gaussienne non perturbée, adoptée à l'état fondu ou encore dans le régime de faible ségrégation.

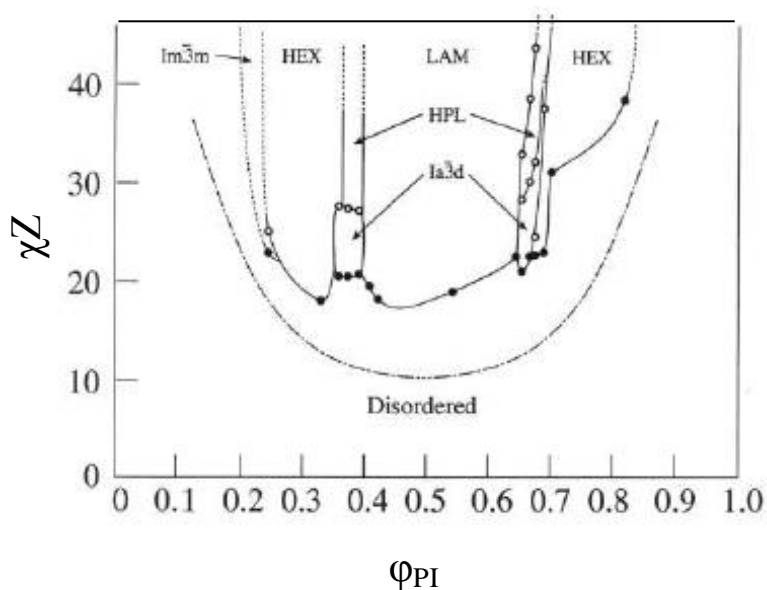
Au cours des années 90, les modèles théoriques correspondant respectivement aux régimes de faible et de forte ségrégation ont été regroupés par Matsen<sup>96, 97</sup> permettant d'obtenir le premier diagramme de phase théorique d'un copolymère à blocs linéaire, de type flexible-flexible (Figure 1.24). Pour se faire, aucune des approximations habituelles n'a été utilisée pour la résolution des équations de la théorie SCFT.

On retrouve sur ce diagramme les domaines ordonné et désordonné, séparés par une frontière correspondant à la transition ordre-désordre, et à l'intérieur du domaine ordonné, différentes morphologies, lamellaire, cubique, hexagonale, cubique faces centrées. On trouve aussi des morphologies complexes telles que des phases gyroïde ou cubique bicontinue. Proche du point critique, les frontières entre les phases sont courbes. Cela rend possible des transitions ordre-ordre thermodynamiquement induite, aux abords de la transition ordre-désordre.



**Figure 1.24:** Diagramme de phase théorique d'un copolymère linéaire symétrique type flexible-flexible.<sup>82</sup>

Le diagramme de phase expérimental d'un copolymère linéaire de PS-*b*-PI a été obtenu par Khandpur et Bates<sup>98</sup> (Figure 1.25) et apparaît en très bonne adéquation avec le modèle théorique. La théorie SCFT a encore été améliorée jusqu'à très récemment, avec les travaux de Matsen ou Rasmussen<sup>99, 100</sup> et d'autres méthodes prédictives ont été développées ces dernières années telles la méthode Monte Carlo.



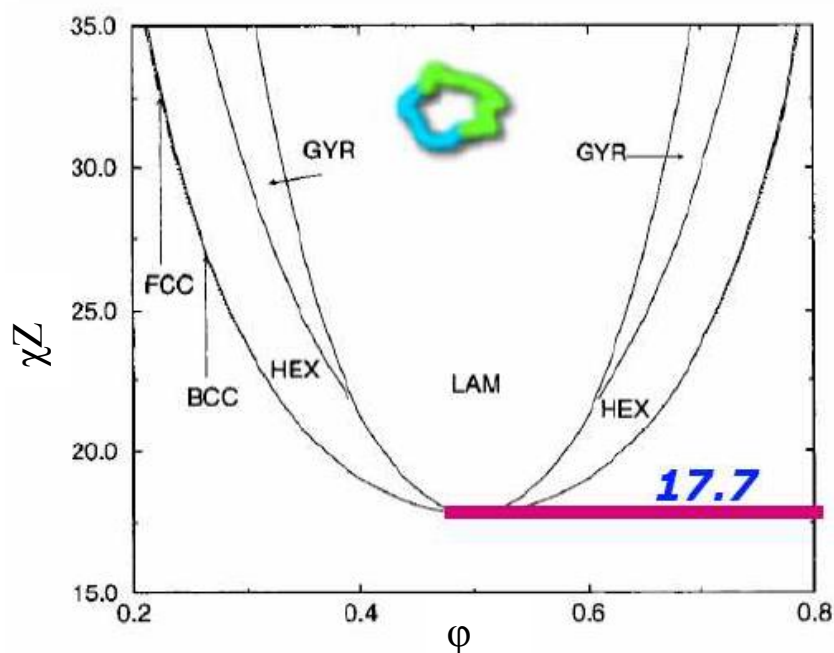
**Figure 1.25:** Diagramme de phase expérimental d'un copolymère PS-*b*-PI.<sup>98</sup>

#### 1.5.4.2. Études Théoriques: Copolymères Cycliques Type Flexible-Flexible

En modifiant l'architecture, par cyclisation par exemple, on modifie le paramètre réduit critique  $(\chi_{AB}Z)_C$ . Par exemple,  $\chi_{AB}Z$  est plus grand pour un copolymère à blocs cyclique que pour son précurseur linéaire: le pouvoir de compatibilisation du cycle est donc plus important.

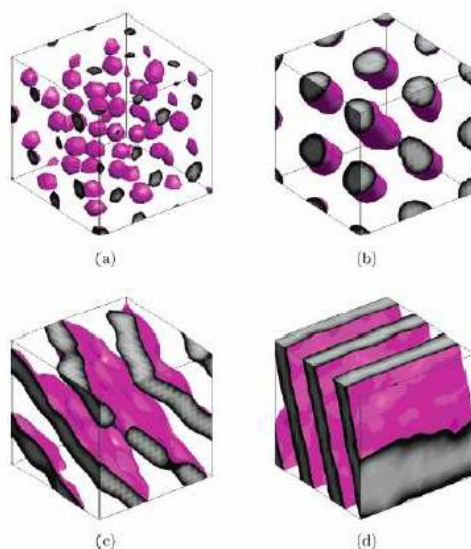
Dans le cas de ces mêmes copolymères cycliques, des prédictions théoriques sont disponibles<sup>37, 106-109</sup> avec peu de résultats expérimentaux.<sup>101-105</sup> Utilisant la théorie de Leibler, en négligeant les contraintes topologiques spécifiques aux copolymères cycliques, Marko<sup>106</sup> et Borsali<sup>37, 64-68</sup> ont prédit, pour un copolymère cyclique symétrique, une transition ordre/désordre pour un  $(\chi_{AB}Z)_C$  de 17,8 et un produit  $q_m R g_T$  de 2,88. Cette valeur du paramètre  $(\chi_{AB}Z)_C$  est 1,7 fois plus élevée que pour le précurseur linéaire pour lequel le passage de la phase désordonnée à une phase ordonnée se produit pour un couple  $(\chi_{AB}Z_C; q_m R g_T)$  égal à (10,5 ; 1,95). Marko<sup>106</sup> a aussi déterminé que l'épaisseur de la structure lamellaire dans le régime de forte ségrégation était 0,63 fois plus faible pour les cycles que celle de leurs homologues linéaires. Reprenant les travaux de Marko, Morozov<sup>107</sup> a réussi à établir le diagramme de phase théorique d'un copolymère à blocs cyclique de type flexible-flexible (Figure 1.26).





**Figure 1.26:** Diagramme de phase théorique d'un copolymère flexible-flexible cyclique.<sup>107</sup>

La méthode Monte Carlo<sup>108</sup> et la méthode de simulation de dynamique moléculaire discontinue (DMD)<sup>109</sup> prédisent une transition ordre-désordre pour un paramètre  $(\chi_{AB}Z)_C$  compris entre 40 et 45, pour un degré de polymérisation total de 20. La différence avec les résultats de Marko peut s'expliquer par le choix pour les simulations numériques d'une longueur de chaînes finie. De telles méthodes ont, elles aussi, permis de simuler le diagramme de phase d'un copolymère cyclique de type flexible-flexible qui s'avère comparable à celui obtenu dans le cas d'un copolymère linéaire de même type mais de degré de polymérisation total deux fois moindre. Des phases lamellaires (LAM), lamelles perforées (PL), hexagonales (HEX), BCC ont été trouvées.



**Figure 1.27:** Meso-structures simulées pour un copolymère à blocs cyclique avec  $Z = 20$ : (a) BCC pour  $\phi=0,1$  et  $\chi_{AB}Z = 260$  ; (b) HEX à  $\phi = 0,3$  et  $\chi_{AB}Z = 180$  ; (c) PL à  $\phi = 0,35$  et  $\chi_{AB}Z=110$  ; (d) LAM à  $\phi = 0,5$  et  $\chi_{AB}Z = 60$ .<sup>109</sup>

### 1.5.4.3. Études Expérimentales: Nano-Organisation de Films de Copolymères Diblocs Cycliques

Peu de résultats expérimentaux sont disponibles,<sup>101-105</sup> les travaux sur les copolymères PS-*b*-PI cycliques étant les plus nombreux. Takano et al.<sup>103</sup> ont comparé les morphologies d'un copolymère tribloc linéaire PS-*b*-PI-*b*-PS avec celles de son équivalent dibloc cyclique. Trois copolymères cycliques de PS-*b*-PI de fractions volumiques respectives, en PI, de 0,13, 0,30 et 0,49 ont été étudiés par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et microscopie électronique à transmission (TEM), de même que leurs équivalents linéaires. Pour chaque composition, les structures observées pour le tribloc linéaire et le dibloc cyclique correspondant sont les mêmes. Des sphères de PI dans une matrice PS sont obtenues pour une fraction volumique en PI ( $\phi_{PI}$ ) égale à 0,13. Pour  $\phi_{PI} = 0,30$ , des cylindres de PI dans une matrice de PS sont obtenus, alors que la composition  $\phi_{PI} = 0,49$  donne une structure lamellaire (Figure 1.28). Ces structures ont été déterminées à la fois par SAXS et TEM et les résultats coïncident. La distance caractéristique  $D'$  d'une structure peut être exprimée par les relations suivantes:

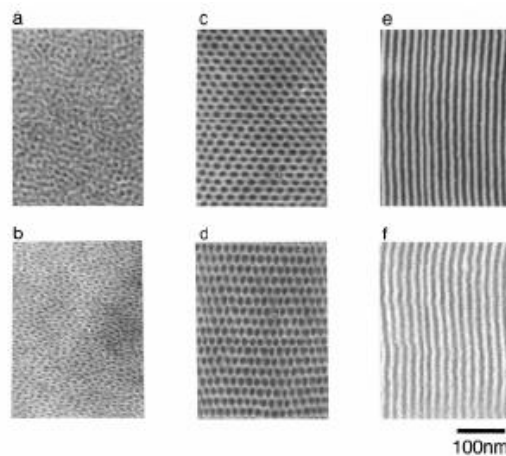
$$D' = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{2\pi}{q_{\max}} \text{ dans le cas d'une structure sphérique} \quad (1.45a)$$

$$D' = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} \frac{2\pi}{q_{\max}} \text{ pour les cylindres} \quad (1.45b)$$

$$D' = \frac{2\pi}{q_{\max}} \text{ pour une structure lamellaire} \quad (1.45c)$$

avec  $q_{\max}$  la position du premier pic.

La distance caractéristique de la structure obtenue pour un cycle est inférieure dans les trois cas à celle correspondant au précurseur linéaire. Cela peut s'expliquer par une différence de conformation des chaînes en masse, les copolymères cycliques présentant des boucles.



**Figure 1.28:** Images TEM obtenues pour des copolymères triblocs PS-*b*-PI-*b*-PS et leurs équivalents cycliques fractionnés: a) linéaire et b) cyclique avec  $\phi_{PI} = 0,13$ ; c) linéaire et d) cyclique avec  $\phi_{PI} = 0,30$ ; e) linéaire et f) cyclique avec  $\phi_{PI} = 0,49$ .<sup>103</sup>

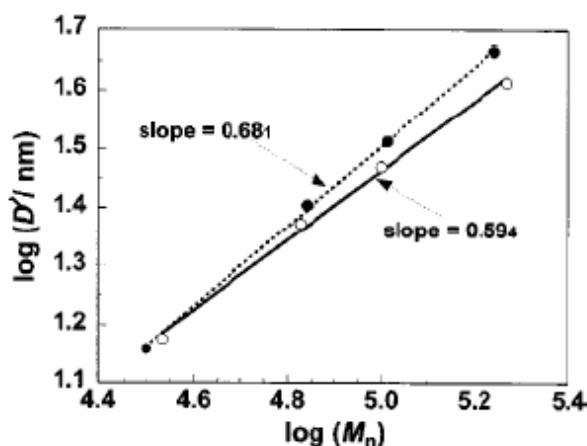
Matsushita et Takano ont ensuite étudié quatre copolymères diblocs cycliques de PS-*b*-PI ainsi que leurs précurseurs linéaires triblocs PS-*b*-PI-*b*-PS respectifs, possédant tous une fraction volumique en PS quasiment égale à 0,5 mais de masses molaires différentes donc de degrés de polymérisation en chaque bloc différents.<sup>104</sup> Les quatre paires (dibloc cyclique/précurseur linéaire tribloc) ont été examinées par MET et SAXS. Les copolymères ont été obtenus de la même manière que pour l'étude décrite dans le paragraphe précédent.<sup>103</sup>

Chaque composé cyclique a quasiment la même masse molaire que son précurseur tribloc linéaire, mais les copolymères cycliques présentent des puretés différentes. Les films ont été préparés à partir d'un bon solvant de chaque bloc, le tétrahydrofurane (THF) par évaporation pendant quatre jours à température ambiante puis ils ont subi un recuit à 150 °C pendant une semaine. Cette température se situe bien au-dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs.

Tous les copolymères étudiés présentent une structure lamellaire qualitativement similaire. La différence se situe au niveau des valeurs des longueurs caractéristiques. Pour chaque paire cyclique/linéaire, la longueur caractéristique de la structure lamellaire du copolymère cyclique est inférieure à celle de son homologue tribloc linéaire. Les rapports entre la longueur caractéristique du cycle ( $D'_C$ ) et celle de son équivalent linéaire ( $D'_l$ ) ont des valeurs autour de 0,9 en accord avec l'étude précédente. Les auteurs ont tracé l'évolution de la longueur caractéristique avec la masse molaire et dans les deux cas, cycle et équivalent linéaire, la longueur caractéristique augmente avec la masse molaire, selon une loi en  $D' = KM^\alpha$  avec  $\alpha$  égal à 0,59 pour les cycles et 0,68 pour les linéaires (Figure 1.29). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques pour lesquelles:

$$D'_C \propto M^{3/5} \quad (1.46a)$$

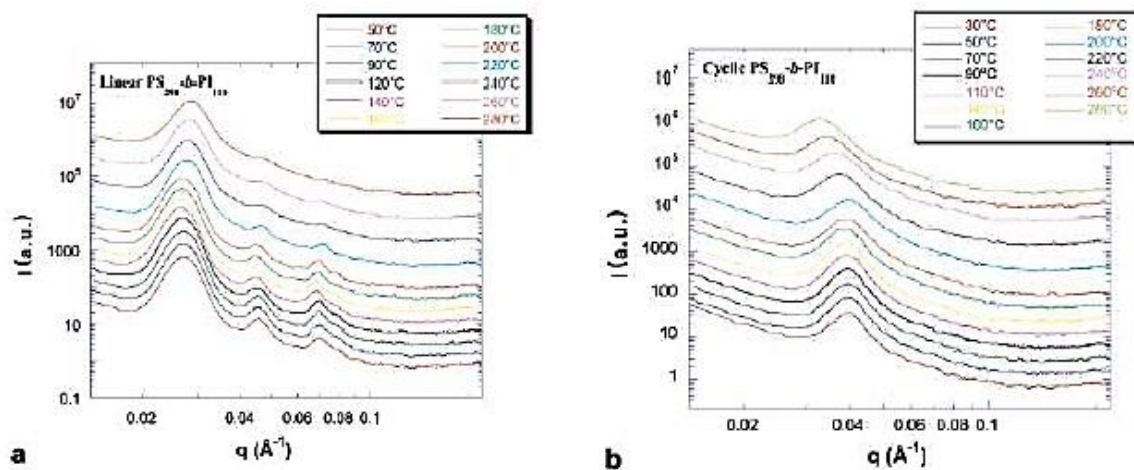
$$D'_l \propto M^{2/3} \quad (1.46b)$$



**Figure 1.29:** les variations des longueurs caractéristiques en fonction de la masse molaire du copolymère à blocs, dans le cas des chaînes cycles (cercles vides) et de leurs homologues linéaires (cercles pleins).<sup>104</sup>

Cela signifie que la dimension de la chaîne copolymère dans la direction perpendiculaire à l'interface des microdomaines lamellaires est plus petite dans le cas du copolymère cyclique que dans celui de son homologue linéaire. Cela provient de la conformation des chaînes cycliques qui adopte des boucles.

Les équipes de Borsali et Deffieux<sup>105</sup> ont étudié la séparation microphase d'un copolymère linéaire diblocs  $PS_{290}-b-PI_{110}$  de fraction volumique en PS égale à 0,78, et celle de son équivalent linéaire possédant exactement les mêmes degrés de polymérisation en chaque bloc. La cyclisation a été réalisée par le procédé unimoléculaire mis au point par Deffieux et al.<sup>110, 111</sup> Pour cette composition, la structure obtenue à partir du copolymère cyclique est différente de celle observée dans le cas de l'équivalent linéaire. Alors que le  $PS_{290}-b-PI_{110}$  linéaire s'organise en une structure hexagonale cylindrique de PI dans une matrice de PS, de longueur caractéristique  $D^*=260 \text{ \AA}$ . Son équivalent cyclique s'organise faiblement, en sphères de PI dans une matrice de PS, avec une distance caractéristique de  $190 \text{ \AA}$ . Une telle phase est dite de type « liquide », comme une solution micellaire. L'effet de la température sur la séparation microphases a ensuite été étudié, et la température de transition ordre-désordre (ODT) a été déterminée (Figure 1.30).

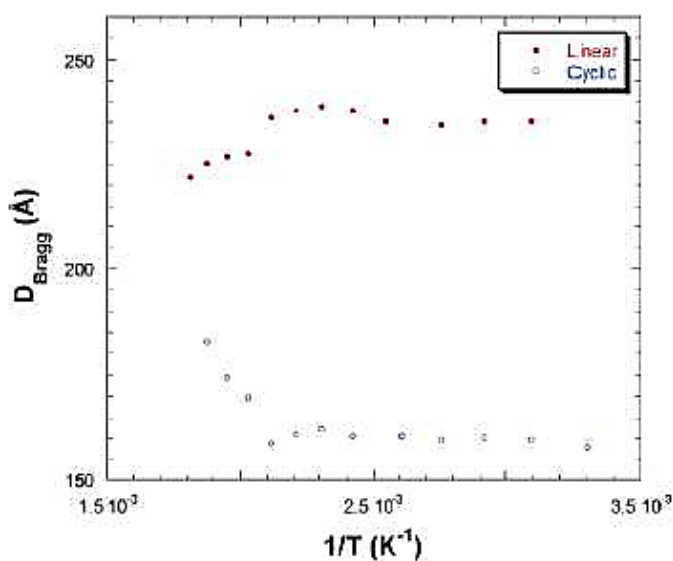


**Figure 1.30:** La dépendance angulaire de l'intensité en SAXS pour différentes valeurs de la température: a)  $PS_{290}-b-PI_{110}$  linéaire; b)  $PS_{290}-b-PI_{110}$  cyclique.<sup>105</sup>

La température ODT est de 450 K dans le cas du copolymère linéaire, et de 430 K pour ce même copolymère cyclique. Ces valeurs permettent de déterminer un paramètre réduit critique  $(\chi_{AB}Z)_C$  de 22,5 pour le copolymère linéaire, en bon accord avec la valeur théorique<sup>90</sup>  $((\chi_{AB}Z)_C=22)$ . Pour le copolymère cyclique, une valeur de 24,5 a été calculée, alors que la théorie prédit une valeur de 35.<sup>112</sup> Cette différence peut s'expliquer notamment par le fait que les théoriciens ont considéré, pour leurs calculs, le paramètre de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  des cycles comme suivant la même loi en température que dans le cas des linéaires. Or du fait des contraintes entropiques de

l'architecture cyclique, cette hypothèse est discutable. Donc ce copolymère fortement asymétrique s'organise différemment qu'il soit cyclique ou linéaire, avec une fois de plus une distance caractéristique pour le cycle inférieure à celle du linéaire. De plus, la variation des distances caractéristiques avec la température montre que l'interdigitation à l'interface est plus importante dans le cas du copolymère linéaire que dans celui de l'équivalent cyclique. L'enchevêtrement de chaînes à l'interface peut en effet se produire dans le cas du copolymère linéaire parce qu'il possède des bouts de chaînes. Le cycle, lui, ne comporte pas de bouts de chaînes. La distance caractéristique du linéaire décroît lorsque la température augmente, les bouts de chaînes étant plus mobiles cela favorise l'interdigitation. Par contre,  $D_C$  augmente avec la température, l'absence de bouts de chaînes créant des domaines plus grands, plus difficiles à interdigiter (Figure 1.31).

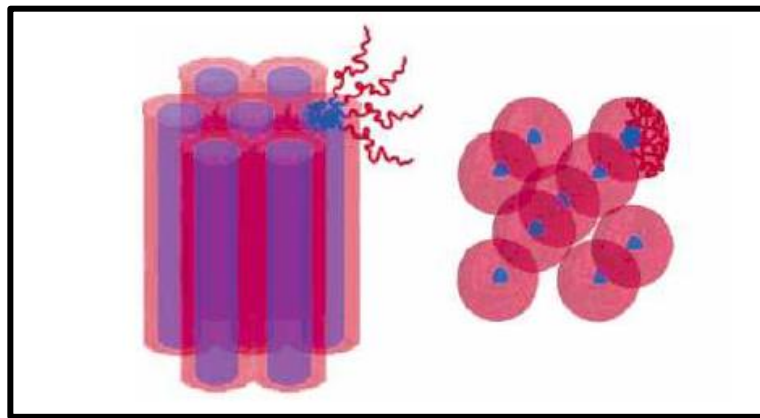
D'autres investigations du même type ont été menées sur des copolymères triblocs linéaires PS-*b*-P2VP-*b*-PS,<sup>101</sup> PS-*b*-PDMS-*b*-PS,<sup>101</sup> PS-*b*-PB-*b*-PS<sup>102</sup> et leurs équivalents diblocs cycliques. Les PS-*b*-P2VP-*b*-PS et PS-*b*-PDMS-*b*-PS linéaires et leurs homologues diblocs PS-*b*-P2VP et PS-*b*-PDMS cycliques (mêmes masses que le précurseur linéaire) ont été étudiés pour une fraction volumique en PS de 0,5, en faisant varier les masses molaires. Dans tous les cas, ces copolymères symétriques linéaires et cycliques ont donné une structure lamellaire de distance caractéristique dans le cas des cycles inférieure à celle du précurseur linéaire correspondant.<sup>101</sup>



**Figure 1.31:** Variations de la distance caractéristique des structures en fonction de la température pour un copolymère linéaire et son homologue cyclique.<sup>105</sup>

Des copolymères linéaires triblocs de PS-*b*-PB-*b*-PS<sup>102</sup> de cinq fractions volumiques différentes en PS ont été caractérisés par MET et en SAXS, de même que leurs équivalents cycliques respectifs. Pour des fractions volumiques en PS ( $\phi_{PS}$ ) de 0,11, 0,24 et 0,51, des structures

sphériques aléatoires, cylindriques et lamellaires ont respectivement été observées, à la fois pour le copolymère linéaire et pour le copolymère cyclique correspondant. Dans ces trois cas, la distance caractéristique est inférieure pour le cycle. Par contre, pour  $\phi_{PS} = 0,40$ , le linéaire donne une structure cylindrique alors qu'une structure lamellaire est obtenue pour son homologue cyclique. Pour  $\phi_{PS} = 0,70$ , une phase gyroïde est obtenue avec le linéaire et une structure cylindrique pour le cycle correspondant. Relier chimiquement les bouts de chaînes lors de la cyclisation augmente la tendance pour l'interface de se courber dans le sens qui l'éloigne de la jonction (Figure 1.32).<sup>18</sup>



**Figure 1.32:** Représentation schématique des structures cylindriques et sphériques obtenues respectivement pour le PS<sub>290</sub>-b-PI<sub>110</sub> linéaire et cyclique.<sup>105</sup>

## Références

1. Encyclopedia of polymer science and technologie, *Interscience Publishers* **1969**, 10, 781.
2. Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D. *Polyelectrolytes: formation, characterization and application*, Hanser Publishers: Cincinnati 1994.
3. Bowman, W. A.; Rubinstein, M.; Tan, J. S. Polyelectrolyte- gelatin complexation: light-scattering study, *Macromolecules* **1997**, 30, 3262.
4. Galant C. Thèse de Doctorat, Université Paris XII, 2003.
5. Sedlak, M. *Light Scattering: Principles and Development*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
6. Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, 5, 924.
7. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen, B. *Recent Res. Devel. Polym. Sci.* **1997**, 1, 175-204.
8. Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175-183.
9. Bensafi, A. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.
10. Gradshteyn, I. S. and Ryzik, I. M. *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1980.
11. Borsali, R.; Vilgis, T. A. and Benmouna, M. *Macromolecules* **1991**, 448, 24.
12. Sedlak, M. in *Light Scattering. Principles and development*, B. W., Clarendon Press, Oxford **1996**, 120.
13. Huglin, M. B. *Light scattering from polymer solutions*; Academic press: London and New York, 1972.
14. Jung, M. E.; Mossman, A. B.; Lyster, M. A. *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 3698.
15. Haucourt, N.; Goethals, E. J.; Schappacher, M.; Deffieux, A. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1992**, 13, 329.
16. Shohi, H.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Polym. Bull.*, **1989**, 21, 357.
17. Sawamoto, M.; Enoki, T.; Higashimura, T. *Macromolecules*, **1987**, 20, 1.
18. Lefebvre, C. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies Bordeaux 1, France, 2007.
19. de Gennes, P.-G. *Phys. Lett.* **1972**, 38A, 339.
20. des Cloizeaux, J. *J. Physique* **1975**, 36, 265.
21. Rouse, P.E. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1212.
22. Edwards, S.F. *Pro. Phys. Soc.*, **1967**, 9, 92; Edwards, S.F. *Polymer*, **1977**, 6, .
23. de Gennes, P.G. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 572; Doi, M. and Edwards, S.F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1978**, 74, 1689-1802-1818; **1979**, 75, 38.
24. Desvergne, S. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies Bordeaux 1, France, 2005.

25. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, 605.
26. Debye, P. *J. Phys. Chem.* **1947**, 51(1), 18.
27. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; Ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* **1987**, 20, 493.
28. Higgins, J. S.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1979**, 20, 553.
29. Clarson, S. J.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1987**, 28, 189.
30. Kirkwood, J. G.; Riseman, J. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 565.
31. Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press: Oxford, 1998.
32. Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 28, 1107.
33. Bohdana, M.; Discher, M.; Won, Y. Y.; Ege, D. S.; Lee, James C-M.; Bates, F. S.; Discher, D. E.; Hammer, D. A. *Science*, **1999**, 284, 1143.
34. Bang, J.; Jain, S.; Li, Z.; Lodge, T. P.; Pedersen, J.S.; Kesselman, E.; Talmon, Y. *Macromolecules*, **2006**, 39,1199.
35. Lodge, T. P.; Bang, J.; Hanley, K. J.; Dahlquist, S.; Sujan, B.; Ott, J. *Langmuir*, **2003**, 19, 2103.
36. Zhang, L.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science*, **1996**, 272, 1777.
37. Borsali, R.; Pecora, R.; Benoît, H. *Macromolecules*, **2001**, 34, 4229.
38. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science (Washington, D. C.)*, **1995**, 268, 1728.
39. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3168.
40. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polymers for Advanced Technologies*, **1998**, 9, 677.
41. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1999**, 37, 1469.
42. Yu, K.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Langmuir*, **1996**, 12, 5980.
43. Zhang, L.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science*, **1996**, 272, 1777.
44. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1999**, 32, 2239.
45. Luo, L.; Eisenberg, A. *Langmuir*, **2001**, 17, 6804.
46. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8805.
47. Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1998**, 31, 3509.
48. Shen, H.; Eisenberg, A. *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, 39, 3310.
49. de Gennes, P. G. *Solid States Physics*. Academic ed. ; New York, 1978.
50. Daoud, M.; Cotton, J. P. *Journal de Physique*, **1982**, 43, 531.
51. Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Polym. Sci.*, **1986**, 27, 570.
52. Halperin, A. *Macromolecules*, **1987**, 20, 2943.
53. Wu, C.; Gao, J. *Macromolecules*, **2000**, 33, 645.
54. Shusharina, N. P.; Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules*, **1996**, 29, 3167.
55. Shusharina, N. P.; Alexandridis, P.; Linse, P.; Balijepalli, S.; Gruenbauer, H. J. M. *Eur. Phys. J. E.*, **2003**, 10, 45.



56. Noolandi, J.; Hong, K. M. *Macromolecules*, **1983**, 16, 1443.
57. Whitmore, M. D.; Noolandi, J. *Macromolecules*, **1985**, 18, 657.
58. Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 3550.
59. Nagarajan, R.; Ganesh, K. *Macromolecules*, **1989**, 22, 4312.
60. Linse, P.; Malmsten, M. *Macromolecules*, **1992**, 25, 5434.
61. Linse, P. *Macromolecules*, **1994**, 27, 6404.
62. Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1993**, 26, 7353.
63. Binder, K.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 5, 315.
64. Borsali, R.; Benmouna, M. *EuroPhys. Letter* , **1993**, 23, 263.
65. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II (Paris)* **1993**, 3, 1401.
66. Borsali, R.; Benmouna, M.; Benoît, H. *Physica A*, **1993**, 201, 129.
67. Benmouna, M.; Borsali, R. *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Edn. Part B*, **1994**, 32, 981.
68. Borsali, R.; Benmouna, M. *Makromol. Chem. Symp.*, **1994**, 79, 153.
69. Costas, V.; Hadjichristidis, N.; Kosmas, K.; Rubio, Marios Ana M.; Freire, J. J. *Macromolecules*, **1995**, 28(20), 6854.
70. Yu, G-E.; Garrett, C. A.; Mai, S-M.; Altinok, H.; Attwood, D.; Price, C.; Booth, C. *Langmuir*, **1998**, 14, 2278.
71. Iatrou, H.; Hermis, H.; Hadjichristidis, N.; Meier, G.; Frielinghaus, H.; Monkenbusch, M. *Macromolecules*, **2002**, 35, 5426.
72. Minatti, E.; Borsali, R.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Narayanan, T.; Putaux, J.-L. *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 978.
73. Minatti, E.; Viville, P.; Borsali, R.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Lazzaroni, R. *Macromolecules*, **2003**, 36, 4125.
74. Borsali, R.; Minatti, E.; Putaux, J.-L.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Narayanan, T. *Langmuir*, **2003**, 19, 6.
75. Putaux, J.-L.; Minatti, E.; Lefebvre, C.; Borsali, R.; Schappacher, M.; Deffieux, A. *Faraday Discussions*, **2005**, 128, 163.
76. Ouarti, N.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Minatti, E.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Borsali, R. *Langmuir*, **2005**, 21, 1180.
77. Ouarti, N.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Minatti, E.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Putaux, J.-L.; Borsali, R. *Langmuir*, **2005**, 21, 9085.
78. Won, Y. Y.; Brannan, A. K.; Davis, H. T.; Bates, F. S. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3354.
79. Jain, S.; Bates, F. S. *Science*, **2003**, 300, 460.
80. Klok, H.-A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1217.
81. Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3869.
82. Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525.

83. Spontak, R. J.; Alexandridis, P. *Current opinion in Colloid and Interface Science*, **1999**, 4, 130.
84. Meier, D. J. *J. Polym. Sci. A*, **1969**, 26, 81.
85. Krause, S. *Macromolecules*, **1970**, 3, 84.
86. Leary, D.; Williams, M. J. *J. Polym. Sci. B*, **1970**, 8, 335.
87. Helfand, E. *Macromolecules*, **1975**, 8, 552.
88. Helfand, E. *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 999.
89. Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules*, **1976**, 9, 879.
90. Leibler, L. *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602.
91. Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 697.
92. Olvera de la Cruz, M.; Mayes, A. M.; Swift, B. W. *Macromolecules*, **1992**, 25, 944.
93. Hamley, I. W.; Bates, F. S. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 6813.
94. Tang, H.; Freed, K. F. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7554.
95. Semenov, A. N. *Soviet Phys. JETP*, **1985**, 61, 733.
96. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091.
97. Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Letters*, **1994**, 72, 2660.
98. Khandpur, A. K.; Forster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, J. A.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules*, **1995**, 28, 8796.
99. Matsen, M. W. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, R21.
100. Rasmussen, K. O.; Kalosakas, G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys*, **2002**, 40, 1777.
101. Lescanec, R.L.; Hajduk, D.A.; Kim, G. Y.; Gan, Y.; Yin, R.; Gruner, S. M.; Hogen- Esch, T. E.; Thomas, E. L. *Macromolecules*, **1995**, 28, 3485.
102. Zhu, Y.; Gido, S. P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W. *Macromolecules*, **2003**, 36, 148.
103. Takano, A.; Kadoi, O.; Hirahara, K.; Kawahara, S.; Isono, Y.; Suzuki, J.; Matsushita, Y. *Macromolecules*, **2003**, 36, 3045.
104. Matsushita, Y.; Iwata, H.; Asari, T.; Uchida, T.; Brinke, G. ten; Takano, A. *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 1129.
105. Lecommandoux, S.; Borsali, R.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Narayanan, T.; Rochas, C. *Macromolecules*, **2004**, 37, 1843.
106. Marko, J.F. *Macromolecules*, **1993**, 26, 1442.
107. Morozov, A. N.; Fraaije, J. G. E. M. *Macromolecules*, **2001**, 34, 1526.
108. W. H., Jang, S. S. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 1712.
109. Qian, H-J.; Lu, Z-Y.; Chen, L-J.; Li, Z-S.; Sun, C-C. *Macromolecules*, **2005**, 38, 1395.
110. Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2001**, 34, 5827.
111. Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, 203, 2463.

## **CHAPITRE 2**

**Propriétés de Diffusion Statiques et  
Dynamiques des Copolymères  
Biséquencés Linéaires et Cycliques  
Faiblement Chargés en Solution**

## 2.1. Introduction

Depuis une trentaine d'années, les techniques de diffusion ont largement contribué à l'étude des polyélectrolytes en solution. D'une manière générale, l'intensité diffusée  $I(q)$ , qui reflète les interactions intramoléculaires et intermoléculaires, s'exprime selon la relation:

$$I(q) \approx P(q)S(q) \quad (2.1a)$$

où le facteur de forme  $P(q)$  traduit les effets de taille et de conformation des particules alors que  $S(q)$ , représentant le facteur de structure, est relié aux interactions intermoléculaires et dépend notamment de la concentration en polymère et de la force ionique. Les techniques de diffusion permettent alors de comprendre le comportement de polymères (chargés ou neutres) en solution et de déterminer leurs structures. Ainsi, de nombreuses expériences de diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons aux petits angles ont été réalisées.

Deux types de diffusion peuvent être distingués: la diffusion statique et la diffusion dynamique. La diffusion statique est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée par les objets en solution alors que la diffusion dynamique traite de l'évolution de l'intensité diffusée dans le temps et prend donc en considération les fluctuations temporelles dues aux mouvements de ces objets. La diffusion statique (qualifiée aussi de diffusion élastique) est utilisée pour calculer des paramètres tels que la masse molaire, le second coefficient du viriel ou encore le rayon de giration ainsi que pour déterminer la structure, la conformation des systèmes. La diffusion dynamique (dite aussi diffusion quasi-élastique) permet, comme son nom l'indique, d'étudier la dynamique des systèmes en mesurant les temps de relaxation des objets présents, permettant de remonter aux coefficients de diffusion et aux rayons hydrodynamiques (correspondant au volume total déplacé lors du mouvement des objets). La combinaison des deux techniques permet alors d'avoir une vue générale de l'état du système et constitue donc une voie incontournable dans l'étude fondamentale des macromolécules et à fortiori des macromolécules chargées. Nous allons dans ce qui suit présenter le formalisme théorique utilisé dans le traitement des propriétés statiques et dynamiques de diffusion de copolymères linéaires et cycliques faiblement chargés en solution.

## 2.2. Propriétés Statiques de Diffusion de Copolymères Faiblement Chargés en Solution

Proposée par de Gennes<sup>1-3</sup> en 1970, l'approximation de la phase aléatoire (Random Phase Approximation ou RPA) est basée sur la théorie de champ moyen introduite par Ornstein Zernicke;<sup>4</sup> cependant, son champ d'application est limité aux polymères qu'ils soient flexibles ou rigides. Dans le cadre de cette dernière théorie, comme dans celle de Flory, on néglige les fluctuations de

concentration, lesquelles sont d'autant plus importantes que l'on soit dans un voisinage très proche du point critique; en effet, on suppose que la concentration est partout égale à la concentration moyenne. La RPA permet d'avoir accès à l'intensité diffusée, par un système à plusieurs constituants, exposé à un flux de neutrons, de rayons X ou de photons lumineux, dont le calcul analytique conduit à une formulation matricielle générale qui exprime la matrice de structure statique du système en interaction en fonction de celle d'un système idéal sans interaction et de la matrice de volume exclu.

Récemment, cette équation matricielle a été étendue aux mélanges de polyélectrolytes<sup>5-9</sup> pour lesquels le modèle proposé a été légèrement modifié en ajoutant, à la matrice de volume exclu ordinaire, une matrice électrostatique qui reflète certaines propriétés caractéristiques des polyélectrolytes.

Le formalisme théorique, basé sur une extension directe de la formule classique de Zimm,<sup>10</sup> s'écrit, dans le cas d'un système à plusieurs constituants, comme suit:

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(\mathbf{q}) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(\mathbf{q}) + \underline{\underline{V}} \quad (2.1b)$$

où les quantités  $\underline{\underline{S}}(\mathbf{q})$ ,  $\underline{\underline{S}}_0(\mathbf{q})$  et  $\underline{\underline{V}}$  représentent respectivement la matrice de structure statique totale, celle des fonctions de structure interne et celle d'interaction thermodynamique (ou de volume exclu); dans cette équation, il est utile de rappeler que l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion est définie par la relation (1.18).

Pour des polymères chargés, l'équation (2.1b) demeure valable avec toutefois une modification appropriée de la matrice d'interaction qui sera notée  $\underline{\underline{U}}$ . Par conséquent, cette équation devient:

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(\mathbf{q}) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(\mathbf{q}) + \underline{\underline{U}} \quad (2.2)$$

où la matrice d'interaction totale  $\underline{\underline{U}}$  résulte de la somme de celles de volume exclu  $\underline{\underline{V}}$  de courte portée et électrostatique de longue portée  $\underline{\underline{K}}$  selon l'équation:

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{V}} + \underline{\underline{K}} \quad (2.3a)$$

où les quantités  $\underline{\underline{S}}$ ,  $\underline{\underline{S}}_0$  et  $\underline{\underline{U}}$  sont des matrices carrées d'ordre 2. Il convient de préciser que, dans le cas des homopolymères, les éléments non diagonaux de la matrice  $\underline{\underline{S}}_0$  sont nuls, tandis que, s'agissant d'un copolymère biséquenté, ces derniers diffèrent de zéro:

$$\underline{\underline{S_0}} = \begin{bmatrix} S_{0aa} & S_{0ab} \\ S_{0ab} & S_{0bb} \end{bmatrix} \quad (2.3b)$$

où

$$S_{0ii}(q) = \varphi_i Z_i P_i(q) \quad (i = a, b) \quad (2.3c)$$

et

$$S_{0ij}(q) = \sqrt{\varphi_i Z_i \varphi_j Z_j} P_{ij}(q) \quad (i, j = a, b) \quad (2.3c)$$

Dans cette relation les quantités  $\varphi_i$ ,  $Z_i$  et  $P_i(q)$  représentent respectivement la concentration des chaînes polymériques d'espèces  $i$ , leur degré de polymérisation et leur facteur de forme, tandis que  $P_{ij}(q)$  désigne le facteur de forme intramoléculaire correspondant.

Pour atteindre les paramètres d'interaction généralisés, nous devons garder présent à l'esprit que, dans le cas des polymères faiblement chargés, les éléments  $U_{aa}$ ,  $U_{bb}$  et  $U_{ab}$  de la matrice d'interaction totale  $\underline{\underline{U}}$ , s'obtiennent en faisant la somme des matrices  $\underline{\underline{V}}$  et  $\underline{\underline{K}}$  définies respectivement comme suit:

$$\underline{\underline{V}} = \begin{bmatrix} v_{aa} & v_{ab} \\ v_{ab} & v_{bb} \end{bmatrix} \quad (2.4a)$$

$$\underline{\underline{K}} = \alpha(q) \begin{bmatrix} \xi_a^2 & \mu_{ab} \xi_b \xi_a \\ \mu_{ab} \xi_b \xi_a & \xi_b^2 \end{bmatrix} \quad (2.4b)$$

avec

$$\alpha(q) = \frac{4\pi l_B}{q^2 + \kappa^2} \quad (2.4c)$$

où la longueur de Bjerrum  $l_B$  est définie par la relation (1.2). Par ailleurs,  $\mu_{ab} = +1$  si les monomères A et B ont des charges de mêmes signes et  $\mu_{ab} = -1$ , sauf indication contraire;  $\xi_a e$  et  $\xi_b e$  désignent leurs charges respectives, tandis que la longueur d'écran de Debye-Hückel  $\kappa^{-1}$  s'exprime suivant l'équation:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \varphi_{ci} \quad (2.4d)$$

dans laquelle la quantité  $\varphi_{ci}$ , désignant la fraction volumique des contreions, intervient dans la condition de neutralité électrique globale selon laquelle:

$$\xi_a \varphi_a + \xi_b \varphi_b = \varphi_{ci} \quad (2.4e)$$

En présence de sel, les contreions et les coions contribuent simultanément au phénomène d'écrantage et l'équation (2.4d) devient:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left( \sum_i \varphi_i + \varphi_{sel} \right) \quad (2.4f)$$

Dans cette équation, la somme s'étend à tous les ions libres du système. Nous avons supposé que, pour des raisons de simplicité, les fractions de charge  $\xi_{ci}$  de ces ions sont égales à 1. Si ces derniers ont une taille finie, ils sont alors traités comme des constituants à part entière et non pas comme des particules ponctuelles dont la contribution se limiterait principalement à l'écrantage des interactions électrostatiques.

A partir des éléments de la matrice de volume exclu  $\underline{V}$ , définis en fonction de la fraction du solvant  $\varphi_s$  et des paramètres d'interaction de Flory  $\chi_{ij}$ , comme suit:

$$i = j; \quad v_{ii} = \frac{1}{\varphi_s} - 2\chi_{is} \quad (2.5a)$$

et

$$i \neq j; \quad v_{ij} = \frac{1}{\varphi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \quad (2.5b)$$

il vient:<sup>13</sup>

$$U_{aa} = \frac{1}{\varphi_s} - (2\chi_{as} - \alpha \xi_a^2) \quad (2.5c)$$

$$U_{ab} = \frac{1}{\varphi_s} - (\chi_{as} + \chi_{bs} - \chi_{ab} - \mu_{ab} \alpha \xi_a \xi_b) \quad (2.5d)$$

L'équation (2.5c) montre que la répulsion électrostatique AA affecte sensiblement le paramètre d'interaction apparent  $\chi_{as}$  et, à fortiori, la qualité du solvant. L'équation (2.5d) montre que, si  $\mu_{ab}=+1$ , la répulsion électrostatique a pour effet d'accroître naturellement la compatibilité des deux polymères et, si  $\mu_{ab}=-1$ , l'attraction de longue portée, résultant des forces électrostatiques, tend à compenser les effets de répulsion thermodynamique due à  $\chi_{ab}$ ; ceci peut être interprété clairement comme un effet compatibilisant. Ces observations générales s'appliquent aussi bien aux homopolyélectrolytes qu'aux copolyélectrolytes.

## 2.2.1 Copolymère Biséquencé non Symétrique en Solution

S'agissant d'un copolymère biséquencé, nous présenterons, dans ce qui suit, les formes explicites des facteurs de structure partiels  $S_{ij}(q)$  susceptibles d'être mesurés directement par diffusion de neutrons en utilisant la technique du marquage.<sup>2, 3, 11</sup> Nous considérons, en particulier, le facteur de structure total  $S_T(q)$  qui, pour un copolymère biséquencé A-B, s'exprime suivant l'équation:

$$S_T(q) = S_{aa}(q) + S_{bb}(q) + 2S_{ab}(q) \quad (2.6)$$

Nous considérons aussi le facteur de structure intermédiaire  $S_I(q)$  défini comme suit:

$$S_I(q) = \frac{S_{aa}(q)}{u^2} + \frac{S_{bb}(q)}{(1-u)^2} - \frac{2S_{ab}(q)}{u(1-u)} \quad (2.7)$$

Notons que la quantité  $S_T(q)$  est directement proportionnelle à l'intensité diffusée si les longueurs de diffusion (quand les neutrons sont utilisés) ou les incréments d'indice de réfraction (quand la lumière est utilisée) des deux espèces sont égaux. Quant à la quantité  $S_I(q)$ , il est directement accessible si la longueur de diffusion moyenne ou la moyenne de l'incrément d'indice de réfraction ( $\partial n/\partial c$ ) est nulle.<sup>11</sup>

Pour des raisons de simplicité, nous examinons le cas d'un copolymère biséquencé dont la composition et la concentration totales sont respectivement  $u = \frac{\varphi_a}{\varphi}$  et  $\varphi$ . Pour simplifier les autres équations, nous supposons que les degrés de polymérisation sont égaux ( $Z_a = Z_b = Z$ ) et que la qualité du solvant, vis-à-vis des deux séquences A et B, est identique (c'est-à-dire,  $\chi_{aS} = \chi_{bS}$ ), mais ces dernières peuvent être incompatibles si leurs paramètres d'interaction  $\chi$  sont importants. Cette dernière simplification signifie que ceux de volume exclu satisfont aux conditions suivantes:

$$v_{aa} = v_{bb} = v \quad \text{et} \quad v_{ab} = v + \chi \quad (2.8a)$$

L'équation (2.2) devient alors:

$$\underline{S}^{-1}(q) = \begin{bmatrix} \frac{S_{0bb}}{\delta} + U_{aa} & -\frac{S_{0ab}}{\delta} + U_{ab} \\ -\frac{S_{0ab}}{\delta} + U_{ab} & \frac{S_{0aa}}{\delta} + U_{bb} \end{bmatrix} \quad (2.8b)$$

avec:

$$\delta = S_{0aa}S_{0bb} - S_{0ab}^2 \quad (2.8c)$$



$$S_{0aa}(q) = u^2 \varphi Z P_a(q) \quad (2.8d)$$

$$S_{0bb} = (1-u)^2 \varphi Z P_b(q) \quad (2.8e)$$

et

$$S_{0ab} = S_{0ba} = u(1-u) \varphi Z P_{ab}(q) \quad (2.8f)$$

où les quantités  $u$ ,  $\varphi$  et  $Z$  représentent respectivement la composition en monomères A du copolymère A-B, sa fraction volumique totale et son degré de polymérisation total, tandis que  $P_{ab}$  désigne le facteur de forme intramoléculaire correspondant.

Compte tenu de ces hypothèses simplificatrices et partant de l'équation (2.2), il vient:

$$\left(u^2 \varphi Z\right)^{-1} D(q) S_{aa}(q) = P_a(q) + \left(v + \alpha(q) \xi_b^2\right) (1-u)^2 \varphi Z \delta P(q) \quad (2.9a)$$

$$\left((1-u)^2 \varphi Z\right)^{-1} D(q) S_{bb}(q) = P_b(q) + \left(v + \alpha(q) \xi_a^2\right) u^2 \varphi Z \delta P(q) \quad (2.9b)$$

$$\left(u(1-u) \varphi Z\right)^{-1} D(q) S_{ab}(q) = P_{ab}(q) - \left[v + \chi + \alpha(q) \mu \xi_a \xi_b\right] u(1-u) \varphi Z \delta P(q) \quad (2.9c)$$

avec  $S_{ab}(q) = S_{ba}(q)$  et  $\mu_{ab} = \mu$ . Il existe d'autres facteurs de structure, correspondant à diverses combinaisons des quantités  $S_{ij}(q)$ , conduisant à des significations physiques intéressantes qui déterminent les configurations et les interactions des espèces chargées

Dans les équations (2.9a) à (2.9c), le dénominateur commun  $D(q)$  est donné par:

$$D(q) = D_n(q) + D_e(q) \quad (2.10a)$$

où les quantités  $D_n$  et  $D_e$ , représentant les dénominateurs respectifs, dans la limite neutre et en présence de charges, s'expriment suivant les équations:

$$D_n(q) = 1 + v \varphi Z P_T(q) + 2u(1-u) \chi \varphi Z P_{ab}(q) - \chi (2v + \chi) \varphi^2 Z^2 u^2 (1-u)^2 \delta P(q) \quad (2.10b)$$

et

$$D_e(q) = \alpha(q) \varphi Z \left\{ u^2 \xi_a^2 P_a(q) + (1-u)^2 \xi_b^2 P_b(q) + 2u(1-u) \mu \xi_a \xi_b P_{ab}(q) + \left[ v (\xi_a - \mu \xi_b)^2 - 2\chi \mu \xi_a \xi_b \right] \varphi Z u^2 (1-u)^2 \delta P(q) \right\} \quad (2.10c)$$

Il convient toutefois de rappeler que le terme croisé  $P_{ab}$  peut être exprimé en fonction du facteur de forme total  $P_T$  et de ceux intramoléculaires  $P_a$  et  $P_b$  selon l'équation:

$$P_T(q) = u^2 P_a(q) + (1-u)^2 P_b(q) + 2u(1-u) P_{ab}(q) \quad (2.11a)$$

avec

$$\delta P(q) = P_a(q) P_b(q) - P_{ab}^2(q) \quad (2.11b)$$

Les équations (2.9a) à (2.9c) sont mises à profit pour atteindre les facteurs de structure  $S_T$  et  $S_I$ :

$$(\phi Z)^{-1} D(q) S_T(q) = P_T(q) + \left[ \alpha(q) (\xi_a - \mu \xi_b)^2 - 2\chi \right] \phi Z u^2 (1-u)^2 \delta P(q) \quad (2.12)$$

$$(\phi Z)^{-1} D(q) S_I(q) = P_I(q) + \left[ v + 2\chi u(1-u) + \alpha(q) \langle \xi^2 \rangle \right] \phi Z \delta P(q) \quad (2.13a)$$

où le facteur de forme intermédiaire  $P_I$  est donné par:

$$P_I(q) = P_a(q) + P_b(q) - 2P_{ab}(q) \quad (2.13b)$$

Cette équation signifie que  $P_I(q=0)=0$ , tandis que la moyenne pondérée du paramètre de charge  $\langle \xi^2 \rangle$  est définie par:

$$\langle \xi^2 \rangle = u^2 \xi_a^2 + (1-u)^2 \xi_b^2 + 2u(1-u) \mu \xi_a \xi_b \quad (2.13c)$$

Dans ce qui suit, nous supposons que les facteurs de forme  $P_a$ ,  $P_b$  et  $P_T$  du copolymère ne sont pas sensiblement affectés par la présence d'interactions électrostatiques du fait que les polymères soient faiblement chargés. Nous admettrons également qu'ils peuvent être décrits par la fonction classique de Debye:

$$D(U_i) = P_i(q) = \frac{2}{U_i^2} \left( e^{-U_i} + U_i - 1 \right) \quad U_i \equiv q^2 R_{gi}^2 \quad i = a, b, T \quad (2.14a)$$

où les quantités  $U_a$  et  $U_b$ , liées à  $U_T$  et à la composition  $u$ , s'expriment comme suit:

$$U_a = u U_T \quad \text{et} \quad U_b = (1-u) U_T \quad (2.14b)$$

Dans ces conditions, les facteurs de forme d'un copolymère biséquence linéaire s'écrivent:

$$P_a(q) = D(U_a) \quad (2.14c)$$

$$P_b(q) = D(U_b) \quad (2.14d)$$

$$P_{ab}(q) = H(U_a) H(U_b) \quad (2.14e)$$

Une autre fonction, qui apparaît fréquemment dans les expressions de ceux d'un copolymère séquencé Gaussien, est donnée par:

$$H(U_T) = \frac{1 - e^{-U_T}}{U_T} \quad (2.15)$$

Par ailleurs, dans le traitement des polymères cycliques, nous rencontrons aussi l'intégrale de Dawson ou des fonctions qui s'y apparentent, telles que la fonction erreur à argument complexe.<sup>12</sup> Dans ce cas, nous introduisons une autre fonction  $C(U_T, \nu)$ :

$$C(U_T, \nu) = \frac{2}{\sqrt{U_T}} e^{-U_T/4} \int_{\nu}^{\sqrt{U_T}/2} dt e^{t^2} \quad (2.16a)$$

On peut noter, à titre d'exemple, que le facteur de forme d'un homopolymère cyclique peut s'écrire comme suit:<sup>13</sup>

$$C(U_T, \nu = 0) = C(U_T) = \frac{2}{\sqrt{U_T}} e^{-U_T/4} \int_0^{\sqrt{U_T}/2} dt e^{t^2} \quad (2.16b)$$

Les facteurs de forme d'un copolymère biséquencé cyclique sont tout-à-fait différents de ceux caractérisant son homologue linéaire:

$$P_a(q) = \frac{u - 1/2}{u^2} C \left[ U_T, \left( \frac{1}{2} - u \right) \sqrt{U_T} \right] + \frac{1 - u}{u} H[U_T u (1 - u)] \quad (2.17a)$$

$$P_b(q) = \frac{1/2 - u}{(1 - u)^2} C \left[ U_T, \left( u - \frac{1}{2} \right) \sqrt{U_T} \right] + \frac{u}{1 - u} H[U_T u (1 - u)] \quad (2.17b)$$

$$P_{ab}(q) = \frac{C(U_T) - u^2 P_a(q) - (1 - u)^2 P_b(q)}{2u(1 - u)} \quad (2.17c)$$

alors que celui de la moitié d'une chaîne de copolymère cyclique est donné par la relation suivante:

$$P_{1/2}(q) = \frac{4}{U_T} \left( 1 - e^{-U_T/4} \right) \quad (2.17d)$$

### 2.2.2. Copolymère Biséquencé Symétrique en Solution

En raison de sa symétrie ( $u = 1/2$ ), ce système polymérique conduit à des simplifications importantes des principales équations du fait que sa description ne nécessite la connaissance que de deux facteurs de forme; en effet, on obtient:

$$P_a(q) = P_b(q) = P_{1/2}(q) \quad (2.18a)$$

$$2P_T(q) = P_{1/2}(q) + P_{ab}(q) \quad (2.18b)$$

Dans ces conditions, la quantité  $\delta P(q)$ , s'exprime comme suit:

$$\delta P(q) = 4P_T(q)[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (2.18c)$$

La substitution des équations (2.18a) et (2.18b) dans l'équation (2.9) conduit aux expressions des facteurs de structure  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{bb}(q)$  et  $S_{ab}(q)$ :

$$\left(\frac{\varphi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_{aa}(q) = P_{1/2}(q) + \left(v + \alpha(q)\xi_b^2\right)\varphi Z P_T(q)[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (2.19a)$$

$$\left(\frac{\varphi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_{bb}(q) = P_{1/2}(q) + \left(v + \alpha(q)\xi_a^2\right)\varphi Z P_T(q)[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (2.19b)$$

$$\left(\frac{\varphi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_{ab}(q) = P_{ab}(q) - \left(v + \chi + \alpha(q)\mu\xi_a\xi_b\right)\varphi Z P_T(q)[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (2.19c)$$

dans lesquelles, il convient d'écrire la partie neutre du dénominateur sous la forme d'un produit:

$$D_n(q) = \left[1 - \frac{\chi}{2}\varphi Z [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\right] \left[1 + \left(v + \frac{\chi}{2}\right)\varphi Z P_T(q)\right] \quad (2.20)$$

tandis que la contribution électrostatique s'exprime comme suit:

$$D_e(q) = \alpha(q)\frac{\varphi Z}{4}\{P_{1/2}(q)(\xi_a - \mu\xi_b)^2 + 4\mu\xi_a\xi_b P_T(q) + [v(\xi_a - \mu\xi_b)^2 - 2\chi\mu\xi_a\xi_b]\varphi Z P_T(q)[P_{1/2}(q) - P_T(q)]\} \quad (2.21)$$

Le rapprochement des équations (2.19), (2.12) et (2.13), permet d'accéder directement aux facteurs de structure total et intermédiaire:

$$(\varphi Z)^{-1} D(q) S_T(q) = P_T(q) \left\{ 1 + \left[ \alpha(q) \left( \frac{\xi_a - \mu\xi_b}{2} \right)^2 - \frac{\chi}{2} \right] \varphi Z [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{\varphi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_I(q) = [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \left\{ 1 + \left[ \alpha(q) \left( \frac{\xi_a + \mu\xi_b}{2} \right)^2 + v + \frac{\chi}{2} \right] \varphi Z P_T(q) \right\} \quad (2.23)$$

## 2.3. Propriétés Dynamiques de Diffusion de Copolymères Faiblement Chargés en Solution

### 2.3.1. Equation de Langevin Généralisée

En diffusion de lumière quasi-élastique, la quantité déterminée expérimentalement est la fonction de corrélation dynamique  $S(q,t)$  ( $q$  étant le vecteur d'onde de diffusion et  $t$  le temps).

Dans le cas d'une solution constituée de plusieurs espèces, l'évolution exacte dans le temps de  $S(q,t)$  est donnée par l'équation généralisée de Langevin<sup>14</sup> qui se met sous la forme matricielle suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{S}}(q,t) + \underline{\underline{\Omega}}(q) \underline{\underline{S}}(q,t) - \int_0^t \underline{\underline{\phi}}(q,x) \underline{\underline{S}}(q,t-x) dx = 0 \quad (2.24)$$

où les quantités  $\underline{\underline{S}}(q,t)$ ,  $\underline{\underline{\Omega}}(q)$  et  $\underline{\underline{\phi}}(q,t)$  sont définies comme suit:

$$\underline{\underline{S}}(q,t) = \langle \underline{\rho}^+(q,0) \underline{\rho}(q,t) \rangle \quad (2.25)$$

$$\underline{\underline{\Omega}}(q,t) = \langle \underline{\rho}^+(q,0) \wp \underline{\rho}(q,t) \rangle \cdot \langle \underline{\rho}^+(q,0) \underline{\rho}(q,0) \rangle^{-1} \quad (2.26)$$

$$\underline{\underline{\phi}}(q,t) = \langle \underline{\ell}^+(0) \underline{\ell}(t) \rangle \cdot \langle \underline{\rho}^+(q,0) \underline{\rho}(q,0) \rangle^{-1} \quad (2.27)$$

dans lesquelles  $\underline{\underline{\Omega}}(q)$ ,  $\underline{\underline{\phi}}(q,t)$  et  $\underline{\ell}(t)$  représentent respectivement une fréquence qui coïncide avec le premier cumulant, la fonction mémoire et la force stochastique qui caractérise les fluctuations dans le système étudié. Tandis que le symbole '+' dénote le vecteur adjoint et  $\wp$  est un opérateur dynamique indépendant du temps qui décrit le mouvement des particules dans la solution et qui agit sur les vecteurs positions des monomères.

Un autre paramètre important qui apparaît dans les équations précédentes est  $\underline{\rho}(q)$  désignant la transformée de Fourier de la densité des monomères dans l'espace des configurations à l'instant  $t$ , donnée par la relation suivante:

$$\underline{\rho}^{(\beta)}(q) = \sum_j^n \sum_k^N e^{iqR_{jk}^{(\beta)}} \quad (2.28)$$

où  $R_{jk}^{(\beta)}$ ,  $z$  et  $Z$  représentent respectivement le vecteur repérant la position du monomère  $k$  à la  $j^{\text{ème}}$  chaîne, le nombre de chaînes par unité de volume et celui des monomères.

L'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique peut être examinée en partant de l'hypothèse selon laquelle la matrice de diffusion dynamique  $\underline{\underline{S}}(q, t)$  décroît au cours du temps suivant une exponentielle simple, signifiant ainsi que les effets de mémoire sont négligés. Par conséquent, il vient:

$$\underline{\underline{S}}(q, t) = \underline{\underline{S}}(q) e^{-\underline{\underline{\Omega}}(q)t} \quad (2.29)$$

où  $\underline{\underline{S}}(q) = \underline{\underline{S}}(q, t = 0)$  représente la matrice de structure statique de l'intensité diffusée.

### 2.3.2. Premier Cumulant

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

$$\underline{\underline{\Omega}}(q) = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \log S(q, t) \quad (2.30)$$

La matrice premier cumulant  $\underline{\underline{\Omega}}(q)$  est définie en fonction de la matrice de structure statique et de la matrice mobilité généralisée  $\underline{\underline{M}}(q)$  comme suit:

$$\underline{\underline{\Omega}}(q) = q^2 k_B T \frac{\underline{\underline{M}}(q)}{\underline{\underline{S}}(q)} \quad (2.31)$$

En utilisant le tenseur d'Oseen, la matrice mobilité  $\underline{\underline{M}}(q)$  s'écrit comme étant une somme de deux matrices. La première  $\underline{\underline{M}}_0(q)$  est la mobilité dans la limite de Rouse et la seconde est une matrice qui dépend de  $q$  et qui exprime la contribution de l'interaction hydrodynamique entre les différents monomères.

Le calcul de la mobilité généralisée  $\underline{\underline{M}}_i(q)$ , basé sur la version pré-moyennée du tenseur d'Oseen, conduit au résultat suivant:

$$\underline{\underline{M}}(q) = \underline{\underline{M}}_0 + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_s} \int_0^\infty dk f\left(\frac{k}{q}\right) \underline{\underline{S}}(k) \quad (2.32)$$

où  $\eta_s$  représente la viscosité du solvant et la fonction  $f(y)$  est défini par:

$$f(y) = y^2 \left[ \frac{y^2 + 1}{2y} \log \left| \frac{y+1}{y-1} \right| - 1 \right] \quad (2.33)$$

Explicitement, les éléments de la matrice  $\underline{M}(q)$  s'écrivent:

$$M_{ii}(q) = \frac{\varphi_i}{\zeta_i} + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_s} \int_0^\infty dk f\left(\frac{k}{q}\right) S_{ii}(k) \quad (2.34a)$$

$$M_{ij}(q) = \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_s} \int_0^\infty dk f\left(\frac{k}{q}\right) S_{ij}(k) \quad (2.34b)$$

Les principales caractéristiques de la dynamique sont cependant conservées dans la limite de Rouse et les effets d'interactions hydrodynamiques, qui introduisent des termes supplémentaires, nécessitent non seulement des intégrations numériques complexes, mais aussi, ils s'accroissent en régime dilué. Dans cette limite,  $M(q)$  représente une matrice diagonale dont les éléments sont définis par la relation:

$$M_i^0 = \frac{\varphi_i}{\zeta_i} \quad (i = a, b, \dots) \quad (2.35)$$

dans laquelle  $\zeta_i$  désigne le coefficient de friction d'un monomère d'espèce  $i$  ( $i=a, b, \dots$ ).

Il y a lieu de rappeler que le présent formalisme, applicable à un nombre arbitraire de constituants polymériques, sera limité ici aux mélanges binaires d'un copolymère A-B en solution quelle que soit l'architecture des chaînes. Dans ce cas, l'ordre des matrices sera égal à deux et la matrice  $\Omega(q)$  aura deux valeurs propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$ .

Dans ces conditions, l'équation (2.31) peut s'écrire sous la forme matricielle suivante:

$$\begin{bmatrix} \Omega_{aa} & \Omega_{ab} \\ \Omega_{ba} & \Omega_{bb} \end{bmatrix} = q^2 k_B T \frac{1}{\Delta S} \begin{bmatrix} M_{aa} & M_{ab} \\ M_{ba} & M_{bb} \end{bmatrix} = q^2 \frac{k_B T}{\zeta} \frac{1}{\Delta S} \begin{bmatrix} \varphi_a S_{bb} & -\varphi_a S_{ab} \\ -\varphi_b S_{ab} & \varphi_b S_{aa} \end{bmatrix} \quad (2.36a)$$

avec

$$\Delta S = S_{aa} S_{bb} - S_{ab}^2 \quad (2.36b)$$

Le calcul de la matrice  $\Omega(q)$ , via  $S(q, t)$ , se réduit à celui de la matrice de structure statique  $S(q)$  étudiée en détails dans le chapitre précédent.

En résolvant l'équation (2.29), il apparaît que toutes les fonctions de corrélation dynamique partielles se développent suivant deux formes exponentielles:<sup>6, 15</sup>

$$S_{ij}(q, t) = a_{ij} e^{-\Gamma t} + a'_{ij} e^{-\Gamma' t} \quad (i, j = a, b) \quad (2.37)$$

où les amplitudes  $a_{ij}$  et  $a'_{ij}$  peuvent être aisément exprimées en fonction des éléments  $S_{ij}$  et  $\Omega_{ij}$ ,<sup>16</sup> tandis que les deux fréquences respectives  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  sont données successivement par:

$$\Gamma = \Omega_{\text{moy}} + \sqrt{\Omega_{\text{moy}}^2 - \Delta\Omega} \quad (2.38a)$$

et

$$\Gamma' = \Omega_{\text{moy}} - \sqrt{\Omega_{\text{moy}}^2 - \Delta\Omega} \quad (2.38b)$$

avec

$$\Omega_{\text{moy}} = \frac{\Omega_{aa} + \Omega_{bb}}{2} \quad (2.38c)$$

$$\Delta\Omega = \Omega_{aa}\Omega_{bb} - \Omega_{ab}\Omega_{ba} \quad (2.38d)$$

La combinaison des expressions (2.36a) et (2.38) conduit à celles de  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  qui peuvent se mettre respectivement sous la forme:

$$\Gamma = q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{aa}S_{bb} + M_{bb}S_{aa} + \left[ (M_{aa}S_{bb} - M_{bb}S_{aa})^2 + 4M_{aa}M_{bb}S_{ab}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2.39a)$$

et

$$\Gamma' = q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{aa}S_{bb} + M_{bb}S_{aa} - \left[ (M_{aa}S_{bb} - M_{bb}S_{aa})^2 + 4M_{aa}M_{bb}S_{ab}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2.39b)$$

Il va sans dire que les grandeurs  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  ne sont pas les seules fréquences qui gouvernent l'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique. D'autres fréquences, comme celles correspondant aux moyennes pondérées de  $\Gamma$  et  $\Gamma'$ ,<sup>17</sup> revêtent aussi une importance en raison de leur sens physique particulier. Nous examinerons, par conséquent, trois fréquences: la première,  $\Gamma_{aa}$ , décrivant la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique partielle  $S_{aa}(q,t)$ .

S'agissant des mobilités, elles sont définies comme suit:

$$M_{aa} = \frac{u\varphi}{\zeta_a} \quad (2.39c)$$

$$M_{bb} = \frac{(1-u)\varphi}{\zeta_b} \quad (2.39d)$$

$$M_{ab} = M_{ba} = 0 \quad (2.39e)$$



La relaxation initiale de la fonction  $S_{aa}(q,t)$  est gouvernée par la fréquence  $\Gamma_{aa}$  qui est définie par la moyenne pondérée de  $\Gamma$  et  $\Gamma'$ :

$$\Gamma_{aa} = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \log S_{aa}(q,t) = \frac{a_{aa}\Gamma + a'_{aa}\Gamma'}{a_{aa} + a'_{aa}} \quad (2.40a)$$

La substitution des expressions des quantités  $a_{aa}$ ,  $a'_{aa}$ ,  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  dans l'équation (2.40a),  $\Gamma_{aa}$  devient:

$$\Gamma_{aa} = q^2 k_B T \frac{M_{aa}}{S_{aa}(q)} \quad (2.40b)$$

Si on admet que les coefficients de frottement sont égaux, soit  $\zeta_a = \zeta_b = \zeta$ , dans la limite de Rouse  $M_{aa}$  peut s'exprimer alors sous la forme suivante:

$$M_{aa} = \frac{u\varphi}{\zeta} \quad (2.40c)$$

Par contre la seconde,  $\Gamma_T$ , correspond à la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique totale  $S_T(q,t)$ , est donnée par:

$$S_T(q,t) = S_{aa}(q,t) + S_{bb}(q,t) + S_{ab}(q,t) + S_{ba}(q,t) \quad (2.41a)$$

Sa relaxation initiale définit la fréquence  $\Gamma_T$ , comme suit:

$$\Gamma_T = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \log S_T(q,t) = \frac{A_T\Gamma + A'_T\Gamma'}{A_T + A'_T} \quad (2.41b)$$

Avec les amplitudes  $A_T$  et  $A'_T$  sont données respectivement par:

$$A_T = a_{aa} + a_{bb} + a_{ab} + a_{ba} \quad (2.41c)$$

$$A'_T = a'_{aa} + a'_{bb} + a'_{ab} + a'_{ba} \quad (2.41d)$$

Après substitution  $\Gamma_T$  s'écrit:

$$\Gamma_T = q^2 k_B T \frac{M_T}{S_T(q)} \quad (2.41e)$$

où

$$M_T = M_{aa} + M_{bb} + M_{ab} + M_{ba} \quad (2.41f)$$

Dans la limite de Rouse, la mobilité totale  $M_T$  est donnée par:

$$M_T = \frac{\varphi}{\zeta} \quad (2.41g)$$

S'agissant de la dernière,  $\Gamma_I$ , qui reflète la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique intermédiaire, elle s'exprime comme suit:

$$S_I(q, t) = \frac{S_{aa}(q, t)}{u^2} + \frac{S_{bb}(q, t)}{(1-u)^2} - \frac{S_{ab}(q, t) + S_{ba}(q, t)}{u(1-u)} \quad (2.42a)$$

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

$$\Gamma_I = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \log S_I(q, t) = \frac{A_I \Gamma + A_I' \Gamma'}{A_I + A_I'} \quad (2.42b)$$

avec

$$A_I = \frac{a_{aa}}{u^2} + \frac{a_{bb}}{(1-u)^2} - \frac{a_{ab} + a_{ba}}{u(1-u)} \quad (2.42c)$$

$$A_I' = \frac{a'_{aa}}{u^2} + \frac{a'_{bb}}{(1-u)^2} - \frac{a'_{ab} + a'_{ba}}{u(1-u)} \quad (2.42d)$$

Après développement, nous aboutissons à:

$$\Gamma_I = q^2 k_B T \frac{M_I}{S_I(q)} \quad (2.42e)$$

avec

$$M_I = \frac{M_{aa}}{u^2} + \frac{M_{bb}}{(1-u)^2} - \frac{M_{ab} + M_{ba}}{u(1-u)} \quad (2.42f)$$

Dans la limite de Rouse, elle se simplifie comme suit:

$$M_I = \frac{\varphi}{u(1-u)\zeta} \quad (2.42g)$$

Il convient de noter que ces fonctions de corrélation dynamique sont directement mesurables par les techniques de diffusion de lumière quasi-élastique ou de neutrons. Pour situer les conditions dans lesquelles elles sont accessibles, il y a lieu de rappeler qu'elles peuvent être exprimées, en termes

des facteurs  $S_{ij}(q, t)$  et de ceux de contraste  $(a_i - s)$  (quand on a recours aux neutrons), ou des incréments d'indices de réfraction  $\left. \frac{\partial n}{\partial \varphi} \right)_i$  (quand la lumière est utilisée), suivant la relation:

$$S(q, t) = (a_a - s)^2 S_{aa}(q, t) + (a_b - s)^2 S_{bb}(q, t) + (a_a - s)(a_b - s) [S_{ab}(q, t) + S_{ba}(q, t)] \quad (2.43)$$

Cependant, si les longueurs de diffusion des deux espèces de monomères sont égales ( $a_a = a_b$ ), la quantité  $S(q, t)$  sera alors proportionnelle à  $S_I(q, t)$ ; dans le cas contraire et si les grandeurs  $a_a$ ,  $a_b$  et  $u$  sont choisies de telle manière que le contraste moyen soit nul, il vient:

$$(a_a - s)u + (a_b - s)(1 - u) = 0 \quad (2.44)$$

La fonction  $S(q, t)$  est alors reliée à  $S_I(q, t)$  suivant l'expression:

$$S(q, t) = (a_a - s)^2 u^2 \varphi^2 S_I(q, t) \quad (2.45)$$

dans laquelle la fonction de diffusion intermédiaire  $S_I(q, t)$  est définie par l'équation (2.42a).

Avant d'entamer l'analyse détaillée de telles fonctions de corrélation et de leurs fréquences de relaxation, à l'exception du rayon de giration  $R_{gc}$  des chaînes cycliques en bon solvant qui est de l'ordre de  $93 \text{ \AA}$ , les paramètres numériques choisis dans le cadre du présent travail sont similaires à ceux employés antérieurement par Benmouna et al.<sup>17</sup> dans le traitement des propriétés statiques et dynamiques des mélanges ternaires de polymères linéaires faiblement chargés en solution.<sup>18, 19</sup>

## Références

1. de Gennes, P. G. *Physics* **1967**, 3, 37.
2. de Gennes, P. G. *J. Phys.* **1970**, 31, 235.
3. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York, 1979.
4. Ornstein, L. S.; Zernike, F. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **1984**, 17, 793.
5. Benmouna, M.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866-3872.
6. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, I. F.; Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
7. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, I. F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1144.
8. Benmouna, M.; Hakem, I. F.; Vilgis, T. A. *C. R. Acad. Sci. Paris, t 321, série II b* **1995**.
9. Benmouna, M.; Hakem, I. F.; Vilgis, T. A. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1996**, 100 (6), 815.
10. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.
11. Benoît, H.; Benmouna, M.; Wu, W. L. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
12. 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*, Academic Press, New York, 1965.
13. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 604.
14. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408. (b) Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
15. (a) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hammouda, B. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2762; (b) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hamouda, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1921
16. Hakem, I.F. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1991.
17. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1144.
18. Benmansour, Z.R. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1992.
19. Benahmed, H. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2012.

# **CHAPITRE 3**

## **Application du Formalisme Théorique**

### 3.1. Introduction

Durant les deux dernières décennies, les propriétés dynamiques des polymères linéaires faiblement chargés ont fait l'objet d'études actives tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.<sup>1-8</sup> Le recours combiné à des techniques de diffusion de lumière et de neutrons a permis de mieux cerner celles d'interaction de longue et de courte portées. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des polymères chargés puisque la nature des interactions est sensiblement différente suivant que ces dernières soient de courte portée (essentiellement de nature thermodynamique) ou de longue portée (dominées par des forces électrostatiques). Par contre, peu de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés dynamiques des systèmes polymériques non linéaires, tels les polymères cycliques faiblement chargés. Pour remédier à cette insuffisance, aussi avons-nous consacré ce chapitre à l'étude comparative de certaines propriétés de diffusion dynamique de copolymères cycliques faiblement chargés en solution et de celles des systèmes constitués de leurs homologues linéaires. Pour ce faire, nous nous sommes attachés à examiner le cas des copolymères biséquencés symétriques ( $u=1/2$ ), placés dans diverses conditions de distribution de charge, y compris la limite neutre. Pour être complet, nous avons traité également le cas d'un copolymère biséquencé non symétrique ( $u \neq 1/2$ ).

### 3.2. Cas d'un Copolymère Biséquencé Symétrique en Solution

En raison de sa symétrie ( $u = 1/2$ ), ce système polymérique conduit à des simplifications importantes des principales équations, dans ce cas, la grandeur  $\Gamma_{aa}$  peut s'exprimer alors sous la forme suivante:

$$\Gamma_{aa} = q^2 \frac{k_B T}{\zeta} \frac{\phi}{2S_{aa}(q)} \quad (3.1a)$$

La combinaison des expressions (2.19a), (2.40b) et (2.40c) conduit à celle de  $\Gamma_{aa}$  qui peut se mettre sous la forme:

$$\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_0} = \frac{2D(q)}{P_{1/2}(q) + \left( v + \alpha(q) \xi_b^2 \right) \phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.1b)$$

où le dénominateur  $D(q)$  est exprimé selon les équations (2.10a), (2.20) et (2.21) tandis que la quantité  $D_0$ , désignant le coefficient de diffusion de Rouse, s'exprime suivant la relation:

$$D_0 = \frac{k_B T}{Z \zeta} \quad (3.1c)$$

Par ailleurs, la fréquence de relaxation totale  $\Gamma_T$  donnée par l'équation (2.41e) peut s'écrire sous la forme simple suivante:

$$\frac{\Gamma_T}{q^2 D_0} = \frac{\varphi Z}{S_T(q)} \quad (3.2a)$$

La substitution de l'équation (2.22) dans l'équation (3.2a) conduit à l'expression suivante:

$$\frac{\Gamma_T}{q^2 D_0} = \frac{D(q)}{P_T(q) \left\{ 1 + \left[ \alpha(q) \left( \frac{\xi_a - \mu \xi_b}{2} \right)^2 - \frac{\chi}{2} \right] \varphi Z [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\}} \quad (3.2b)$$

Tandis que la fréquence de relaxation intermédiaire  $\Gamma_I$  s'exprime comme suit:

$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_0} = \frac{4\varphi Z}{S_I(q)} \quad (3.3a)$$

En remplaçant le facteur de structure intermédiaire,  $S_I(q)$  par son expression donnée par la relation (2.23), la grandeur  $\Gamma_I$  devient:

$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_0} = \frac{D(q)}{[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \left\{ 1 + \left[ v + \frac{\chi}{2} + \alpha(q) \left( \frac{\xi_a + \mu \xi_b}{2} \right)^2 \right] \varphi Z P_T(q) \right\}} \quad (3.3b)$$

Le rapprochement des équations (2.39), permet d'accéder directement aux fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$ :

$$\frac{\Gamma, \Gamma'}{q^2 D_0} = \frac{\varphi Z}{4\Delta S} \left\{ S_{aa} + S_{bb} \pm \sqrt{(S_{aa} - S_{bb})^2 + 4S_{ab}^2} \right\} \quad (3.4)$$

dans laquelle les facteurs de structure  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{bb}(q)$  et  $S_{ab}(q)$  sont donnés par les équations (2.19).

Avant d'examiner les différents cas de distribution de charge envisagés, il nous a apparu judicieux de traiter en premier lieu la limite neutre de manière à pouvoir identifier aisément l'effet des interactions électrostatiques.

### 3.2.1. Cas d'un Système Neutre

Dans ce qui suit, nous concentrerons notre attention sur les facteurs de structure partiels  $S_{aa}(q)$ ,  $S_T(q)$  et  $S_I(q)$ ; ces derniers s'obtiennent immédiatement en posant  $\xi_a = \xi_b = 0$  dans les équations

précédentes. En particulier, les facteurs de structure  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{bb}(q)$  et  $S_{ab}(q)$  se déduisent directement à partir des équations (2.19):

$$S_{aa}(q) = S_{bb}(q) = S(q) = \frac{\varphi Z P_{1/2}(q) + v\varphi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{4 D_n(q)} \quad (3.5a)$$

$$S_{ab}(q) = S_{ba}(q) = S'(q) = \frac{\varphi Z P_{1/2}(q) - (v + \chi)\varphi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]}{4 D_n(q)} \quad (3.5b)$$

Où le dénominateur  $D_n(q)$  est donné par l'équation (2.20).

Le fait que les quantités  $S_{aa}(q)$  et  $S_{bb}(q)$  sont identiques, entraîne des simplifications importantes dans les fréquences de relaxation. En effet, la racine carrée de l'équation (3.4) sera égale à  $2 S_{ab}(q)$  (c-à-d.  $2 S'(q)$ ) et par conséquent, les fréquences deviennent:

$$\frac{\Gamma}{q^2 D_0} = \frac{\varphi Z}{2 [S(q) - S'(q)]} \quad (3.6)$$

et

$$\frac{\Gamma'}{q^2 D_0} = \frac{\varphi Z}{2 [S(q) + S'(q)]} \quad (3.7)$$

En se basant sur les définitions des facteurs de structure totale et intermédiaire  $S_T(q)$  et  $S_I(q)$  exprimés par les équations (2.6) et (2.7) et en prenant  $u=1/2$ , il vient:

$$S_T(q) = 2 [S(q) + S'(q)] \quad (2.8)$$

et

$$S_I(q) = 8 [S(q) - S'(q)] \quad (2.9)$$

La substitution de ces équations dans les équations (3.2a) et (3.3a) montrent clairement que:

$$\Gamma = \Gamma_I \quad (3.10)$$

$$\Gamma' = \Gamma_T \quad (3.11)$$

En effet, en combinant successivement les équations (3.5) à (3.7) et (2.20), il vient:

$$\frac{\Gamma = \Gamma_I}{q^2 D_0} = \frac{1}{P_{1/2}(q) - P_T(q)} - \frac{\chi \varphi Z}{2} \quad (3.12)$$

et



$$\frac{\Gamma' = \Gamma_T}{q^2 D_0} = \frac{1}{P_T(q)} + \left( v + \frac{\chi}{2} \right) \varphi Z \quad (3.13)$$

Dans ce qui va suivre, nous démontrerons que cette identification reste utile aussi bien dans le cas où les séquences sont chargés de même signes (interactions de longue portée) que de signes opposés (interactions électrostatiques très fortes entre les espèces monomériques).

Dans le cas d'un copolymère biséquence symétrique en solution, ces deux fréquences s'identifient respectivement aux modes interdiffusif (fluctuations de la composition), dépend du paramètre d'interaction de Flory  $\chi$  et coopératif (fluctuations de la concentration totale en polymère), qui dépend du paramètre de volume exclu  $v$ .

Contrairement aux homopolymères, les copolymères constitués de deux séquences A et B reliées entre elles par une liaison covalente, entraîne un mode interdiffusif essentiellement local. Par conséquent, ce mode est plus rapide que le mode coopératif pour une certaine gamme du vecteur d'onde de diffusion et de concentration en polymère. Il convient de noter que dans les conditions où la relation de symétrie de l'équation (3.5a) est satisfaite, les quantités  $S_T(q,t)$  et  $S_I(q,t)$  évoluent dans le temps en suivant une fonction mono-exponentielle.

$$S_T(q,t) = S_T(q) e^{-\Gamma_T t} \quad (3.14)$$

$$S_I(q,t) = S_I(q) e^{-\Gamma_I t} \quad (3.15)$$

Les variations des quantités  $\frac{\Gamma = \Gamma_I}{q^2 D_0}$  et  $\frac{\Gamma' = \Gamma_T}{q^2 D_0}$  en fonction du vecteur d'onde normalisé

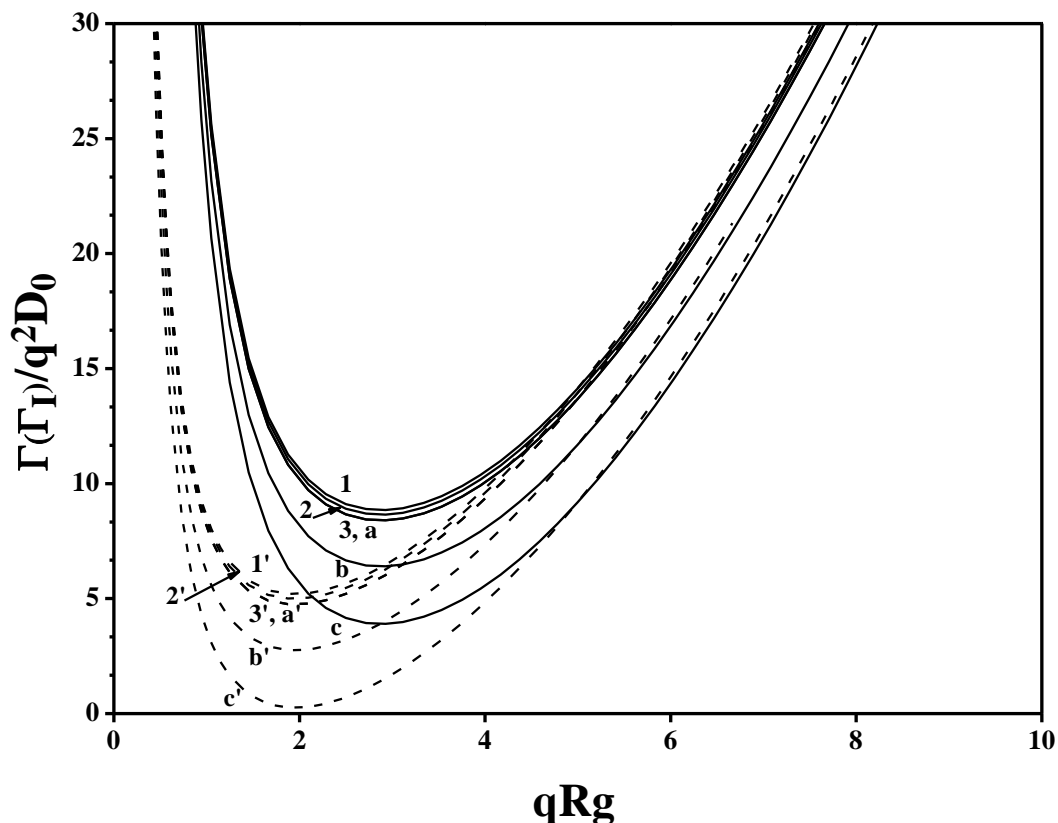
$qRg$ , sont illustrées sur les figures (3.1a) et (3.1b) pour diverses valeurs de la concentration en polymère et du paramètre d'interaction  $\chi$ . La figure (3.1a) représente celles de la fréquence

interdiffusive normalisée  $\frac{\Gamma = \Gamma_I}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour diverses

concentrations  $v\varphi Z$ , avec  $\chi/v=0.1$  et  $\chi/v=1$ . On observe que pour une faible valeur de  $\chi$  ( $\chi/v=0.1$ ), l'effet de la concentration est faible. En effet, la courbe correspondant à  $\chi=0.1 v$  et  $v\varphi Z=10$  coïncide exactement avec celle dont le paramètre d'interaction est plus élevé (i.e.  $\chi/v=1$ ) pour la concentration  $v\varphi Z=1$ . C'est le résultat attendu par l'équation (3.12) qui montre que si  $\chi = 0$ , la fréquence  $\Gamma_I(\Gamma)$  est indépendante de la concentration. Par contre, lorsque le paramètre d'interaction augmente, l'effet de la concentration devient plus important et atteint une valeur limite pour un certain vecteur d'onde de diffusion  $q_m$  où  $\Gamma = \Gamma_I = 0$ . Cela signifie que pour des valeurs de

q de l'ordre de  $q_m$ , les fluctuations diminuent progressivement. Au-dessus de ce seuil critique, le système subit une séparation de phase.

Notons que le rapport  $\chi/v=0.1$  est caractéristique d'un paramètre d'interaction relativement faible, mais cette valeur peut devenir très importante si la température diminue ou encore si les deux polymères sont fortement incompatibles, tel est le cas du copolymère PS-PDMS de poids moléculaire élevé.<sup>9-11</sup>



**Fig.3.1a.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma(\Gamma_I)}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour

des copolymères biséquencés symétriques neutres linéaire et cyclique et pour différentes valeurs de

la concentration réduite de la solution  $\frac{C}{C^*} = v\phi Z$ . Les courbes 1, 2, 3 correspondent à  $\frac{\chi}{v} = 0.1$

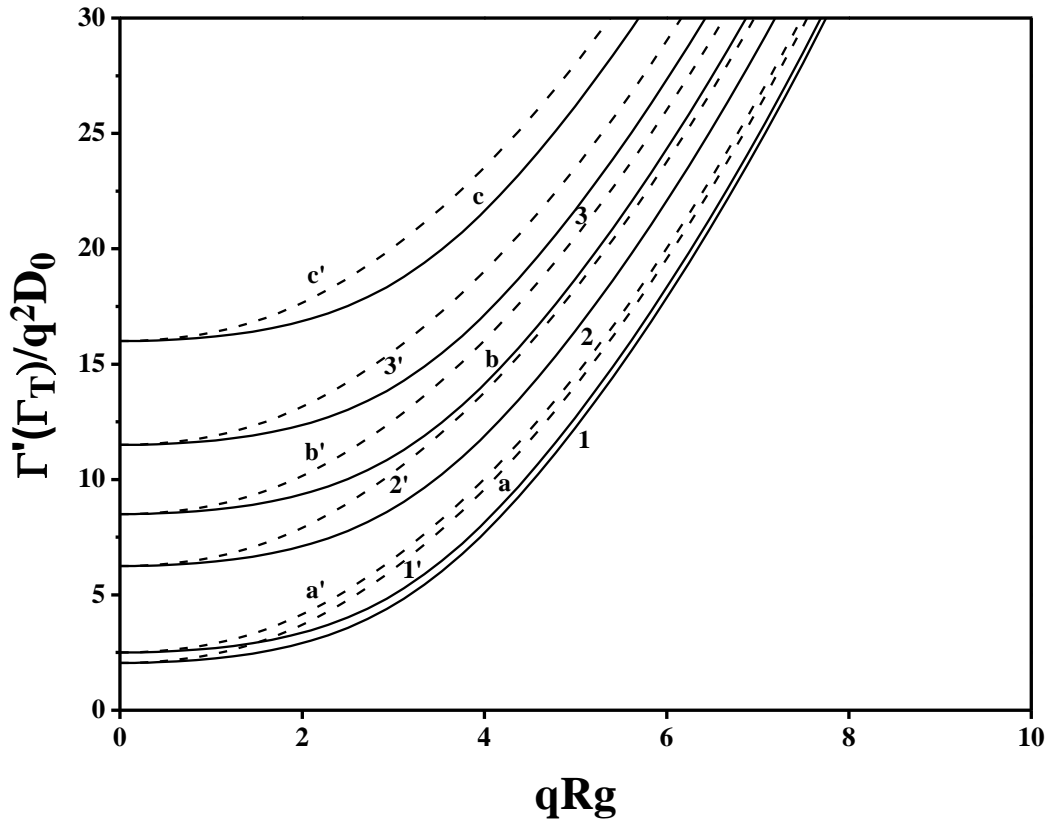
tandis que les courbes a, b, c correspondent à  $\frac{\chi}{v} = 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent

aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues

linéaires; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent

respectivement à  $v\phi Z = 1, 5$  et  $10$ .

La figure (3.1a) fait apparaître que les copolymères cycliques diffusent plus rapidement que leurs homologues linéaires placés dans les mêmes conditions. Il convient de noter que, pour la dernière courbe (c'est-à-dire  $v\phi Z = 10$ ) la fréquence de relaxation est pratiquement nulle pour  $q=q_m$ , pour un copolymère biséquence linéaire tandis que, pour leur homologue cyclique, elle reste positive. En effet, pour des copolymères biséquence cycliques, cette fréquence devient nulle à  $q=q_m$  pour  $v\phi Z = 17.5$ , c'est-à-dire, pour une concentration supérieur à 80% que leurs homologues linéaires pour le même paramètre d'interaction.



**Fig.3.1b.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma'(\Gamma_T)}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquence symétriques neutres linéaire et cyclique et pour différentes valeurs de la concentration réduite de la solution  $\frac{C}{C^*} = v\phi Z$ . Les courbes 1, 2, 3 correspondent à  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  tandis que les courbes a, b, c correspondent à  $\frac{\chi}{v} = 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $v\phi Z = 1, 5$  et  $10$ .

La figure (3.1b) montre que  $\Gamma'(\Gamma_T)$  dépend de la concentration et du paramètre d'interaction. Ce résultat est présumé par l'équation (3.13).

En comparant les deux figures (3.1a) et (3.1b), on constate que pour des faibles concentrations, principalement avant la concentration de recouvrement  $\phi^*$  ( $v\phi^*Z=1$ ), la fréquence de relaxation interdiffusif ( $\Gamma = \Gamma_I$ )/ $q^2D_0$ , prend des valeurs plus importantes que celle du mode coopératif ( $\Gamma' = \Gamma_T$ )/ $q^2D_0$  quel que soit les valeurs de  $qRg$ , en supposant que  $v$  est indépendant de  $\phi$ .

A mesure que la concentration  $\phi$  et le paramètre d'interaction  $\chi$  augmentent, le mode coopératif croît rapidement, dans l'intervalle de  $q$  où  $qRg \gg 1$ . Cette augmentation est d'autant plus prononcée que la valeur de  $v\phi Z$  est plus grande. Ceci est compréhensible puisque le mode coopératif reflète les fluctuations de concentration totale dont la longueur est de l'ordre  $\xi$  (i.e. la longueur de corrélation de concentration n'est pas confondue avec le coefficient de friction monomérique). Cette longueur demeure plus petite que le rayon de giration  $Rg$  lorsque la concentration  $\phi$  devient importante.

Cependant, pour des faibles valeurs de  $q$  ( $qRg \ll 1$ ), la fréquence  $\Gamma(\Gamma_I)$  croît rapidement; en effet, lorsque  $q \rightarrow 0$ , l'inverse du facteur de structure interne  $[P_{1/2} - P_T]^{-1}$  tend vers l'infini par contre la quantité  $\frac{\Gamma' = \Gamma_T}{q^2D_0} = \left(v + \frac{\chi}{2}\right)\phi Z$  reste fini (c.-à-d.  $\frac{\Gamma' = \Gamma_T}{q^2D_0}$  tend vers une valeur constante).

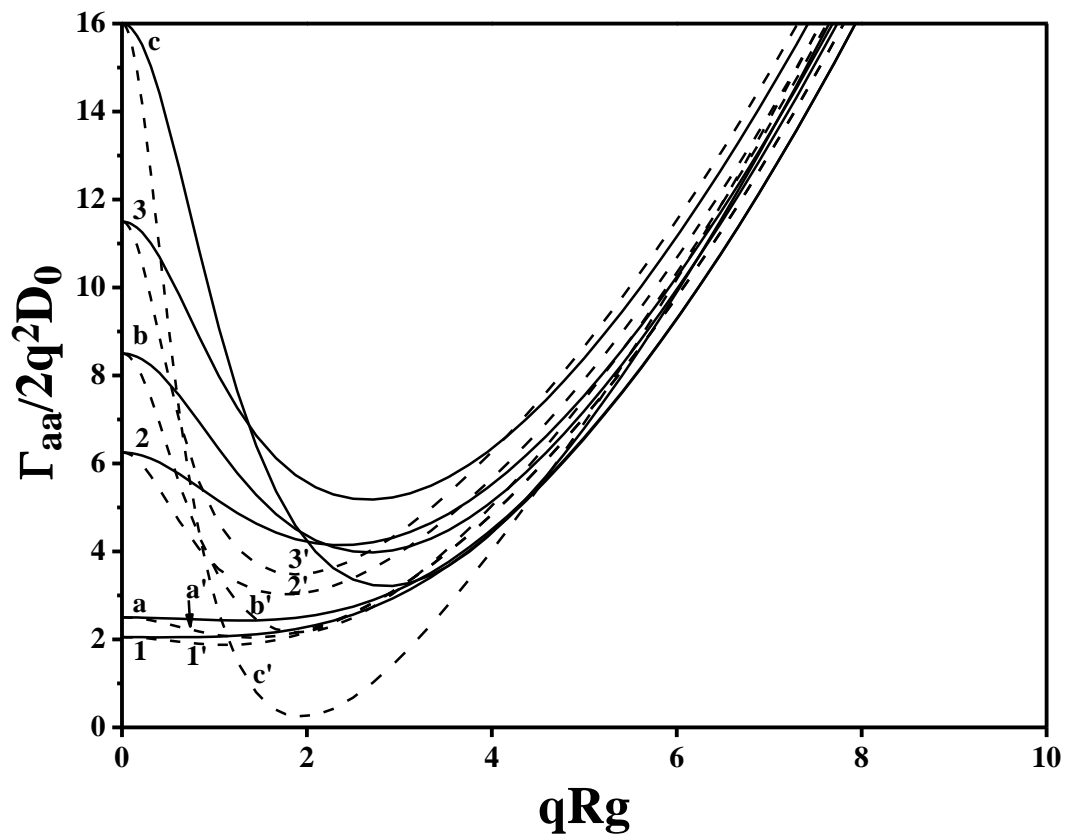
Par conséquent, en posant  $\xi_b = 0$  dans l'équation (3.1a), il vient:

$$\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2D_0} = \left\{ 1 - \frac{\chi\phi Z}{2} [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \frac{\left[ 1 + \left(v + \frac{\chi}{2}\right)\phi Z P_T(q) \right]}{P_{1/2}(q) + v\phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.16)$$

La dépendance angulaire de la fréquence de relaxation moyenne  $\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2D_0}$  est représentée sur la figure (3.1c) pour les mêmes concentrations et les mêmes paramètres d'interaction utilisés précédemment dans les figures (3.1a) et (3.1b). Il convient de préciser que, les courbes 1, 2, 3 et a, b, c correspondent respectivement aux concentrations  $v\phi Z=1, 5, 10$  pour deux valeurs du paramètre d'interaction  $\chi/v=0.1$  et  $\chi/v=1$ .

A la lumière de cette figure, il apparaît un accroissement substantiel de  $\Gamma_{aa}/2q^2D_0$  similaire à celui mis en évidence sur la figure (3.1b) pour la concentration  $v\phi Z=1$  et pour les deux paramètres d'interaction  $\chi/v=0.1$  et  $\chi/v=1$ . Cependant, il y a lieu de souligner que, pour un paramètre

d'interaction  $\chi$  donné et qu'à mesure que la concentration  $\phi$  augmente, un minimum de diffusion apparaît et sa position  $q_m$  ne change pas. Par contre lorsque le paramètre  $\chi$  est important les courbes a, b, c s'entrecroisent pour des faibles valeurs de  $q$ . Il convient de noter, par ailleurs, que dans la limite thermodynamique (i.e.,  $q=0$ ) et pour toutes les valeurs de  $\phi$ , le rapport  $\Gamma_{aa}/2q^2D_0$  reste fini. Un léger écart entre les courbes correspondantes aux deux espèces cycliques et linéaires est observé du fait que nous avons probablement considéré que la qualité du solvant vis-à-vis de celles-ci était identique.



**Fig.3.1c.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour

des copolymères biséquencés symétriques neutres linéaire et cyclique et pour différentes valeurs de

la concentration réduite de la solution  $\frac{C}{C^*} = v\phi Z$ . Les courbes 1, 2, 3 correspondent à  $\frac{\chi}{v} = 0.1$

tandis que les courbes a, b, c correspondent à  $\frac{\chi}{v} = 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent

aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues

linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent

respectivement à  $v\phi Z = 1, 5$  et  $10$ .

### 3.2.2. Cas d'un Système Chargé

En faisant usage des expressions générales des fréquences de relaxations présentées précédemment, nous nous limiterons à envisager trois cas de distribution de charge.

#### 3.2.2.1. Copolymère Partiellement Chargé ( $\xi_a = \xi \neq 0$ et $\xi_b = 0$ )

Ce cas correspond à un copolymère dont seule la séquence A est chargée. Par conséquent, en posant  $\xi_b = 0$  dans les équations (2.19) à (2.21), il vient:

$$\left(\frac{\phi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_{aa}(q) = P_{1/2}(q) + v\phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{\phi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_{bb}(q) = P_{1/2}(q) + (v + \alpha(q)\xi^2) \phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{\phi Z}{4}\right)^{-1} D(q) S_{ab}(q) = P_{ab}(q) - (v + \chi) \phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \quad (3.19)$$

où le dénominateur  $D(q)$  s'écrit sous la forme:

$$D(q) = D_n(q) + \alpha(q)\xi^2 \frac{\phi Z}{4} \{P_{1/2}(q) + v\phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\} \quad (3.20)$$

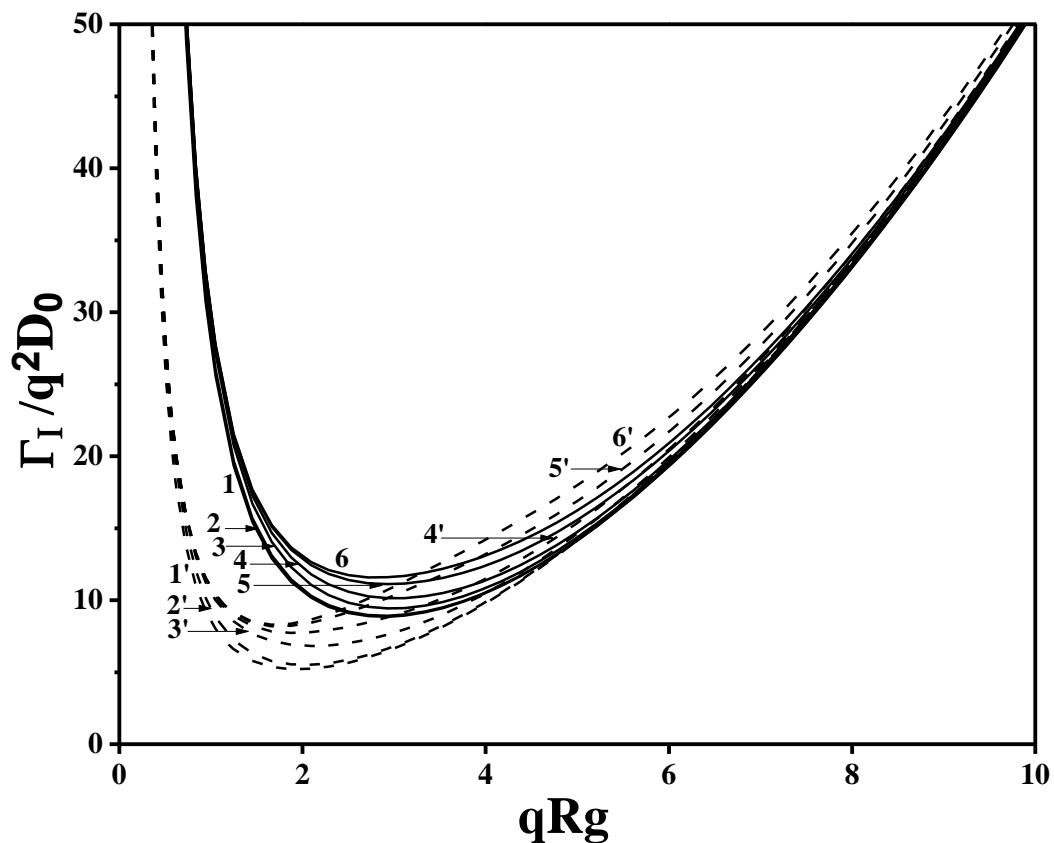
Il convient de noter que les expressions des facteurs de structure  $S_{aa}(q)$  et  $S_{bb}(q)$  ne sont plus identiques (c-à-d.  $S_{aa}(q) \neq S_{bb}(q)$ ), ce qui signifie que les fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  ne peuvent être identifiées exactement avec les fréquences de relaxation  $\Gamma_I$  et  $\Gamma_T$  comme précédemment. Ces fréquences doivent être calculées séparément, il suffit alors de poser  $\xi_b = 0$  dans les équations (3.3b) et (3.2b):

$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_0} = \frac{D(q)}{[P_{1/2}(q) - P_T(q)] \left\{ 1 + \left( v + \frac{\chi}{2} + \frac{\alpha(q)}{4} \xi^2 \right) \phi Z P_T(q) \right\}} \quad (3.21)$$

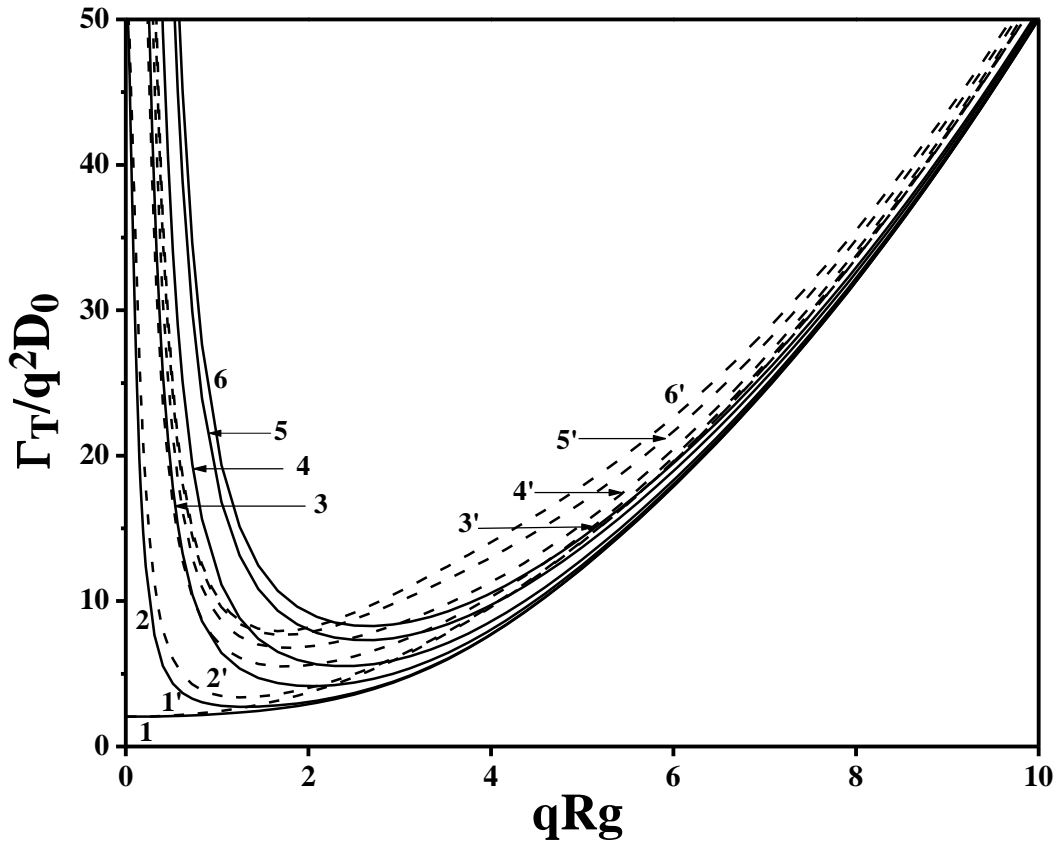
$$\frac{\Gamma_T}{q^2 D_0} = \frac{D(q)}{P_T(q) \left\{ 1 - \left( \chi - \frac{\alpha(q)}{2} \xi^2 \right) \frac{\phi Z}{2} [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\}} \quad (3.22)$$

Les variations des quantités  $\Gamma_I/q^2 D_0$  et  $\Gamma_T/q^2 D_0$ , en fonction de  $qRg$ , sont illustrées respectivement sur les figures (3.2a) et (3.2b) pour un mélange de copolymère partiellement chargé

en solution ( $\xi_a = \xi \neq 0$  et  $\xi_b = 0$ ), et différentes valeurs de  $\xi$ . La figure (3.2a) fait apparaître un comportement similaire à celui mis en évidence sur la figure (3.1a) et une sensibilité relativement faible au paramètre de charge  $\xi$ . Par contre la fréquence de relaxation totale  $\Gamma_T$  change complètement lorsque les forces électrostatiques prédominent. La figure (3.2b) confirme ce comportement puisqu'elle illustre un changement radical du cas neutre, où  $\Gamma_T/q^2D_0$  croît substantiellement dans le cas d'un copolymère partiellement chargé dont le comportement s'apparente à celui d'un polyélectrolyte ordinaire.



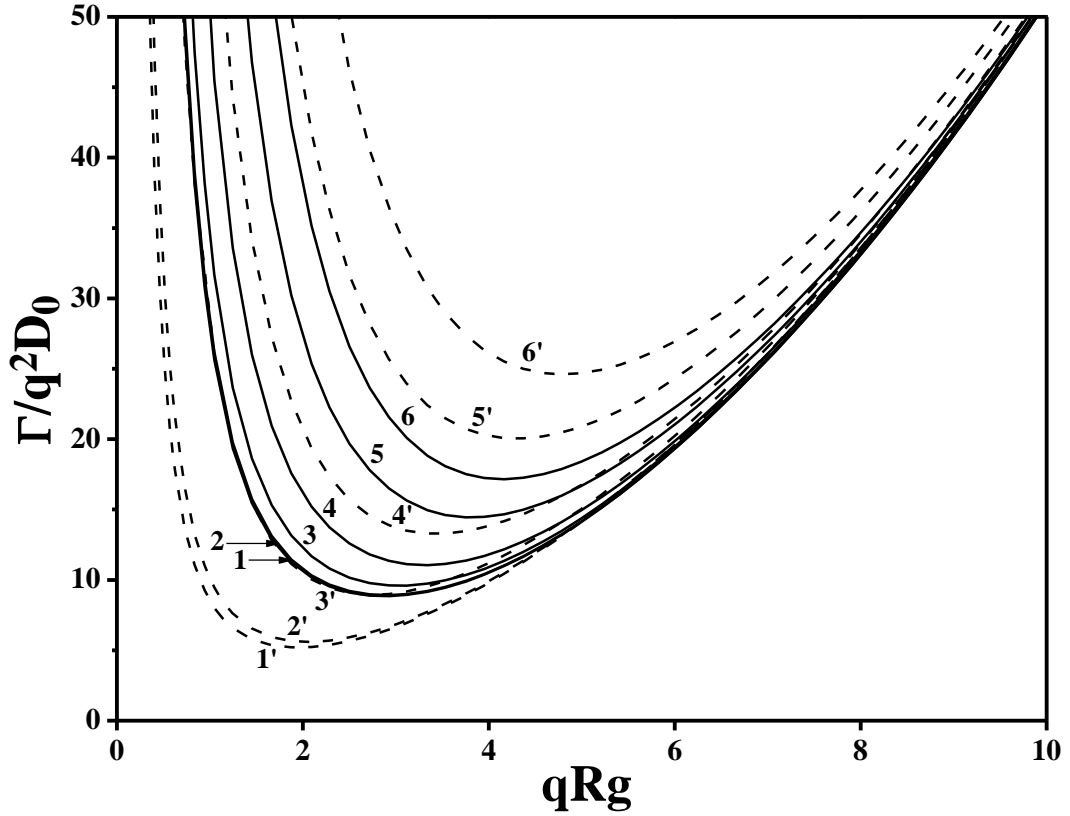
**Fig.3.2a.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_I}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquencés symétriques partiellement chargés ( $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi_a$ , avec  $v\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi_a=0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.



**Fig.3.2b.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_T}{q^2D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquenceés symétriques partiellement chargés ( $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi_a$ , avec  $v\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi_a=0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

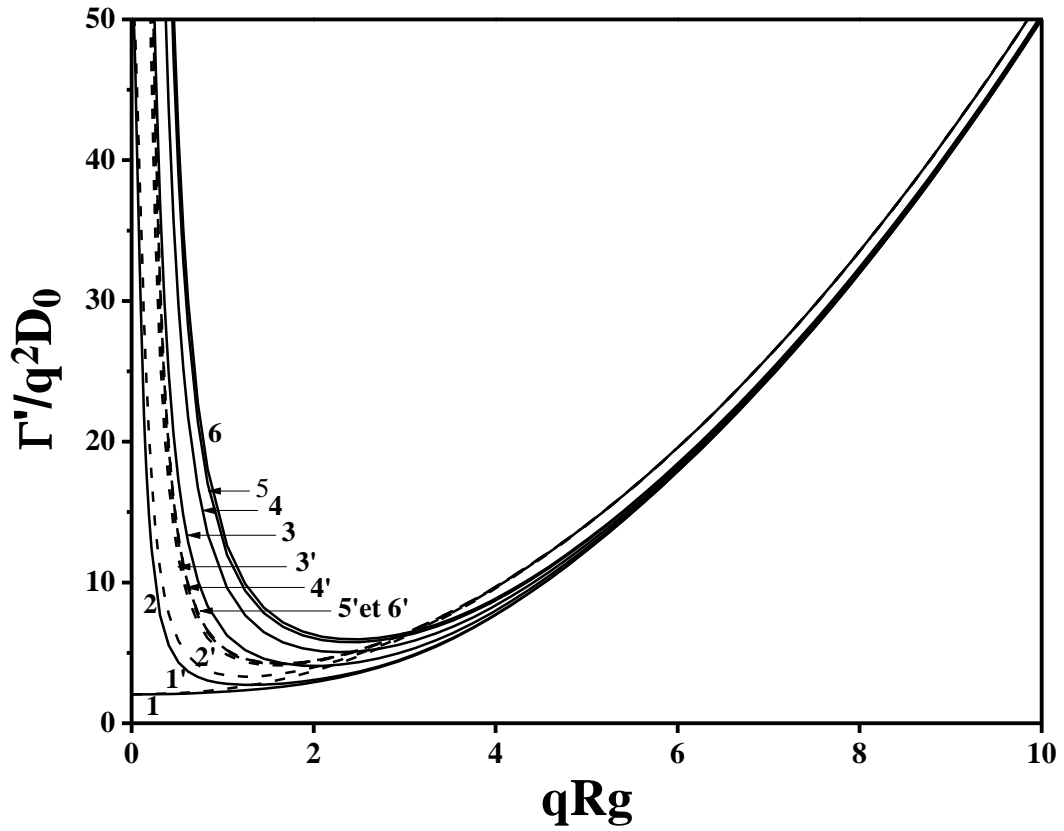
Les expressions des fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  sont complexes mais elles peuvent être exprimées en remplaçant les facteurs de structures  $S_{aa}(q)$ ,  $S_{bb}(q)$  et  $S_{ab}(q)$  donnés par les équations (3.17) à (3.20) dans l'équation (3.4). Leurs variations avec le vecteur d'onde normalisé  $qRg$  sont illustrées sur les figures (3.2c) et (3.2d) pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$ . Il convient de noter l'existence d'une variation qualitativement identique d'une part entre  $\Gamma_I$  et  $\Gamma$  (voir les figures (3.2a) et (3.2c) respectivement) et d'autre part entre  $\Gamma_T$  et  $\Gamma'$  (voir les figures (3.2b) et (3.2d) respectivement). Cependant, il existe une légère différence pour la paire ( $\Gamma_I$ ,  $\Gamma$ ) dans le domaine des faibles valeurs de  $q$  à cause du préfacteur  $P_{1/2}(q) - P_T(q)$  qui contribue principalement dans la variation de  $\Gamma_I$ .





**Fig.3.2c.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquenceés symétriques partiellement chargés ( $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi_a$ , avec  $v\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi_a=0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

A la lumière de ces figures, il convient de préciser que, les paires  $(\Gamma_L, \Gamma)$  et  $(\Gamma_T, \Gamma')$  illustrent des processus dynamique similaires malgré l'existence d'une différence numérique. En effet, cet exemple de système non symétrique est particulier et il existe d'autres exemples identiques dans lesquels  $(\Gamma_L, \Gamma)$  et  $(\Gamma_T, \Gamma)$  ont des comportements beaucoup plus proches. Nous pouvons conclure que les processus physique qui caractérisent le comportement dynamique, représenté par les fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$ , sont en fait des modes respectivement interdiffusif et coopératif. Cette interprétation semble générale et non pas limitée à la condition où la relation de symétrie  $S_{aa}(q) = S_{bb}(q)$  est satisfaite.



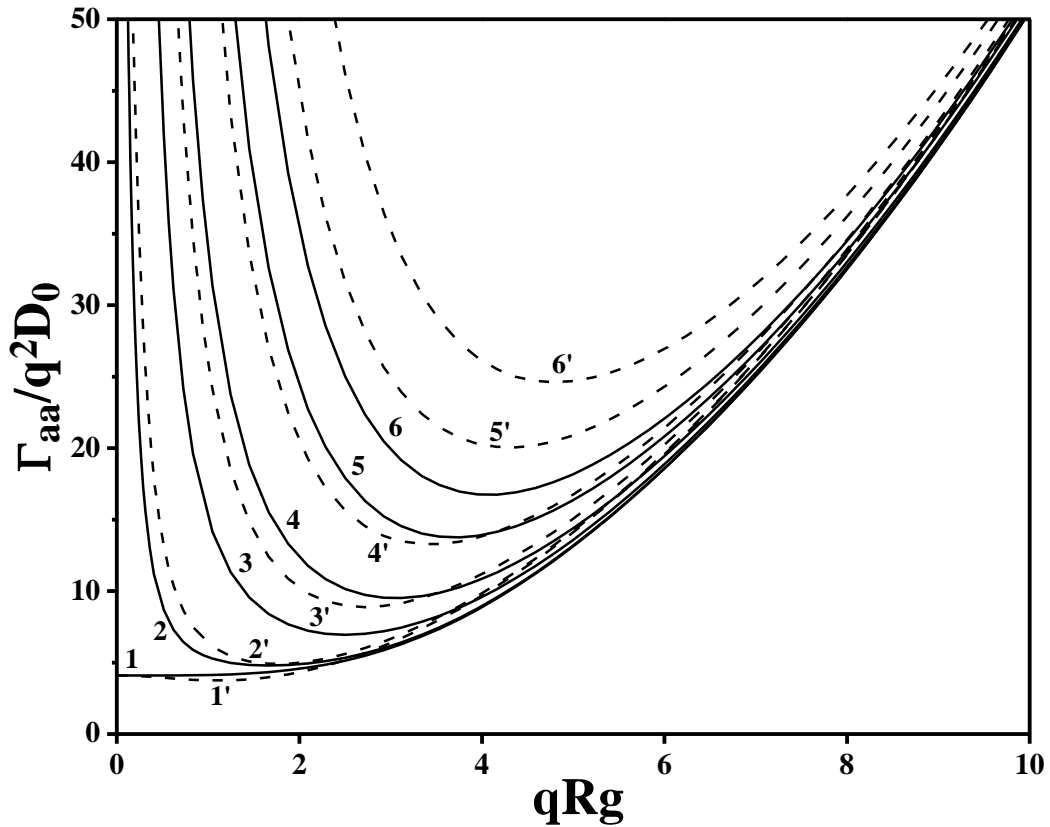
**Fig.3.2d.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma'}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquencés symétriques partiellement chargés ( $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi_a$ , avec  $v\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi_a=0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

S'agissant de la fréquence de relaxation initiale  $\Gamma_{aa}$ , elle est obtenue en posant  $\xi_b = 0$  dans l'équation (3.1b) comme suit:

$$\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2 D_0} = \frac{D(q)}{P_{1/2}(q) + v\phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.23)$$

La figure (3.2e) représente les variations de la quantité  $\Gamma_{aa}/q^2 D_0$  en fonction de  $qRg$  pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$ . L'analyse de cette figure révèle que la fréquence moyenne  $\Gamma_{aa}$  se comporte de la même façon que la fréquence propre  $\Gamma'$  pour des paramètres de charge assez faibles (les courbes 1 et 2 correspondant respectivement à  $\xi=0$  et  $\xi=0.01$ ) ce qui

signifie que cette dernière est très peu affectée par la force électrostatique. Par contre, au-delà de  $\xi=0.01$ , le comportement dynamique de la fréquence  $\Gamma_{aa}$  est similaire à celui de  $\Gamma$  ce qui confirme la dépendance de cette grandeur physique du paramètre de charge.



**Fig.3.2e.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquencés symétriques partiellement chargés ( $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi_a$ , avec  $v\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{v}=0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi_a=0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

### 3.2.2.2. Copolymère Totalement Chargé ( $\xi_a \neq 0$ et $\xi_b \neq 0$ )

Deux cas peuvent être envisagés suivant que les deux espèces monomériques aient des charges de mêmes signes ( $\mu=+1$ ) ou de signes opposés ( $\mu=-1$ ). Nous admettons que  $\xi_a=\xi_b=\xi$  du fait que cette hypothèse conduit à d'importantes simplifications dans les relations exprimant les fréquences de relaxation, les caractéristiques essentielles de l'interaction électrostatique demeurant inchangées.

**(i) Monomères de Charges Similaires ( $\mu = +1$ )**

Il est aisé de vérifier que les expressions des facteurs de structure sont similaires à celles obtenues dans la limite neutre, mais le paramètre de volume exclu devrait être modifié en prenant en compte sa dépendance avec  $q$  du fait de la répulsion électrostatique de longue portée. Dans ces conditions, la quantité  $v$  devient:

$$v_{\text{eff}}(q) = v + \alpha(q)\xi^2 \quad (3.24a)$$

En écrivant le dénominateur  $D(q)$  sous la forme d'un produit:

$$D(q) = \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \phi Z [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right] \left\{ 1 + \left[ v_{\text{eff}} + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z P_T(q) \right\} \quad (3.24b)$$

La propriété de symétrie  $S_{aa}(q) = S_{bb}(q)$ , pour un tel système polymérique, est vérifiée et par conséquent, l'identification de  $\Gamma$  avec  $\Gamma_I$  et de  $\Gamma'$  avec  $\Gamma_T$  reste valable. En revanche, en posant  $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = +1$ , le calcul des fréquences de relaxation totale et intermédiaire  $\Gamma_T$  et  $\Gamma_I$ , basé respectivement sur les équations (3.2b) et (3.3b), conduit à:

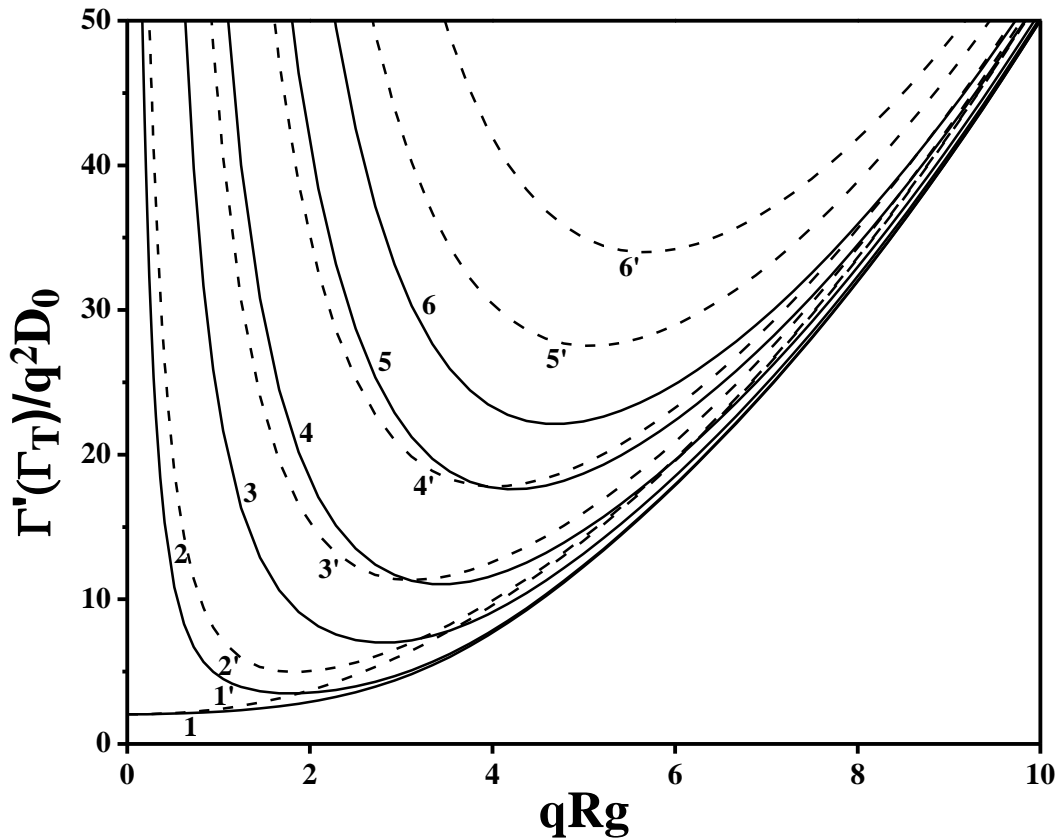
$$\frac{\Gamma'}{q^2 D_0} = \frac{\Gamma_T}{q^2 D_0} = \frac{1}{P_T(q)} + \left[ v_{\text{eff}}(q) + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z \quad (3.25)$$

et

$$\frac{\Gamma}{q^2 D_0} = \frac{\Gamma_I}{q^2 D_0} = \frac{1}{P_{1/2}(q) - P_T(q)} - \frac{\chi \phi Z}{2} \quad (3.26)$$

Cette dernière équation, ayant une forme similaire à celle de l'équation (3.12) établie dans la limite neutre qui montre que  $\Gamma$  ( $\Gamma_I$ ) est indépendante de  $v$  autrement dit indépendante du paramètre de charge  $\xi$  et par conséquent, cette fréquence ne sera donc pas modifiée lorsque les monomères sont chargés de la même façon. Dans ces conditions, la séparation de phase est régie par le paramètre thermodynamique  $\chi$  étant donné que les interactions entre les deux espèces ne sont pas affectées par les forces coulombiennes. Donc, seule l'interaction de volume exclu, qui agit sur tous les monomères sans tenir compte de leur nature, est accentuée et devient de longue portée.

Par conséquent, le mode interdiffusif représenté par la fréquence  $\Gamma_I$  ( $\Gamma$ ) n'est pas affecté par les forces électrostatiques, ce qui n'est pas le cas pour le mode coopératif. En effet, comme il a été établi dans l'équation (3.26), les termes électrostatiques prédominent et ce mode coopératif se comporte comme celui des systèmes de polyélectrolytes ordinaires<sup>5, 12, 13, 15</sup> où la distribution de charges le long de la chaîne est uniforme.



**Fig. 3.3a.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma'(\Gamma_T)}{q^2D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquencés symétriques chargés de mêmes signes ( $\xi_a = \xi_b = \xi$ ,  $\mu = +1$ ), et différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$  avec  $v\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi = 0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

Ces aspects sont illustrés dans la figure (3.3a) où nous avons représenté les variations de  $\Gamma_T(\Gamma')/q^2D_0$ , en fonction de  $qRg$ , pour un copolyélectrolyte dont les charges sont de mêmes signes ( $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = +1$ ) et pour différentes valeurs de  $\xi$ . A la lumière de cette figure, il apparaît un accroissement substantiel de  $\Gamma_T/q^2D_0$  dans le domaine des faibles valeurs de  $q$ , indiquant un effet polyélectrolyte significatif, comme le montre également l'équation (3.26). Par ailleurs, la position du minimum de diffusion  $q_m$  se déplace vers les grandes valeurs de  $q$  à mesure que le paramètre de charge augmente. Notons que les courbes, correspondant aux cycles, se situent en-dessous de celles de leurs homologues linéaires, ce qui signifie que ces derniers diffusent mieux que les premiers. La deuxième fréquence  $\Gamma(\Gamma_1)$  est également représentée par la figure (3.1a) dans le cas d'un

copolymère biséquilibré symétrique neutre. La comparaison des deux figures (3.1a) et (3.3a) fait apparaître un accroissement substantiel des deux fréquences  $\Gamma_I$  et  $\Gamma_T$  pour des faibles valeurs de  $q$  ainsi l'apparition d'un minimum pour un certain vecteur d'onde  $q_m$ .

L'analogie entre les systèmes copolyélectrolytes et copolymères neutres réside dans le fait que leurs propriétés similaires ont des sources entièrement différentes. En effet, dans le cas neutre, l'augmentation accentuée de la fréquence  $\Gamma_I$  est due essentiellement au préfacteur  $[P_{1/2}(q) - P_T(q)]^{-1}$  qui tend vers l'infini lorsque  $q$  tend vers zéro. D'autre part l'apparition du minimum à  $q=q_m$  dans le domaine des grandes valeurs de  $q$ , est due essentiellement au paramètre d'interaction  $\chi$ . Ce paramètre de courte portée a une origine thermodynamique et mesure le degré d'incompatibilité entre les deux espèces. Ce qui est en contradiction avec l'interaction électrostatique qui est de longue portée et qui n'est pas modifiée par l'ajout d'un sel et par l'augmentation de sa concentration.

En plus, la figure (3.1a) a révélé un déplacement vers le bas du minimum de diffusion à mesure que la concentration en polymère et le paramètre d'interaction augmente, en maintenant toujours la même position du minimum  $q_m$ . Un tel comportement constitue aussi une contradiction avec ce qui a été évoqué précédemment dans la figure (3.3a) dans le cas d'un copolyélectrolyte.

Pour mieux cerner le comportement physique d'un tel système polymérique, il sera plus judicieux d'étudier la dépendance angulaire de la fréquence de relaxation  $\Gamma_{aa}$  qui est la moyenne pondérée de  $\Gamma_T$  et  $\Gamma_I$ .

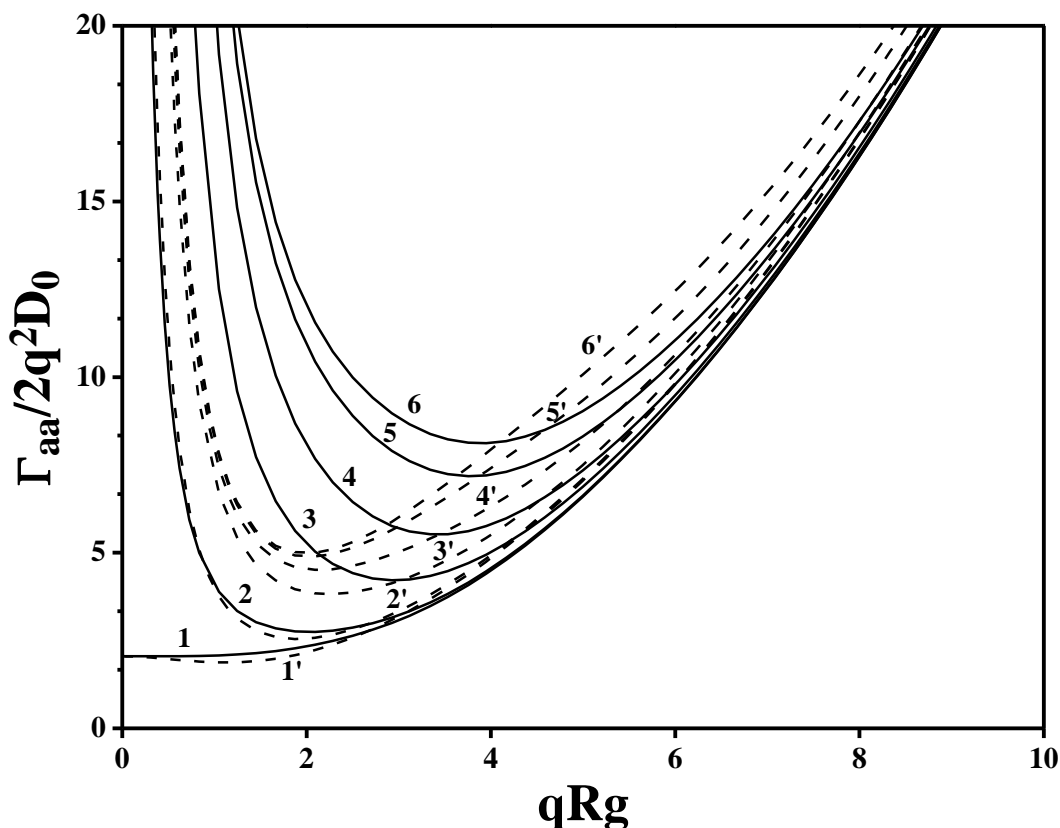
Le rapprochement des équations (3.1b), (3.24a) et (3.24b), permet d'accéder directement à la fréquence  $\Gamma_{aa}$ :

$$\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2 D_0} = \frac{\left\{1 - \frac{\chi\phi Z}{2} [P_{1/2}(q) - P_T(q)]\right\} \left\{1 + \left[v_{\text{eff}}(q) + \frac{\chi}{2}\right] \phi Z P_T(q)\right\}}{P_{1/2}(q) + v_{\text{eff}}(q) \phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.27)$$

Les variations de cette fréquence en fonction de  $qR_g$  sont représentées sur la figure (3.3b) pour différentes valeurs du paramètre d'ionisation  $\xi$ . A la lumière de cette figure, il apparaît clairement que pour une concentration et un paramètre d'interaction faible ( $v\phi Z=1$  et  $\chi/v=0.1$ ), la fréquence  $\Gamma_{aa}$  croît de façon monotone avec  $q$ , comme il a été observé dans le cas d'un copolymère neutre. On observe, en particulier, que la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2 D_0}$  augmente drastiquement aux faibles valeurs de  $q$  du

fait de la répulsion électrostatique (effet de polyélectrolyte). Cette figure montre un minimum pour toutes les valeurs du paramètre de charge  $\xi$ , sauf dans la limite neutre des copolymères cycliques.

La position du minimum se déplace vers les valeurs les plus élevées à mesure que le degré d'ionisation  $\xi$  augmente.



**Fig. 3.3b.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquencés symétriques chargés de mêmes signes ( $\xi_a = \xi_b = \xi$ ,  $\mu = +1$ ), et différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$  avec  $v\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi = 0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

La figure 3.3b révèle que les deux espèces de copolymères (linéaires et cycliques) ont un comportement qualitativement similaire. La fréquence de relaxation des chaînes cycliques est plus importante que celle de leurs homologues linéaires dans le domaine de Guinier ( $qRg < 1$ ) et s'amointrit dans le domaine des valeurs de  $q$  les plus élevées; ceci résulte de la différence d'architecture des deux types de copolyélectrolytes. Ce comportement est observé pour toutes les courbes sauf dans la limite neutre où la diffusion des copolymères cycliques est plus intense que celles de leurs homologues linéaires dans tout le domaine de  $q$ .

Il convient de préciser que, les figures (3.3b) et (3.1c) illustrent clairement la différence entre le comportement des copolymères neutres (figure (3.1c)) et celui des copolyélectrolytes (figure (3.3b)). En effet, pour  $qRg > 1$ , l'interaction thermodynamique a tendance à avoir un effet important (proche du comportement de copolymère neutre), alors que dans le régime de Guinier ( $qRg < 1$ ), c'est l'interaction électrostatique de longue portée qui domine la variation de  $\Gamma_{aa}$  (effet de copolyélectrolyte).

### (ii) Monomères de Charges Opposées ( $\mu = -1$ )

Cette hypothèse, correspondant au cas où les séquences du copolymère sont chargées différemment, illustre l'exemple d'un polyampholyte où, au lieu d'être réparties aléatoirement ou en séquences alternées, les charges + et - sont regroupées séparément dans deux séquences (polycation et polyanion). Pour une telle chaîne polyampholyte formée de séquences de même dimensions, on choisit  $\xi_a = \xi_b = \xi$  et la condition de neutralité électrique globale est remplie, la présence des petits ions n'étant pas indispensable pour remplir cette condition. Nous rappellerons que ces derniers ne sont pas assimilés à des constituants diffusant dans le mélange. S'agissant de la dynamique des mélanges de polyélectrolytes, un traitement minutieux des petits ions est probablement plus important. Leur présence ou leur absence dans les systèmes électro-neutres, tels que les solutions de polyampholytes, devraient conduire à différents processus de relaxation; en outre, nous nous sommes bornés à étudier les conditions sous lesquelles les copolymères diffusent dans la solution et ne donnent pas lieu à des micelles ou des agrégats complexes.<sup>14, 16</sup>

La substitution de  $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = -1$  dans les équations (2.19) à (2.21) donne:

$$S_{aa}(q) = S_{bb}(q) = S(q) = \frac{\varphi Z \left\{ P_{1/2}(q) + v_{\text{eff}}(q) \varphi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\}}{4 D(q)} \quad (3.28)$$

$$S_{ab}(q) = S_{ba}(q) = S'(q) = \frac{\varphi Z \left\{ P_{1/2}(q) - [v_{\text{eff}}(q) + \chi_{\text{eff}}(q)] \varphi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\}}{4 D(q)} \quad (3.29)$$

où  $v_{\text{eff}}$  est donnée par l'équation (3.24a) tandis que la quantité  $\chi_{\text{eff}}$ , elle s'exprime comme suit:

$$\chi_{\text{eff}}(q) = \chi - 2\alpha(q)\xi^2 \quad (3.30)$$

et

$$D(q) = \left\{ 1 - \frac{\chi_{\text{eff}}(q)}{2} \varphi Z [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \left\{ 1 + \left[ v + \frac{\chi}{2} \right] \varphi Z P_T(q) \right\} \quad (3.31)$$



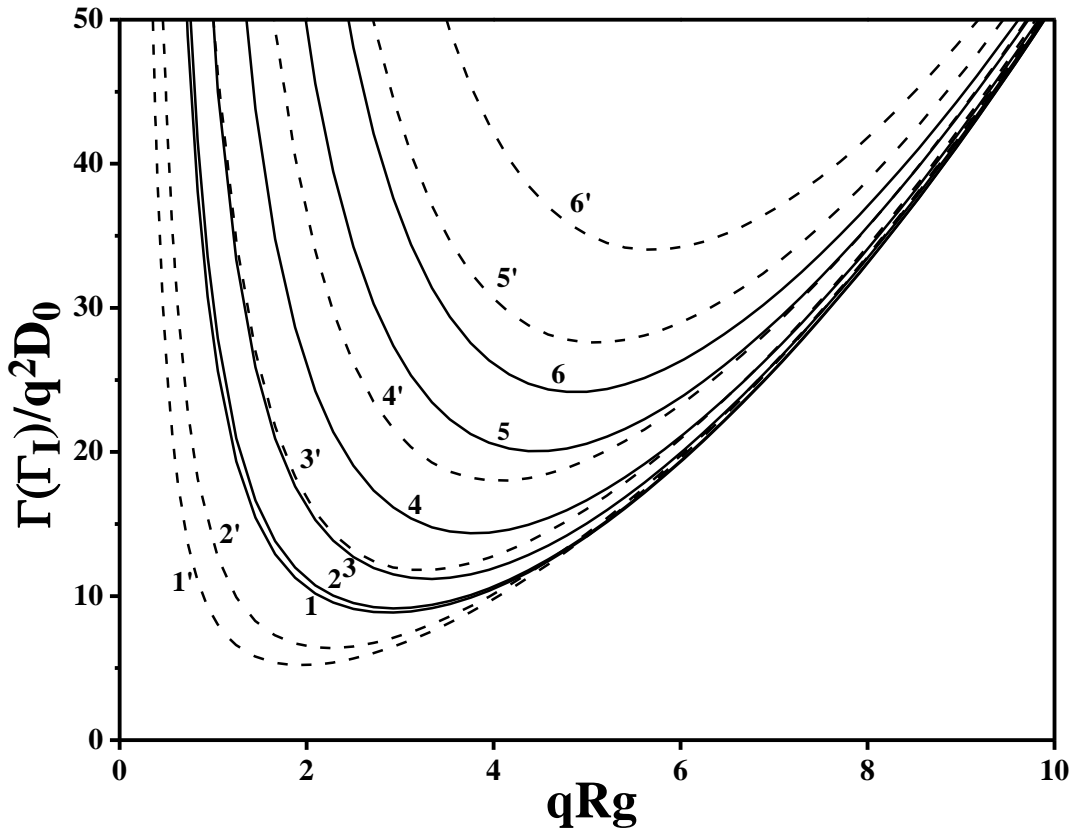
En fait, nous observons que ces résultats sont presque identiques à celles obtenus dans la limite neutre, en prenant toutefois la précaution de remplacer respectivement  $v$  et  $\chi$  par  $v_{\text{eff}}$  et  $\chi_{\text{eff}}$ . Dans ces conditions les fréquences des deux modes propres sont données par:

$$\frac{\Gamma}{q^2 D_0} = \frac{\Gamma_I}{q^2 D_0} = \frac{1}{P_{1/2}(q) - P_T(q)} - \frac{\chi_{\text{eff}}(q) \phi Z}{2} \quad (3.32)$$

et

$$\frac{\Gamma'}{q^2 D_0} = \frac{\Gamma_T}{q^2 D_0} = \frac{1}{P_T(q)} + \left[ v + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z \quad (3.33)$$

Cependant, à l'opposé du cas des monomères chargés similairement, la quantité  $\Gamma'(\Gamma_T)$  est indépendante de  $\xi$ , tandis que  $\Gamma(\Gamma_I)$  dépend de  $\xi$ . Cela signifie que, dans les fluctuations totales de densité monomérique, il se produit une compensation nette entre attractions de monomères chargés différemment et répulsions de monomères de même espèce. Cette observation est illustrée en écrivant que  $v_{\text{eff}}(q) + \frac{1}{2} \chi_{\text{eff}}(q) = v + \frac{\chi}{2}$ . Quant à la quantité  $\Gamma(\Gamma_I)$ , elle décrit les fluctuations dans le paramètre d'ordre qui est proportionnel à la différence des densités monomériques ( $\rho_1 - \rho_2$ ); par conséquent, on doit s'attendre à une forte sensibilité aux effets électrostatiques. Ces aspects sont représentés graphiquement sur la figure 3.4a montrant les variations de la quantité  $\frac{\Gamma(\Gamma_I)}{q^2 D_0}$ , en fonction de  $qRg$ , pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$ . A cet égard, il y a lieu de noter que, dans la limite thermodynamique, les quantités  $\Gamma(\Gamma_I)$ , à fortiori,  $\Gamma'(\Gamma_T)$  sont indépendantes du paramètre de charge  $\xi$ . Par ailleurs, la différence  $[P_{1/2}(q) - P_T(q)]$  étant toujours nulle à  $q = 0$ , il est clair que la quantité  $\Gamma(\Gamma_I)$ , croît substantiellement dans de domaine de Guinier ( $qRg < 1$ ). L'analyse de cette figure montre que les variations de la fréquence  $\Gamma(\Gamma_I)$  sont tout-à-fait sensibles aux effets électrostatiques quel que soit l'architecture du copolymère (linéaire ou cyclique). En effet, la compatibilité entre les deux séquences A et B est plus effective pour des faibles valeurs de  $q$ . Cette figure représente un bon exemple de la combinaison entre la limite neutre et l'effet de polyélectrolyte. Effectivement, une augmentation importante de  $\Gamma_I$  est observée pour les faibles valeurs de  $q$  ainsi qu'un minimum pour un vecteur d'onde  $q_m$  bien défini quel que soit la valeur de  $\xi$  y compris la limite neutre ( $\xi=0$ ). Ainsi, la position du minimum de diffusion se déplace vers les grandes valeurs de  $q$  à mesure que le paramètre de charge  $\xi$  augmente.



**Fig. 3.4a.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma(\Gamma_I)}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquencés symétriques chargés de signes opposés ( $\xi_a = \xi_b = \xi$ ,  $\mu = -1$ ), et différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$  avec  $v\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi = 0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

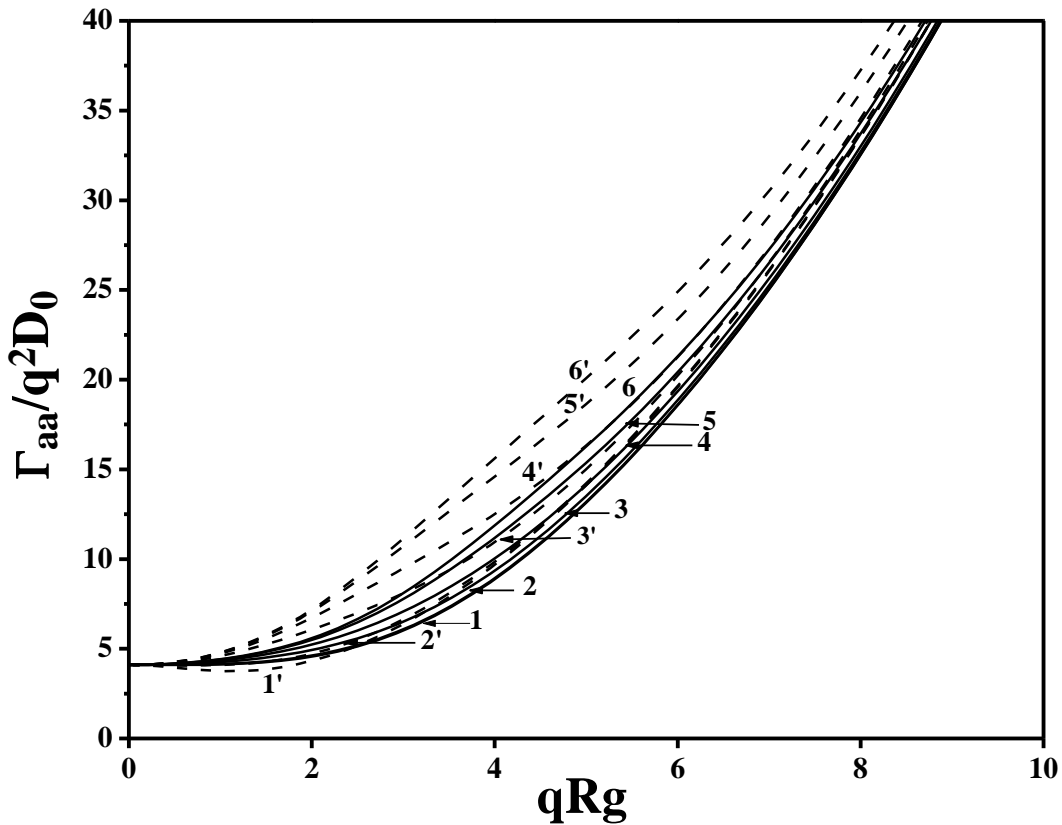
S'agissant de la fréquence de relaxation  $\Gamma_{aa}$ , elle s'exprime en remplaçant  $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = -1$  dans les équations (3.1b), (2.10a), (2.20) et (2.21). Dans ces conditions, cette fréquence prend une forme simple. En fait, nous observons que le résultat, obtenu dans la limite neutre, demeure valable, en prenant toutefois la précaution de remplacer respectivement  $v$  et  $\chi$  par  $v_{\text{eff}}$  et  $\chi_{\text{eff}}$  comme suit:

$$\frac{\Gamma_{aa}}{2q^2 D_0} = \frac{\left\{ 1 - \frac{\chi_{\text{eff}}(q)\phi Z}{2} [P_{1/2}(q) - P_T(q)] \right\} \left\{ 1 + \left[ v + \frac{\chi}{2} \right] \phi Z P_T(q) \right\}}{P_{1/2}(q) + v_{\text{eff}}(q)\phi Z P_T(q) [P_{1/2}(q) - P_T(q)]} \quad (3.34)$$

Il convient de noter que, dans la limite thermodynamique (à  $q=0$ ), cette expression est indépendante des forces électrostatiques.

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{aa}}{2q^2 D_0} = 1 + \left( \nu + \frac{\chi}{2} \right) \phi Z \quad (3.35)$$

Les variations de la fréquence  $\Gamma_{aa}/q^2 D_0$  en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$  sont représentées sur la figure (3.4b) pour différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$ , il apparaît un accroissement substantiel de  $\Gamma_{aa}/q^2 D_0$  pour toutes les valeurs de  $\xi \neq 0$ . Dans la limite neutre  $\xi=0$ , nous obtenons un minimum assez marqué comme c'est déjà trouvé dans la figure (3.1c) pour des valeurs relativement faibles de la concentration et du paramètre d'interaction ( $\nu\phi Z=1$  et  $\chi/\nu=0.1$ ).



**Fig. 3.4b.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_0}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg$ , pour des copolymères biséquenceés symétriques chargés de signes opposés ( $\xi_a = \xi_b = \xi$ ,  $\mu = -1$ ), et différentes valeurs du paramètre de charge  $\xi$  avec  $\nu\phi Z=1$  et  $\frac{\chi}{\nu}=0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $\xi = 0$  (copolymère neutre), 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 et 0.1.

Par conséquent, il apparaît que les caractéristique de  $\Gamma'(\Gamma_T)$  prédominent, dans le domaine des grandes valeurs de  $q$ , sur le comportement de la fréquence  $\Gamma_{aa}$ , puisqu'elle n'est pas affectée par le paramètre d'ionisation  $\xi$ . Néanmoins, les courbes de la figure (3.4b) sont tout-à-fait sensibles aux effets électrostatiques. Cela signifie que la contribution du mode interdiffusif représenté par la grandeur  $\Gamma(\Gamma_I)$  n'est pas négligeable.

L'analyse de cette figure montre que les copolymères linéaires et cycliques ont un comportement qualitativement similaire et le pic disparaît à mesure que le paramètre de charge  $\xi$  augmente dans le cas des chaînes linéaires. Notons que les courbes, correspondant aux cycles, se situent en-dessous de celles de leurs homologues linéaires, ce qui signifie que ces derniers diffusent mieux que les premiers.

Bien que la fréquence moyenne  $\Gamma_{aa}$  définit la relaxation initiale du facteur de structure  $S_{aa}(q,t)$ , la dynamique d'une séquence est fortement liée à celle de la chaîne totale à cause de la liaison covalente entre les deux séquences A et B.

### 3.3. Copolymère Biséquence non Symétrique en Solution

En substance, l'étude des effets de distribution de charge et de la limite neutre des copolymères biséquenceés symétriques fait ressortir que la propriété de symétrie introduit des simplifications substantielles car les fonctions de diffusion peuvent être exprimées uniquement en termes de deux facteurs de forme. Si les deux séquences du copolymère ont des tailles différentes, la symétrie est rompue et, par conséquent, les trois facteurs de forme  $P_a(q)$ ,  $P_b(q)$  et  $P_T(q)$ , représentant respectivement ceux des séquences A, B et de la chaîne totale, sont nécessaires pour décrire la configuration interne des chaînes. Dans ce qui va suivre, nous examinerons les implications de cette dissymétrie et, dans quelle mesure, les résultats ci-dessus sont modifiés dans des conditions similaires de distribution de charges.

#### 3.3.1. Cas d'un Système Neutre

Les facteurs de structures  $S_{ij}(q)$ ,  $S_T(q)$  et  $S_I(q)$  s'obtiennent aisément à partir des précédentes équations en posant  $\xi_a=\xi_b=0$ , comme suit:

$$S_{aa}(q) = \frac{u^2 \varphi Z \left[ P_a(q) + v(1-u)^2 \varphi Z \delta P(q) \right]}{D_n(q)} \quad (3.36a)$$

$$S_{bb}(q) = \frac{(1-u)^2 \varphi Z \left[ P_b(q) + v u^2 \varphi Z \delta P(q) \right]}{D_n(q)} \quad (3.36b)$$

$$S_{ab}(q) = S_{ba}(q) = \frac{u(1-u)\varphi Z [P_{ab}(q) - (v+\chi)u(1-u)\varphi Z \delta P(q)]}{D_n(q)} \quad (3.36c)$$

d'où:

$$S_T(q) = \frac{\varphi Z [P_T(q) - 2\chi u^2(1-u)^2 \varphi Z \delta P(q)]}{D_n(q)} \quad (3.36d)$$

$$S_I(q) = \frac{\varphi Z \{P_I(q) + [v + 2\chi u(1-u)] \varphi Z \delta P(q)\}}{D_n(q)} \quad (3.36e)$$

Les quantités  $D_n(q)$  et  $\delta P(q)$  sont données respectivement par les équations (2.10b) et (2.11b).

Cependant, il convient de souligner, que la fréquence moyenne  $\Gamma_{aa}$  représentant la relaxation initiale du facteur de structure  $S_{aa}(q,t)$ , s'exprime comme suit:

$$\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}} = \frac{u\varphi Z}{S_{aa}(q)} = \frac{D_n(q)}{u [P_a(q) + v(1-u)^2 \varphi Z \delta P(q)]} \quad (3.37)$$

Alors que la fréquence totale  $\Gamma_T$  est donnée par la relation suivante:

$$\frac{\Gamma_T}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{S_T(q)} = \frac{D_n(q)}{P_T(q) - 2\chi u^2(1-u)^2 \varphi Z \delta P(q)} \quad (3.38)$$

S'agissant de la fréquence de relaxation intermédiaire  $\Gamma_I$ , elle s'exprime par:

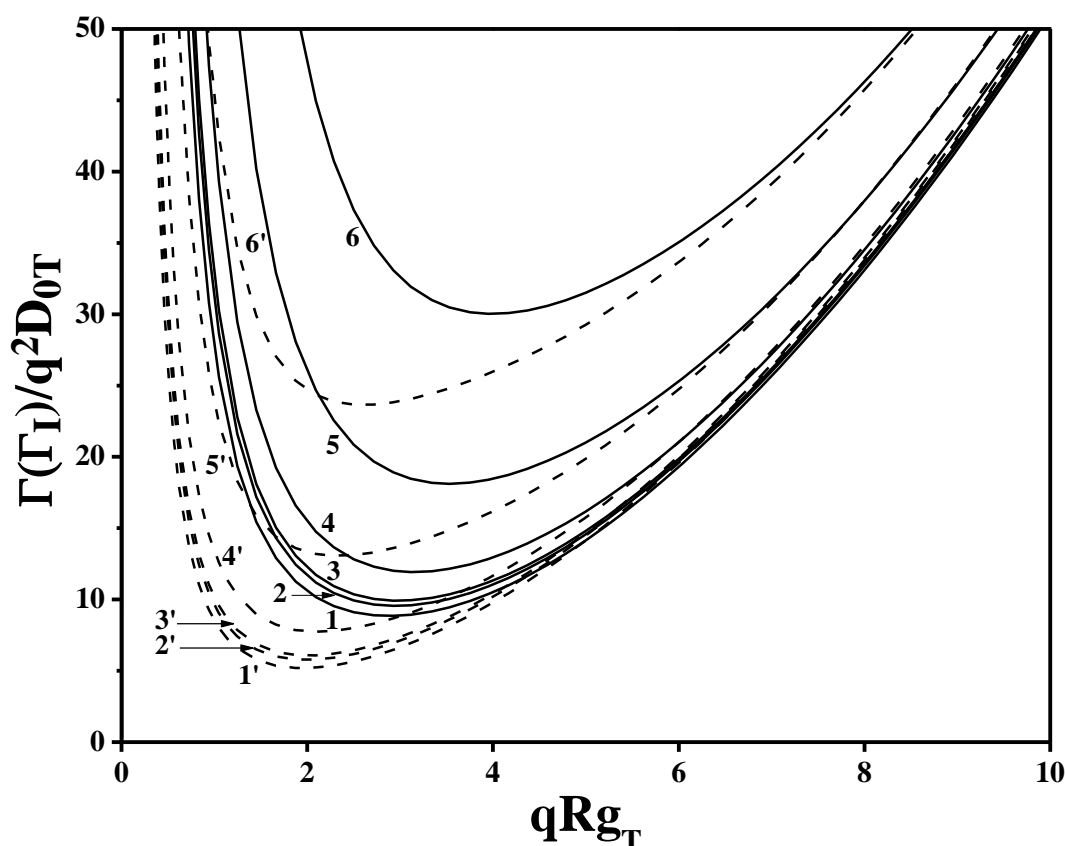
$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{u(1-u)S_I(q)} = \frac{D_n(q)}{u(1-u) \{P_I(q) + [v + 2\chi u(1-u)] \varphi Z \delta P(q)\}} \quad (3.39)$$

tandis que le rapprochement des équations (2.16a) et (2.16b), fournit les relations exprimant les fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$ :

$$\frac{\Gamma, \Gamma'}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{2\Delta S(q)} \left\{ (1-u)S_{aa}(q) + uS_{bb}(q) \pm \sqrt{[(1-u)S_{aa}(q) - uS_{bb}(q)]^2 + 4u(1-u)S_{ab}^2(q)} \right\} \quad (3.40)$$

Les calculs numériques de ces fréquences ( $\Gamma$ ,  $\Gamma'$ ) ont montré l'identification respectif de ces dernières avec les fréquences intermédiaire et totale ( $\Gamma_I$ ,  $\Gamma_T$ ) c-à-d  $\Gamma = \Gamma_I$  et  $\Gamma' = \Gamma_T$ . Notant que les quantités  $D_{0a}$  et  $D_{0T}$  représentent respectivement le coefficient de diffusion de la séquence A et de la chaîne totale.

Il convient de rappeler que  $\Gamma_T$  est la fréquence caractérisant le mode coopératif qui représente les fluctuations de concentration totale tandis que  $\Gamma_I$  est celle qui caractérise le mode interdiffusif décrivant le mouvement relatif d'une chaîne polymérique A par rapport à une autre chaîne B. Dans ces conditions, le mode interdiffusif est plus rapide que le mode coopératif, dans le cas d'un copolymère, puisque les deux séquences A et B sont reliées entre elles par une liaison covalente, en plus de ça le mode interdiffusif lui correspond la fréquence propre la plus grande  $\Gamma$  (équation (3.40)).



**Fig.3.5a.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma(\Gamma_I)}{q^2D_{0T}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour

des copolymères biséquenceés non symétriques neutres et pour différentes valeurs de la composition

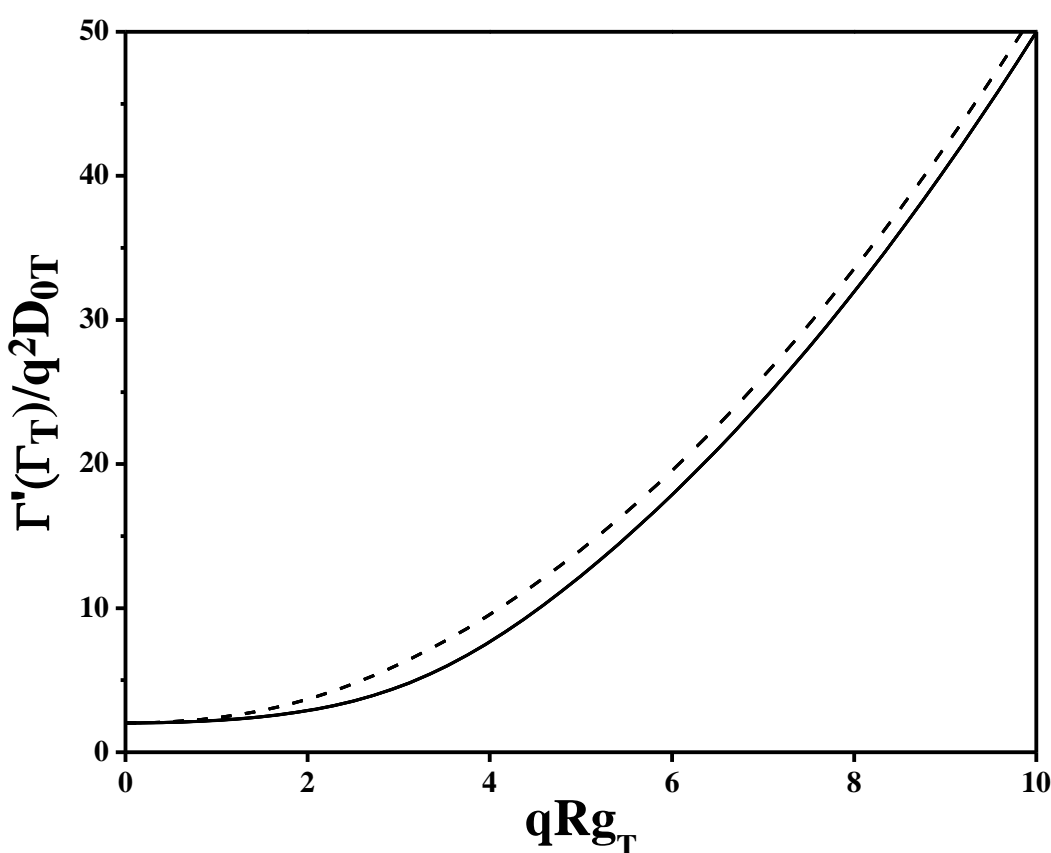
$u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes

cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à

$u=0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .

A cet effet, nous avons mis en évidence, sur les figures (3.5a) et (3.5b), les variations respectives des quantités  $\frac{\Gamma(\Gamma_T)}{q^2 D_{0T}}$  et  $\frac{\Gamma'(\Gamma_T)}{q^2 D_{0T}}$ , en fonction de  $qRg_T$ , pour différentes valeurs de la composition

$u$ . La première figure montre un minimum pour toutes les valeurs de  $u$  et sa position est légèrement décalée vers les valeurs de  $q$  les plus élevées à mesure que la composition  $u$  augmente, pour les deux structures polymériques. Cette figure montre aussi que les copolymères linéaires et cycliques ont un comportement qualitativement similaire, la seule différence, subsistant dans les courbes de diffusion, réside dans le fait que la diffusion par des chaînes linéaires est plus importante que celle par leurs homologues cycliques; ceci permet de conclure que l'architecture influe substantiellement sur l'intensité diffusée.



**Fig.3.5b.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma'(\Gamma_T)}{q^2 D_{0T}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour

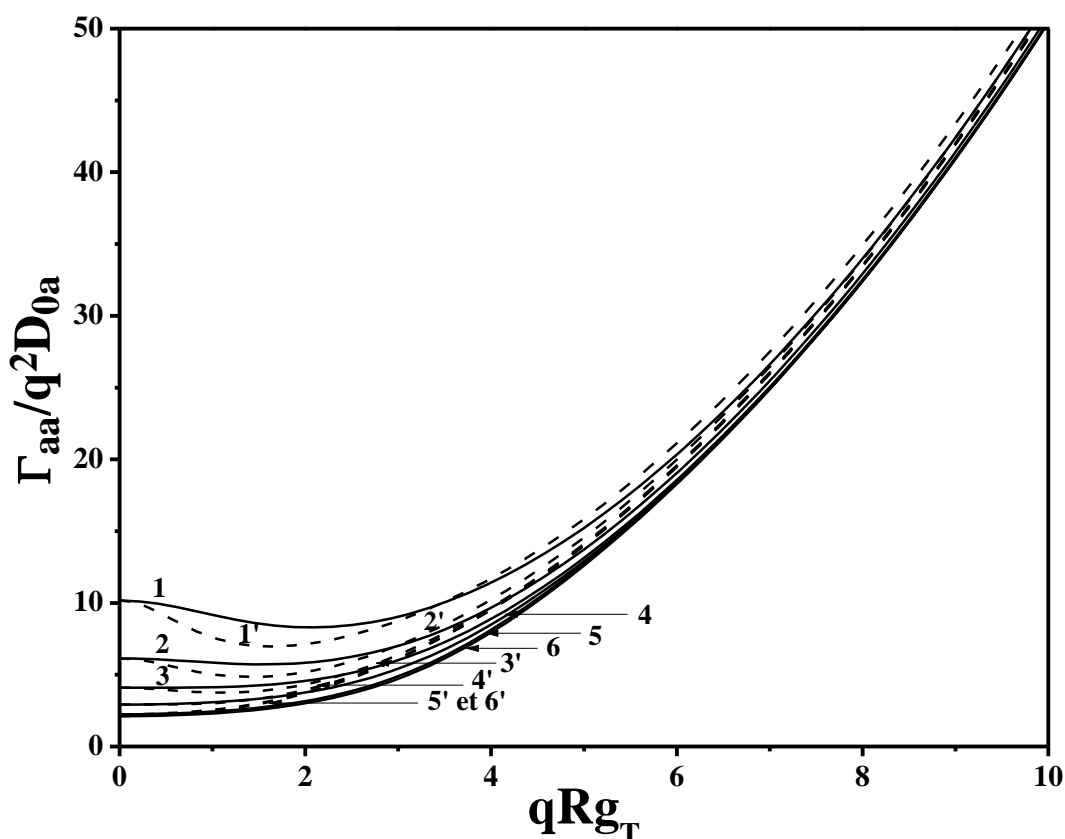
des copolymères biséquenceés non symétriques neutres et pour différentes valeurs de la composition

$$u = \frac{Z_a}{Z}, \text{ avec } v\phi Z = 1 \text{ et } \frac{\chi}{v} = 0.1. \text{ Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes}$$

cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; cette

figure montre que la fréquence  $\frac{\Gamma'(\Gamma_T)}{q^2 D_{0T}}$  est indépendante de la composition  $u$ .

L'analyse de la figure 3.5b révèle que le mode coopératif est indépendant de la composition  $u$  et proportionnel au vecteur d'onde de diffusion  $q$ . Ce comportement, bien qu'il ne soit pas évident d'après les équations donnant  $\Gamma'$  et  $\Gamma_T$ , paraît normal puisque  $\Gamma_T$  et par conséquent  $\Gamma'$  reflète la dynamique de la chaîne totale sans tenir compte de la composition  $u$ . Cependant, pour des faibles valeurs de  $q$  ( $qRg \ll 1$ ), la fréquence  $\Gamma'$  ( $\Gamma_T$ ) tend vers une valeur constante lorsque  $q \rightarrow 0$ . Notons que les courbes, correspondant aux cycles, se situent en-dessous de celles de leurs homologues linéaires, ce qui signifie que ces derniers diffusent mieux que les premiers.



*Fig.3.5c. Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour*

*des copolymères biséquencés non symétriques neutres et pour différentes valeurs de la composition*

$u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$  et  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes

*cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de haut en bas, les deux séries de courbes correspondent respectivement à*

$u=0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .



Par ailleurs, nous avons représenté sur la figure (3.5c) la dépendance angulaire de la fréquence moyenne  $\Gamma_{aa}$  pour différentes valeurs de la composition  $u$  avec  $v\phi Z=1$  et  $\chi/v=0.1$ . L'analyse de cette figure, montre que le minimum tend à disparaître à mesure que la composition  $u$  augmente, et il est légèrement décalé vers les valeurs de  $q$  les plus faibles pour les deux structures polymériques. Pour des valeurs de  $u$  telles que  $1/2 < u < 1$ , l'accroissance des courbes est pratiquement régulière; ceci signifie que la nature homopolymère neutre prédomine, tandis que, pour des valeurs de  $u$  inférieures à  $1/2$ , l'effet copolymère apparaît systématiquement et le minimum de diffusion est d'autant plus prononcé que la composition  $u$  est moins importante. Par ailleurs, dans le domaine des faibles valeurs de  $q$ , nous observons que, pour des chaînes linéaires, la fréquence de relaxation  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}}$  est moins importante quand on la compare à celle de leurs homologues cycliques, à l'exception des deux dernières courbes (5) et (6) qui montrent que le signal de diffusion des copolymères linéaires est plus intense dans tout le domaine du vecteur d'onde  $q$ .

### 3.3.2. Cas d'un Système Chargé

#### 3.3.2.1. Copolymère partiellement chargé ( $\xi_a \neq 0$ et $\xi_b = 0$ )

Pour illustrer clairement l'effet de l'interaction électrostatique de longue portée sur les fréquences de relaxation, exprimons d'abord les facteurs de structure. En posant  $\xi_b=0$  dans les équations (2.7), (2.12) et (2.13), on obtient:

$$S_{aa}(q) = \frac{u^2 \phi Z \left[ P_a(q) + v(1-u)^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.41a)$$

$$S_{bb}(q) = \frac{(1-u)^2 \phi Z \left[ P_b(q) + \left( v + \alpha(q) \xi_a^2 \right) u^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.41b)$$

$$S_{ab}(q) = S_{ba}(q) = \frac{u(1-u) \phi Z \left[ P_{ab}(q) - (v + \chi) u(1-u) \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.41c)$$

Les facteurs de structure totale  $S_T(q)$  et intermédiaire  $S_I(q)$  s'expriment, alors comme suit:

$$S_T(q) = \frac{\phi Z \left[ P_T(q) + \left( \alpha(q) \xi_a^2 - 2\chi \right) u^2 (1-u)^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.42)$$

$$S_I(q) = \frac{\varphi Z \left\{ P_I(q) + \left[ v + 2\chi u(1-u) + \alpha(q) u^2 \xi_a^2 \right] \varphi Z \delta P(q) \right\}}{D(q)} \quad (3.43)$$

où le dénominateur  $D(q)$  est donné par les équations (2.10).

De la même façon que précédemment, nous allons exprimer les fréquences de relaxation  $\Gamma_{aa}$ ,  $\Gamma_T$  et  $\Gamma_I$  pour un copolymère biséquence non symétrique partiellement chargé. Les résultats obtenus sont les suivants:

$$\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}} = \frac{u\varphi Z}{S_{aa}(q)} = \frac{D(q)}{u \left[ P_a(q) + v(1-u)^2 \varphi Z \delta P(q) \right]} \quad (3.44)$$

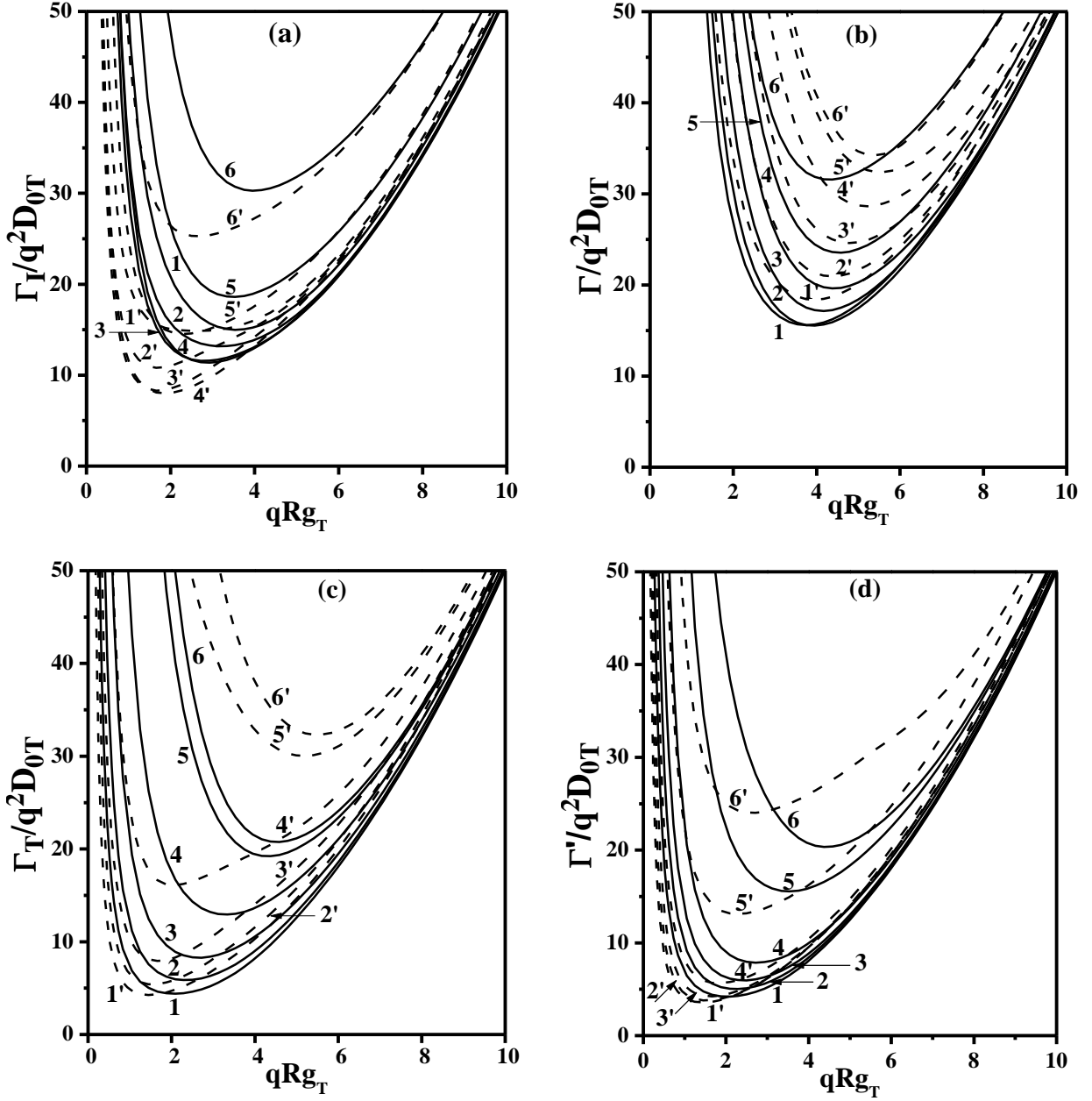
$$\frac{\Gamma_T}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{S_T(q)} = \frac{D(q)}{P_T(q) + \left( \alpha(q) \xi_a^2 - 2\chi \right) u^2 (1-u)^2 \varphi Z \delta P(q)} \quad (3.45)$$

$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{u(1-u)S_I(q)} = \frac{D(q)}{u(1-u) \left\{ P_I(q) + \left[ v + 2\chi u(1-u) + \alpha(q) u^2 \xi_a^2 \right] \varphi Z \delta P(q) \right\}} \quad (3.46)$$

Le rapprochement des équations (3.41) et (3.40), a révélé que les fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  diffèrent complètement des fréquences intermédiaire  $\Gamma_I$  et totale  $\Gamma_T$ . Cependant, il y a lieu de préciser que la représentation graphique de ces quatre fréquences doit être faite séparément. En effet, les figures (3.6a) et (3.6b) illustrent clairement cette différence, où nous avons représenté respectivement la dépendance angulaire des quantités  $\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}}$  et  $\frac{\Gamma}{q^2 D_{0T}}$  pour des copolymères

biséquencés non symétriques partiellement chargés ( $\xi_a \neq 0$  et  $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs de la composition,  $u \equiv \frac{Z_a}{Z}$  avec  $\frac{\chi}{v} = 0.1$ ,  $v\varphi Z = 1$  et  $\xi_a = 0,1$ .

La figure (3.6a) fait apparaître un comportement similaire à celui mis en évidence sur la figure (3.5a) et une sensibilité relativement faible au paramètre de charge  $\xi_a$ . La figure (3.6b) confirme ce comportement puisqu'elle illustre les variations de la fréquence propre  $\Gamma$  pour le même système polymérique en utilisant les mêmes paramètres numériques. La comparaison des deux figures permet de révéler que les minimums se déplacent légèrement vers les valeurs élevées de  $q$  à mesure que la composition  $u$  augmente à l'exception de la dernière courbe, pour les deux structures polymériques, (6 et 6') correspondant à  $u=0.95$  qui s'est décalé vers les faibles valeurs de  $q$ . Par ailleurs, il convient de préciser que dans la première figure les chaînes cycliques diffusent mieux que leurs homologues linéaires, par contre ce résultat se controve lorsque le signal diffusant est celui de la fréquence propre  $\Gamma$ .



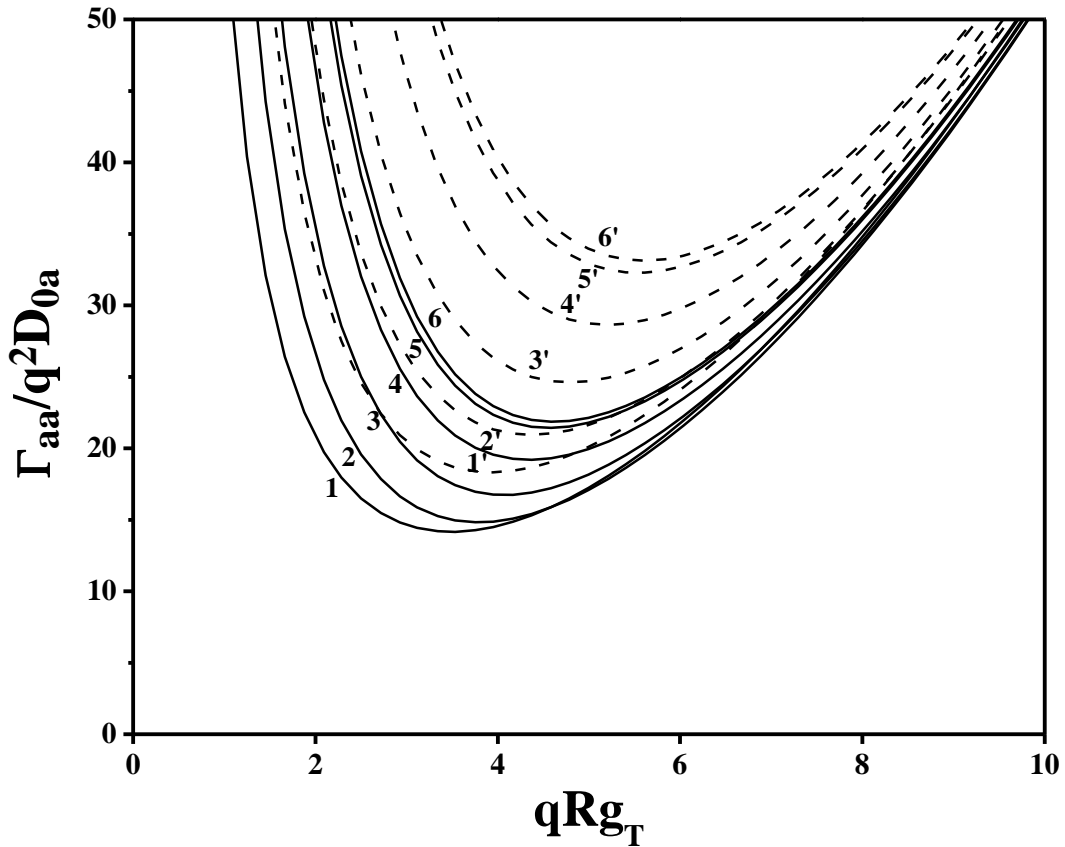
**Fig.3.6.** Variations des quantités  $\frac{\Gamma_I}{q^2D_{0T}}$ ,  $\frac{\Gamma}{q^2D_{0T}}$  et  $\frac{\Gamma_T}{q^2D_{0T}}$ ,  $\frac{\Gamma'}{q^2D_{0T}}$ , en fonction du vecteur

d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques partiellement

chargés ( $\xi_a \neq 0$  et  $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$ ,

$\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $\xi_a = 0, 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que

celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5, 6) et (1', 2', 3', 4', 5', 6') correspondent respectivement à  $u=0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et 0.95.



**Fig.3.6e.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2D_{0a}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques partiellement chargés ( $\xi_a \neq 0$  et  $\xi_b = 0$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$ ,  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $\xi_a = 0.1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; en parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes correspondent respectivement à  $u=0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .

L'évolution angulaire de la fréquence de relaxation totale  $\frac{\Gamma_T}{q^2D_{0T}}$  est illustrée sur la figure (3.6c) pour diverses valeurs de la composition  $u$ . Contrairement à la limite neutre, il apparaît que la quantité  $\Gamma_T$  dépend fortement de la composition  $u$ . Cette observation n'est pas surprenante en ce sens que les chaînes sont partiellement chargées et, de ce point de vue, une forte symétrie se manifeste entre les deux séquences conduisant à une forte dépendance avec  $u$ . La comparaison des courbes de la figure (3.6c) avec ceux de la figure (3.6d), représentant les variations de la quantité  $\frac{\Gamma'}{q^2D_{0T}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques partiellement chargés ( $\xi_b = 0$ ) et pour différentes

valeurs de  $u$ , fait apparaître une similitude particulièrement qualitative faible valeur  $u$ . L'analyse de cette figure montre que le minimum se déplace légèrement vers le domaine des fortes valeurs de  $q$ , à mesure que la composition  $u$  augmente.

Cependant, nous avons représenté les variations de la fréquence moyenne  $\Gamma_{aa}$  en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$  pour différentes valeurs de  $u$ . A la lumière de cette figure, il apparaît un accroissement substantiel de  $\Gamma_{aa}/q^2D_{0a}$  dans le domaine des faibles valeurs de  $q$ , indiquant un effet polyélectrolyte significatif, contrairement à la limite neutre où cette fréquence demeure constante dans cet intervalle. Notons que les courbes, correspondant aux cycles, se situent en-dessous de celles de leurs homologues linéaires, ce qui signifie que ces derniers diffusent mieux que les premiers.

### 3.3.2.2. Copolymère Totalement Chargé ( $\xi_a \neq 0$ et $\xi_b \neq 0$ )

#### (i) Cas des Monomères de Charges Similaires ( $\mu = +1$ )

Quant aux facteurs de structure des copolymères chargés similairement, leurs expressions se déduisent immédiatement en posant  $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = +1$  dans les équations (2.7), (2.10), (2.12) et (2.13); en effet, comme cela a été souligné dans des conditions similaires, on aboutit à des résultats qui peuvent être mis sous les mêmes formes que dans la limite neutre, avec un paramètre de volume exclu modifié  $v_{eff}(q)$  défini par l'équation (3.24a) comme suit:

$$S_{aa}(q) = \frac{u^2 \phi Z \left[ P_a(q) + v_{eff}(q)(1-u)^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.47a)$$

$$S_{bb}(q) = \frac{(1-u)^2 \phi Z \left[ P_b(q) + v_{eff}(q)u^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.47b)$$

$$S_{ab}(q) = S_{ba}(q) = \frac{u(1-u) \phi Z \left[ P_{ab}(q) - (v_{eff}(q) + \chi)u(1-u) \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.47c)$$

et les facteurs de structure totale et intermédiaire:

$$S_T(q) = \frac{\phi Z \left[ P_T(q) - 2\chi u^2(1-u)^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.48)$$

$$S_I(q) = \frac{\phi Z \left\{ P_I(q) + [v_{eff}(q) + 2\chi u(1-u)] \phi Z \delta P(q) \right\}}{D(q)} \quad (3.49)$$

avec

$$D(q) = 1 + \frac{\chi}{2} \varphi Z \left[ P_T(q) - 2u^2 P_a(q) - 2(1-u)^2 P_b(q) \right] + \left( v_{\text{eff}} + \frac{\chi}{2} \right) \varphi Z \left[ P_T(q) - 2\chi \varphi Z u^2 (1-u)^2 \delta P(q) \right] \quad (3.50)$$

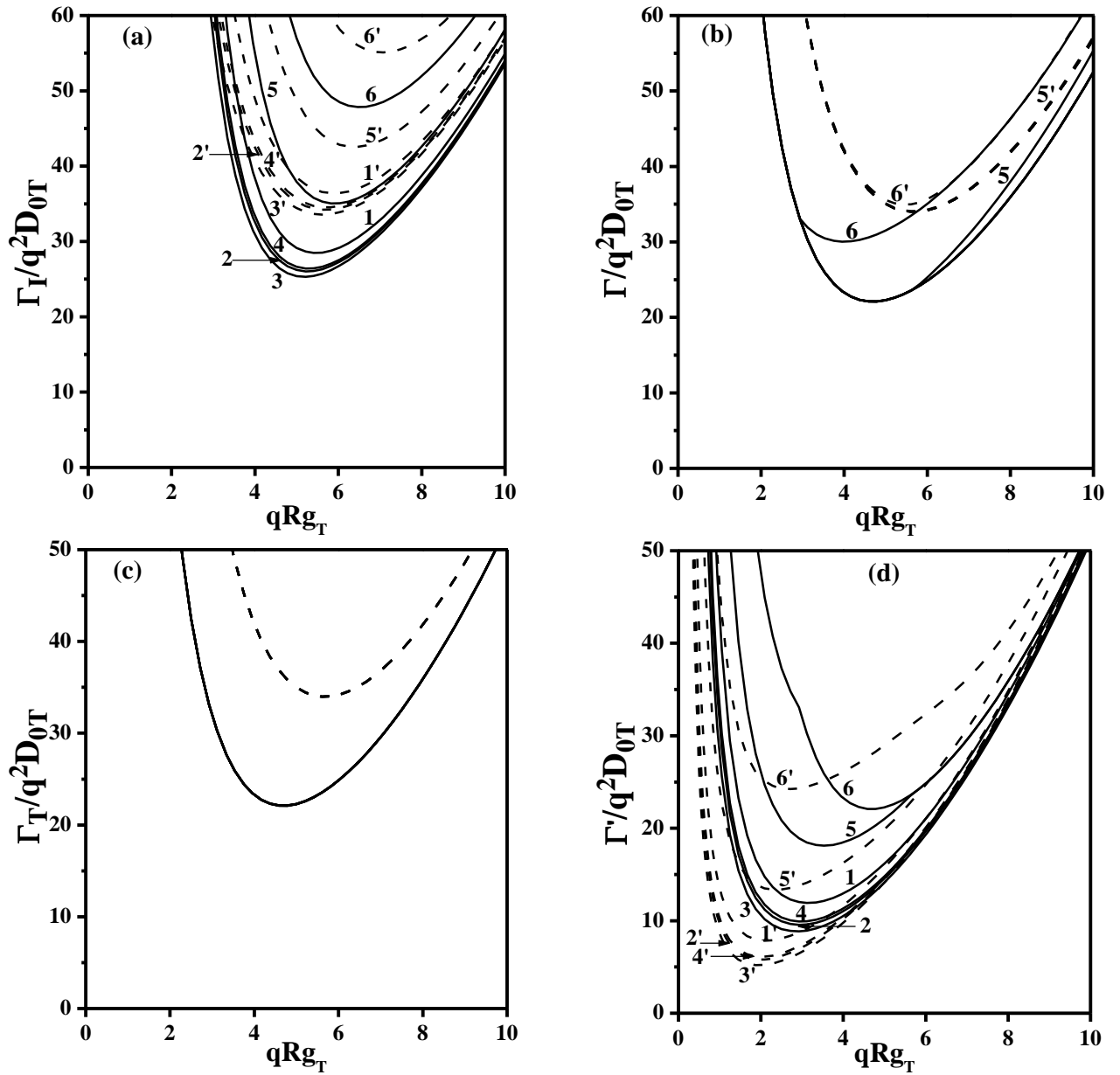
En ce qui concerne les fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  déterminées par la substitution des équations (3.47) dans l'équation (3.40), pour un copolymère chargé similairement, nous avons abouti au même résultat trouvé précédemment, est que ces fréquences sont complètement différentes aux fréquences intermédiaire  $\Gamma_I$  et totale  $\Gamma_T$ . Cependant, les fréquences de relaxation  $\Gamma_{aa}$ ,  $\Gamma_T$  et  $\Gamma_I$  se déduisent en remplaçant respectivement, les équations (3.48) à (3.50) dans celles (2.18) à (2.20):

$$\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}} = \frac{u \varphi Z}{S_{aa}(q)} = \frac{D(q)}{u \left[ P_a(q) + v_{\text{eff}}(q) (1-u)^2 \varphi Z \delta P(q) \right]} \quad (3.51)$$

$$\frac{\Gamma_T}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{S_T(q)} = \frac{D(q)}{P_T(q) + \left( \alpha(q) \xi_a^2 - 2\chi \right) u^2 (1-u)^2 \varphi Z \delta P(q)} \quad (3.52)$$

$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{u(1-u) S_I(q)} = \frac{D(q)}{u(1-u) \left\{ P_I(q) + \left[ v_{\text{eff}}(q) + 2\chi u(1-u) \right] \varphi Z \delta P(q) \right\}} \quad (3.53)$$

Les variations de la fréquence de relaxation intermédiaire normalisée  $\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}}$ , en fonction de  $qR_{gT}$  sont représentées sur la figure (3.7a) pour diverses valeurs de la composition  $u$  et pour un paramètre de charge  $\xi_a = \xi_b = \xi = 0.1$ , avec  $\chi/v = 0.1$  et  $v\varphi Z = 1$ . Contrairement à la limite neutre, il apparaît une augmentation importante de  $\Gamma_I / q^2 D_{0T}$  à mesure que  $u$  croît, indiquant un effet polyélectrolyte significatif dans tout le domaine du vecteur d'onde  $q$ . Par ailleurs, il convient de préciser que, les copolymères linéaires diffusent plus rapidement que leurs homologues cycliques. Cette observation s'accorde avec le résultat obtenu pour la fréquence propre  $\Gamma$ , où nous avons représenté sur la figure (3.7b) les variations de cette dernière en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qR_{gT}$  pour les même valeurs de  $u$ , à fin de mettre en évidence la différence entre les fréquences  $\Gamma_I$  et  $\Gamma$ . L'analyse de cette figure, montre une indépendance avec la composition pour les copolymères linéaires et cycliques à l'exception de  $u = 0.2, 0.9$  et  $0.95$ . Cette indépendance apparaît clairement pour les faibles valeurs de  $q$ .

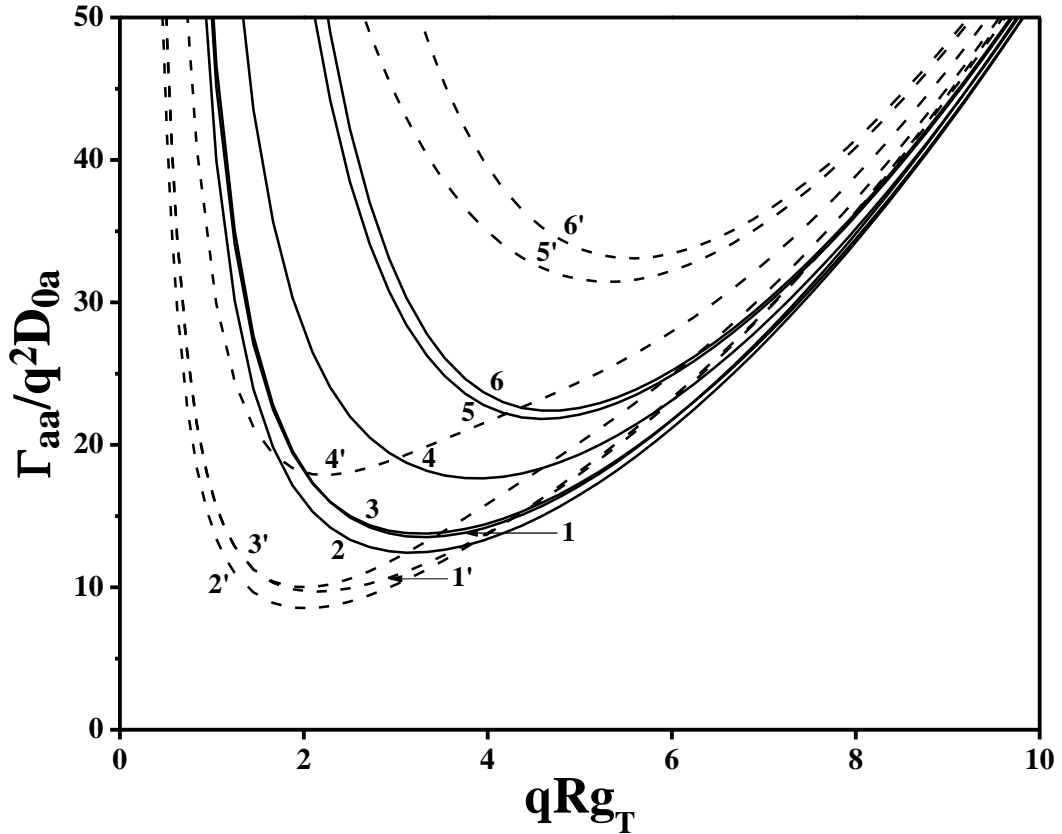


**Fig.3.7.** Variations des quantités  $\frac{\Gamma_I}{q^2D_{0T}}$ ,  $\frac{\Gamma}{q^2D_{0T}}$  et  $\frac{\Gamma_T}{q^2D_{0T}}$ ,  $\frac{\Gamma'}{q^2D_{0T}}$ , en fonction du vecteur

d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques chargés ( $\xi_a=\xi_b=\xi$  et

$\mu=+1$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$ ,  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $\xi=0,1$ .

Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5, 6) et (1', 2', 3', 4', 5', 6') correspondent respectivement à  $u=0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .



**Fig.3.7e.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques chargés ( $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = +1$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$ ,  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $\xi = 0,1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5, 6) et (1', 2', 3', 4', 5', 6') correspondent respectivement à  $u = 0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .

Quant à la fréquence de relaxation totale  $\Gamma_T$  exprimée par l'équation (3.53) et bien que la composition  $u$  apparaisse dans cette équation et ne puisse pas à priori être simplifiée, on trouve que la quantité  $\Gamma_T$  ne dépend pas de la composition du copolymère. Ce comportement, illustré sur la figure (3.7c), est en accord avec la limite neutre mais il est en opposition avec celui observé pour des chaînes partiellement chargées. Dans le présent cas, les charges sont uniformément distribuées entre tous les monomères de la chaîne de manière que le comportement du système s'apparente à celui d'un polyélectrolyte ordinaire en solution. Les variations de cette fréquence normalisée en fonction de  $qRg_T$ , représentées sur la figure (3.6c), pour les copolymères étudiés à différentes valeurs de  $u$ , mettent en évidence un minimum; cependant, à l'opposé de cette figure, la dépendance de la quantité  $\Gamma_T$  avec la composition  $u$  est impossible (figure (3.7c)). Les figures (3.7c) et (3.7d)



montrent clairement une grande différence entre le comportement de la fréquence totale  $\Gamma_T$  et celui de la fréquence propre  $\Gamma'$ . En effet, cette fréquence croît substantiellement à mesure que la composition  $u$  augmente et un minimum à  $q=q_m$  apparaît est se déplace légèrement vers les valeurs élevées de  $q$ .

L'évolution angulaire de la quantité  $\Gamma_{aa}/q^2 D_{0a}$  est illustrée sur la figure (3.7e) pour différentes valeurs de la composition  $u$ . Au regard de ce qui précède, cette variation est différente à celle observée dans le cas précédent où seule la séquence A est chargée. Ce résultat s'accorde avec notre précédente observation selon laquelle, dans le domaine des faibles valeurs de  $q$ , l'effet de la répulsion électrostatique interchaînes prédomine sur la variation de  $\Gamma_{aa}$  sans tenir compte de la taille de la séquence chargée, même dans le cas où cette dernière représente seulement 20% de la chaîne totale. Cependant, l'effet de la composition sur ce comportement apparaît clairement lorsque cette dernière dépasse 1/2. Par ailleurs, on observe que la fréquence initiale  $\Gamma_{aa}$ , pour les copolymères cycliques, est plus intense dans le domaine des faibles valeurs de  $q$ , quand on la compare à celle de leurs homologues linéaires et ce phénomène se controversé lorsque le vecteur d'onde  $q$  devient important.

### **(ii) Cas des Monomères de Charges Opposées ( $\mu = -1$ )**

En posant  $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = -1$  dans les relations (2.7) à (2.13), il est aisé de montrer que les facteurs de structure s'expriment suivant des équations, similaires à celles rapportées dans la limite neutre mais, comme il a déjà été souligné dans le cas symétrique, les paramètres d'interaction (ceux de volume exclu  $v$  et d'interaction  $\chi$ ) devraient être remplacés respectivement par  $v_{\text{eff}}$  (voir équation 3.24a) et  $\chi_{\text{eff}}$  (voir équation 3.30). Dans ces conditions, il vient:

$$S_{aa}(q) = \frac{u^2 \phi Z \left[ P_a(q) + v_{\text{eff}}(q)(1-u)^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.54a)$$

$$S_{bb}(q) = \frac{(1-u)^2 \phi Z \left[ P_b(q) + v_{\text{eff}}(q)u^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.54b)$$

$$S_{ab}(q) = S_{ba}(q) = \frac{u(1-u) \phi Z \left[ P_{ab}(q) - (v_{\text{eff}}(q) + \chi_{\text{eff}}(q))u(1-u) \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.54c)$$

$$S_T(q) = \frac{\phi Z \left[ P_T(q) - 2\chi_{\text{eff}}(q)u^2(1-u)^2 \phi Z \delta P(q) \right]}{D(q)} \quad (3.55)$$

$$S_I(q) = \frac{\varphi Z \{P_I(q) + [v_{\text{eff}}(q) + 2\chi_{\text{eff}}(q)u(1-u)]\varphi Z \delta P(q)\}}{D(q)} \quad (3.56)$$

avec

$$D(q) = 1 + \frac{\chi_{\text{eff}}}{2} \varphi Z \left[ P_T(q) - 2u^2 P_a(q) - 2(1-u)^2 P_b(q) \right] + \left( v + \frac{\chi}{2} \right) \varphi Z \left[ P_T(q) - 2\chi_{\text{eff}} \varphi Z u^2 (1-u)^2 \delta P(q) \right] \quad (3.57)$$

Pour un tel système polymérique, les fréquences de relaxation  $\Gamma_{aa}$  et  $\Gamma_T$  ont les mêmes expressions que le cas précédent où les deux séquences sont chargées similairement la seule différence réside dans le dénominateur  $D(q)$ . Par contre la fréquence intermédiaire  $\Gamma_I$ , elle s'exprime comme suit:

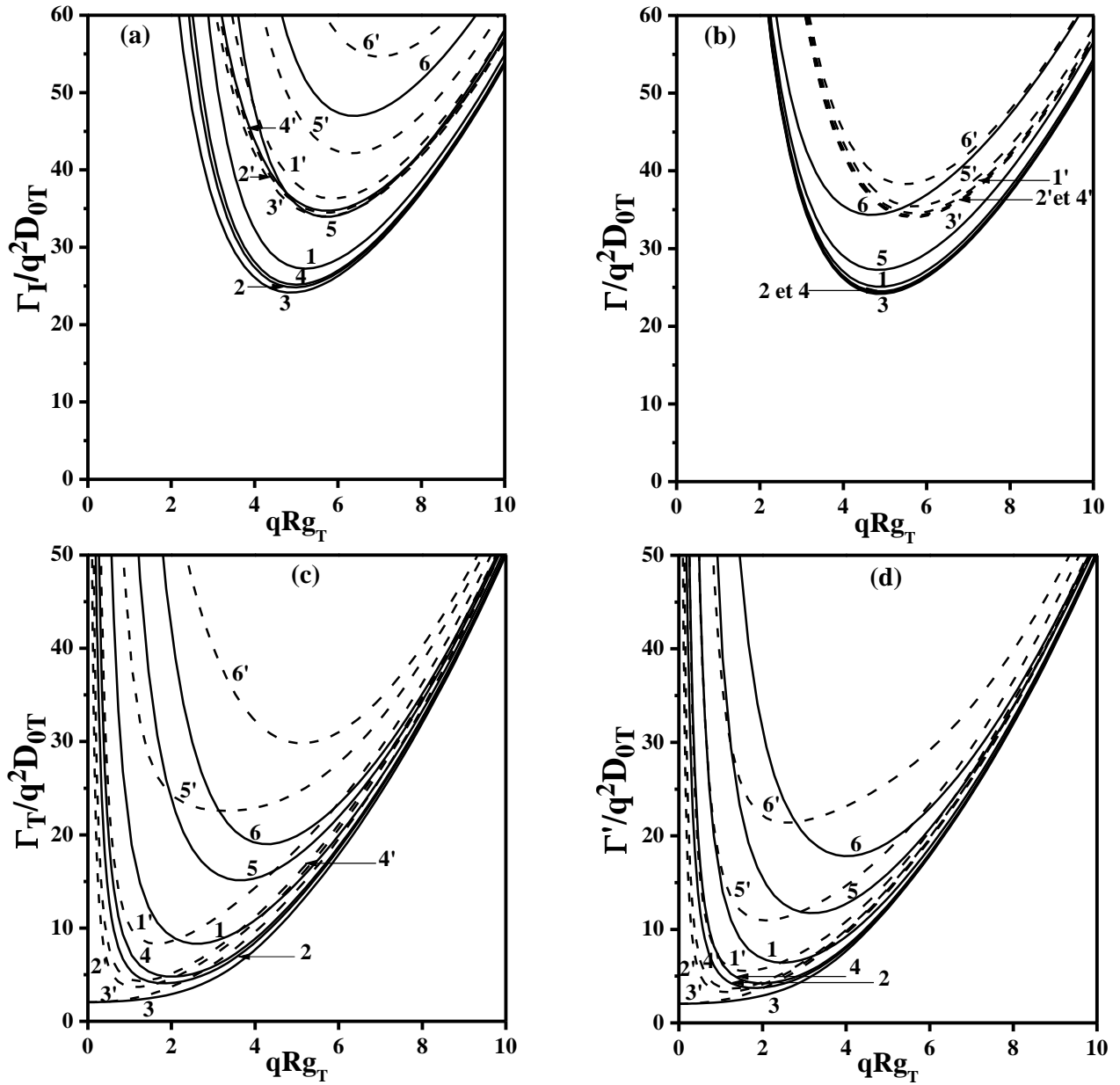
$$\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}} = \frac{\varphi Z}{u(1-u) S_I(q)} = \frac{D(q)}{u(1-u) \{P_I(q) + [v_{\text{eff}}(q) + 2\chi_{\text{eff}}(q)u(1-u)]\varphi Z \delta P(q)\}} \quad (3.58)$$

A titre de comparaison, nous avons représenté respectivement, sur les figures (3.8a) et (3.8b) les variations des quantités  $\frac{\Gamma_I}{q^2 D_{0T}}$  et  $\frac{\Gamma}{q^2 D_{0T}}$  en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qR_{GT}$  pour

différentes valeurs de la composition  $u$ . L'analyse de ces deux figures montre une légère différence dans le comportement de ces deux fréquences. En effet, contrairement à la première qui a révélé une dépendance marquante avec la composition  $u$ , la seconde fréquence a été légèrement influée par cette dernière.

En ce qui concerne, les deux autres fréquences,  $\Gamma_T$  et  $\Gamma'$ , leurs dépendances angulaires sont représentées respectivement sur les figures (3.8c) et (3.8d) pour diverses valeurs de  $u$ . Cependant, il apparaît clairement une similitude qualitative entre les deux fréquences et ceci quelle que soit l'architecture du copolymère. Par ailleurs, les variations de la fréquence initiale  $\Gamma_{aa}$  en fonction du vecteur d'onde  $qR_{GT}$ , sont représentées graphiquement sur la figure (3.8e) pour les mêmes valeurs de  $u$ . Ce comportement est qualitativement similaire à celui observé dans le cas où seule la séquence A est chargée, en raison de l'existence d'une attraction électrostatique de longue portée entre les deux séquences A et B.

Par ailleurs, excepté les courbes (1) et (1') correspondant à  $u=0.2$ , il apparaît que, dans tous les cas, la diffusion par les copolymères cycliques est plus intense, quand on la compare à celle observée dans le cas de leurs homologues linéaires.

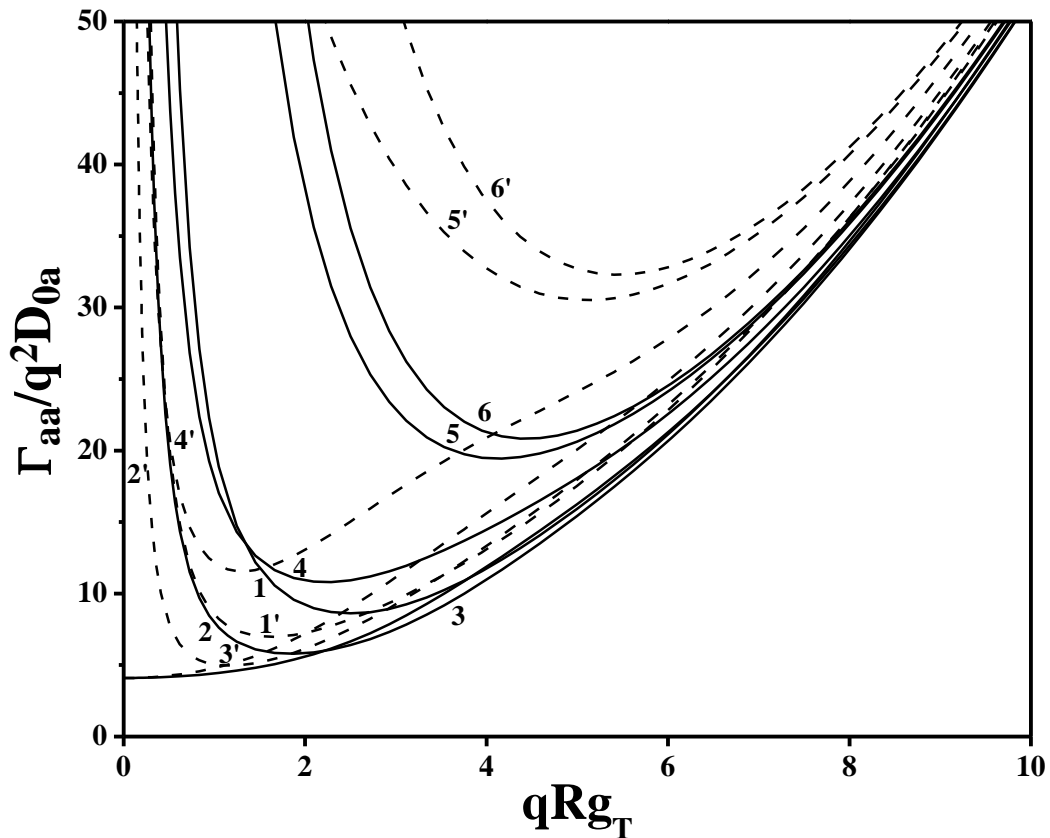


**Fig.3.8.** Variations des quantités  $\frac{\Gamma_I}{q^2D_{0T}}$ ,  $\frac{\Gamma}{q^2D_{0T}}$  et  $\frac{\Gamma_T}{q^2D_{0T}}$ ,  $\frac{\Gamma'}{q^2D_{0T}}$ , en fonction du vecteur

d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques chargés ( $\xi_a = \xi_b = \xi$  et

$\mu = -1$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$ ,  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $\xi = 0,1$ .

Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5, 6) et (1', 2', 3', 4', 5', 6') correspondent respectivement à  $u=0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .



**Fig.3.8e.** Variations de la quantité  $\frac{\Gamma_{aa}}{q^2 D_{0a}}$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé  $qRg_T$ , pour des copolymères biséquencés non symétriques chargés ( $\xi_a = \xi_b = \xi$  et  $\mu = -1$ ) et pour différentes valeurs de la composition  $u = \frac{Z_a}{Z}$ , avec  $v\phi Z = 1$ ,  $\frac{\chi}{v} = 0.1$  et  $\xi = 0, 1$ . Les courbes en traits continus se rapportent aux chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus représentent leurs homologues linéaires; les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5, 6) et (1', 2', 3', 4', 5', 6') correspondent respectivement à  $u = 0.2, 1/3, 1/2, 0.7, 0.9$  et  $0.95$ .

## Références

1. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408. (b) Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
2. (a) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hammouda, B. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2762; (b) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hamouda, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1921.
3. Benoît, H.; Benmouna, M.; Wu, W. L. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
4. Benmouna, M.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866-3872.
5. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, I. F.; Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
6. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, I. F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1144.
7. Benmouna, M.; Hakem, I. F.; Vilgis, T. A. *C. R. Acad. Sci. Paris, t 321, série II b* **1995**.
8. Benmouna, M.; Hakem, I. F.; Vilgis, T. A. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1996**, 100 (6), 815.
9. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; François, J. *Makromol. Chem.* **1992**, 1, 3-23.
10. (a) Benahmed, H. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2002. (b) Benahmed, H. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2012, (c) Bensafi, A. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2007.
11. Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175.
12. Borsali, R.; Nguyen, H.; Pecora, R. "Small-Angle Neutron Scattering and Dynamic Light Scattering from a Polyelectrolyte Solution: DNA", *Macromolecules* **1998**, 31, 1548.
13. Joanny, J. F. and Leibler, L., *J. Phys. (France)* **1990**, 51, 547.
14. Benmouna, M.; Reed, W. "Light Scattering: Theory and Applications", Oxford University Press, Oxford UK, 1998.
15. Benmansour, Z.R. Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 1992.
16. Lee, S.; Tirumala, V. R.; Nagao, M.; Tominaga, T.; Lin, E. K.; Gong, J. P.; Wu, W. "Dynamics in Multicomponent Polyelectrolyte Solutions", *Macromolecules* **2009**, 42, 1293.

# **CHAPITRE 4**

## **Discussion des Résultats, Conclusions et Perspectives**

Ce travail de mémoire avait pour objectif principal d'étudier l'influence de l'architecture des copolymères biséquencés (diblocs) sur les propriétés de diffusion dynamique en solution. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la comparaison des architectures linéaire et cyclique. L'absence de bouts de chaînes dans les polymères cycliques et la contrainte apportée par la cyclisation devraient leur conférer des propriétés différentes de celles des homologues linéaires.

Dans le premier chapitre, nous avons tenté de faire le bilan des travaux réalisés sur l'étude des copolymères biséquencés cycliques en solution et en masse, après avoir donné quelques aspects fondamentaux essentiels à la compréhension des propriétés structurales de polymères neutres et de polyélectrolytes en solution. Nous pensons avoir contribué à combler la lacune selon laquelle les travaux, inhérents à la dynamique de polymères non linéaires faiblement chargés, sont extrêmement rares.

Dans le deuxième volet de notre travail, nous avons présenté le formalisme général décrivant le comportement de diffusion de tels systèmes polymériques. Cette approche, basée sur l'équation de Benoît,<sup>1, 2</sup> conduit à la relation classique généralisée de Zimm écrite sous sa forme matricielle. Cette application requiert d'écrire tout simplement que la matrice d'interaction totale  $U$  est la somme de la matrice ordinaire de volume exclu  $V$  et de celle d'interaction décrivant le potentiel Coulombien de longue portée entre les diverses espèces du mélange. La solution considérée comprend aussi, outre le solvant ordinaire, tous les petits ions, tels les contreions provenant de l'ionisation des polymères et, éventuellement, du sel ajouté. Nous avons supposé que les petits ions sont ponctuels, sans structure et ne contribuent pas au signal de diffusion ou aux propriétés d'interaction, à l'exception de l'écrantage de l'interaction électrostatique et de la condition de neutralité électrique globale où leur présence se manifeste. S'agissant du comportement dynamique, nous nous sommes bornés à la dynamique de Rouse où les interactions hydrodynamiques sont négligées. Ce comportement est caractérisé par la fréquence de relaxation de la fonction de diffusion dynamique qui correspond au premier cumulant dont l'expression est donnée en termes de la mobilité généralisée et du facteur de structure statique. Nous avons traité le cas des copolymères biséquencés symétriques et non symétriques en solution. Pour comparer les chaînes cycliques à celles linéaires, nous avons exprimé les fréquences de relaxation qui peuvent être déduites à partir des fonctions de corrélations dynamiques. Dans cette description, la structure interne de la chaîne et sa dynamique (modes internes) sont complètement exprimées pour des temps courts via le premier cumulant  $\Omega$ , les valeurs propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  et, par suite, les fréquences de relaxation moyennes  $\Gamma_T$ ,  $\Gamma_I$  et  $\Gamma_{aa}$ .

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons présenté des applications du formalisme théorique pour des copolymères biséquencés symétriques, neutres et faiblement chargés en solution,

les deux fréquences caractéristiques s'identifient aux modes coopératif et interdiffusif. Cette identification reste valable même si la relation de symétrie  $S_{aa}(q)=S_{bb}(q)$  ne soit pas satisfaite, c'est le cas où le copolymère est totalement chargé. Les variations du mode interdiffusif, qui reflète les fluctuations de la composition du mélange, en fonction de  $q$ , sont représentées dans la limite de Rouse et dans diverses conditions de distribution de charges. S'agissant du copolymère neutre linéaire et cyclique, les minima, observés à  $q_{mi}R_{gi}$ , sont décalés vers les petites valeurs de  $q$  à mesure que le paramètre d'interaction,  $\frac{\chi}{v}$  et thermodynamique,  $v\phi Z$  diminuent. Ceci est dû au fait que le rayon de giration des chaînes linéaires soit plus grand que celui de leurs homologues cycliques ayant la même longueur, conduisant ainsi à une valeur de  $q_{ml}$  relativement plus faible que  $q_{mc}$ . De plus la position de ce dernier se déplace vers les grandes valeurs de  $q$  à mesure que le paramètre de charge augmente.

Pour le cas des copolymères biséquencés non symétriques, nous avons examiné l'effet de la composition  $u$  sur le comportement dynamique de tels systèmes polymériques. Le fait d'avoir une séquence chargée ou la totalité du copolymère soit chargé dans la solution affecte la diffusion du mélange et les courbes, représentant les fréquences propres et de relaxation moyennes, sont différentes à celles observées dans le cas d'un système neutre en solution et, de ce fait, dans le domaine de Guinier et celui des valeurs intermédiaires de  $q$ , on observe un accroissement substantiel de la fréquence caractéristique. S'agissant du copolymère biséquencé partiellement chargé symétrique ou non, il a été montré que les deux fréquences propres  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  sont complètement différentes aux modes interdiffusif et coopératif.<sup>4,5</sup>

Il convient de noter que les perspectives de ce travail sont nombreuses à savoir l'étude statique et dynamique des mélanges de polymères à plusieurs constituants. Premièrement, il serait utile de procéder à une confrontation plus détaillée entre les prédictions théoriques et les données expérimentales pour tester la validité de la RPA. De nombreuses données existent dans la littérature et par conséquent pour compléter une telle confrontation et valider les observations faites, il serait très souhaitable de considérer le plus grand nombre de résultats expérimentaux et détecter les grandes tendances des phénomènes physiques caractéristiques. Deuxièmement, il a fallu étudier le comportement dynamique des copolymères biséquencés en tenant compte de tous les espèces présent dans la solution à savoir les polyions et les petits ions. Cependant, le fait d'introduire explicitement leur dynamique dans le cadre du présent modèle, on devrait les assimiler à des constituants à part entière, ce qui ferait accroître l'ordre des matrices d'une unité pour chaque espèce. De plus les résultats obtenus peuvent servir à l'avenir comme support à l'étude des diagrammes de phases des copolymères cycliques non symétriques.



## RÉSUMÉ

L'intérêt croissant porté aux copolymères séquencés (à blocs) dans les domaines de la recherche scientifique et de l'application industrielle contemporaine est lié à leur structure moléculaire particulière qui leur attribue des propriétés uniques. Ils possèdent des comportements mécaniques particuliers et leur nature amphiphile leur confère des propriétés très intéressantes en mélange avec d'autres espèces. Ainsi, outre les questions fondamentales passionnantes de thermodynamique et de mécanique soulevées par l'obtention d'architectures nanométriques à grande échelle, leurs spécificités leur ont ouvert les voies de nombreuses applications industrielles dans des secteurs variés (adhésifs, alliages de polymères...), dans lesquelles ils peuvent être utilisés soit comme additif, soit comme élément constitutif principal du matériau. Ce mémoire constitue une étude comparative des propriétés dynamiques de diffusion des copolymères biséquencés linéaires et cycliques faiblement chargés en solution. Le premier chapitre décrit les concepts de base essentiels à la compréhension de la physique des polymères neutres et chargés en solution et dresse le bilan des travaux effectués à ce jour sur les copolymères biséquencés cycliques d'un point de vue théorique et expérimental.

Quant au second chapitre, il décrit le formalisme théorique utilisé dans le traitement des propriétés de diffusion statiques et dynamiques des copolymères biséquencés linéaires et cycliques faiblement chargés en solution.

Le troisième chapitre traite de différentes applications du formalisme sus-évoqué aux copolymères biséquencés symétrique et non symétrique en solution, placés dans diverses conditions de distribution de charge.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats, aux conclusions y afférentes et aux perspectives.

**Mots clés:** polyélectrolyte, copolymère biséquencé linéaire et cyclique, diffusion dynamique et statique, facteur de forme, facteur de structure, fréquence de relaxation.

## ABSTRACT

The growing interest in block copolymers in the fields of scientific research and contemporary industrial application is linked to their particular molecular structure which attributes unique properties to them. They possess particular mechanical behaviors and their amphiphilic nature gives them very interesting properties mixed with other species. Thus, in addition to the fascinating fundamental questions of thermodynamics and mechanics raised by obtaining nanoscale architectures on a large scale, their specificities have opened the way for them for many industrial applications in various sectors (adhesives, polymer alloys ...), in which they can be used either as an additive or as the main constituent of the material. This dissertation is a comparative study of the dynamic scattering properties of the linear and cyclic diblock copolymers weakly charged in solution. The first chapter describes the basic concepts that are essential for understanding the physics of neutral and charged polymers in solution, and reviews the work done to date on cyclic diblock copolymers from a theoretical and experimental point of view.

As for the second chapter, it describes the theoretical formalism used in the treatment of the static and dynamic scattering properties of the linear and cyclic diblock copolymers weakly charged in solution.

The third chapter deals with different applications of the above-mentioned formalism to symmetric and dissymmetric diblock copolymers in solution placed in several charge distributions.

The last chapter discusses the main results and reviews the conclusions of interest and some perspectives.

**Key words:** polyelectrolyte, linear and cyclic diblock copolymers, dynamic and static scattering, the factor form, the structure factor, relaxation frequency.

## ملخص

يرتبط الاهتمام المتزايد بالبوليمرات المركبة في مجالات البحث العلمي والتطبيق الصناعي المعاصر بهيكلها الجزيئي الخاص الذي يعزو خصائص فريدة لها. لديهم سلوكيات ميكانيكية معينة وطبيعتهم البرمائية تمنحهم خصائص شيقة للغاية ممزوجة بأنواع أخرى. وبالتالي، بالإضافة إلى الأسئلة الأساسية الرائعة للديناميكا الحرارية والميكانيكية التي أثرت من خلال الحصول على بنيات المقياس النانوي على نطاق واسع، فتحت خصائصها الطريق أمامها للعديد من التطبيقات الصناعية في مختلف القطاعات (مواد لاصقة، وسبائك البوليمرات...)، حيث يمكن استخدامها إما كمضاف أو كمكون رئيسي للمادة. هذه الأطروحة هي دراسة مقارنة لخصائص الانتشار الديناميكية للبوليمرات المركبة المستقيمة و الدائرية الضعيفة الشحن في محاليل. يصف الفصل الأول المفاهيم الأساسية الضرورية لفهم فيزياء البوليمرات الغير مشحونة و المشحونة في المحاليل، ويستعرض العمل المنجز حتى الآن بشأن البوليمرات المركبة الدائرية من الوجهة النظرية والتجريبية. أما بالنسبة للفصل الثاني، فهو يصف النظرية المستخدمة في علاج خواص الانتشار الستاتيكي و الديناميكي للبوليمرات المركبة المستقيمة و الدائرية الضعيفة الشحن في محاليل.

الفصل الثالث يتناول التطبيقات المختلفة للنظرية المذكورة أعلاه على البوليمرات المركبة المتماثلة وغير المتماثلة في محاليل مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف توزيع الشحن.

يخصص الفصل الأخير لمناقشة النتائج، الاستنتاجات ووجهات النظر ذات الصلة.

**الكلمات المفتاحية:** البولي اليكتروليت، البوليمرات المركبة المستقيمة و الدائرية، الانتشار الديناميكي و الستاتيكي، عامل الشكل، عامل التركيب، تردد الاسترخاء.