



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à:

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de:

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité: Physique des Polymères

Par:

M^{elle} ZOUBIR SIHAM

Sur le thème

Caractérisation des Propriétés Structurales des Polymères par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Soutenu publiquement le 15 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de:

| | | | |
|----------------------|------------|-----------------------|--------------|
| Mr BOUSSAID Abdelhak | Professeur | Université de Tlemcen | Président |
| Mme BENAHMED Hayat | MCA | Université de Tlemcen | Encadrante |
| Mme DIAF Nadia | MAA | Université de Tlemcen | Examinatrice |

Année Universitaire: 2022 ~ 2023

Dédicace

Je dédie ce travail tout d'abord à mes chères parents qui ont sacrifié leurs vies pour donner sens à la mienne et qui m'ont soutenu pendant tout mon parcours.

A mes sœurs et mes frères.

A mon cher Mari.

A ma grande famille et à tous ceux qui me sont chers.

A mes amies.

A tous les enseignants qui ont contribué de près ou de loin à ma formation durant toutes les années de Licence et de Master.

REMERCIEMENTS

L'accomplissement du présent travail n'a été possible qu'avec le soutien d'ALLAH.

Ce mémoire a été réalisé, au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, sous la direction de Madame BENAHMED Hayat, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen. Qu'elle puisse trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude pour les conseils pertinents qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de cette année de travail.

Je suis très honoré de compter Monsieur BOUSSAID Abdelhak, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, parmi les membres du jury de ce mémoire. Qu'il reçoive le témoignage de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'examiner le présent travail et de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Madame DIAF Nadia, Maître Assistante à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir participé à ce jury et d'avoir accepté de porter un regard critique sur le présent travail.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 1 |
| Références | 3 |
| CHAPITRE 1 : CONCEPT GÉNÉRAUX | 4 |
| 1.1. Introduction | 4 |
| 1.2. Généralités Sur les Polymères | 4 |
| 1.2.1. Définition..... | 4 |
| 1.2.2. Structure des Polymères | 4 |
| 1.2.2.1. Polymères Linéaires..... | 5 |
| 1.2.2.2. Polymères Ramifiées | 5 |
| 1.2.2.3. Polymères Réticulés..... | 5 |
| 1.2.3. Classification des Polymères | 6 |
| 1.2.4. Familles des Polymères | 6 |
| 1.2.5. Propriétés des Polymères..... | 7 |
| 1.3. Généralités sur la Diffusion des Rayons X et des Neutrons | 7 |
| 1.3.1. Considérations sur les Mesures de Diffusion | 7 |
| 1.3.2. Diffusion de Rayons X aux Petits Angles | 9 |
| 1.3.3. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (SANS)..... | 10 |
| 1.3.4. Diffusion et Transformée de Fourier..... | 12 |
| 1.4. Représentations Standards | 13 |
| 1.4.1. Tracé de Guinier | 14 |
| 1.4.2. Représentation de Porod..... | 14 |
| 1.4.3. Représentation de Kratky | 16 |
| 1.5. Modèles Empiriques | 17 |
| 1.5.1. Modèle Unifié de Diffusion..... | 17 |
| 1.5.2. Modèle de Guinier-Porod..... | 18 |
| Références | 19 |
| CHAPITRE 2 : FORMALISME THÉORIQUE | 20 |
| 2.1. Introduction | 20 |
| 2.2. Diffusion des Polymères Linéaires | 20 |
| 2.2.1. Homopolymères | 22 |
| 2.2.2. Copolymères à Blocs Linéaires | 23 |

| | |
|---|----|
| 2.3. Architectures des Polymères Complexes | 25 |
| 2.3.1. Polymère en Étoile | 25 |
| 2.3.2. Facteur de Forme des Polymères en Étoile à Branches Cycliques..... | 26 |
| 2.3.2.1. Polymères Cycliques..... | 26 |
| 2.3.2.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques | 26 |
| 2.4. Micelles et Nanoparticules Greffées de Polymère | 28 |
| 2.5. Approximation de la Phase Aléatoire (RPA) | 29 |
| 2.5.1. Mélange de Polymères Compressibles | 30 |
| 2.5.2. Mélange de Polymères Incompressibles | 30 |
| 2.5.3. Mélange Binaire d'Homopolymère | 32 |
| 2.5.4. Mélange Ternaire d'Homopolymères | 32 |
| 2.5.5. Mélange d'un Copolymère et d'un Homopolymère..... | 33 |
| 2.5.6. Cas du Copolymère Dibloc | 34 |
| 2.5.7. Cas du Copolymère Tribloc | 34 |
| Références | 35 |
| CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS | 36 |
| 3.1. Introduction | 36 |
| 3.2. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère Linéaire | 36 |
| 3.3. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère Cyclique | 37 |
| 3.4. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère en Étoile à Branches Linéaires | 39 |
| 3.5. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère en Étoile à Branches Cycliques | 41 |
| 3.6. Diffusion Statique des Polymères Ramifiés en Étoile en Solution | 43 |
| 3.6.1. Polymère en Étoile à Branches Linéaires/ Solvant | 44 |
| 3.6.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques/ Solvant | 47 |
| 3.7. Diffusion Statique des Mélanges Binaires de Polymères Ramifiés en Étoile | 49 |
| 3.7.1. Polymère en Étoile à Branches Linéaires A/ Polymère en Étoile à Branches Linéaires B ... | 50 |
| 3.7.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques A/ Polymère en Étoile à Branches Cycliques B.. | 52 |
| 3.8. Diffusion Statique des Mélanges Ternaires de Polymères Ramifiés en Étoile | 53 |
| 3.8.1. Polymère en Étoile à Branches Linéaires A/ Polymère en Étoile à Branches Linéaires B/ Solvant | 55 |
| 3.8.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques A/ Polymère en Étoile à Branches Cycliques B/ Solvant | 57 |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 59 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les polymères et leurs composites sont des matériaux largement utilisés qui ont suscité un intérêt considérable au cours des dernières décennies [1,2]. La taille, la conformation et la dynamique de relaxation des chaînes qui composent le matériau, ainsi que la manière dont ces quantités varient en réponse à l'assemblage des polymères représentent les concepts clés et essentiels pour comprendre leur comportement. Les progrès effectués en synthèse des polymères permettent aujourd'hui de préparer des architectures complexes et variées. Les polymères peuvent ainsi être linéaires, cycliques, branchés (ramifiés) ou réticulés [3,4]. En effet, les polymères ramifiés, sont caractérisés par l'existence de points de branchement (ramification) de fonctionnalité f supérieure ou égale à trois, et par un nombre de bouts de chaînes supérieur à deux. Il existe trois types de polymères branchés, selon le nombre, la fonctionnalité et la position des points de branchement : les étoiles, les polymères en peigne et les polymères hyperbranchés et les dendrimères [5].

Les polymères présentant des architectures branchées ont des propriétés physicochimiques différentes, en solution ou à l'état solide, par rapport à celles de leurs homologues linéaires de même masse molaire. En solution, ces chaînes peuvent être idéales, gonflées ou contractées, et leur conformation peut changer en réponse aux variations de température, par exemple. Les différentes architectures peuvent influencer de nombreuses propriétés des polymères, telles que leur conformation, leurs températures critiques et leurs propriétés mécaniques. La caractérisation de ces structures est délicate et fait intervenir différentes techniques d'analyse. L'osmométrie (à membrane) [6] et la diffusion statique de la lumière ou la chromatographie d'exclusion stérique couplée avec plusieurs techniques de détection [7] sont des méthodes très utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des polymères en solution. Les nombreux bouts de chaîne des polymères branches engendrent à l'état solide des propriétés détectables par analyse thermique, par microscopie à force atomique et par diffusion des rayons X aux petits angles par exemple [8].

La caractérisation des propriétés des macromolécules en solution est l'un des moyens fondamentaux d'évaluer la relation entre les paramètres structuraux et la conformation, qui contrôle à son tour des propriétés allant de l'auto-assemblage à la rhéologie. La diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angles X-ray Scattering (SAXS)) et la diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering (SANS)) sont les méthodes de référence pour effectuer cette caractérisation. Les instruments modernes permettent la collecte rapide et courante des données à partir des échantillons en solution, et par conséquent, une grande partie du défi dans l'utilisation de ces techniques réside dans leur interprétation et leur modélisation appropriées. Les données de diffusion aux petits angles sont généralement modélisées à l'aide d'une approche itérative inverse, dans laquelle des données simulées à partir d'un modèle dans l'espace réel ou de Fourier sont ajustées de manière itérative à un ensemble de données expérimentales. Les paramètres du modèle sont ensuite interprétés pour décrire la structure et la conformation du système mesuré. Malheureusement, les données de diffusion des macromolécules en solution diluée ont tendance à avoir peu de caractéristiques bien définies et consistent généralement en une série de relations de loi de puissance entre l'intensité diffusée, $I(Q)$, et l'amplitude du vecteur d'onde Q . Différents modèles donnent souvent des ajustements de qualité équivalente, ce qui rend difficile de déterminer le modèle qui représente le mieux la véritable forme macromoléculaire. Le problème devient plus grand à mesure que la complexité de la structure augmente. Les mesures de diffusion des molécules biologiquement pertinentes sont un exemple typique de ce problème, où des molécules hautement complexes telles que les protéines donnent des schémas de diffusion en apparence simples mais trompeurs. La communauté biologique aborde ce problème en combinant les mesures de diffusion avec des données complémentaires et des

modèles moléculaires approfondis pour contraindre la structure. Cette approche combinée est puissante, mais l'expertise spécialisée nécessaire pour intégrer correctement les simulations à l'analyse des données de diffusion constitue toujours un obstacle à son adoption généralisée [9].

Grâce aux avancées continues de l'informatique, la modélisation est devenue un outil essentiel dans la recherche scientifique, en particulier dans le domaine des polymères. En effet, les scientifiques utilisent plusieurs modèles théoriques dans le but de mieux comprendre les matériaux étudiés, d'explorer de nouvelles approches pour appréhender le comportement local de ces systèmes, et de prédire leur comportement dans certaines conditions. Outre, l'utilisation de méthodes de calcul, telles que les simulations de dynamique moléculaire ou les simulations de Monte Carlo, peut compléter les mesures expérimentales de diffusion. Ces simulations peuvent fournir des informations détaillées au niveau moléculaire sur les systèmes étudiés, permettant une analyse et une interprétation plus complète des données de diffusion. Il convient toutefois de préciser que la modélisation et les méthodes expérimentales sont étroitement liées et se renforcent mutuellement dans le but d'une meilleure compréhension des matériaux.

Basée sur la théorie de champ moyen, l'approximation de la phase aléatoire (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. Cette approche consiste un des modèles théoriques utilisé par les chercheurs pour interpréter leurs données de diffusion en leurs permettant d'identifier les paramètres physico-chimiques du système polymérique étudié [10].

Compte tenu de l'objectif que nous nous sommes assignés, il convient de préciser que les polymères ramifiés en étoile se distinguent sensiblement de leurs homologues linéaires; ces différences résident dans le fait que les chaînes connectées au point de ramification confèrent une rigidité supplémentaire au polymère ramifié, et par conséquent, les polymères en forme d'étoile adoptent des conformations étendues par rapport à leurs homologues linéaires. Notons qu'il y a eu un grand nombre d'efforts pour caractériser le comportement de ces macromolécules à l'aide de mesures de diffusion en solution et à l'état fondu. Néanmoins, sur le plan théorique, très peu d'étude ont été consacrées à leur caractérisation mise à part quelques modèles empiriques tel que le modèle de diffusion unifié, le modèle de Guinier–Porod, les modèles de longueurs de corrélation,... qui sont basés sur l'ajustement des mesures de diffusion.

Pour pallier cette insuffisance, ce mémoire, structuré en trois chapitres, constitue une caractérisation des propriétés structurales des polymères ramifiés en étoile et en fleur par diffusion de neutrons aux petits angles.

Précédé d'une introduction générale, le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, destinée à passer en revue quelques concepts fondamentaux essentiels à la compréhension des techniques de diffusion aux petits angles, des représentations standards et de quelques modèles empiriques utilisés par les chercheurs afin d'interpréter les données issues de ces techniques et de pouvoir caractérisés leurs systèmes polymériques.

Quant au second chapitre, il présente les expressions des facteurs de forme des différents polymères utilisés dans ce travail de fin d'étude et décrit le formalisme théorique utilisé dans le traitement des propriétés statiques de diffusion des polymères ramifiés en étoile et en fleur.

Le troisième chapitre traite de différentes applications du formalisme sus-évoqué aux mélanges de polymères ramifiés en étoile à branches linéaires et cycliques en solution et à l'état fondu.

Références

- [1] S. K. Kumar, N. Jouault, B. Benicewicz, and T. Neely, "Nanocomposites with polymer grafted nanoparticles" *Macromolecules* **2013**, 46, 3199–3214.
- [2] M. J. A. Hore and R. J. Composto, "Functional polymer nanocomposites enhanced by nanorods" *Macromolecules* **2014**, 47, 875–887.
- [3] Y. Hong, S. J. Coombs, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, C. J. Hawker, E. Malmström and N. Rehnberg, "Film blowing of linear low-density polyethylene blended with a novel hyperbranched polymer processing aid" *Polymer* **2000**, 41, 7705-7713.
- [4] Y. Hong, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, C. J. Hawker, E. Malmström and N. Rehnberg, "A novel processing aid for polymer extrusion: Rheology and processing of polyethylene and hyperbranched polymer blends" *J. Rheol.*, **1999**, 43, 781-793.
- [5] L. N. Morgane "Polymères linéaires et branches fonctionnels par synthèse radicalaire et thiochimie" *Thèse de Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.
- [6] "Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials" Edited by Axel H.E. Muller and Krzysztof. Matyjaszewski, 2009.
- [7] Y. Tsukahara, S. Kohjiya, K. Tsutsumi, Y. Okamoto. "On the Intrinsic Viscosity of Poly(macromonomer)s" *Macromolecules* **1994**, 27, 1662.
- [8] E. Ismailova "Procédés lithographiques pour les technologies des semi-conducteurs inférieures à 90 nm: de la synthèse à l'étude des mécanismes physico-chimiques induisant la rugosité des motifs" *Thèse de Doctorat*, Université de Strasbourg, France, 2009.
- [9] D. F. Sunday, T. B. Martin, A. B. Chang, A. B. Burns, R. H. Grubbs "Addressing the Challenges of Modeling the Scattering from Bottlebrush Polymers in Solution" *Journal of Polymer Science* **2020**, 58, 988-996.
- [10] S. Gouacem "Propriétés de diffusion statique des mélanges de polymères ramifiés en étoile faiblement chargés en solution aqueuse: Effet de volume exclu" *Mémoire de Master*, Université de Tlemcen, Algérie, 2022.

CHAPITRE 1
CONCEPTS GÉNÉRAUX

1.1. Introduction

La diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) est une technique puissante qui a été largement utilisée pour étudier les matériaux polymères. En particulier, elle peut fournir des informations sur la taille, la forme et la structure des polymères ainsi que sur les quantités thermodynamiques associées. Cependant, pour concevoir correctement les expériences de SANS et interpréter correctement les résultats, il est nécessaire de comprendre les avantages uniques inhérents aux mesures de diffusion neutronique des matériaux polymères et les principes sous-jacents de la technique [1]. Dans ce chapitre, nous passons en revue quelques concepts généraux sur les polymères ainsi sur les techniques de diffusion et en particulier sur la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) en mettant l'accent sur les tracés et les modèles standard, ainsi que sur des méthodes empiriques permettant l'interprétation des mesures de la SANS sur les polymères.

1.2. Généralités Sur les Polymères

1.2.1. Définition

Un polymère est constitué d'un ou plusieurs motifs « monomères » qui sont répétés pour former une macromolécule. Ces composés présentent des propriétés très différentes par rapport aux monomères dont ils sont issus. Chaque polymère a donc des propriétés intrinsèques particulières et les matériaux obtenus à partir de ces macromolécules peuvent avoir des caractéristiques diverses et variées. Ils peuvent être, par exemple, transparents ou opaques, durs ou mous, conducteurs ou isolants, brillants ou mates ou encore rigides ou élastiques. De ce fait, ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires [2].

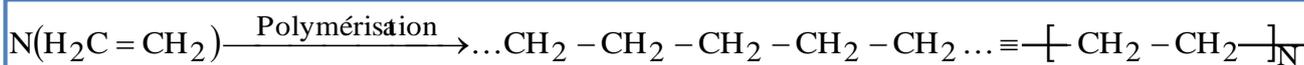


Fig. 1.1. Représentation schématique de la synthèse d'un polymère.

Dans lequel la quantité le groupement méthylène —CH₂ représente l'unité structurale, tandis que, N indique le nombre total de motifs monomères, désigne, par définition, le degré de polymérisation du polymère. La masse molaire est alors $M_n = N M_0$ où M_0 est la masse molaire du monomère [3].

1.2.2. Structure des Polymères

Les polymères peuvent présenter dans diverses architectures. La structure de base du polymère est donc définie par la composition chimique des atomes et liaison, par l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques, par la nature chimique des unités monomères et par les paramètres de synthèse [4]. Il convient de préciser que les polymères présentant des architectures branchées ont des propriétés physicochimiques différentes, en solution ou à l'état solide, par rapport à celles de leurs homologues linéaires de même masse molaire [4].

1.2.2.1. Polymères Linéaires

Ils sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autre groupe d'atomes (groupement phényle). Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples; et ne forment pas de réseaux tridimensionnels stables; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique [5].

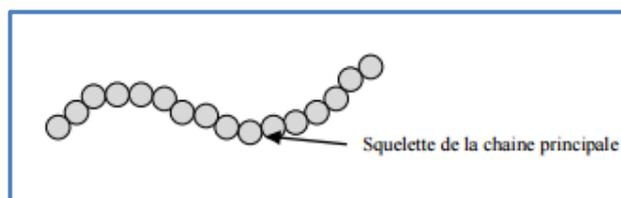


Fig.1.2. Représentation schématique d'un polymère linéaire.

1.2.2.2. Polymères Ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter de branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale. Ce sont les ramifications. Dans ce cas la macromolécule comporte plusieurs extrémités (> 2). Ces molécules ne forment pas de réseau tridimensionnel [5].

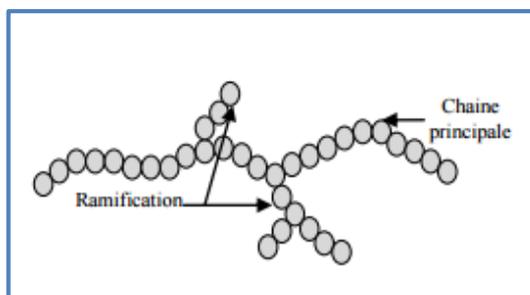


Fig.1.3. Représentation schématique d'un polymère ramifié ou branché.

1.2.2.3. Polymères Réticulés

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique); ces polymères sont dits réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables [5].

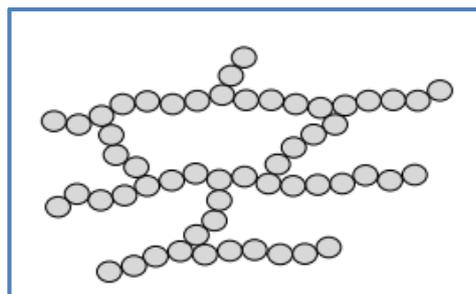


Fig.1.4. Représentation schématique d'un polymère réticulé.

1.2.3. Classification des Polymères

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories:

- Selon le nombre de motifs.
- Selon leurs natures chimiques.
- Selon l'architecture des chaînes moléculaires.
- Selon leur domaine d'application.
- Selon leurs usages technologiques.
- Selon leur importance économique.
- Selon leur structure (dimensionnalité).
- Selon leur origine (naturelle, artificielle ou synthétique).
- Selon leur comportement mécanique (les polymères thermoplastiques, les élastomères, les thermodurcissables).

1.2.4. Familles des Polymères

Il convient de noter qu'il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes familles :

a. Polymères Thermoplastiques

Ce sont des polymères constitués de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique» [6].

b. Polymères Thermodurcissables

Ce sont des polymères constitués de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Il s'agit donc d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible [6].

c. Élastomères (Caoutchoucs)

Les élastomères sont des composés macromoléculaires dont les propriétés sont étroitement liées à leur nature chimique et au caractère aléatoire de la distribution des chaînes moléculaires. Ils se distinguent par les faibles valeurs des forces d'attraction entre les chaînes et de leurs modules élastiques (à température ambiante) et par leur capacité élevée de déformation (quelques centaines de pour cent). Le caoutchouc naturel et les caoutchoucs synthétiques appartiennent à cette famille [6].

1.2.5. Propriétés des Polymères

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très plastiques, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères) [7]. La nature chimique des molécules, la microstructure du matériau..., confèrent à ces macromolécules des propriétés tout-à-fait particulières telles que :

- Les propriétés mécaniques.
- Les propriétés physiques.
- Les propriétés physico-chimiques.
- Les propriétés optiques.
- Les propriétés électriques et électro-optiques.

1.3. Généralités sur la Diffusion des Rayons X et des Neutrons

1.3.1. Considérations sur les Mesures de Diffusion

Les neutrons sont des particules subatomiques composées d'un seul quark up et de deux quarks down. Cette combinaison donne au neutron une charge électrique nette nulle et un spin de 1/2, ce qui donne au neutron une forme de pénétration importante du rayonnement et convient également aux mesures de diffusion des matériaux magnétiques. L'une des principales différences entre les processus de diffusion des neutrons et des rayons X est que les neutrons se diffusent principalement à partir des noyaux atomiques, tandis que les rayons X se diffusent via des interactions électromagnétiques avec le nuage d'électrons. Pour cette raison, les neutrons sont sensibles aux différents isotopes qui peuvent être présents dans un échantillon. En termes de sondage des matériaux polymères, cette sensibilité isotopique permet d'augmenter sélectivement la diffusion d'un composant particulier en remplaçant les atomes d'hydrogène dans cette région par des atomes de deutérium. Cette approche de "variation de contraste" représente l'un des avantages des mesures neutroniques sur celles utilisant les rayons X pour les mesures des polymères. Cependant, les sources de neutrons ont l'inconvénient d'avoir un flux beaucoup plus faible que les sources de rayons X [1]. Les neutrons qui sont produits peuvent être caractérisés par leur énergie selon la formule suivante :

$$E = \frac{1}{2} m_n v_n^2 = \frac{h^2}{2m_n \lambda_n^2} \quad (1.1)$$

où h est la constante de Planck alors que les quantités E , m_n , λ_n et v_n représentent respectivement l'énergie du neutron, sa masse, sa longueur d'onde et sa vitesse. Ainsi, des valeurs spécifiques de λ_n peuvent être sélectionnées dans un faisceau chromatique en choisissant une valeur particulière de v_n , tandis que l'énergie neutronique peut être ajustée en faisant passer les particules à travers une source froide d'hydrogène liquide ou de deutérium pour obtenir des particules dont l'énergie se situe dans la gamme des milli-électronvolts (meV) [1].

La diffusion des neutrons est due aux interactions entre les neutrons incidents et les noyaux du matériau. Le potentiel d'interaction neutron-noyau, $V(r)$ peut être exprimé par le pseudo potentiel de Fermi :

$$V(r) = \frac{\hbar}{m_n} b_i \delta(r) \quad (1.2)$$

dans lequel r , $\delta(r)$ et b_i représentent respectivement la distance du centre de diffusion, la fonction delta de Dirac et la longueur de diffusion des neutrons qui caractérise l'interaction entre les neutrons. Les différents isotopes donnent des valeurs différentes de b_i car les isotopes ont des états de spin nucléaire différents, ce qui signifie que les neutrons sont sensibles aux isotopes. La variation des longueurs de diffusion cohérente de divers éléments pour les rayons X et les neutrons est illustrée sur la figure (1.5). Dans la diffusion aux petits angles, la présence de différents éléments dans une molécule donnée est saisie par la somme de la longueur de diffusion cohérente de chaque atome [1]. Pour une substance donnée dont le volume moléculaire v_m contient des éléments chimiques distincts i , la densité de longueur de diffusion (Scattering Length Density : SLD) est définie comme suit :

$$\rho = \frac{1}{v_m} \sum_i n_i b_i \quad (1.3)$$

où n_i est le nombre d'atome par molécule i . La SLD fournit la longueur de diffusion moyenne sur le volume d'une molécule au lieu d'un seul atome. Comme nous le verrons plus loin, le signal de diffusion d'un polymère est proportionnel à $\Delta\rho^2 = (\rho_p - \rho_s)^2$, où les indices p et s correspondent respectivement au polymère et au solvant.

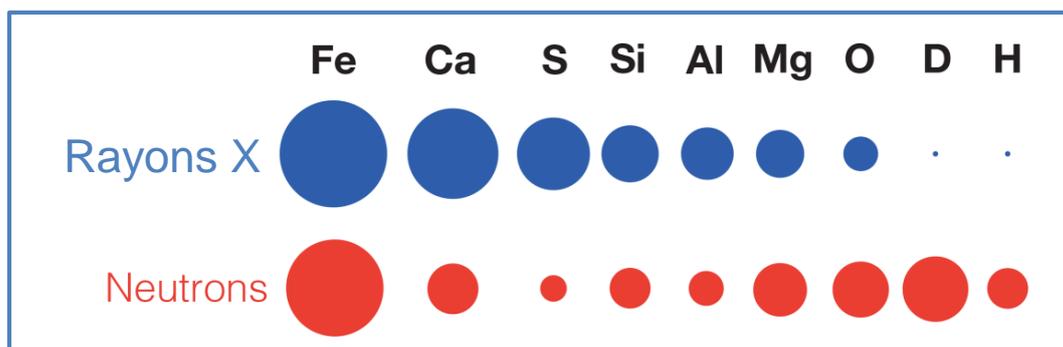


Fig. 1.5. Schéma illustratif des longueurs de diffusion cohérentes des rayons X (en haut) et des neutrons (en bas). Les longueurs de diffusion de D et H sont identiques pour les rayons X mais pas pour les neutrons [1].

Comme la SLD dépend des isotopes présents dans le mélange, il est possible de mélanger des solvants hydrogénés et deutérés pour moduler la SLD du solvant comme suit $\rho_s = \phi_H \rho_{s,H} + (1 - \phi_H) \rho_{s,D}$, où ϕ_H est la fraction volumique du composant hydrogéné. Il est clair que, si $\rho_s = \rho_p$, le signal de diffusion du polymère disparaît. Cela implique que, pour des mesures de diffusion optimales, le

"contraste" $\Delta\rho$ entre les composants doit être maximisé par un choix approprié d'isotopes dans les composants polymère et solvant/matrice [1].

1.3.2. Diffusion de Rayons X aux Petits Angles

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde λ est comprise approximativement entre 0.1, et 100 Å en véhiculant une énergie comprise entre 0.124, et 124 KéV. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans diverses applications dont l'imagerie médicale et la cristallographie [8].

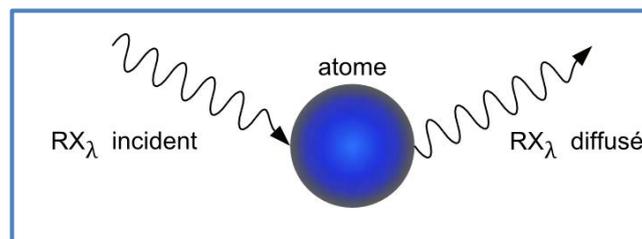


Fig.1.6. Représentation schématique de l'effet de diffusion sur un atome exposé à une source de rayons X [8].

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de quelques Angstrom, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Leur diffusion est donc sensible à l'arrangement spatial des atomes. La diffusion des rayons par un matériau organisé peut alors conduire au phénomène de diffraction. Comme illustré dans la figure (1.6), lorsqu'un atome est exposé à une onde X, ses électrons entrent en vibration à la même fréquence que l'onde, et l'atome émet ainsi une onde électromagnétique de la même longueur d'onde que l'onde incidente [8].

Chaque atome devient ainsi une source secondaire de rayons X et les vibrations diffusées par 2 atomes voisins peuvent donc interférer. Si la différence de parcours δ des 2 vibrations est égale à un multiple de la longueur d'onde (vibrations en phase), l'onde résultante sera intense: $\delta = n\lambda$, où $n=1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction. Le déphasage φ entre les 2 vibrations est :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi \quad (1.4)$$

La répartition spatiale des intensités diffractées dépend du type de la distribution spatiale des atomes diffuseurs. Dans le cas des cristaux, les atomes porteurs des électrons auxquels sont sensibles les rayons X sont les centres diffuseurs. Lorsque les atomes du cristal sont soumis à des rayons X à un angle d'incidence θ , ils diffusent le faisceau dans toutes les directions de l'espace. Il y aura alors diffraction dans une direction donnée si les ondes diffusées par chaque atome sont en phase dans cette direction, autrement dit si les différences de marche δ pour ces ondes sont multiples de la longueur d'onde de l'onde incidente. Ainsi, en notant d la distance inter-domaine, la condition de diffraction s'exprime sous la forme de la loi de Bragg :

$$\delta = 2d \sin(\theta) = n\lambda \tag{1.5}$$

où n est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction. En utilisant le vecteur de diffusion : $\vec{Q} = \vec{k}_{\text{diffusé}} - \vec{k}_{\text{incident}}$ (représenté sur la figure 1.7), la relation de Bragg est vérifiée lorsque le module de \vec{Q} est un multiple de $2\pi/d$:

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} = n \frac{2\pi}{d} \tag{1.6}$$

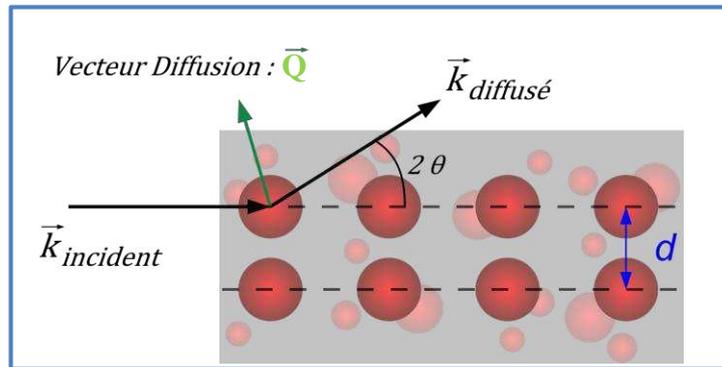


Fig.1.7. Représentation schématique du vecteur de diffusion qui résulte lors de l'exposition par rayons X d'une structuration suffisamment répétée à une distance inter-domaines caractéristique d [8].

Certaines directions privilégiées des rayonnements diffusés vont alors produire des intensités lumineuses maximales correspondant à des angles θ reliés pour une longueur d'onde et une incidence fixe, aux distances inter-domaines caractéristiques de la périodicité d'un matériau organisé. L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut produire différents phénomènes. Selon l'énergie du rayonnement incident et la grandeur mesurée après interaction, il est possible d'obtenir différentes informations liées au matériau [8].

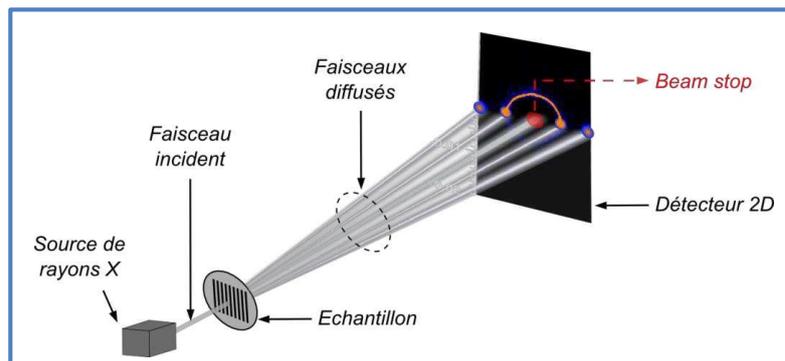


Fig.1.8. Représentation schématique du montage de l'équipement SAXS [8].

1.3.3. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (SANS)

La diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) est une technique de diffusion élastique, ce qui signifie que pour un neutron de quantité de mouvement $p = \hbar k$, les amplitudes des vecteurs d'onde initiaux et finaux sont égales, c'est-à-dire que $|k_f| - |k_i| = 0$, aucune énergie n'est transférée et seule la

direction du neutron change. La diffusion inélastique se produit lorsqu'il y a un transfert à la fois de quantité de mouvement et d'énergie, tandis que la diffusion quasi-élastique est une forme de diffusion inélastique où le pic de transfert d'énergie est situé près de zéro. La diffusion quasi-élastique des neutrons est souvent appelée QENS (Quasi-Elastic Neutron Scattering). Les techniques de diffusion inélastique et quasi-élastique sont utilisées pour sonder la dynamique des systèmes [9,1], tandis que la diffusion élastique fournit des informations structurales et thermodynamiques [10]. Dans les deux catégories de techniques, des informations à différentes échelles de longueur sont obtenues en observant les intensités de diffusion à différentes valeurs de l'angle de diffusion.

L'angle de diffusion est caractérisé par la relation $Q = k_f - k_i$, qui est désigné par plusieurs noms, notamment le vecteur de diffusion, le transfert de la quantité de mouvement ou la variable de diffusion. Dans les conditions de diffusion élastique, $Q = |Q|$ peut être défini à partir des quantités k_f et k_i , comme illustré sur la figure (1.9), comme suit :

$$Q = 2|K| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{4\pi}{\lambda_n}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{1.7}$$

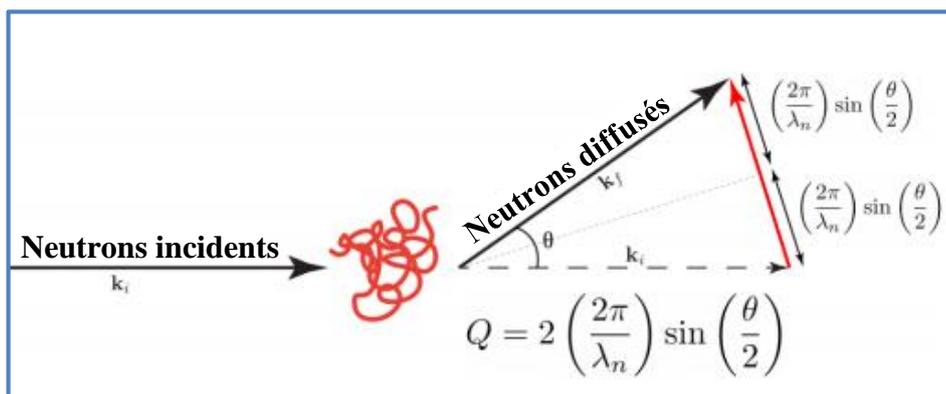


Fig. 1.9. Le vecteur de diffusion Q (flèche rouge) défini en fonction de la quantité de mouvement (flèches en trait continu) des neutrons incidents et diffusés. Les vecteurs d'onde initiaux et finaux correspondant à ces moments, k_i et k_f , respectivement, sont indiqués sous les vecteurs incidents et diffusés. La flèche en pointillé représente le vecteur incident, translaté pour coïncider avec le vecteur diffusé [1].

Comme Q est une coordonnée dans un espace réciproque, les grandes valeurs de Q correspondent à des grands angles et sondent la structure à de petites échelles de longueur. Inversement, les petites valeurs de Q (la région de faible valeurs de Q : "low- Q ") sondent la structure à des plus grandes échelles de longueur. En pratique, les valeurs typiques de λ_n dans les installations de neutrons froids se situent entre 5 et 10 Å environ [1].

Le signal neutronique diffusé mesuré correspond à la différentielle macroscopique de la section transversale de diffusion et comprend un terme cohérent dépendant de Q et un autre incohérent

indépendant de Q . Après réduction des données de diffusion, qui prend en considération les détails de l'instrumentation expérimentale, les intensités de diffusion mesurées $I(\theta, \lambda_n) \rightarrow I(Q)$ [10], et

$$I(Q) = \frac{d\sum_{\text{coh}}(Q)}{d\Omega} + \frac{d\sum_{\text{inc}}}{d\Omega} \quad (1.8)$$

Il convient de rappeler que les intensités de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sont exprimées en intensités absolues avec des unités de cm^{-1} , ce qui, en principe, devrait être indépendant de l'instrument utilisé pour la mesure. Pour un système binaire contenant deux composants, un polymère en solution par exemple, $I(Q)$ ne dépend que du contraste entre les composants, d'un constituant de fond constant B qui contient des contributions incohérentes, et du facteur de forme du composant d'intérêt (par exemple, le composant 1) [11],

$$I(Q) = \phi_1 (\Delta\rho)^2 v_1^2 P_1(Q) S_1(Q) + B \quad (1.9)$$

où ϕ_1 et v_1 représentent respectivement le nombre de densité du composant 1 (ou encore la fraction volumique) et le volume d'une particule isolée de ce dernier, tandis que la différence entre les densités de longueur de diffusion (SLD) des deux composants est exprimé par $\Delta\rho = (\rho_1 - \rho_2)$. Notez que si un échantillon vierge approprié est mesuré, il est possible de soustraire le fond de l'équation (1.9) de telle sorte que $B=0$. Le facteur de structure inter-particulaire, $S_1(Q)$, représente les corrélations entre les positions des particules diffusantes dans l'échantillon [1].

1.3.4. Diffusion et Transformée de Fourier

Le facteur de forme et son amplitude décrivent la structure d'une particule telle qu'elle est observée par des mesures de diffusion. L'origine de ces termes peut être comprise en écrivant l'onde qui décrit les neutrons incidents comme une onde plane,

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = A \exp\left[-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})\right] \quad (1.10)$$

L'onde plane sera diffusée par tous les noyaux qui se trouvent dans l'objet en question, et chaque événement de diffusion produira une onde diffusée sortante. L'intensité mesurée pour chaque valeur de Q dépendra du caractère constructif ou non de l'interférence entre les ondes diffusées comme le montre la figure (1.10) [10]. Pour chaque noyau j de l'échantillon, l'onde diffusée parcourra un chemin plus long que l'onde incidente, de sorte qu'une différence de phase de $\vec{r}_j \cdot (\vec{k}_f - \vec{k}_i) = \vec{r}_j \cdot \vec{Q}$ est introduite, ce qui est à l'origine de l'interférence constructive ou destructive [10,12]. L'effet moyen des différences de phase peut s'écrire comme une superposition de la diffusion de chaque noyau j comme suit :

$$F(Q) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \rangle \quad (1.11)$$

où $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne sur plusieurs configurations de la particule. Alors que, la quantité $F(Q)$ est appelée l'amplitude du facteur de forme pour la collection de N noyaux, qui constituent la particule/molécule d'intérêt. Physiquement, en raison du "problème de phase", nous ne pouvons pas mesurer directement cette quantité et mesurons plutôt le carré complexe $P(Q) = F(Q)F^*(Q)$, où $F^*(Q)$ est le complexe conjugué de $F(Q)$. Ce qui conduit à donner la définition suivante du facteur de forme :

$$P(Q) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \rangle \quad (1.12)$$

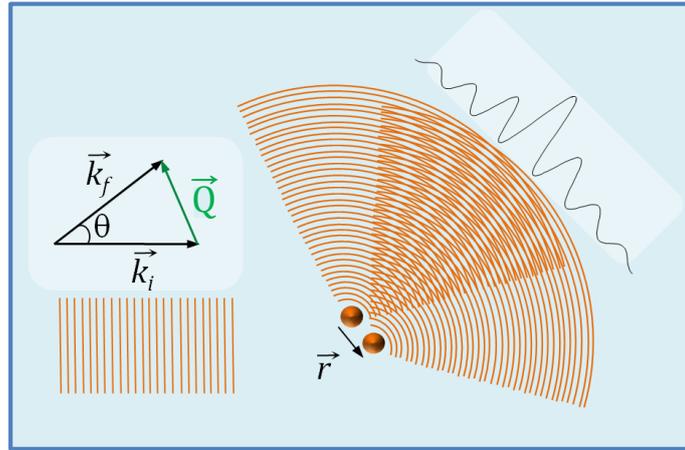


Fig.1.10. Principe d'une expérience de diffusion et définition du vecteur de diffusion \vec{Q} . La diffusion de l'onde plane incidente de module $\|k^{-}\| = 2\pi/\lambda$ (représentée en orange) par un atome donné provoque l'émission d'une ondelette sphérique. La figure d'interférence résultant des interférences entre les ondelettes émises par les deux atomes permet d'évaluer la distance $\|\vec{r}\|$ [13].

Dans la limite continue, les équations (1.11) et (1.12) peuvent être reformulées en termes de la distribution de densité spatiale des sites de diffusion $n(\vec{r})$ comme suit :

$$F(Q) = \frac{1}{N} \int \langle n(\vec{r}) \rangle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (1.13)$$

$$P(Q) = \frac{1}{N^2} \iint \langle n(\vec{r}) n(\vec{r}') \rangle \exp[-i\vec{Q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.14)$$

Pour une particule avec une densité uniforme, telle une sphère ou un bâtonnet, $\langle n(\vec{r}) \rangle$ se réduit à une valeur constante, et $\langle n(\vec{r}) n(\vec{r}') \rangle = \langle n(\vec{r}) \rangle \langle n(\vec{r}') \rangle$. Cela signifie que pour les objets ayant une densité uniforme, $P(Q) = |F(Q)|^2$.

1.4. Représentations Standards

Les données de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) peuvent être analysées en utilisant deux principales méthodes : les représentations linéaires et les ajustements non linéaires à des modèles appropriés, comme décrit ci-dessus. Dans de nombreux cas, la première approche pour

analyser les mesures de SANS consiste à observer le comportement des données sur ce que l'on appelle des "représentations (tracés) standard" qui peuvent fournir des estimations de la dimension fractale et du rayon de giration (R_g) des objets diffusants. Ces tracés ne nécessitent pas la connaissance des facteurs de forme, mais peuvent fournir des informations précieuses sur les choix appropriés de facteurs de forme et des échelles de longueur de l'échantillon [1].

1.4.1. Tracé de Guinier

Pour une collection de N particules constituant un objet plus grand, Debye [14] a découvert que le facteur de forme qui décrit la dépendance angulaire de l'intensité diffusée des neutrons peut être exprimé comme une double somme :

$$P(Q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin(QR_{ij})}{QR_{ij}} \quad (1.15)$$

Si $QR_g < 1$, l'équation (1.15) peut être développée en série de Taylor pour obtenir la fonction de Guinier,

$$\begin{aligned} P(Q) &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[1 - \frac{(QR_{ij})^2}{3!} + \dots \right] \\ &= 1 - \frac{(QR_g)^2}{3} + \dots \approx \exp\left(-\frac{Q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3}\right) \end{aligned} \quad (1.16)$$

La fonction de Guinier est valable pour les solutions diluées à faible Q , indépendamment de la forme de la particule, mais elle ne tient pas compte explicitement de la polydispersité ou des interactions entre les particules de l'échantillon [1]. Dans ces conditions, l'intensité de diffusion varie comme suit :

$$I(Q) = I_0 P(Q) \approx I_0 \exp\left(-\frac{Q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3}\right) \quad (1.17)$$

Une représentation des variations de $\ln I(Q)$ en fonction de Q^2 donnera comme allure une droite de pente $\langle R_g^2 \rangle / 3$.

1.4.2. Représentation de Porod

La dimension fractale D d'une forme géométrique caractérise la complexité de sa structure. Dans le cas des chaînes de polymères, on peut montrer que la dimension fractale est égale à $D = 1/\nu$, où ν représente l'exposant de Flory. Par exemple, une chaîne de polymère gaussienne a $D = 2$ puisque sa taille s'échelonne comme $R \propto N^{1/2}$ [1].

Les mesures de diffusion à des grandes valeurs de Q fournissent des informations sur la dimension fractale d'une surface. Porod [15] a découvert que pour des grandes valeurs de Q , où des échelles de longueur beaucoup plus petites que la taille de la particule sont sondées, l'intensité de

diffusion devrait décroître comme $I(Q) \propto Q^{-4}$ en raison de la diffusion à partir de l'interface nette et lisse qui sépare la particule de son environnement. L'approche de Porod peut être généralisée aux interfaces rugueuses ou larges, dans lequel $I(Q) \propto Q^{-(6-D_s)}$, où D_s est la dimension fractale de la surface [16]. Pour une surface lisse ou une interface pointue, $D=2$, et la loi d'échelle originale Q^{-4} de Porod est récupérée. Pour les surfaces rugueuses ou les interfaces larges, $2 < D_s < 3$, l'intensité de diffusion décroît avec un exposant compris entre -3 et -4 dans le régime fractal de la surface. L'analyse de la dimension fractale de la surface est généralement appelée analyse de Porod [1].

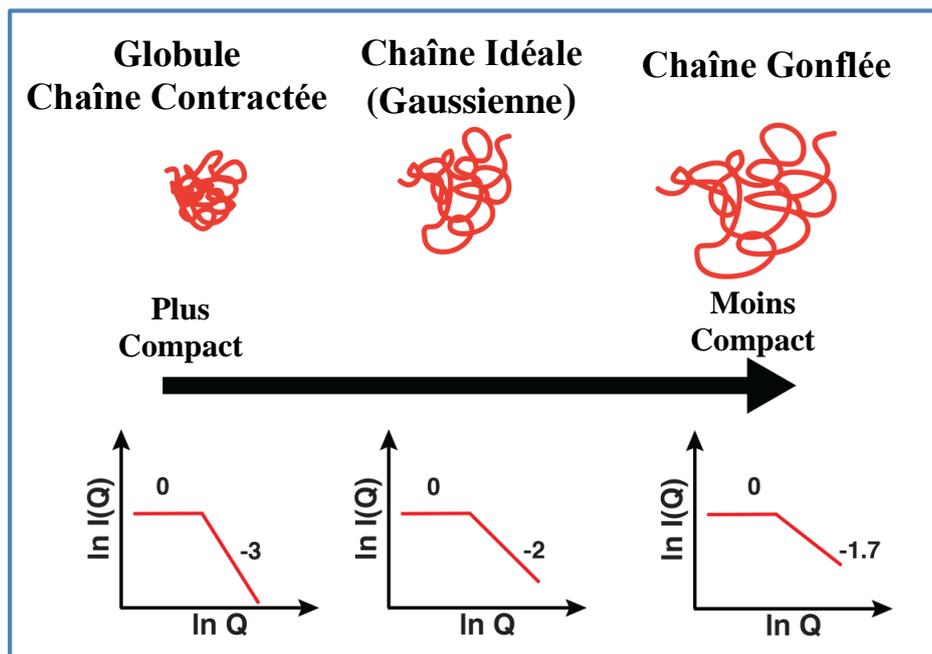


Fig. 1.11. Illustration de polymères présentant (de gauche à droite) des conformations globulaire, idéale et gonflée. Les courbes de Porod et les pentes correspondantes sont indiquées sous chacune d'elles [1].

De manière analogue à l'analyse de Porod, la dimension fractale de la masse peut être observée en déterminant l'exposant qui décrit la décroissance en loi de puissance de l'intensité de diffusion pour des valeurs de Q supérieures à $1/R$ mais suffisamment petites pour que la surface de la particule ne soit pas sondée. D'après l'équation (1.14), le facteur de forme est essentiellement la transformée de Fourier de $\langle n(\vec{r})n(\vec{r}') \rangle$. En d'autres termes, $I(Q) \propto \langle n(Q)n(-Q) \rangle$, où $n(Q)$ est le nombre de sites de diffusion dans une région de taille $Q=1/r$. Par définition, cette quantité croît comme r^D ce qui signifie que l'intensité devrait décroître comme :

$$I(Q) \propto \frac{C}{Q^D} \tag{1.18}$$

où C est une constante et D est la dimension fractale de masse. Aux faibles valeurs de Q qui correspondent à des échelles de longueur plus grandes que la particule, $I(Q) \propto Q^0$ puisque $n(Q)$ est saturé par le nombre de sites de diffusion à l'intérieur de la particule [c'est-à-dire $I(Q)$ est constant]. Pour les bobines de polymères, dont la taille R dépend de la masse molaire comme $R \propto M^\nu$, l'intensité décroît comme $Q^{-D} = Q^{-1/\nu}$. Comme le montre la figure (1.11), la valeur de l'exposant de Porod dépendra, en fait, de la chaîne soit contractée ($\nu < 1/2$), idéale ($\nu = 1/2$) ou gonflée ($\nu > 1/2$).

1.4.3. Représentation de Kratky

Une représentation de Kratky, couramment mise en œuvre sous la forme d'une variation de $Q^2 I(Q)$ en fonction de Q , met l'accent sur les écarts par rapport au comportement de l'intensité de diffusion $I(Q)$ à Q élevé. Pour les chaînes de polymères, le tracé de Kratky met en évidence la nature gaussienne de la chaîne ou son écart par rapport à celle-ci. Étant donné que $I(Q) \propto Q^{-2}$ pour une chaîne gaussienne, un plateau est observé pour des grandes valeurs de Q , comme le montre la figure (1.12).

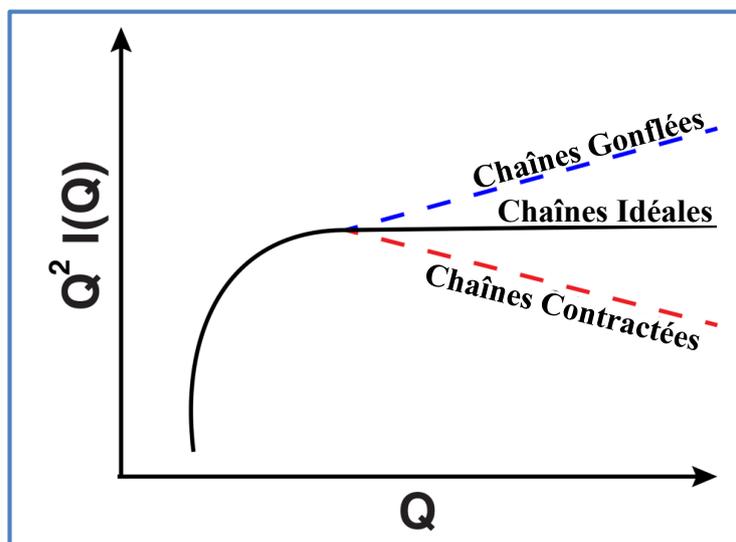


Fig. 1.12. Illustration du tracé de Kratky pour des chaînes de polymères en solution. Comme $I(Q) \propto Q^{-2}$ pour une chaîne idéale, le tracé atteint un plateau pour des grandes valeurs de Q . Pour les chaînes non idéales, le tracé s'écarte de ce comportement, ce qui indique que la chaîne est plus gonflée (courbe supérieure) ou plus contractée (courbe inférieure) qu'une chaîne idéale [1].

Toute variation positive suggère que les chaînes sont plus gonflées que dans le cas gaussien, tandis qu'une variation négative suggère des structures plus contractées. Sur cette base, il peut sembler que la représentation de Kratky ne fournit pas des informations supplémentaires par rapport au tracé de Porod. Cependant, si des structures compactes sont présentes, le tracé de Kratky montrera un pic. Par exemple,

les polymères en étoile avec des bras gaussiens présenteront un plateau à des grandes valeurs de Q , mais un pic apparaîtra à des valeurs intermédiaires de Q lorsque le nombre de bras f augmentera en raison de la concentration de la masse près du noyau de la molécule [18]. En effet, ce comportement sera traité en détail et confirmé dans le présent travail et plus précisément dans le chapitre 3.

1.5. Modèles Empiriques

En reconnaissant que la loi de Guinier fournit le rayon de giration, R_g pour un objet, quelle que soit sa forme, et que la loi de Porod fournit sa dimension fractale, il est possible de combiner ces deux descriptions en une seule expression pour modéliser la décroissance de l'intensité diffusée, $I(Q)$ avec l'amplitude du vecteur d'onde, Q . À cet égard, deux approches courantes ont été adoptées: le modèle de diffusion unifié de Beaucage [19] et celui de Guinier-Porod de Hammouda [17]. Bien que ces deux modèles soient similaires l'un à l'autre, ils diffèrent principalement par la manière dont ils relient la région de Guinier à la région de Porod.

1.5.1. Modèle Unifié de Diffusion

En 1995, Beaucage a dérivé une approche générale donnant des informations structurales à plusieurs échelles de longueur en combinant la loi de Guinier avec celle de Porod généralisée par l'équation (1.18) [19]. Pour un système contenant m échelles de longueur, l'intensité diffusée est modélisée comme suit :

$$I(Q) = \sum_{i=1}^m \left[G_i \exp\left(-\frac{Q^2 R_{g_i}^2}{3}\right) + H_i \exp\left(-\frac{Q^2 R_{g_{i+1}}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{Q_i^*}\right)^{D_i} + B \right] \quad (1.19)$$

où les valeurs croissantes de i correspondent à des échelles de longueur plus grandes dans le système et B est le constituant de fond incohérent. D'après l'équation (1.19), il est clair que chaque niveau structural i contient quatre paramètres indépendants : G_i , H_i , R_{g_i} et D_i . La quantité Q_i^* est définie par la relation suivante :

$$Q_i^* = Q \times \operatorname{erf} \left[\frac{KQR_{g_i}}{\sqrt{6}} \right]^{-3} \quad (1.20)$$

dans laquelle $K \approx 1$ est une constante qui dépend de la valeur de D_i . L'ajustement des moindres carrés au modèle de diffusion unifié produira un rayon de giration ainsi qu'un exposant de Porod à chaque échelle de longueur. Hammouda [20] a analysé le modèle de diffusion unifié et a noté qu'il fonctionne exceptionnellement bien pour décrire la diffusion à partir des fractales de masse et qu'il est particulièrement efficace dans le cas où les moyennes sur les orientations aléatoires doivent être considérées.

1.5.2. Modèle de Guinier-Porod

Le modèle de Guinier-Porod [17] est similaire à celui de diffusion unifié dans la mesure où il relie les régions de Guinier et de Porod lors de la représentation graphique de l'intensité diffusée. En effet, il peut être étendu pour décrire des échelles de longueur multiples ainsi que des systèmes plus compliqués tels que les nanoparticules greffées de polymère. Pour le cas le plus simple constitué d'une seule échelle de longueur (c'est-à-dire $m=1$ du modèle de diffusion unifié), le modèle de Guinier-Porod est défini comme suit [21]:

$$I(Q) = \begin{cases} \frac{G}{Q^s} \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3-s}\right) + B & Q \leq Q^* \\ \frac{H}{Q^D} + B & Q > Q^* \end{cases} \quad (1.21)$$

où G et H sont des facteurs d'échelle, B est le constituant de fond incohérent, et s représente un paramètre sans dimension qui quantifie la forme des objets. Plus précisément, $s = 0$ pour les objets sphériques, $s = 1$ pour les objets en forme de bâtonnet (tige) et $s = 2$ pour les objets planaires ou en forme de plaquettes, bien que des valeurs non entières soient possibles. Les régions de Guinier et de Porod sont liées en exigeant que les courbes et leurs dérivées dans ces régions soient égales et continues en $Q = Q^*$, ce qui conduit aux expressions suivantes :

$$Q^* = \frac{1}{R_g} \sqrt{(D-s)(3-s)} \quad (1.22)$$

et

$$H = G \exp\left[-\frac{(D-s)}{2}\right] Q^{*(D-s)} \quad (1.23)$$

En liant H et G de cette manière, le nombre de variables libres dans le modèle de Guinier-Porod est réduit. Hammouda [17] a également démontré que le modèle de Guinier-Porod peut être étendu pour saisir des échelles de longueur multiples similaires au modèle de diffusion unifié.

Références

- [1] Y. Wei and M. J. A. Hore "Characterizing polymer structure with small-angle neutron scattering: A Tutorial" *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 171101.
- [2] V. Morizur "Fonctionnalisation de polymères et applications dans les domaines de l'énergie, de la catalyse, de la cosmétique et de la sante" *Thèse de Doctorat*, Université Nice Sophia Antipolis, 2014.
- [2] K. Labdelli "Contribution à l'étude des propriétés statiques de diffusion des mélanges de Copolymères diblocs en étoile et d'homopolymères", *Mémoire de Master*, Université de Tlemcen, Algérie, 2021.
- [4] E. Ismailova "Procédés lithographiques pour les technologies des semi-conducteurs inférieures à 90 nm: de la synthèse à l'étude des mécanismes physico-chimiques induisant la rugosité des motifs" *Thèse de Doctorat*, Université de Strasbourg, France, 2009.
- [5] I. Boudebza "Etude de la Diffusion et de la Perméation dans les Polymères" *Mémoire de Master*, Université de Mostaganem, Algérie, 2017.
- [6] P. Weiss "La chimie des polymères" Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009.
- [7] Techno-Science.net "Les polymères, structures et propriétés" 2005.
- [8] J. S. Montana Garcia "Architecture multi-échelle de matériaux polymères: de l'auto-assemblage à l'assemblage forcé" *Thèse de Doctorat*, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France, 2017.
- [9] R. Ashkar, "Selective dynamics in polymeric materials: Insights from quasi-elastic neutron scattering spectroscopy" *J. Appl. Phys.* **2020**, 127, 151101.
- [10] J. Higgins and H. Benoit, "Polymers and Neutron Scattering" Oxford University Press, 2002.
- [11] T. P. Lodge and P. C. Hiemenz, "Polymer Chemistry, 3rd ed." CRC Press, 2020.
- [12] M. Rubinstein, R. H. Colby et al., "Polymer Physics" Oxford University Press, New York, 2003.
- [13] F. Cousin "Matière molle et diffusion de neutrons: Quelques variations sur le contraste" *Habilitation à Diriger des Recherches*, Université Paris-Sud, 2016.
- [14] P. Debye, "Molecular-weight determination by light scattering" *J. Phys. Chem.* **1947**, 51,18–32.
- [15] G. Porod, "Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen" *Kolloid-Zeitschrift* **1951**, 124,83–114.
- [16] B. Hammouda, "Probing nanoscale structures–The SANS toolbox" Gaithersburg, Maryland 2008.
- [17] B. Hammouda, "A new Guinier–Porod model" *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 716–719.
- [18] B. Hammouda, "Form Factors for Branched Polymers with Excluded Volume" *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **2016**, 121, 139-164.
- [19] G. Beaucage, "Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering" *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 717–728.
- [20] B. Hammouda, "Analysis of the Beaucage model" *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 1474–1478.
- [21] B. Hammouda and M.-H. Kim, "The empirical core-chain model" *J. Mol. Liq.* **2017**, 247 434–440.

CHAPITRE 2

FORMALISME THÉORIQUE

2.1. Introduction

Durant les deux dernières décennies, les propriétés des polymères avec architecture complexe ont fait l'objet d'études actives tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Le recours combiné à des techniques de diffusion de lumière, de rayons X et de neutrons a permis d'établir des relations entre la structure chimique et les propriétés conformationnelles. L'interprétation des données de diffusion nécessite une approche inverse où un modèle est choisi et l'intensité de diffusion simulée à partir de ce modèle est ajustée de manière itérative pour correspondre à l'intensité de diffusion expérimentale. Cela pose des défis lorsque le modèle est une approximation imparfaite de la structure sous-jacente ou lors de l'apparition des corrélations significatives entre les paramètres du modèle [1].

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'étude des propriétés de diffusion des polymères ramifiés en étoile, qui peuvent être caractérisées expérimentalement à l'aide des techniques de diffusion des rayons X, de la lumière ou des neutrons [3,4]. Pour ce faire, nous utiliserons une approche théorique simple, à savoir l'approximation de la phase aléatoire (RPA). Cette méthode a été proposée pour la première fois par Bohm, Pines et Noziers dans le contexte des systèmes fortement interactifs [5]. Sa première extension aux polymères est due à de Gennes [3]. Dans le cadre de cette 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 [2].

2.2. Diffusion des Polymères Linéaires

Lorsque la composition chimique et la forme de l'objet diffusant sont connues, il est possible d'obtenir des informations à partir des mesures de diffusion en ajustant les données à l'aide d'un modèle de diffusion approprié plutôt que d'utiliser des modèles empiriques ou des représentations (tracés) standards. La diffusion des chaînes de polymères isolées peut être décrite à l'aide d'une combinaison des facteurs de diffusion, illustrée schématiquement par la figure (2.1). La combinaison exacte de ces facteurs, nécessite la connaissance de la composition chimique du polymère, de son architecture, etc. Pour une chaîne de polymère isolée, la dépendance angulaire des neutrons diffusés dépend du facteur de forme $P(Q)$. L'amplitude du facteur de forme $F(Q)$ et les corrélations entre les extrémités de la chaîne, $E(Q)$, sont nécessaires pour décrire les copolymères à blocs, les nanoparticules greffées et les architectures non linéaires. Pour les objets solides, le facteur de forme et son amplitude sont liés par la relation $P(Q) = |F(Q)|^2$. Cependant, cette relation ne s'applique pas aux chaînes fractales. Néanmoins, en connaissant ces trois facteurs, il est possible de construire des expressions complexes de l'intensité de diffusion d'une espèce moléculaire donnée sans effectuer des calculs compliqués, comme nous le verrons dans ce qui va suivre [6].

Pour une chaîne polymérique isolée avec un volume exclu, les expressions du facteur de forme $P(Q)$, de son amplitude $F(Q)$ et de la fonction de corrélation entre les extrémités de la chaîne $E(Q)$

peuvent être utilisées pour créer des modèles de diffusion pour des systèmes plus complexes tels que les copolymères à blocs, les micelles de polymères et les nanoparticules greffées de polymères [6]. La corrélation entre les extrémités de la chaîne est exprimée par la relation suivante :

$$E(Q) = \exp(-Q^2 R_g^2) \quad (2.1a)$$

Notons que cette expression est valable quelle que soit la valeur de l'exposant de Flory, ν , où R_g représente le rayon de giration défini comme suit :

$$R_g^2 = \frac{a^2 N^{2\nu}}{(2\nu + 1)(2\nu + 2)} \quad (2.1b)$$

où a est la longueur de Kuhn alors que l'exposant de Flory ν , prend des valeurs limites : $\nu = 1/3$ pour une structure globulaire, $\nu = 1/2$ pour une chaîne gaussienne, et $\nu = 3/5$ pour une chaîne gonflée.

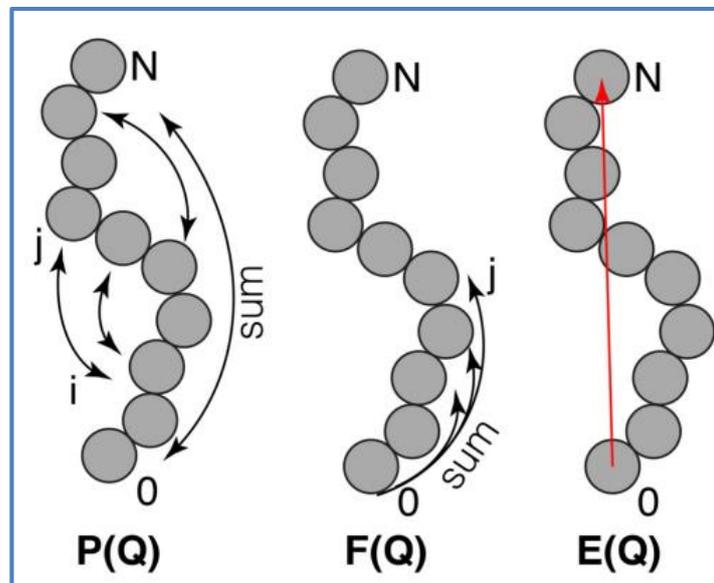


Fig.2.1. Représentation schématique des trois facteurs de diffusion pour une chaîne polymérique: (à gauche) le facteur de forme $P(Q)$ calculé à partir des séparations de toutes les paires de monomères i, j , (au centre) l'amplitude du facteur de forme $F(Q)$ calculée à partir des séparations entre tous les monomères j et le bout de la chaîne, et (à droite) les corrélations de l'extrémité de cette chaîne $E(Q)$ calculées uniquement à partir des positions de son premier et dernier monomère [6].

S'agissant de l'amplitude du facteur de forme, $F(Q)$, elle peut être exprimée en termes de la fonction gamma :

$$F(Q) = \frac{1}{2\nu U^{1/2\nu}} \gamma\left(\frac{1}{2\nu}, U\right) \quad (2.2)$$

où la fonction gamma est définie par :

$$\gamma(d, x) = \int_0^x t^{d-1} \exp(-t) dt \quad (2.3)$$

La variable U est exprimée en termes de l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion Q comme suit :

$$U = \frac{Q^2 a^2 N^{2\nu}}{6} = \frac{Q^2 R_g^2 (2\nu + 1)(2\nu + 2)}{6} \quad (2.4)$$

Dans la limite de la chaîne gaussienne, $\nu = 1/2$, l'amplitude du facteur de forme se réduit à :

$$F(Q) = \frac{1 - \exp(-Q^2 R_g^2)}{Q^2 R_g^2} \quad (2.5)$$

Notons que, pour $\nu = 1/2$, l'équation (2.1b) se réduit à $R_g^2 = Na^2 / 6$, expression attendu pour une chaîne gaussienne.

Dans ce qui va suivre, nous allons exprimer les expressions du facteur de forme des différentes architectures.

2.2.1. Homopolymères

La fonction de diffusion originale de Debye a été calculée en 1915 par Peter Debye [7]. Les travaux de Debye montrent que la diffusion du rayonnement par les molécules ne nécessite pas qu'elles forment des structures cristallines, comme c'est généralement le cas pour les expériences de diffraction. Pour les systèmes polymériques, la diffusion à partir d'une chaîne isolée avec des statistiques gaussiennes suit la fonction de diffusion de Debye,

$$P(Q) = \frac{2}{(Q^2 R_g^2)^2} \left[\exp(-Q^2 R_g^2) + (Q^2 R_g^2) - 1 \right] \quad (2.6)$$

Cependant, l'utilisation de cette équation dans l'interprétation des mesures de diffusion, n'est valable que dans le cas où $\nu = 1/2$ et si la chaîne obéit à des statistiques gaussiennes. En effet, ceci est valable lorsqu'on considère la limite de l'équation (2.6) pour $QR_g \gg 1$, où $P(Q) \approx 2/(QR_g)^2$ [8]. Dans cette limite, la loi d'échelle Q^{-2} est cohérente avec la discussion précédente sur la loi de Porod et montre que si le paramètre de Flory $\nu \neq 1/2$, la loi d'échelle de la fonction de Debye à grande valeur de Q ne décrit pas correctement la diffusion des chaînes gonflées ou contractées.

En effet, la fonction de Debye décrit correctement la diffusion des chaînes idéales, c'est-à-dire des chaînes qui ne sont pas perturbées par le volume exclu. La présence des interactions favorables ou défavorables entre le polymère et le solvant entraîne respectivement des valeurs positives ou négatives des volumes exclus des monomères de la chaîne [9]. La conséquence principale de ces interactions est l'exposant de Flory ν , qui devient $\nu > 1/2$ (pour les interactions favorables) ou $\nu < 1/2$ (pour les interactions défavorables) et qui à son tour affectera l'exposant de Porod observé dans les mesures de diffusion. Dans ces conditions, le facteur de forme d'une chaîne non idéale peut être exprimé analytiquement en termes de la fonction gamma, $\gamma(d, x)$, comme suit :

$$P(Q) = \frac{1}{\nu U^{1/2\nu}} \gamma\left(\frac{1}{2\nu}, U\right) - \frac{1}{\nu U^{1/\nu}} \gamma\left(\frac{1}{\nu}, U\right) \quad (2.7)$$

qui, en fait représente le facteur de forme d'un polymère avec volume exclu. Cette fonction s'applique pour des valeurs de v qui ne sont pas trop éloignées de $1/2$. Notamment, ce facteur de forme ne s'applique pas pour $v=1$, puisque un tel cas limite correspond au facteur de forme d'une tige mince plus approprié.

2.2.2. Copolymères à Blocs Linéaires

En utilisant les termes de diffusion présentés sur la figure (2.1), il est possible de construire des facteurs de forme pour des architectures de polymères plus complexes sans avoir besoin de longs calculs [10]. Pour illustrer ce processus, les facteurs de forme d'un copolymère dibloc (ou biséquencé) et celui tribloc (ou triséquencé) sont représentés dans ce qui va suivre. Cette méthode peut être étendue à d'autres architectures associées. Si le facteur de forme est considéré comme une somme cohérente des amplitudes du facteur de forme de chaque composant, alors chacune étant pondérée par le degré de polymérisation du bloc respectif. En effet, le facteur de forme $P_{AB}(Q)$ d'un copolymère dibloc A-B peut être exprimé de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 P_{AB}(Q) &= |N_A F_A(Q) + N_B F_B(Q)|^2 \\
 &= N_A^2 |F_A(Q)|^2 + N_B^2 |F_B(Q)|^2 + 2N_A N_B F_A(Q) F_B(Q)
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

où N_A et N_B représentent respectivement les degrés de polymérisation des blocs A et B. L'équation (2.8) consiste presque l'expression finale, mais la substitution de la quantité $|F_i(Q)|^2 \rightarrow P_i(Q)$ doit être effectuée que pour le carré de l'amplitude de chaque facteur de forme. De plus, chaque amplitude du facteur de forme doit être pondérée par le contraste $\Delta\rho$ et chaque facteur de forme par $\Delta\rho^2$. Il convient de préciser que le facteur de forme des blocs isolés, $P_i(Q)$, peut être obtenu à partir des équations (2.6) ou (2.7), alors que celui dibloc A-B (en négligeant les termes de contraste) devient :

$$P_{AB}(Q) = N_A^2 P_A(Q) + 2N_A N_B F_A(Q) F_B(Q) + N_B^2 P_B(Q)
 \tag{2.9}$$

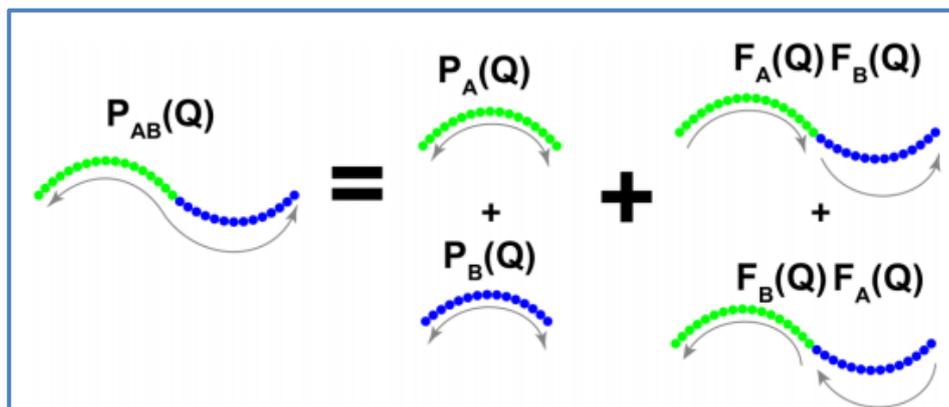


Fig.2.2. Décomposition du facteur de forme d'un copolymère dibloc A-B [6].

L'équation (2.9) peut être considérée comme étant le résultant de la combinaison d'un homopolymère A avec un terme de corrélation $F_A(Q)F_B(Q)$, ainsi que d'un homopolymère B avec un terme de corrélation similaire (d'où le facteur 2). Une illustration graphique de la construction de la quantité $P_{AB}(Q)$ est présentée sur la figure (2.2).

La construction du facteur de forme pour un copolymère tribloc A-B-C suit un processus similaire. Cependant, comme les blocs A et C ne sont pas directement connectés l'un à l'autre, un facteur de propagation $E(Q) = \exp(-Q^2 Rg_B^2)$ est nécessaire, qui représente les corrélations entre les extrémités des blocs A et C, séparés approximativement par le rayon de giration du bloc B, soit Rg_B . Si N_i est le degré de polymérisation du bloc i, alors le facteur de forme du tribloc $P_{ABC}(Q)$ est construit comme suit :

$$\begin{aligned}
 P_{ABC}(Q) &= |N_A F_A(Q) + N_B F_B(Q) + N_C F_C(Q)|^2 \\
 &= |N_A F_A(Q)|^2 + |N_B F_B(Q)|^2 + |N_C F_C(Q)|^2 \\
 &\quad + 2N_A N_B F_A(Q)F_B(Q) + 2N_A N_C F_A(Q)E(Q)F_C(Q) \\
 &\quad + 2N_B N_C F_B(Q)F_C(Q)
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

où la substitution de la quantité $F_A(Q)F_C(Q)$ par $F_A(Q)E(Q)F_C(Q)$ a été utilisé pour prendre en considération le fait que les blocs A et C ne sont pas connectés l'un à l'autre. Les facteurs de contraste $\Delta\rho$ ont été omis par souci de clarté mais devraient être inclus de la même manière que dans le cas d'un dibloc. Après avoir substitué $P_i(Q)$ par les équations (2.6) ou (2.7), pour les carrés des amplitudes du facteur de forme de chaque bloc, le facteur de forme résultant est le suivant :

$$\begin{aligned}
 P_{ABC}(Q) &= N_A^2 P_A(Q) + N_B^2 P_B(Q) + N_C^2 P_C(Q) + 2N_A N_B F_A(Q)F_B(Q) \\
 &\quad + 2N_A N_C F_A(Q)E(Q)F_C(Q) + 2N_B N_C F_B(Q)F_C(Q)
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

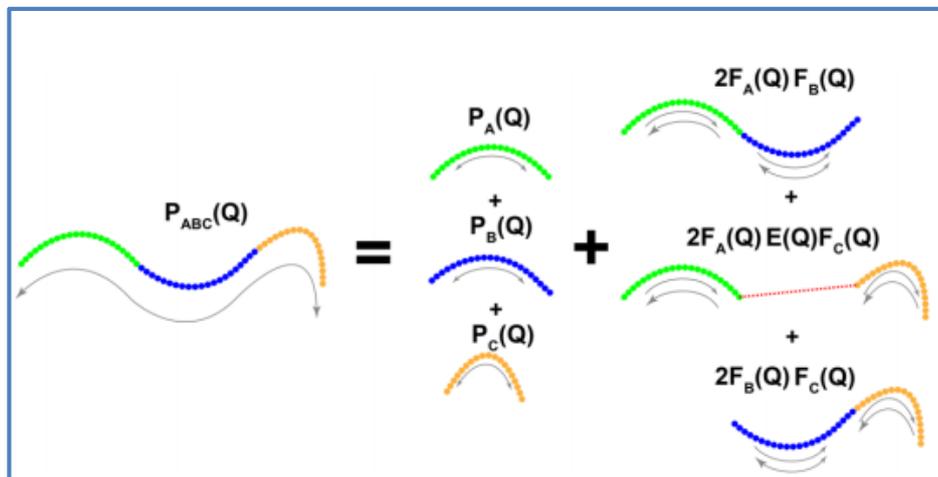


Fig.2.3. Décomposition du facteur de forme d'un copolymère tribloc A-B-C [6].

Une illustration des termes de $P_{ABC}(Q)$ est présentée sur la figure (2.3). La construction des facteurs de forme pour les polymères à blocs linéaires avec un grand nombre de blocs suit un processus similaire et impliquera un grand nombre de termes de propagation, $E(Q)$.

2.3. Architectures des Polymères Complexes

2.3.1. Polymère en Étoile

Une extension naturelle de l'étude des polymères multiblocs est de considérer le cas des polymères où tous les blocs sont connectés à un point de ramification centrale. Ces "polymères en étoile" sont constitués de f bras (ou branches) reliés à un noyau central. Les bras peuvent être chimiquement identiques ou des copolymères à blocs [11]. Dans le cas des polymères miktoarm ("bras mixtes"), les bras peuvent avoir des compositions chimiques différentes les uns des autres. L'interprétation des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) de ces polymères est possible et l'approche de la construction des expressions de leurs facteurs de forme, $P(Q)$, est quelque peu similaire au cas des homopolymères et des copolymères à bloc.

Dans ce cas, le facteur de forme d'un polymère en étoile avec f branches ayant un degré de polymérisation N est le suivant [12]:

$$P(Q, N) = \frac{1}{f} \left| \sum_{i=1}^f F_i(Q) \right|^2 = \frac{1}{f} [P_{sb}(Q, N) + (f-1)P_{ib}(Q, N)] \quad (2.12)$$

où la quantité $P_{ib}(Q, N) = F_i(Q, N)F_j(Q, N)$ est la corrélation entre les bras $i \neq j$, dont il y a $(f-1)$ facteurs. Si les branches sont chimiquement distinctes l'une de l'autre, alors les amplitudes du facteur de forme doivent à nouveau être pondérées par leur facteur de contraste associé. Le facteur de forme d'une branche isolée (un bras isolé), $P_{sb}(Q)$, du polymère en étoile est supposé être décrit par les équations (2.6) (chaîne gaussienne) ou (2.7) (chaîne avec volume exclu). Les termes de l'équation (2.12) sont illustrés sur la figure (2.4).

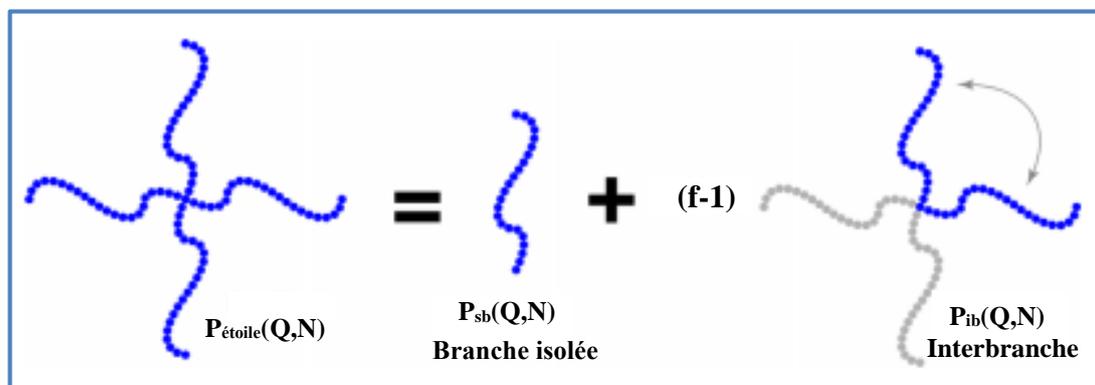


Fig.2.4. Décomposition du facteur de forme d'un polymère en étoile à $f=4$ bras/branches. La diffusion est décrite par chaque bras, ainsi que par $(f-1)$ termes de corrélation interbranches [6].

2.3.2. Facteur de Forme des Polymères en Étoile à Branches Cycliques

S'agissant d'un polymère en étoile à branches cycliques, Hammouda [12] a pu calculer le facteur de forme de ce système polymérique pour des chaînes gaussiennes et gonflées. Ce calcul est identique à celui fait par le même chercheur pour des polymères en étoile à branches linéaires. La seule différence réside dans le fait que les branches connectées au point de ramification ont la forme d'un anneau (cycle). Pour cette raison, nous considérons, en premier lieu, l'étude du facteur de forme des polymères cycliques avec et sans volume exclu [12].

2.3.2.1. Polymères Cycliques

Les polymères cycliques ont fait l'objet d'une attention particulière par la communauté scientifique en raison de leur pertinence biologique et de leurs propriétés rhéologiques intéressantes. Ces polymères peuvent être étudiés avec les modèles empiriques et les représentations standards. Cependant, la connaissance du facteur de forme est indispensable pour extraire les informations thermodynamiques et mieux comprendre la loi d'échelle d'une chaîne de degré de polymérisation N . Le facteur de forme d'un polymère cyclique est plus compliqué que celui des polymères linéaires ou en étoile et peut être calculé numériquement à partir de sa définition [12],

$$P(Q) = 2 \int_0^1 ds (1-s) \exp \left[-\frac{Q^2 a^2 N^{2\nu}}{6} s^{2\nu} (1-s^{2\nu}) \right] \quad (2.13)$$

où s représente la position le long du contour du cycle. Le carré du rayon de giration est donné par :

$$R_g^2 = \int_0^1 ds (1-s) a^2 N^{2\nu} s^{2\nu} (1-s^{2\nu}) = \frac{a^2 N^{2\nu}}{2} \left[\frac{3\nu}{1+7\nu+14\nu^2+8\nu^3} \right] \quad (2.14)$$

Pour $\nu = 1/2$, le résultat familier est $R_g = aN/12$, qui représente la moitié du résultat trouvé pour les chaînes linéaires. Actuellement, aucune expression analytique n'a été trouvée, bien que dans le cas limite de $\nu = 1/2$, le facteur de forme peut être exprimé en termes de l'intégrale de Dawson $D(QR_g/2)$ comme suit :

$$P(Q) = 2 \frac{D(QR_g/2)}{QR_g} \quad (2.15)$$

où l'intégrale de Dawson est définie par :

$$D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \quad (2.16)$$

2.3.2.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques

Considérons un polymère en étoile constitué de f branches cycliques, comme le montre la figure (2.5). Chaque branche comporte N monomères de longueur statistique a . Afin d'utiliser l'approche gaussienne multi variée, l'étoile à branches cycliques est ouverte en une chaîne flexible linéaire de longueur fN . Le facteur de forme du polymère en étoile (avec ou sans volume exclu) est exprimé en

fonction du facteur de forme d'une branche isolée, $P_{sb}(Q)$ et de celui interbranche, $P_{ib}(Q)$ comme suit :

$$P_{\text{étoile}}(Q) = \frac{1}{f} [P_{sb}(Q) + (f - 1)P_{ib}(Q)] \quad (2.17)$$

Pour une branche cyclique isolée avec volume exclu, le facteur de forme, $P_{sb}(Q)$ est donné par :

$$P_{sb}(Q) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij}^N \exp \left[-\frac{Q^2 a^2}{6D_{S11}} \right] \quad (2.18a)$$

avec

$$D_{S11} = \frac{(-i + j)^{-2\nu} N^{2\nu}}{-(-i + j)^{2\nu} + N^{2\nu}} \quad (2.18b)$$

Dans les conditions de solvant θ (en l'absence de volume exclu), $\nu = 1/2$, l'équation (2.8b) devient :

$$D_{S11} = \frac{N}{(|j - i|)(|N - j + i|)} \quad (2.18c)$$

Le facteur de forme interbranche avec volume exclu s'exprime comme suit :

$$P_{ib}(Q) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij}^N \exp \left[-\frac{Q^2 a^2}{6D_{i11}} \right] \quad (2.19a)$$

avec

$$D_{i11} = \frac{-N^{2\nu}}{j^{4\nu} + (-i + N)^{4\nu} - N^{2\nu}(-i + j + N)^{2\nu}} \quad (2.19b)$$

En l'absence de volume exclu, l'équation (2.19b) se réduit à :

$$D_{i11} = \frac{N}{-i^2 + iN + j(-j + N)} \quad (2.19c)$$

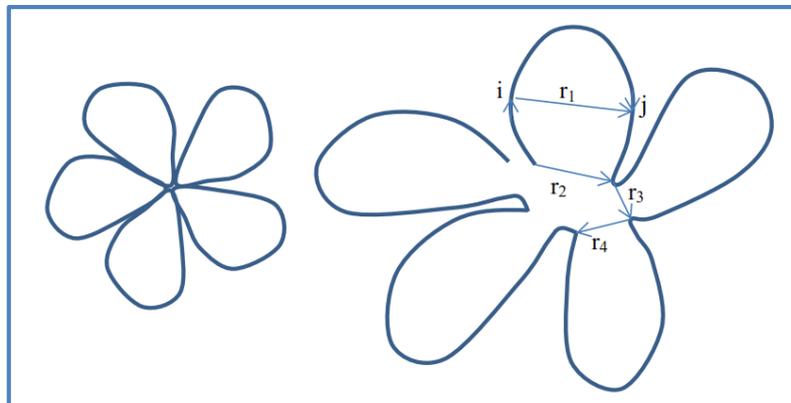


Fig. 2.5. Décomposition du facteur de forme d'un polymère en étoile à branches cycliques ($f=5$). Le facteur de forme de la branche isolée implique des paires de monomères i et j qui appartiennent à la même branche [12].

2.4. Micelles et Nanoparticules Greffées de Polymère

Au cours de ces dernières années, une attention particulière a été portée à la compréhension de la structure des polymères greffés à la surface des nanoparticules, et la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) s'est avérée être une méthode utile pour réaliser de telles mesures [13]. En effet, cela n'est plus surprenant compte tenu du grand nombre d'études dans la littérature qui ont utilisé la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) pour sonder la structure des micelles. Les nanoparticules greffées de polymères, les micelles et même les polymères en étoile partagent de nombreuses caractéristiques physiques communes qui facilitent le développement des modèles de leur diffusion [6].

Pedersen a initialement développé une série de modèles de diffusion pour interpréter la diffusion des micelles de copolymères à blocs [14] et des structures similaires [15]. Une hypothèse clé dans l'utilisation de la fonction de Debye dans le modèle original " cœur-chaîne " consiste à considérer les polymères constituant la couronne de la micelle comme étant gaussiens non perturbés par le volume exclu, $v = 1/2$. Les mesures de ces systèmes bénéficient du passage à des solutions diluées, pour lesquelles le facteur de structure interparticule, qui décrit les positions des particules les unes par rapport aux autres, disparaît [c'est-à-dire $S_I(Q) \approx 1$]. Dans cette limite, l'intensité de diffusion d'une solution de particules s'écrit comme suit :

$$I(Q) = \phi_N V^2 \Delta\rho^2 P(Q) S_I(Q) \approx \phi_N V^2 \Delta\rho^2 P(Q) \quad (2.20)$$

où ϕ_N , V et $\Delta\rho$ représentent respectivement la densité des particules dans la solution, leur volume total et le facteur de contraste défini précédemment. Dans le cas où la quantité $S_I(Q) \neq 1$, un choix approprié du facteur de structure doit être inclus, comme cela a été fait dans la référence [16], par exemple.

Dans l'approche de Pedersen, le facteur de forme peut être calculé de la même manière que le facteur de forme d'un polymère en étoile. Le point de départ du développement des modèles de cœur-chaîne consiste à écrire le facteur de forme en termes des amplitudes des facteurs de forme de chaque composant,

$$P_{cc}(Q) = \left| V_c \Delta\rho_{c,s} F_c(Q) + V_p \Delta\rho_{p,s} \sum_{i=1}^{N_g} F_p(Q) \right|^2 \quad (2.21)$$

où $F_c(Q)$ et $F_p(Q)$ représentent respectivement l'amplitude des facteurs de forme du cœur de la micelle et d'une chaîne greffée, alors que la quantité N_g désigne le nombre de chaînes greffées sur la nanoparticule. En outre, $\Delta\rho_{c,s}$ et $\Delta\rho_{p,s}$ représentent respectivement la différence de la densité de longueur de diffusion (SLD) entre le cœur et le solvant et entre les chaînes greffées et le solvant. Enfin,

les termes sont pondérés par leurs volumes relatifs V_c et V_p . Pour le modèle cœur-chaîne, $F_c(Q) = 3j_1(QR_c)/QR_c$, où $j_1(x)$ est la fonction de Bessel.

Lors du développement de l'équation (2.21), quatre termes apparaissent, puisque toutes les chaînes polymériques sont supposées identiques. Ces quatre termes sont représentés schématiquement sur la figure (2.6) ce qui permet d'écrire :

$$P_{cc}(Q) = V_c^2 \Delta\rho_{c,s}^2 P_c(Q) + NgV_p^2 \Delta\rho_{p,s}^2 P_p(Q) + 2NgV_c V_p \Delta\rho_{c,s} \Delta\rho_{p,s} F_c(Q) E(Q) F_p(Q) + Ng(Ng-1) \Delta\rho_{p,s}^2 V_p^2 F_p(Q) E^2(Q) F_p(Q) \quad (2.22)$$

où la quantité $E(Q) = j_0(QR_c) = \sin(QR_c)/QR_c$ représente un facteur de propagation, R_c désigne le rayon du cœur de la micelle. Bien que l'équation (2.22) semble dépendre d'un grand nombre de termes, si la taille du cœur, la densité de greffage des polymères et le poids moléculaire du polymère sont connus alors, le facteur de forme dépend principalement du rayon de giration des chaînes greffées et du paramètre v . Des fonctions plus avancées peuvent être calculées, telles que celles des micelles à cœur elliptiques ou cylindriques [15], des copolymères séquencés greffés (le modèle "cœur-chaîne-chaîne") [17,18], ou des particules avec des couronnes cycliques [19]. Ces modèles peuvent être liés à des grandeurs thermodynamiques telles que le paramètre de Flory-Huggins χ ou le second coefficient de viriel A_2 [6].

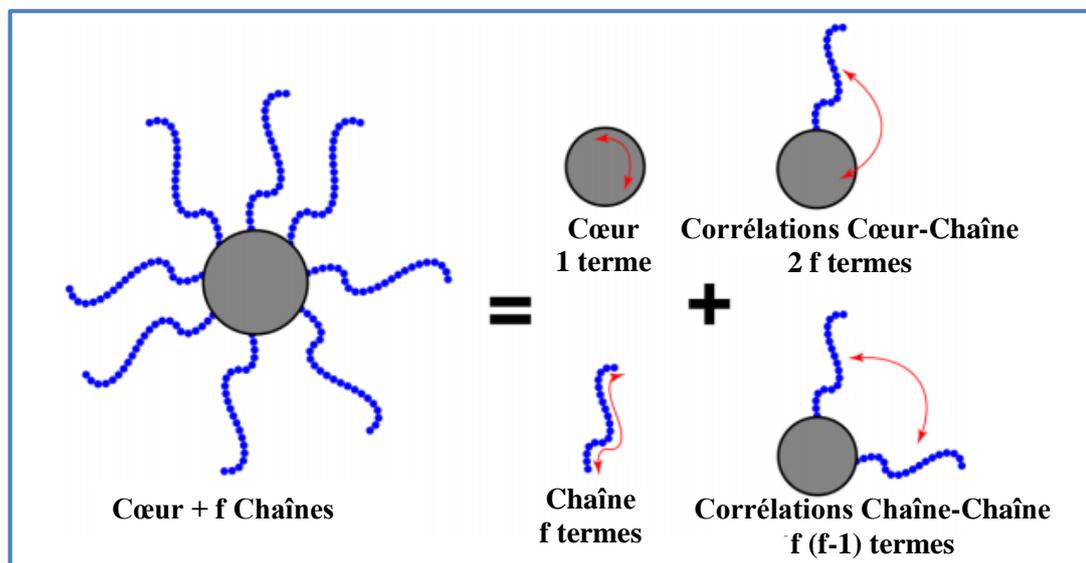


Fig.2.5. Décomposition du facteur de forme cœur-chaîne en quatre termes principaux, correspondant à la diffusion du cœur de la micelle et des polymères greffés, et de deux termes croisés de corrélation [6].

2.5. Approximation de la Phase Aléatoire (RPA)

Il a été démontré que l'approximation de la phase aléatoire RPA, qui s'appuie sur la théorie du champ moyen, n'est fiable que pour des concentrations élevées de monomères ou des chaînes de

polymères extrêmement longues [3,20,21]. Cela signifie que, dans ces limites, la région asymptotique où un comportement asymptotique (ou critique) non classique est attendu, est très étroite, et donc la théorie du champ moyen peut être appliquée. Cependant, la RPA a fourni un bon outil pour décrire le comportement de phases des mélanges binaires composés de deux polymères linéaires chimiquement incompatibles (de poids moléculaire élevé) [3]. En résumé, nous pouvons dire que la RPA ne fonctionne que pour les systèmes de polymères ayant des fluctuations de densité (ou de composition) trop faibles [2].

Les propriétés de diffusion sont généralement étudiées grâce à la connaissance du facteur de structure, qui est directement accessible par les expériences de diffusion. Dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire RPA, ce facteur de structure est donné par la formule classique de Zimm basée sur l'approximation du simple contact [22], et qui implique le facteur de forme et les paramètres d'interaction [2].

2.5.1. Mélange de Polymères Compressibles

Considérons un mélange homogène constitué de m composants polymères. Les composants sont des homopolymères, des blocs de copolymères ou des solvants. Dans le cadre du formalisme de l'approximation de la phase aléatoire [3, 23, 24] pour les mélanges compressibles, l'intensité de diffusion de ces systèmes est exprimée en termes généraux comme suit :

$$I(\mathbf{Q}) = \underline{\rho}^T \underline{\underline{S}}(\mathbf{Q}) \underline{\rho} \quad (2.23)$$

dans laquelle, $\underline{\underline{S}}(\mathbf{Q})$ est une matrice $m \times m$ et la quantité $\underline{\rho}$ désigne un vecteur colonne dont les éléments représentent les facteurs de contraste de longueur de diffusion cohérente, dans le cas de la diffusion neutronique, tandis que $\underline{\rho}^T$ correspond à son transposé qui est un vecteur ligne. Les éléments de la matrice de structure en interaction $\underline{\underline{S}}(\mathbf{Q})$ sont exprimés en termes des éléments de celle son interaction $\underline{\underline{S}}_0(\mathbf{Q})$ et des éléments de la matrice d'interaction inter-monomère $\underline{\underline{W}}$ comme suit :

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(\mathbf{Q}) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(\mathbf{Q}) + \frac{\underline{\underline{W}}}{K_B T} \quad (2.24)$$

Cette équation peut être facilement dérivée en utilisant l'approche de la réponse linéaire sans la contrainte d'incompressibilité. En effet, la condition d'incompressibilité simplifie les choses comme décrit ci-dessous [25].

2.5.2. Mélange de Polymères Incompressibles

Considérons maintenant l'un des m composants polymères comme le composant de "fond". Il peut s'agir d'un homopolymère ou d'un solvant, alors qu'il ne peut pas être un bloc appartenant à un copolymère. L'imposition de la condition d'incompressibilité élimine le composant de fond. Il reste donc $(m-1)$ composants explicites. Bien que ce formalisme soit général, il est décrit ici explicitement

pour quatre composants ($m = 4$). Le quatrième constituant est appelé le constituant "de fond". Pour des mélanges incompressibles, le formalisme de l'approximation de phase aléatoire (RPA) permet d'exprimer l'intensité diffusée macroscopique comme suit :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &= \underline{\Delta\rho}^T \underline{\underline{S}}(\mathbf{Q}) \underline{\Delta\rho} \\ &= \Delta\rho_1^2 S_{11}(\mathbf{Q}) + \Delta\rho_2^2 S_{22}(\mathbf{Q}) + \Delta\rho_3^2 S_{33}(\mathbf{Q}) + 2\Delta\rho_1 \Delta\rho_2 S_{12}(\mathbf{Q}) \\ &\quad + 2\Delta\rho_1 \Delta\rho_3 S_{13}(\mathbf{Q}) + 2\Delta\rho_2 \Delta\rho_3 S_{23}(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Les différentes densités de longueur de diffusion des différents composants de ce système polymérique sont données par :

$$\Delta\rho_i = \rho_i - \rho_4 \quad \text{Pour } i = 1,2,3 \quad (2.26)$$

Dans ce formalisme général de la RPA [24,10], $\underline{\underline{S}}(\mathbf{Q})$ est une matrice $(m-1) \times (m-1)$ et $\underline{\Delta\rho}$ est un vecteur colonne $(m-1)$ pour les différences de densité de longueur de diffusion (la densité de longueur de diffusion du constituant de fond est soustraite pour ce constituant). La formule classique de Zimm s'écrit alors :

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(\mathbf{Q}) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(\mathbf{Q}) + \underline{\underline{V}}(\mathbf{Q}) \quad (2.27a)$$

ou encore

$$\underline{\underline{S}}(\mathbf{Q}) = \left(\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{S}}_0(\mathbf{Q}) \underline{\underline{V}}(\mathbf{Q}) \right)^{-1} \underline{\underline{S}}_0(\mathbf{Q}) \quad (2.27b)$$

Il convient de préciser que, dans le cas des homopolymères, les éléments non diagonaux de la matrice $\underline{\underline{S}}_0(\mathbf{Q})$ sont nuls, tandis que, s'agissant d'un copolymère, ces derniers diffèrent de zéro.

$$\underline{\underline{S}}_0(\mathbf{Q}) = \begin{bmatrix} S_{11}^0 & S_{12}^0 & S_{13}^0 \\ S_{21}^0 & S_{22}^0 & S_{23}^0 \\ S_{31}^0 & S_{32}^0 & S_{33}^0 \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

avec

$$S_{ii}^0(\mathbf{Q}) = N_i \phi_i P_i(\mathbf{Q}) \quad (2.29a)$$

et

$$S_{ij}^0(\mathbf{Q}) = \sqrt{N_i \phi_i N_j \phi_j P_{ij}(\mathbf{Q})} \quad (2.29b)$$

Dans lesquelles les quantités ϕ_i , N_i et $P_i(\mathbf{q})$ représentent respectivement la fraction volumique du constituant i , son degré de polymérisation et son facteur de forme qui s'exprime pour une chaîne isolée d'homopolymères et de copolymères à blocs comme suit :

$$P_i(\mathbf{Q}) = \frac{2}{Q^4 R_{g_i}^4} \left[\exp(-Q^2 R_{g_i}^2) - 1 + Q^2 R_{g_i}^2 \right] \quad (2.30a)$$

$$P_{ij}(Q) = F_i(Q)E_k(Q)F_j(Q) = \left(\frac{1 - \exp(-Q^2 Rg_i^2)}{Q^2 Rg_i^2} \right) \left(\exp(-Q^2 Rg_k^2) \right) \left(\frac{1 - \exp(-Q^2 Rg_j^2)}{Q^2 Rg_j^2} \right) \quad (2.30b)$$

Pour des chaînes gaussiennes, les rayons de giration sont donnés en termes du degré de polymérisation N_i , et des longueurs de segments statistiques a_i comme suit :

$$Rg_i^2 = \frac{N_i a_i^2}{6} \quad (2.31)$$

Les éléments de la matrice de volume exclu $\underline{V}(Q)$, sont exprimés en termes du facteur de structure sans interaction du constituant de fond et des différents paramètres d'interaction de Flory-Huggins :

$$V_{ii}(Q) = \frac{1}{S_{44}^0(Q)} - 2\chi_{i4} \quad \text{Pour } i = 1,2,3 \quad (2.32a)$$

$$V_{ij}(Q) = \frac{1}{S_{44}^0(Q)} + \chi_{ij} - \chi_{i4} - \chi_{j4} \quad \text{Pour } i, j = 1,2,3 \quad (2.32b)$$

2.5.3. Mélange Binaire d'Homopolymère

Le cas le plus simple à considérer est celui d'un mélange binaire de deux homopolymères A et B. Dans ce cas, le composant B est considéré comme le constituant de fond. L'inverse de la matrice de structure totale exprimée par l'équation (2.27), permet d'accéder directement au facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ comme suit:

$$\frac{1}{S_{11}(Q)} = \frac{1}{S_{11}^0(Q)} + V_{11}(Q) \quad (2.33a)$$

ou encore :

$$S_{11}(Q) = \frac{S_{11}^0(Q)}{1 + V_{11}(Q)S_{11}^0(Q)} \quad (2.33b)$$

avec

$$S_{11}^0(Q) = N_1 \phi_1 P_1(Q) \quad (2.34)$$

et

$$V_{11}(Q) = \frac{1}{S_{22}^0(Q)} - 2\chi_{12} \quad (2.35)$$

L'équation (2.33b) représente la formule dite de Gennes [3] utilisée pour décrire les mélanges binaires de polymères dans la région de la phase mixte.

2.5.4. Mélange Ternaire d'Homopolymères

Ce cas correspond à un mélange de trois homopolymères A/B/C où le troisième constituant C est considéré comme composant de fond. De la même manière que précédemment, nous concentrerons

notre attention à la détermination des facteurs de structure partiels, $S_{ij}(Q)$ qui s'obtiennent immédiatement comme suit :

$$S_{11}(Q) = \frac{S_{11}^0(Q)(1 + V_{22}S_{22}^0(Q))}{(1 + V_{11}S_{11}^0(Q))(1 + V_{22}S_{22}^0(Q)) - V_{12}^2S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q)} \quad (2.36a)$$

$$S_{22}(Q) = \frac{S_{22}^0(Q)(1 + V_{11}S_{11}^0(Q))}{(1 + V_{11}S_{11}^0(Q))(1 + V_{22}S_{22}^0(Q)) - V_{12}^2S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q)} \quad (2.36b)$$

$$S_{12}(Q) = \frac{-S_{11}^0(Q)V_{22}S_{22}^0(Q)}{(1 + V_{11}S_{11}^0(Q))(1 + V_{22}S_{22}^0(Q)) - V_{12}^2S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q)} \quad (2.36c)$$

où les éléments de la matrice de structure sans interaction sont exprimés par les relations suivantes :

$$S_{11}^0(Q) = N_1\phi_1P_1(Q) \quad (2.37a)$$

$$S_{22}^0(Q) = N_2\phi_2P_2(Q) \quad (2.37b)$$

$$S_{33}^0(Q) = N_3\phi_3P_3(Q) \quad (2.37c)$$

avec les éléments de la matrice d'interaction :

$$V_{11}(Q) = \frac{1}{S_{33}^0(Q)} - 2\chi_{13} \quad (2.38a)$$

$$V_{22}(Q) = \frac{1}{S_{33}^0(Q)} - 2\chi_{23} \quad (2.38b)$$

$$V_{12}(Q) = \frac{1}{S_{33}^0(Q)} + \chi_{12} - \chi_{13} - \chi_{23} \quad (2.38c)$$

Rappelons que l'intensité de diffusion d'un mélange ternaire incompressible est donnée par [23,24]:

$$I(Q) = \Delta\rho_1^2S_{11}(Q) + \Delta\rho_2^2S_{22}(Q) + 2\Delta\rho_1\Delta\rho_2S_{12}(Q) \quad (2.39)$$

2.5.5. Mélange d'un Copolymère et d'un Homopolymère

Le cas d'un mélange d'homopolymère C et de copolymère dibloc A-B est également obtenu facilement à partir du formalisme de la RPA. En considérons le l'homopolymère C comme composant de fond, les facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$ s'expriment comme suit :

$$S_{11}(Q) = \frac{S_{11}^0(1 + V_{21}S_{12}^0 + V_{22}S_{22}^0) - S_{12}^0(V_{21}S_{11}^0 + V_{22}S_{21}^0)}{(1 + V_{11}S_{11}^0 + V_{12}S_{21}^0)(1 + V_{21}S_{12}^0 + V_{22}S_{22}^0) - (V_{11}S_{12}^0 + V_{12}S_{22}^0)(V_{21}S_{11}^0 + V_{22}S_{21}^0)} \quad (2.40)$$

$$S_{22}(Q) = \frac{S_{22}^0 (1 + V_{12}S_{21}^0 + V_{11}S_{11}^0) - S_{21}^0 (V_{12}S_{22}^0 + V_{11}S_{21}^0)}{(1 + V_{11}S_{11}^0 + V_{12}S_{21}^0)(1 + V_{21}S_{12}^0 + V_{22}S_{22}^0) - (V_{11}S_{12}^0 + V_{12}S_{22}^0)(V_{21}S_{11}^0 + V_{22}S_{21}^0)} \quad (2.41)$$

$$S_{12}(Q) = \frac{-S_{11}^0 (V_{11}S_{12}^0 + V_{12}S_{22}^0) + S_{12}^0 (1 + V_{11}S_{11}^0 + V_{12}S_{21}^0)}{(1 + V_{11}S_{11}^0 + V_{12}S_{21}^0)(1 + V_{21}S_{12}^0 + V_{22}S_{22}^0) - (V_{11}S_{12}^0 + V_{12}S_{22}^0)(V_{21}S_{11}^0 + V_{22}S_{21}^0)} \quad (2.42)$$

Notons que la dépendance en vecteur d'onde (Q) a été supprimée pour alléger les équations.

2.5.6. Cas du Copolymère Dibloc

Pour des mélanges de polymères contenant uniquement des copolymères (pas d'homopolymères ni de solvant), le résultat donné par l'approximation de la phase aléatoire RPA est plus complexe et ne sera pas inclus dans ce chapitre. Cependant, il a été calculé explicitement en utilisant une notation matricielle et en supposant que l'un des blocs est le composant de fond. Le facteur de structure, $S_{11}(Q)$, du cas simple d'un copolymère dibloc A-B est donné par :

$$S_{11}(Q) = \frac{S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q) - S_{12}^0(Q)S_{21}^0(Q)}{[S_{11}^0(Q) + S_{22}^0(Q) + 2S_{12}^0(Q)] - 2\chi_{12}[S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q) - S_{12}^0(Q)S_{21}^0(Q)]} \quad (2.43)$$

Il s'agit de la formule dite de Leibler [25]. Il convient de noter que le cas du mélange binaire formé de deux homopolymères A et B peut être retrouvé en remplaçant le facteur de structure sans interaction, $S_{12}^0(Q)$ par zéro, soit $S_{12}^0(Q) = 0$ (car les éléments non diagonaux de de la matrice $\underline{S}_0(Q)$ sont nul pour les homopolymères).

2.5.7. Cas du Copolymère Tribloc

Considérons un copolymère tribloc en solution, il s'agit, donc d'un mélange à quatre constituants, les blocs étant les composants A-B-C et le constituant D est le solvant qui sera considéré comme composant "de fond". La matrice de structure sans interaction, pour un tel mélange est donnée comme suit :

$$\underline{S}_0(Q) = \begin{bmatrix} S_{11}^0(Q) & S_{12}^0(Q) & 0 \\ S_{21}^0(Q) & S_{22}^0(Q) & S_{23}^0(Q) \\ 0 & S_{32}^0(Q) & S_{33}^0(Q) \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

Il convient de préciser que le calcul des facteurs de structure partiels, $S_{ij}(Q)$, exige à procéder à une inversion et à une multiplication matricielle 3*3. Cependant, le résultat est trop long pour qu'il soit reproduit dans ce chapitre.

Références

- [1] D. F. Sunday, T. B. Martin, A. B. Chang, A. B. Burns, R. H. Grubbs "Addressing the Challenges of Modeling the Scattering from Bottlebrush Polymers in Solution" *Journal of Polymer Science* **2020**, 58, 988-996.
- [2] M. Benhamou, N. Ghaouar, A. Gharbi, M. Benmouna "Scattering from ramified polymeric systems" *Condensed Matter Physics* **2004**, Vol. 7, No. 1(37), pp. 179–198.
- [3] P. G. de Gennes "Scaling Concept in Polymer Physics" Ithaca, Cornell University Press, 1979.
- [4] J. des Cloizeaux, G. Jannink "Polymers in Solution" Oxford, Oxford University Press, 1990.
- [5] D. Pines "Elementary Excitations in Solids" New York, Benjamin W.A., 1963.
- [6] Y. Wei and M. J. A. Hore "Characterizing polymer structure with small-angle neutron scattering: A Tutorial" *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 171101.
- [7] P. Debye, "Zerstreuung von röntgenstrahlen" *Ann. Phys.* **1915**, 351, 809–823.
- [8] P. Debye, "Molecular-weight determination by light scattering" *J. Phys. Chem.* **1947**, 51, 18-32.
- [9] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, 1953.
- [10] B. Hammouda, "SANS from homogeneous polymer mixtures: A unified overview" in *Polymer Characteristics Springer*, **1993**, pp. 87–133.
- [11] N. Hadjichristidis, "Synthesis of miktoarm star (μ -star) polymers" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 857–871.
- [12] B. Hammouda "Form Factors for Branched Polymers with Excluded Volume" *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **2016**, 121, 139-164.
- [13] M. J. A. Hore, "Polymers on nanoparticles: Structure & dynamics" *Soft Matter* **2019**, 15, 1120–1134.
- [14] J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg, "Scattering form factor of block copolymer micelles" *Macromolecules* **1996**, 29, 1363–1365.
- [15] J. S. Pedersen, "Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: Modeling and least-squares fitting" *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, 70, 171–210.
- [16] X. Lang, A. D. Patrick, B. Hammouda, and M. J. Hore, "Chain terminal group leads to distinct thermoresponsive behaviors of linear PNIPAM and polymer analogs" *Polymer* **2018**, 145, 137–147.
- [17] Y. Wei, X. Lang, and M. J. A. Hore, "A correspondence between the Flory–Rehner theory for microgels and the Daoud–Cotton model for polymer-grafted nanoparticles" *J. Appl. Phys.* **2020**, 128, 214701.
- [18] Y. Wei, Y. Xu, A. Faraone, and M. J. Hore, "Local structure and relaxation dynamics in the brush of polymer grafted silica nanoparticles" *ACS Macro Lett.* **2018**, 7, 699–704.
- [29] A. V. Zhukhovitskiy, J. Zhao, M. Zhong, E. G. Keeler, E. A. Alt, P. Teichen, R. G. Griffin, M. J. A. Hore, A. P. Willard, and J. A. Johnson, "Polymer structure dependent hierarchy in polymer gels" *Macromolecules* **2016**, 49, 6896–6902.
- [20] J.-F. Joanny, L. Leibler, R. Ball "Is chemical mismatch important in polymer solutions?" *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4640-4656.
- [21] D. Broseta, L. Leibler, J. F. Joanny "Critical properties of incompatible polymer blends dissolved in a good solvent" *Macromolecules* **1987**, 20, 1935-1943.
- [22] B. Zimm "The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions" *J. Phys. Chem.* **1948**, 16, 1093-1099.
- [23] M. Benmouna, H. Benoit, R. Borsali, M. Duval "Theory of dynamic scattering from copolymer solutions using the random phase approximation" *Macromolecules* **1987**, 20, 10, 2620–2624.
- [24] A. Ziya Akcasu, M. Tombakoglu "Dynamics of copolymer and homopolymer mixtures in bulk and in solution via the random phase approximation" *Macromolecules* **1990**, 23, 607–612
- [25] B. Hammouda "Probing nanoscale structures: The SANS toolbox" Gaithersburg, Maryland 2008.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

L'étude quantitative des propriétés de diffusion des systèmes polymères ramifiés de topologie arbitraire présente un grand intérêt dans la dernière décennie. Pour cette raison, le présent travail est consacré à l'étude des propriétés statiques de diffusion des polymères en étoile formés de f branches d'homopolymère linéaires puis cycliques (polymère en fleur). En effet, nous considérons trois types de systèmes, à savoir les polymères ramifiés en solution, les mélanges binaires de polymères ramifiés et les mélanges ternaires composés de deux polymères ramifiés de nature chimique différente immergés dans un bon solvant. Pour atteindre l'objectif de cette étude, nous utilisons l'approximation de la phase aléatoire (RPA). Dans un premier temps, nous examinons l'effet de l'architecture des branches ainsi que l'influence du volume exclu sur l'évolution angulaire du facteur de forme. En utilisant la formule classique de Zimm et les expressions des facteurs de forme des polymères en étoile formés de f chaînes linéaires et cycliques, nous déterminons toutes les propriétés de diffusion de ces trois types de systèmes polymériques ramifiés.

3.2. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère Linéaire

Compte tenu de l'objectif que nous nous sommes assignés, il convient de préciser que la première partie de ce chapitre est destinée à l'étude des variations angulaires des facteurs de forme des branches formant les polymères ramifiés en étoile de manière à pouvoir identifier facilement les effets de volume exclu sur leurs comportement statique de diffusion dans des solutions aqueuses. En effet, sur la figure (3.1), nous représentons les variations du facteur de forme d'un polymère linéaire en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde Q pour trois valeurs de l'exposant de volume exclu ν correspondants à $\nu=1/3$ (chaîne contractée en présence de mauvais solvant), $\nu=0.5$ (chaîne gaussienne c'est-à-dire non perturbée par le volume exclu) et $\nu=0.6$ (chaîne gonflée en bon solvant). L'analyse de la figure (3.1a) montre clairement que le facteur de forme adapte une forme asymptotique en $1/Q^{1/\nu}$ dans le domaine des grandes valeurs de Q pour les trois polymères immergés dans les différents solvants. En revanche, la figure (3.1b) montre clairement un accroissement important du facteur de forme des trois polymères en Q^2 dans le domaine de Guinier puis une forme asymptotique apparaît pour les grandes valeurs de Q : une décroissance en $Q^{-3/2}$ pour un mauvais solvant, un plateau pour un solvant θ et une augmentation en $Q^{5/6}$ pour un bon solvant. Notons que dans la représentation de Kratky, un seul pic important est observé dans le domaine intermédiaire pour le polymère linéaire immergé dans un mauvais solvant.

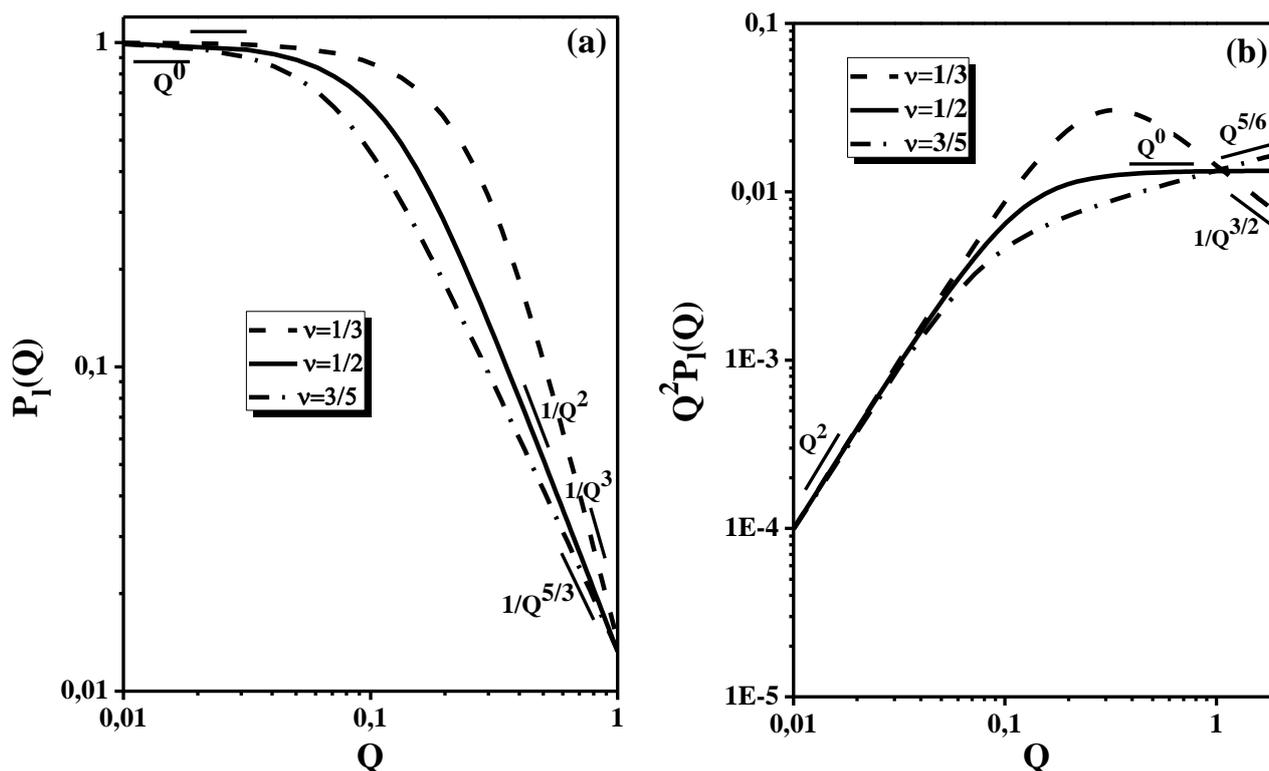


Fig. 3.1. Représentation, à échelle logarithmique, des variations du facteur de forme, (a) d'un polymère linéaire, $P_1(Q)$ et (b) tracé de Kratky ($Q^2 P_1(Q)$) en fonction du vecteur d'onde Q pour différentes valeurs de l'exposant de volume exclu, v avec $N=100$, $f=5$ et $a=3 \text{ \AA}$. Les courbes en tiret, tiret point et trait continu correspondent respectivement aux exposants de volume exclu $v=1/3$, $v=1/2$ (0.5) et $v=3/5$ (0.6).

3.3. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère Cyclique

Pour illustrer clairement l'effet de l'architecture des branches des polymères ramifiés sus-évoqué, il nous a apparu judicieux d'étudier les variations du facteur de forme des chaînes cycliques en fonction du vecteur d'onde Q pour différentes valeurs de l'exposant de volume exclu, v . En effet, la figure (3.2) montre un comportement qualitativement similaire à celui des chaînes linéaires la seule différence réside dans le domaine intermédiaire où l'apparition d'un pic pour toutes les valeurs de que l'exposant v .

Pour être complet, sur la figure (3.3) nous comparons de plus près la différence existante entre le comportement structural des chaînes linéaires et cycliques immergées dans les différents solvants. L'analyse de cette figure révèle que le facteur de forme des polymères cycliques est plus intense en le comparant à celui de leurs homologues linéaires ayant le même degré de polymérisation. Ce résultat n'est plus surprenant en ce sens que l'absence de bouts de chaînes est l'une des caractéristiques primordiales qui leurs distingue des autres architectures. En effet, l'effet des bouts de chaînes confère au polymère une rigidité supplémentaire et par conséquent, les polymères cycliques adoptent des conformations un peu étendues par rapport à leurs homologues linéaires.

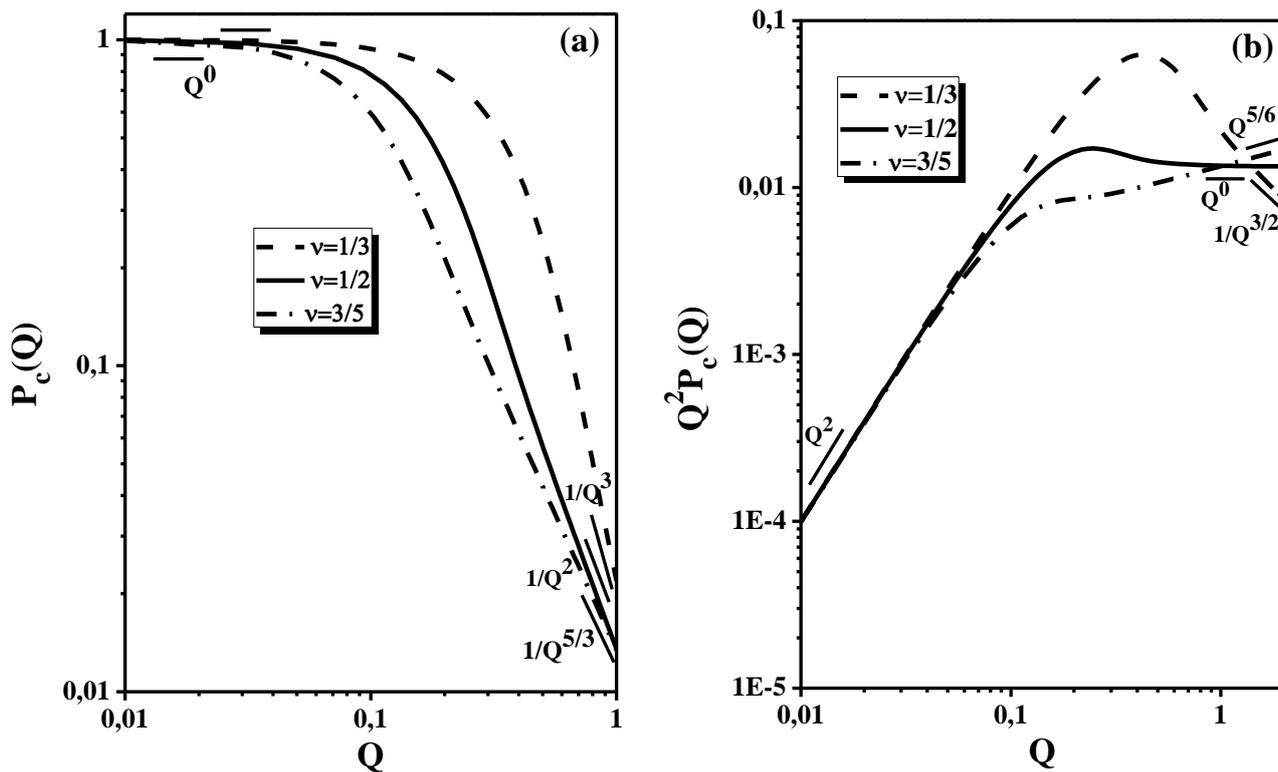


Fig. 3.2. Représentation, à échelle logarithmique, des variations du facteur de forme, (a) d'un polymère cyclique $P_c(Q)$ et (b) tracé de Kratky ($Q^2 P_c(Q)$) en fonction du vecteur d'onde Q pour différentes valeurs de l'exposant de volume exclu, v avec $N=100$, $f=5$ et $a=3 \text{ \AA}$. Les courbes en tiret, tiret point et trait continu correspondent respectivement aux exposants de volume exclu $v=1/3$, $v=1/2$ (0.5) et $v=3/5$ (0.6).

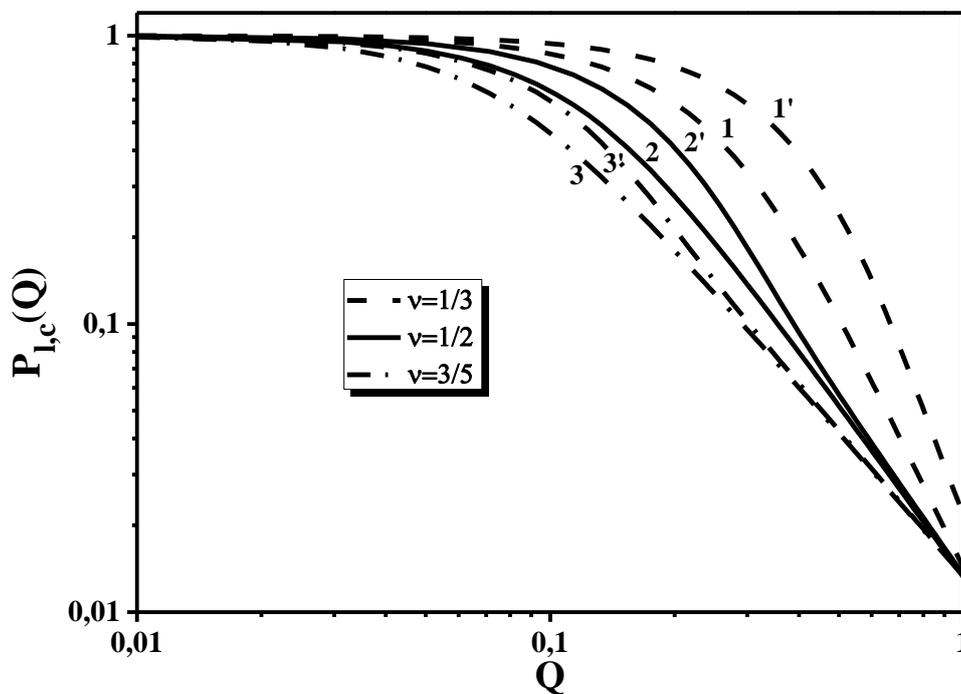


Fig. 3.3. Variations du facteur de forme d'un polymère linéaire et cyclique $P_{l,c}(Q)$ en fonction du vecteur d'onde Q pour différentes valeurs de l'exposant de volume exclu, v avec $N=100$, $f=5$ et $a=3 \text{ \AA}$. Les deux séries de courbes 1', 2', 3' et 1, 2, 3 correspondent respectivement aux chaînes cycliques et linéaires.

3.4. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère en Étoile à Branches Linéaires

Considérons maintenant des polymères ramifiés en étoile formés de f branches linéaires de même nature chimique et de même degré de polymérisation. Il convient toutefois de préciser que le facteur de forme, $P_{1-étoile}(Q)$ d'un tel polymère est une combinaison linéaire du facteur de forme d'une branche isolée $P_{sb}(Q)$ et de celui interbranche $P_{ib}(Q)$ (Voir l'équation (2.12)). La représentation graphique des variations de ces facteurs de forme nécessite les paramètres numériques suivants: $f=5$, $a=3 \text{ \AA}$ et $N=100$.

La dépendance angulaire des quantités $P_{sb}(Q)$, $P_{ib}(Q)$ et $P_{1-étoile}(Q)$, est illustrée sur la figure (3.4) avec un exposant de volume exclu $\nu = 0,5$ c'est-à-dire en présence d'un solvant θ en faisant usage de deux représentations à échelle logarithmique et de Kratky. Pour la première figure (3.4a), il apparaît clairement que les différents facteurs de forme adaptent: un plateau (Q^0) dans le domaine de Guinier et une décroissance en $1/Q^2$ et en $1/Q^4$ pour les facteurs de forme respectifs $P_{sb}(Q)$, $P_{1-étoile}(Q)$ et $P_{ib}(Q)$ dans le domaine des grandes valeurs de Q . En effet, le facteur de forme total du polymère en étoile, $P_{1-étoile}(Q)$ et la partie interbranche $P_{ib}(Q)$ évoluent de la même façon à faible valeur de Q mais à grandes valeurs de Q , $P_{1-étoile}(Q)$ varie de la même manière que la partie à branche isolé $P_{sb}(Q)$.

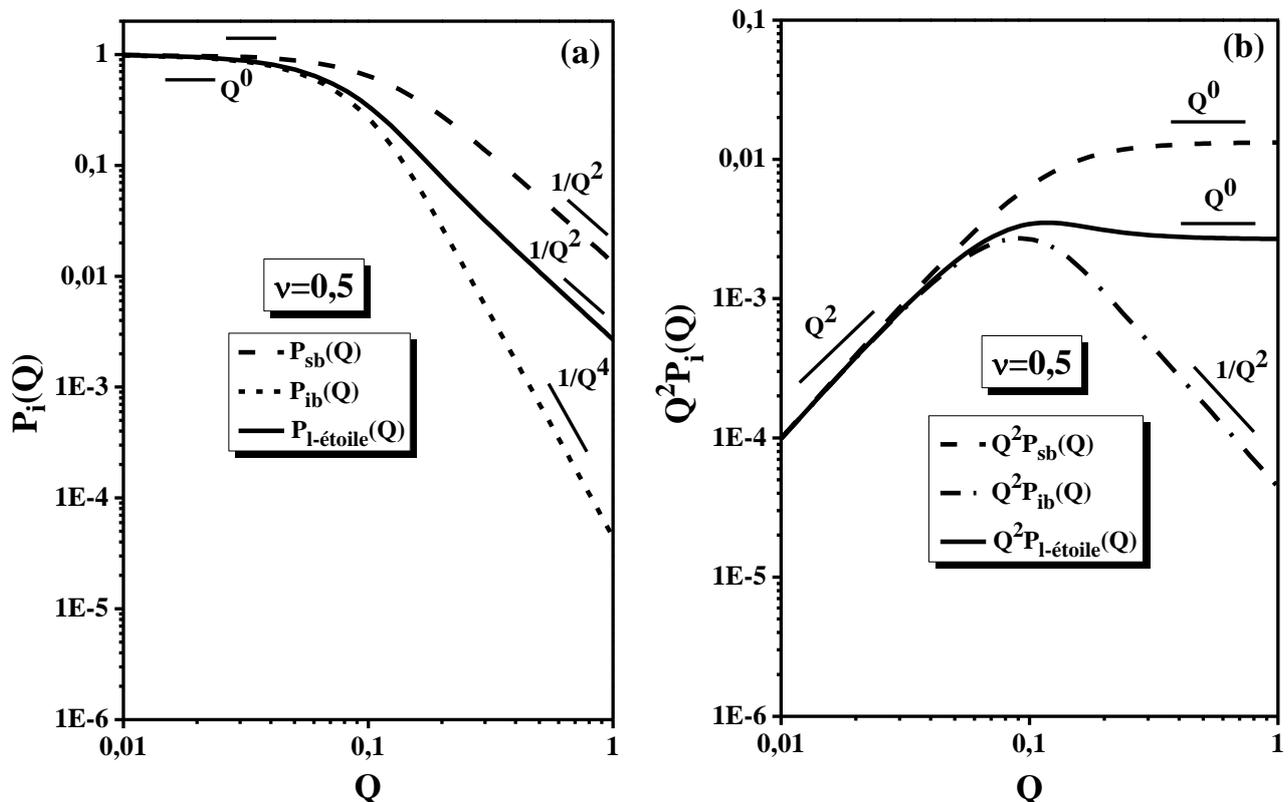


Fig. 3.4. Représentation, à échelle logarithmique, des variations du facteur de forme d'un polymère ramifié en étoile à branches linéaires, (a) $P_i(Q)$ et (b) tracé de Kratky, $Q^2 P_i(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q pour les valeurs numériques: $N=100$, $f=5$, $a=3 \text{ \AA}$ et $\nu=0.5$. Les courbes en tiret, tiret point et trait continu représentent respectivement les facteurs de forme d'une branche isolé $P_{sb}(Q)$, interbranche $P_{ib}(Q)$ et du polymère ramifié en étoile $P_{1-étoile}(Q)$.

Notons que, la représentation de Kratky ($Q^2 P_i(Q)$ en fonction de Q) est souvent utilisée, d'une part à échelle logarithmique, afin de mettre en évidence les lois d'échelle des polymères ramifiés et d'autre par, cette représentation fait apparaître un pic pour les valeurs intermédiaires de Q . En effet, l'analyse de la figure (3.4b) montre, pour $\nu = 0.5$, un accroissement en Q^2 de tous les facteurs de forme pour les faibles valeurs de Q , un léger pic pour le facteur de forme globale du polymère ramifié en étoile et un autre plus intense pour la quantité $P_{ib}(Q)$ dans le domaine intermédiaire. En revanche, à mesure que l'amplitude du vecteur d'onde Q augmente, un plateau (Q^0) est observé pour les deux facteurs de forme $P_{sb}(Q)$ et $P_{l-étoile}(Q)$ ($Q^2 P_{sb}(Q \rightarrow \infty) \approx Q^{2-1/\nu} \approx 1/Q^0$ pour $\nu = 0.5$ et un décroissement substantiel de la partie interbranche $P_{ib}(Q)$ en $Q^2 P_{ib}(Q \rightarrow \infty) \approx Q^{2-2/\nu} \approx 1/Q^2$ pour un solvant θ).

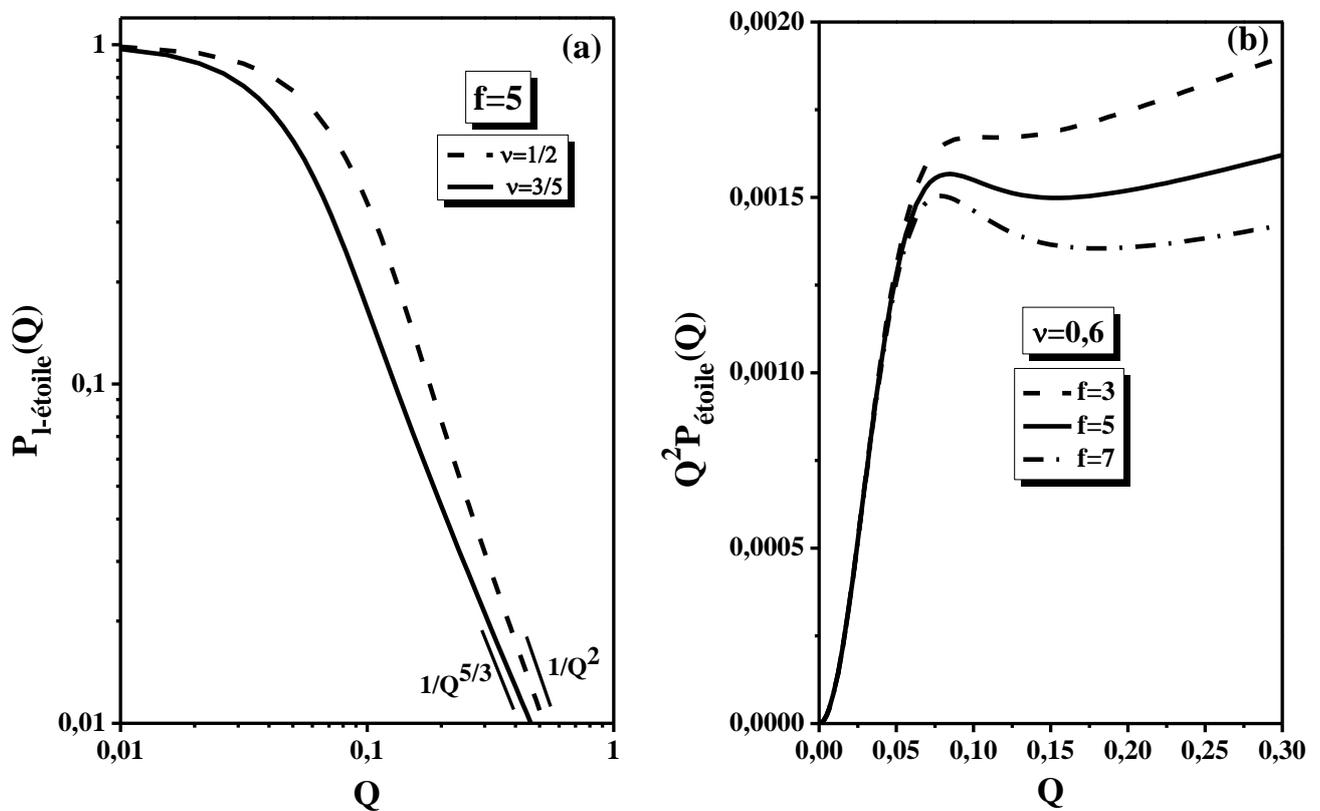


Fig. 3.5. Variations du facteur de forme du polymère ramifié en étoile à branches linéaires $P_{l-étoile}(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , (a) pour deux valeurs de l'exposant de volume exclu $\nu=0.5$, $\nu=0.6$ et (b) tracé de Kratky, $Q^2 P_{l-étoile}(Q)$ à échelle linéaire pour différentes valeurs de f avec $N=100$ et $a=3 \text{ \AA}$.

Afin de mettre en évidence l'influence du volume exclu et du nombre de branches sur le comportement structural du système sus-évoqué, il a fallu représenter la dépendance angulaire du facteur de forme du polymère ramifié en étoile pour deux valeurs de l'exposant de volume exclu $\nu=0.5$ et $\nu=0.6$ et pour différentes valeurs de f .

A la lumière de la figure (3.5a), il apparaît que les polymères ramifiés en étoile immergés dans un bon solvant se comportent différemment en présence d'un solvant θ . Cette différence se manifeste dans la totalité du domaine de Q . La variation du nombre de branches f des chaînes entièrement gonflées ($\nu=0,6$) est illustrée sur la figure (3.5b). L'analyse de cette dernière montre que la ramification devient plus prononcée lorsque $f > 3$; en effet, à mesure que le paramètre f augmente le pic devient de plus en plus important.

3.5. Effet de Volume Exclu sur le Facteur de Forme d'un Polymère en Étoile à Branches Cycliques

Il convient de noter que, les polymères ramifiés en étoile peuvent être formés par f branches cycliques de nature chimique identique formant ainsi des polymères en fleurs, chaque branche est caractérisée par le même degré de polymérisation N . De la même manière que précédemment, l'identification du comportement structural des polymères sus-évoqués débute par la représentation des variations angulaires des différents facteurs de forme $P_{sb}(Q)$, $P_{ib}(Q)$ et $P_{c-étoile}(Q)$ pour des chaînes flexibles gaussiennes non perturbées par le volume exclu ($\nu=0.5$) et pour les mêmes valeurs numériques utilisées auparavant ($f=5$, $a=3 \text{ \AA}$, et $N=100$).

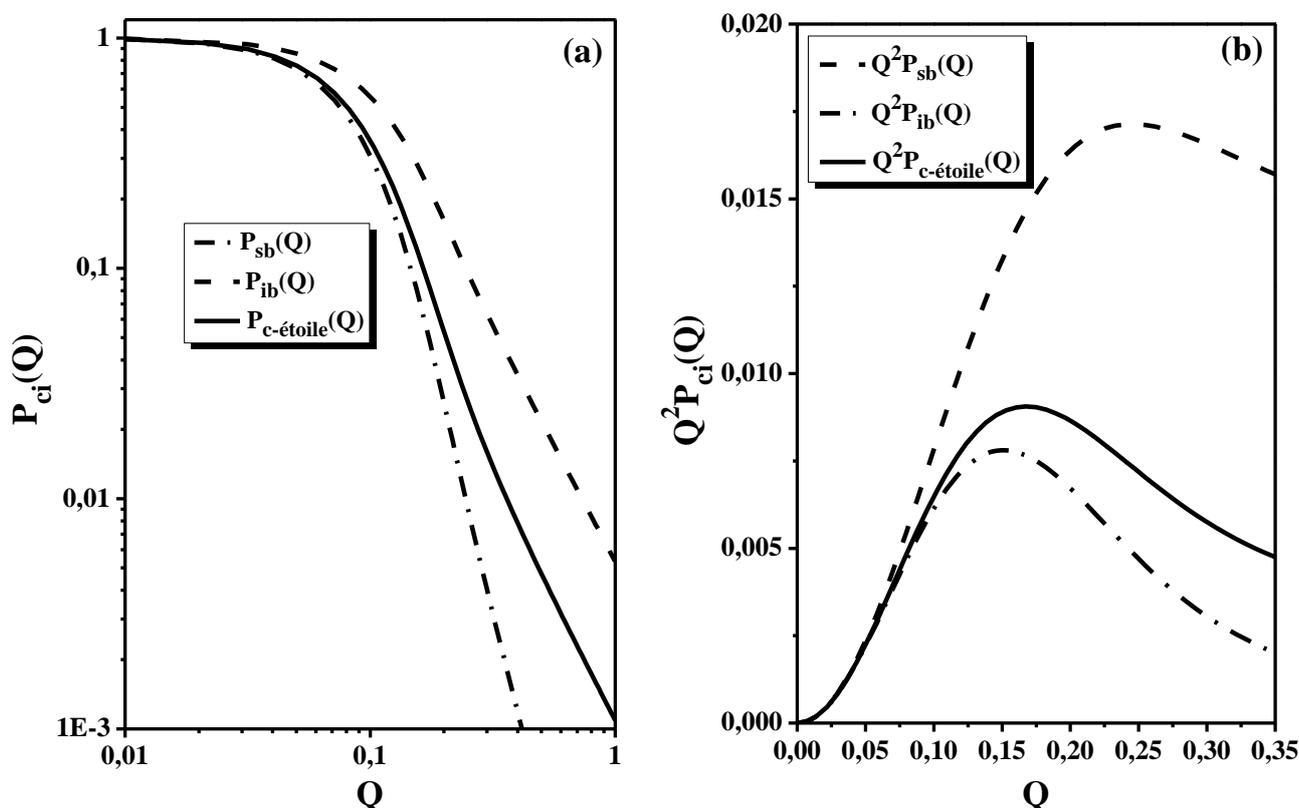


Fig. 3.6. Représentation des variations du facteur de forme d'un polymère ramifié en étoile à branches cycliques, (a) $P_{ci}(Q)$ à échelle logarithmique, et (b) tracé de Kratky $Q^2 P_{ci}(Q)$ à échelle linéaire, en fonction du vecteur d'onde Q pour les valeurs numériques : $N=100$, $f=5$, $a=3 \text{ \AA}$ et $\nu=0.5$. Les courbes en tiret, tiret point et trait continu représentent respectivement les facteurs de forme d'une branche isolé $P_{sb}(Q)$, interbranche $P_{ib}(Q)$ et du polymère ramifié en étoile $P_{c-étoile}(Q)$.

L'analyse de la figure (3.6a) révèle que le facteur de forme du polymère en étoile varie entre les facteurs de forme monobranche et interbranche comme il se doit. Le facteur de forme monobranche a une contribution dominante par rapport au facteur de forme interbranche. À faible Q , le facteur de forme interbranche domine par rapport au facteur de forme monobranche puisque dans cette région de Q implique des corrélations entre des monomères séparés au moins par la taille d'une branche. S'agissant de la représentation de Kratky à échelle normale, la figure (2.6b) montre un pic pour les trois facteurs de forme où il apparaît clairement que le comportement du polymère en étoile est plus proche à celui interbranche. A des grandes valeurs de Q , les quantités $P_{sb}(Q)$, $P_{ib}(Q)$ et $P_{c-étoile}(Q)$ décroissent de manière asymptotique en $1/Q^2$.

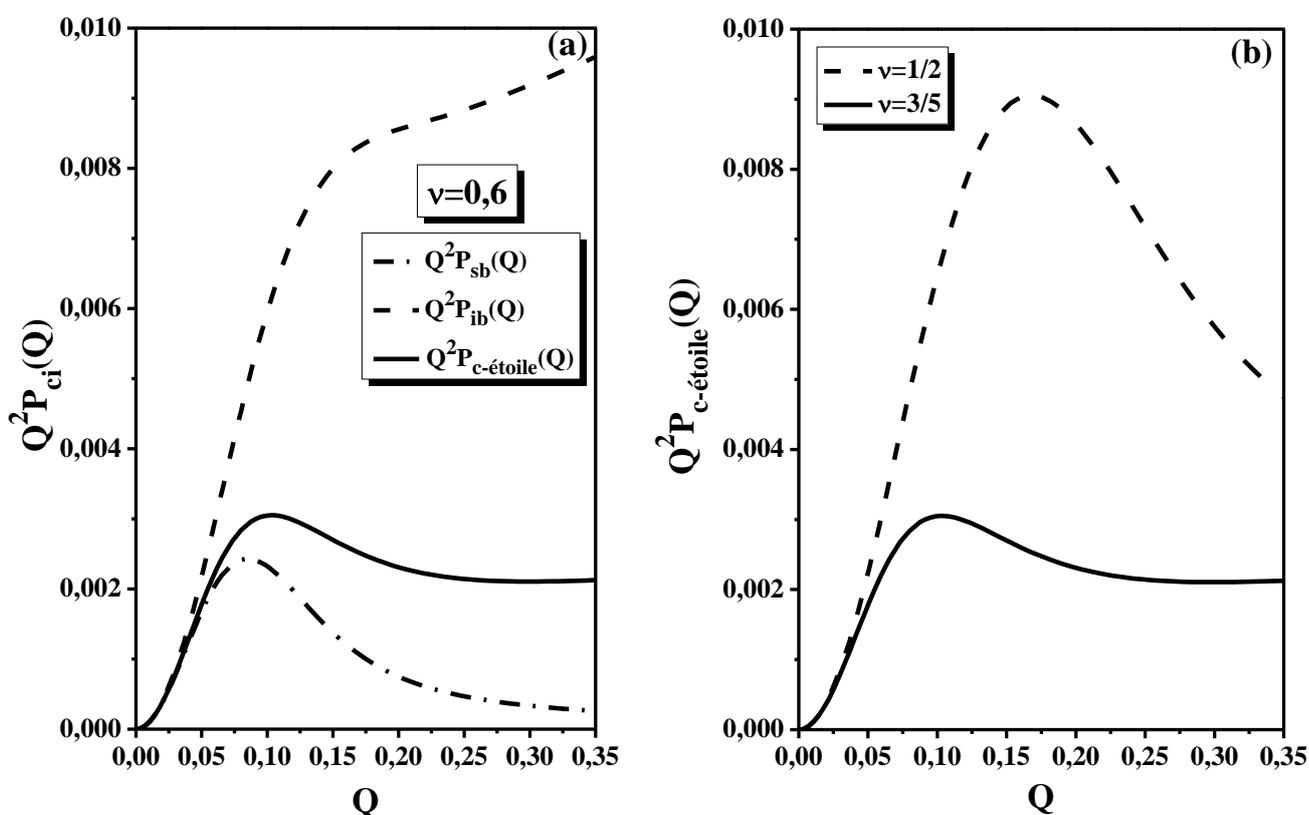


Fig. 3.7. Variations du facteur de forme du polymère ramifié en étoile à branches cycliques, (a) tracé de Kratky, $Q^2 P_{ci}(Q)$ et (b) tracé de Kratky, $Q^2 P_{c-étoile}(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q . Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les valeurs numériques : $N=100$, $f=5$ et $a=3 \text{ \AA}$.

En présence d'un bon solvant ($\nu=0,6$), la dépendance angulaire de la quantité $Q^2 P_{ci}(Q)$, est illustrée sur la figure (3.7a). L'analyse de cette figure montre que les quantités $P_{sb}(Q)$, $P_{ib}(Q)$ et $P_{c-étoile}(Q)$ ont un comportement différent à celui observé dans les conditions de solvant θ . En effet, à mesure que Q augmente, le facteur de forme monobranche continue d'augmenter, tandis que celui interbranche diminue. En revanche, la figure (3.7b) révèle que le facteur de forme d'un polymère en étoile à branches cycliques avec volume exclu ($\nu=0,6$) continue d'augmenter alors que celui sans

volume exclu ($v=0,5$) diminue à Q élevé. Ceci est dû à la variation asymptotique du facteur de forme d'une branche isolée qui domine. Notons que $Q^2 P_{sb}(Q \rightarrow \infty) \approx Q^2 1/Q^{1/v}$ de sorte que $2 - 1/v > 0$ pour $v=0,6$ mais $2 - 1/v = 0$ pour $v=0,5$.

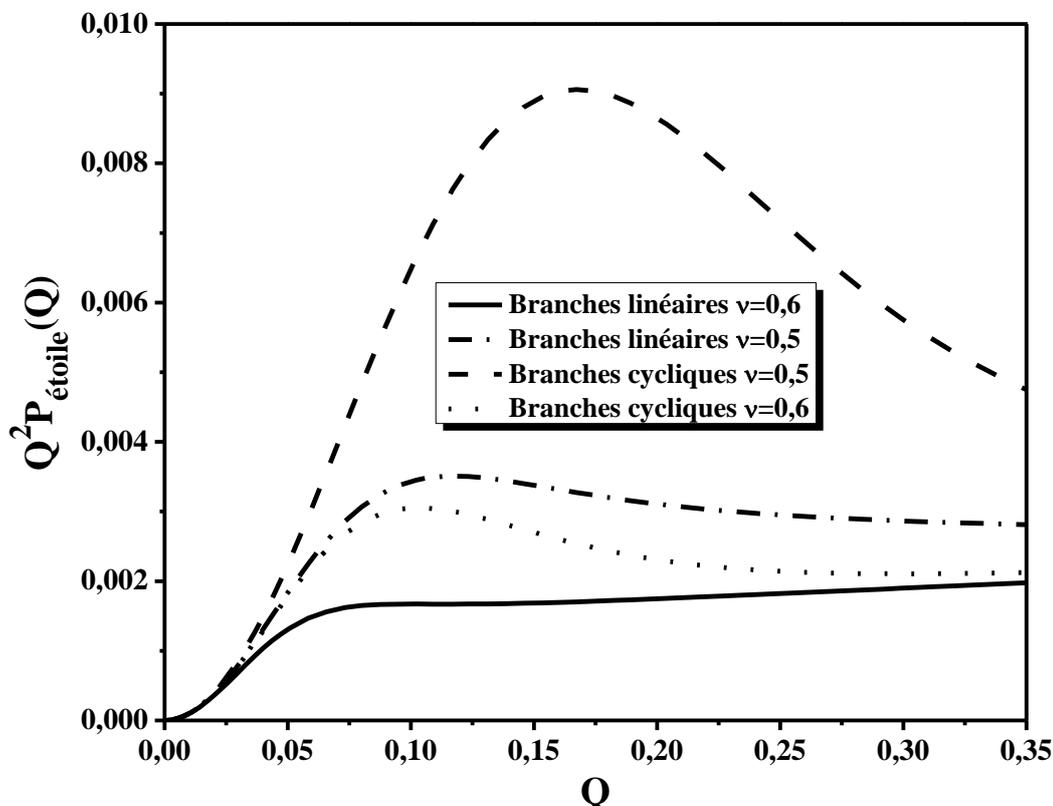


Fig.3.8. Variations du facteur de forme des polymères en étoile à branches linéaires et cycliques $Q^2 P_{\text{étoile}}(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q sans et avec volume exclu. Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les valeurs numériques : $N=100$, $f=5$ et $a=3 \text{ \AA}$.

Les variations angulaires des facteurs de forme des polymères en étoile à branches linéaires et cycliques avec et sans volume exclu sont comparés sur la figure (3.8). Les polymères en étoile formés de branches cycliques semblent plus compacts que celles constitués de branches linéaires. Le cas sans volume exclu se stabilise à Q élevé alors que le cas avec volume exclu continue à augmenter comme il se doit.

3.6. Diffusion Statique des Polymères Ramifiés en Étoile en Solution

Selon l'approximation de la phase aléatoire (RPA), le facteur de structure est donné par la formule classique de Zimm (2.27a). Pour un mélange binaire constitué d'un polymère en étoile A (formé de f branches)/ solvant (deuxième constituant est le solvant S : constituant de fond), l'équation (2.34) devient alors:

$$S_{11}^0(Q) = fN_1\phi_1P_1(Q) = fN\phi_1P_{\text{étoile}}(Q) \quad (3.1)$$

où ϕ_1 , N et $P_{\text{étoile}}(Q)$ représentent respectivement la fraction volumique du polymère en étoile, son degré de polymérisation et son facteur de forme.

Il convient de préciser que le solvant est une molécule dont le degré de polymérisation $N_S=1$ et le facteur de forme $P_S(Q)=1$, il vient:

$$S_S^0(Q) = N_S \phi_S P_S(Q) = \phi_S = 1 - \phi \quad (3.2)$$

où ϕ_S et $\phi=\phi_1$ désignent respectivement les fractions volumiques du solvant et du polymère ramifié en étoile. Le paramètre de volume exclu est donné par relation suivante:

$$V_{11}(Q) = \frac{1}{S_S^0(Q)} - 2\chi_{1S} = \frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} = V \quad (3.3)$$

dans laquelle la quantité χ_{PS} est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins polymère-solvant. Explicitement, le facteur de structure est formellement donné par :

$$S_{11}(Q) = \frac{f\phi NP_{\text{étoile}}(Q)}{1 + \left(\frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} \right) f\phi NP_{\text{étoile}}(Q)} = S(Q) \quad (3.4)$$

Il convient de préciser que nous utiliserons dans ce qui va suivre la notation suivante: $S_{11}(q)=S(q)$. L'équation (3.4) nous indique que toute la dépendance vis-à-vis de la topologie est contenue dans le facteur de forme du polymère ramifié en étoile formé par f branches linéaires ou cycliques, $P_{\text{étoile}}(Q)$. Néanmoins, le facteur de structure partiel $S(Q)$ est tout-à-fait sensible au degré de polymérisation N , à la concentration ϕ , au paramètre d'interaction χ_{PS} et au nombre de branches, f . A cet effet, nous nous sommes limitées dans ce mémoire à illustrer graphiquement l'influence de la quantité f sur les propriétés structurales des solutions de polymères en étoile en traitant séparément le cas des branches linéaires et cycliques.

3.6.1. Polymère en Étoile à Branches Linéaires/ Solvant

Pour illustrer clairement l'influence du nombre de branches linéaires f sur le comportement de diffusion d'un polymère en étoile immergé dans un bon solvant, les résultats s'obtiennent aisément à partir des équations précédentes en remplaçant la quantité $P_{\text{étoile}}(Q)$ par son expression donnée par les relations (2.12), (2.2)-(2.4) et (2.7), dont il n'est pas nécessaire de les réécrire ici. À cet effet, nous avons mis en évidence, sur la figure (3.9), les variations de la quantité $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour différentes valeurs de f , soit $f = 5, 10, 20, 50$ et 100 avec les paramètres numériques $N=100$, $\phi=0.01$, $\chi_{PS}=0,01$, $a=3\text{Å}$ et $\nu=3/5$. L'analyse de cette figure montre, d'une part, que le facteur de structure $S(Q)$ décroît à mesure que le vecteur d'onde Q augmente, d'autre part, pour un vecteur d'onde fixe et une concentration en monomère fixe, ce facteur de structure augmente avec l'augmentation du nombre de ramification f . À la limite thermodynamique correspondant à $Q=0$, l'intensité de diffusion $S(Q=0)$ reste finie et est d'autant plus importante que le nombre de branches f est plus élevé. La tendance vers une séparation macrophase est accompagnée, alors d'une augmentation de la quantité $S(Q=0)$. Pour les grandes valeurs de Q , la fonction de diffusion adapte une

forme asymptotique, soit $S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Il convient de préciser que aucun pic de diffusion n'apparaît pour toutes les valeurs du paramètre f considérés, indiquant ainsi une absence totale de la séparation microphase du système polymérique étudié. En effet, ce dernier est observable lors de la caractérisation des polymères ramifiés en étoile formés de copolymères diblocs A-B ou encore lorsque ces polymères en étoile sont formés d'homopolymère chargé, ce qu'on appelle les polyélectrolytes.

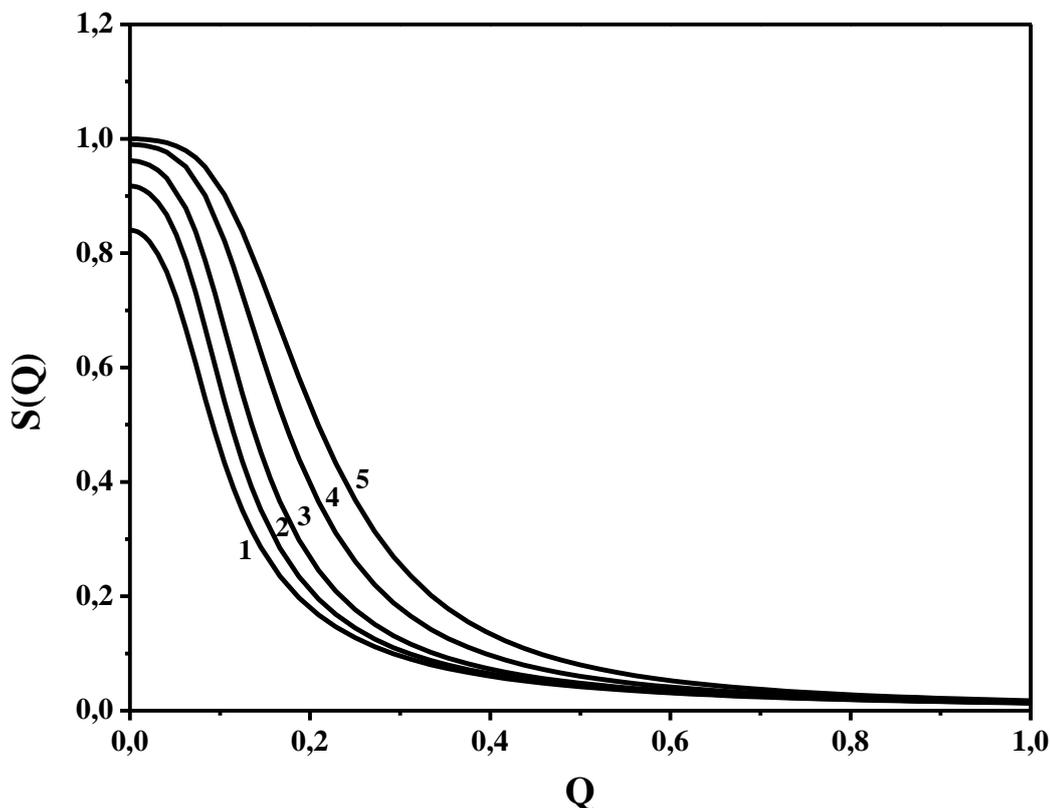


Fig. 3.9. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des solutions de polymères ramifiés en étoile A formés de branches linéaires et pour différentes valeurs du nombre de branches f avec $N=100$, $\phi=0.01$, $\chi_{PS}=0,01$, $a=3\text{\AA}$ et $\nu=3/5$. En parcourant la figure de bas en haut, la série de courbe correspond respectivement à $f=5$, 10, 20, 50 et 100.

Pour le même mélange binaire constitué de polymères ramifiés en étoile formés de f branches linéaires/ solvant, il nous a paru judicieux de comparer son comportement de diffusion à celui d'une solution de f polymères linéaires ayant le même degré de polymérisation N . À ce stade, le facteur de structure partiel d'un tel mélange constitué de f polymères linéaires A/ solvant (deuxième composant est le solvant S considéré comme constituant de fond) est donné par la même équation (2.33b) dans laquelle le facteur de structure sans interaction $S_{11}^0(Q)$ est exprimé comme suit:

$$S_{11}^0(Q) = fN_1\phi_1P_1(Q) = fN\phi P_{\text{linéaire}}(Q) \quad (3.5)$$

où $P_{\text{linéaire}}(Q)$ est le facteur de forme du polymère linéaire donné par l'équation (2.7). Sur la figure (3.10), nous représentons les variations angulaires du facteur de structure $S(Q)$ pour les paramètres

numériques $f=10$ et $N=50$. À la lumière de cette figure, il apparaît que le facteur de structure de la solution de polymères ramifiés en étoile est plus important que celui d'une solution de chaînes linéaires ayant le même nombre de monomères. Il convient de noter que la ramification des chaînes induit des changements radicaux des propriétés de diffusion. En effet, cette différence apparaît clairement dans l'expression du facteur de structure donné par l'équation (3.4) où ce dernier dépend du facteur de forme $P(Q)$ qui diffère d'une architecture à une autre. Comme il a été mentionné précédemment, le facteur de forme d'un polymère en étoile est une combinaison linéaire du facteur de forme d'une chaîne linéaire isolé, soit $P_{sb}(Q)$ et de celui interbranche, $P_{ib}(Q)$. Alors que le facteur de forme de f chaînes linéaires est, en fait, celui exprimé par la relation (2.7) qui ce n'est que le facteur de forme $P_{sb}(Q)$ avec une modification qui réside à remplacer, dans la quantité U donnée par l'équation (2.4), N par fN (Il s'agit de comparer le comportement d'une solution de polymère en étoile formé de f branches linéaires à celle de f chaînes linéaires de même degré de polymérisation N). Cela indique que le facteur de forme du polymère en étoile composé de f chaînes ayant un degré de polymérisation N est supérieur à celui d'une chaîne linéaire ayant le même nombre de monomères, c'est-à-dire fN . L'inégalité ci-dessus est valable pour toutes les valeurs du vecteur d'onde et pour n'importe quelle topologie :

$$P_{\text{linéaire}}(Q) \leq P_{\text{étoile}}(Q) \quad (3.6a)$$

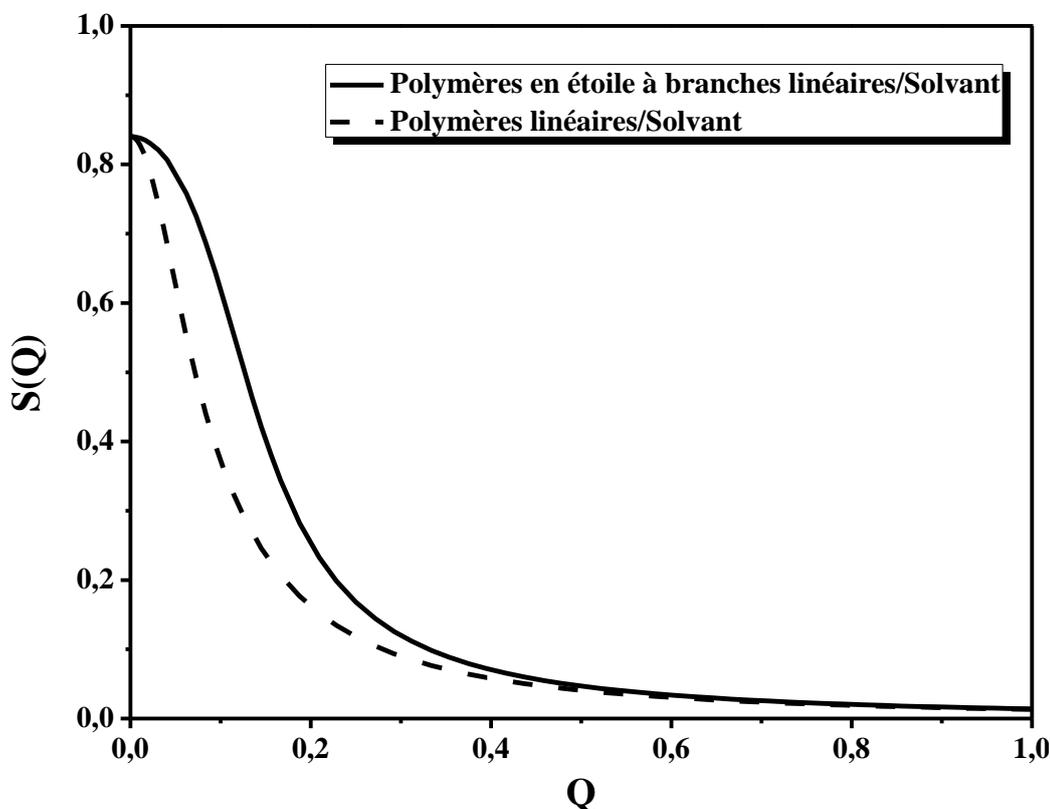


Fig.3.10. Variations du facteur de structure $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q pour des polymères en étoile en solution et de leurs homologues linéaires. Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les paramètres numériques $N=50$, $f=10$, $\phi=0.01$, $\chi_{PS}=0,01$, $a=3\text{\AA}$ et $\nu=3/5$.

En se basant sur ce résultat, le facteur de structure d'une solution contenant des polymères en étoile est supérieur à celui de la même solution formée de chaînes linéaires, ce qui permet d'écrire l'inégalité suivante :

$$S_{\text{linéaire}}(Q) \leq S_{\text{étoile}}(Q) \quad (3.6b)$$

Le sens physique de cette inégalité peut être expliqué de la manière suivante. À l'intérieur d'un polymère ramifié en étoile, les fluctuations de la concentration des monomères sont plus importantes qu'à l'intérieur d'un polymère linéaire. Cela signifie que la présence de points de ramification a tendance à réduire les fluctuations de la concentration de monomères. Les inégalités ci-dessus sont valables pour toutes les valeurs du vecteur d'onde et des paramètres utilisés dans cette étude.

3.6.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques/ Solvant

Comme il a été évoqué auparavant, l'influence de l'architecture des branches du polymère en étoile est traitée afin d'identifier de nouvelles caractéristiques dues aux chaînes cycliques. Pour mieux cerner le comportement physique d'un tel système polymérique, il sera plus judicieux d'étudier la dépendance angulaire du facteur de structure $S(Q)$ pour différentes valeurs du nombre de branches, f et pour les mêmes valeurs numériques utilisées précédemment. Pour cette raison, les variations de la quantité $S(Q)$ en fonction du vecteur d'onde Q sont illustrées sur la figure (3.11). L'analyse de cette figure fait apparaître un comportement similaire à celui observé pour une solution de polymères en étoile à branches linéaires, c'est pourquoi, l'évolution angulaire du facteur de structure de cette solution est rajoutée pour comparer le comportement de diffusion de ces deux systèmes polymériques. Il apparaît clairement de cette étude que les polymères cycliques diffusent mieux que leurs homologues linéaires. En effet, cette figure montre, d'une part, qu'à mesure que la quantité f augmente, l'intensité diffusée par des chaînes cycliques est plus importante que celle diffusée par les chaînes linéaires dans la totalité du domaine de Q , à l'exception de la limite thermodynamique correspondant à $Q=0$ où la fonction de diffusion est identique pour les deux types de polymères. D'autre part, cette dernière subit une décroissance beaucoup plus rapide, dans le domaine des grandes valeurs de Q , pour les chaînes linéaires que pour leurs homologues cycliques. Cela signifie que l'absence de bouts de chaîne confère aux polymères en fleur des propriétés exceptionnelles en les comparant à ceux formés de chaînes linéaires.

Physiquement, on constate que cette différence de comportement est due essentiellement au point de ramification des polymères en étoile d'une façon générale et des bouts de chaînes qui ont tendance à réduire les fluctuations de concentration en monomères. Dans ces conditions, l'inégalité suivante est valable quel que soit le nombre de branche f des polymères en étoile et pour toutes les valeurs du vecteur d'onde Q :

$$S_{\text{Etoile-linéaire}}(Q) \leq S_{\text{Etoile-cyclique}}(Q) \quad (3.7)$$

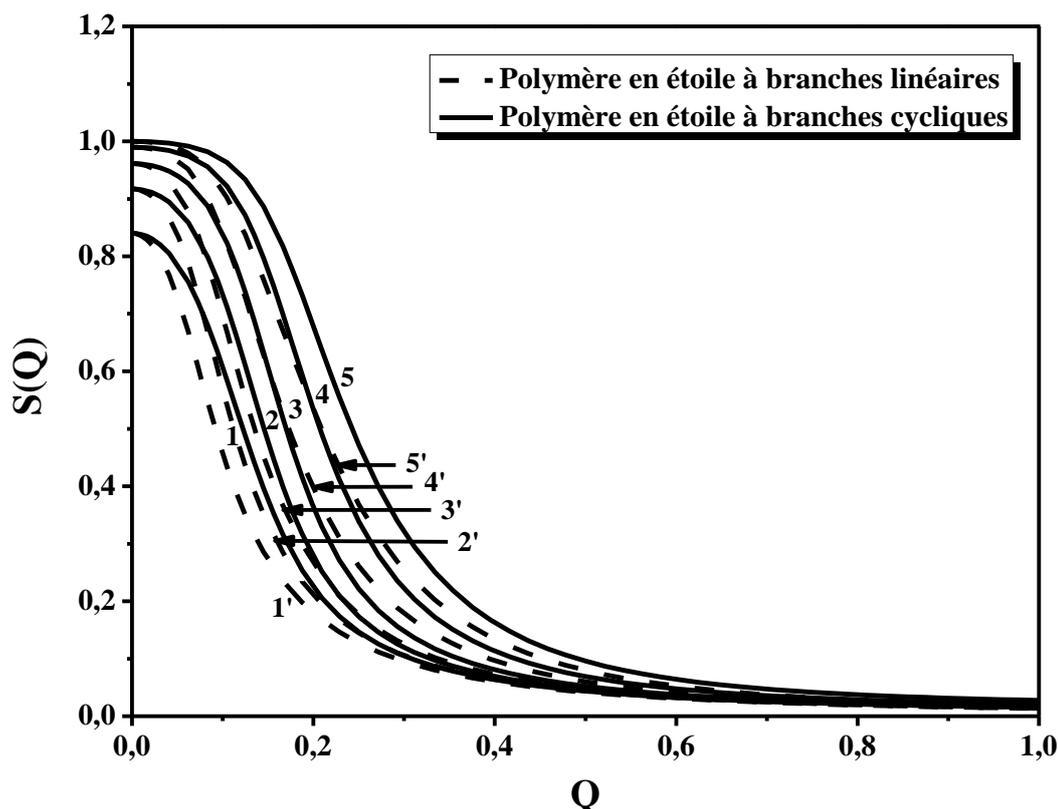


Fig. 3.11. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des solutions de polymères ramifiés en étoile et pour différentes valeurs du nombre de branches f , avec $N=100$, $\phi=0.01$, $\chi_{PS}=0.01$, $a=3\text{\AA}$ et $\nu=3/5$. Les courbes en traits continus 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) et (1', 2', 3', 4', 5') correspondent respectivement à $f=5, 10, 20, 50$ et 100.

Afin de mettre en évidence l'influence de la topologie des polymères sur le comportement de diffusion, il a fallu représenter sur la figure (3.12) les variations du facteur de structure $S(Q)$ en fonction du vecteur d'onde Q , pour des solutions de polymères en étoile à branches cycliques (en fleur) et de leurs homologues cycliques. Les valeurs numériques utilisées sont : $N=50$, $f=10$, $\phi=0.01$, $\chi_{PS}=0.01$, $a=3\text{\AA}$ et $\nu=3/5$. À la lumière de cette figure, il apparaît que les solutions de polymères en fleur se comportent différemment de leurs homologues cycliques. En comparant leurs évolutions angulaires par rapport à celui des autres formés de chaînes linéaires, on constate d'une part que, pour une valeur fixe de f soit $f=10$, l'intensité diffusée par les polymères en fleur est plus importante par rapport aux polymères cycliques (voir les courbes (2', 2)). D'autre part, il apparaît clairement que la fonction de diffusion est presque identique pour les polymères linéaires et cycliques à l'exception du domaine de Guinier où on observe une légère différence entre eux (courbes (1', 2')); alors que cette fonction est strictement différente dans la totalité du domaine de Q lorsqu'il s'agit de polymères en étoile (courbes (1, 2)). Il convient de préciser que le facteur de structure des quatre solutions sus-évoquées reste fini à la limite thermodynamique, soit $S(0)\approx 0.84$, subit une diminution dans le domaine de Guinier et intermédiaire puis prend une forme asymptotique pour les hautes valeurs de Q , soit $S(Q\rightarrow\infty)\rightarrow 0$.

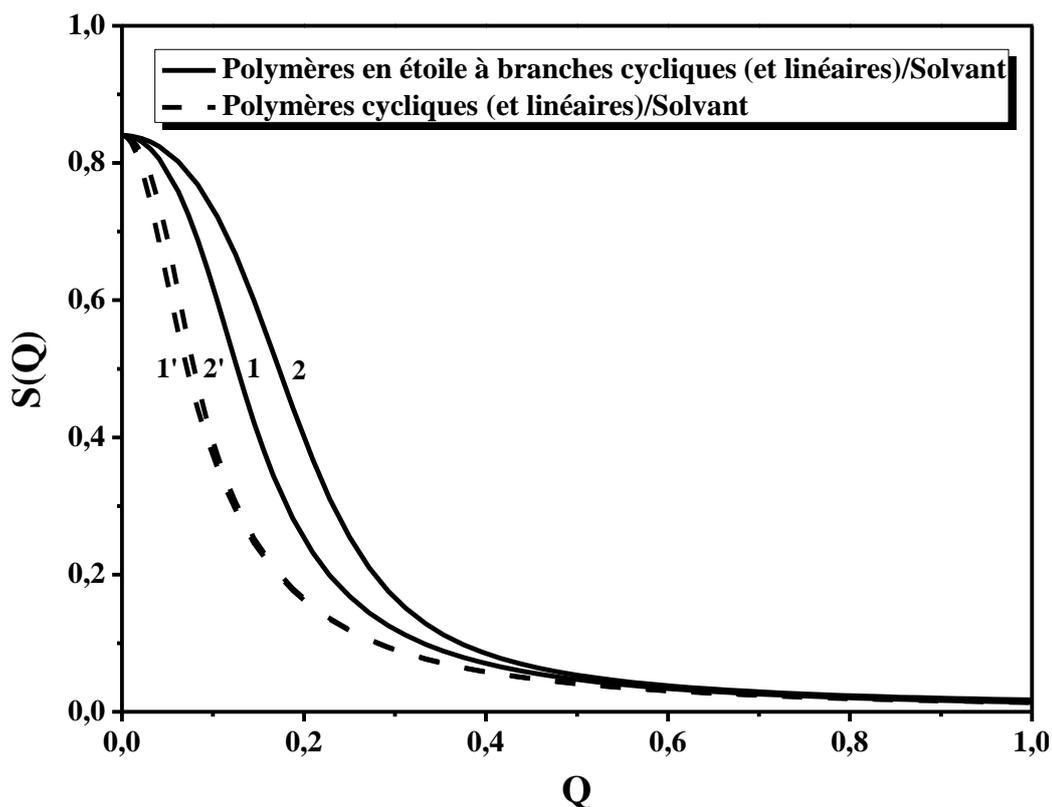


Fig.3.12. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des polymères en étoile à branches cycliques (linéaires) en solution et de leurs homologues cycliques (linéaires) avec $N=50, f=10, \phi=0.01, \chi_{PS}=0.01, a=3\text{\AA}$ et $\nu=3/5$. Les deux séries de courbes (1', 1) et (2', 2) correspondent respectivement aux polymères linéaires et cycliques.

3.7. Diffusion Statique des Mélanges Binaires de Polymères Ramifiés en Étoile

Considérons, maintenant un mélange binaire composé de deux polymères ramifiés en étoile A et B de natures chimiques différentes. Le facteur de structure partiel d'un tel mélange constitué d'un polymère en étoile A (formé de f_1 branches)/ polymère en étoile B (formé de f_2 branches) (où B est considéré comme constituant de fond) est donné par l'équation (2.33). Notons que dans cette étude, nous supposons que le mélange considéré est incompressible. Cela signifie qu'il satisfait la condition d'incompressibilité : $\phi_1 + \phi_2 = 1$. Nous considérons également les deux polymères A et B ayant le même nombre de branches f , soit $f_1 = f_2 = f$, dans ces conditions, les facteurs de structure sans interaction $S_{11}^0(Q)$ et $S_{22}^0(Q)$ sont exprimés par :

$$S_{11}^0(Q) = f_1 N_1 \phi_1 P_1(Q) = f N_1 \phi_1 P_1(Q) \tag{3.8a}$$

et

$$S_{22}^0(Q) = f_2 N_2 \phi_2 P_2(Q) = f(1 - \phi_1) N_2 P_2(Q) \tag{3.8b}$$

Par ailleurs, le paramètre de volume exclu est donné par relation suivante :

$$V_{11}(Q) = \frac{1}{S_{22}^0(Q)} - 2\chi_{12} = \frac{1}{f(1-\phi_1)N_2P_2(Q)} - 2\chi_{12} \quad (3.9)$$

dans laquelle la quantité $\chi_{12} \equiv \chi$ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins polymère A-polymère B. La substitution des équations (3.8) et (3.9) dans l'équation (2.33b), permet d'accéder au facteur de structure partiel :

$$S_{11}(Q) = \frac{f\phi_1 N_1 P_1(Q)}{1 + \left(\frac{1}{f(1-\phi_1)N_2 P_2(Q)} - 2\chi \right) f\phi_1 N_1 P_1(Q)} = S(Q) \quad (3.10)$$

L'équation (3.10) montre que toute la dépendance de la topologie est entièrement contenue dans les facteurs de forme $P_1(Q)$ et $P_2(Q)$. Dans ce qui va suivre, nous étudions l'influence du nombre de branches f sur le comportement de diffusion des mélanges binaires formés de deux polymères A et B de différentes topologies. Pour cette raison, nous avons utilisé les paramètres numériques $N_1=100$, $N_2=150$, $a=3\text{Å}$, $b=5\text{Å}$, $\phi_1=0.01$, $\chi=0,004$, et $v=1/2$ où a et b représentent respectivement la longueur de Kuhn du polymère A et B.

3.7.1. Polymère en Étoile à Branches Linéaires A/ Polymère en Étoile à Branches Linéaires B

L'évolution angulaire du facteur de structure partiel $S(Q)$, est illustrée sur la figure (3.13) pour un mélange antisymétrique formé de deux polymères en étoile à branches linéaires A/B et pour différentes valeurs du paramètre f . L'analyse de cette figure révèle que l'intensité diffusée est beaucoup plus importante que celle trouvée auparavant pour un mélange binaire formé du même polymère A et d'un bon solvant. Néanmoins, pour les valeurs de f considérées, on constate que la fonction de diffusion diminue à mesure que le nombre de branches f diminue et adopte une forme asymptotique plus rapide correspondant à $S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, pour les faibles valeurs de ce paramètre. Par ailleurs, à la limite thermodynamique, l'intensité diffusée à angle nul $S(Q=0)$ est beaucoup plus importante que les polymères en étoile ont des branches assez élevée. En effet, la séparation macrophase entre les deux polymères A et B s'accompagne d'une augmentation de la quantité $S(Q=0)$ autrement dit par le nombre important du nombre de branches f . Notons, par ailleurs, que cette étude confirme, le résultat déjà trouvé précédemment, l'absence du pic de diffusion ce qui implique l'absence de séparation microphase entre le constituant A et B.

Sur la figure (3.14), nous comparons le facteur de structure d'un mélange binaire de polymères en étoile à celui de son homologue linéaire. Cette courbe montre que le facteur de structure des polymères en étoile reste supérieur à celui des polymères linéaires. Comme il a été mentionné auparavant pour le cas d'un polymère en solution, nous montrons que le facteur de structure d'un tel mélange est supérieur à celui d'un mélange binaire formé de polymères linéaires. En fait, cela provient d'une réduction des fluctuations de composition dues à la présence de ramifications de chaînes (au moins une chaîne est attachée à l'autre par ses deux extrémités).

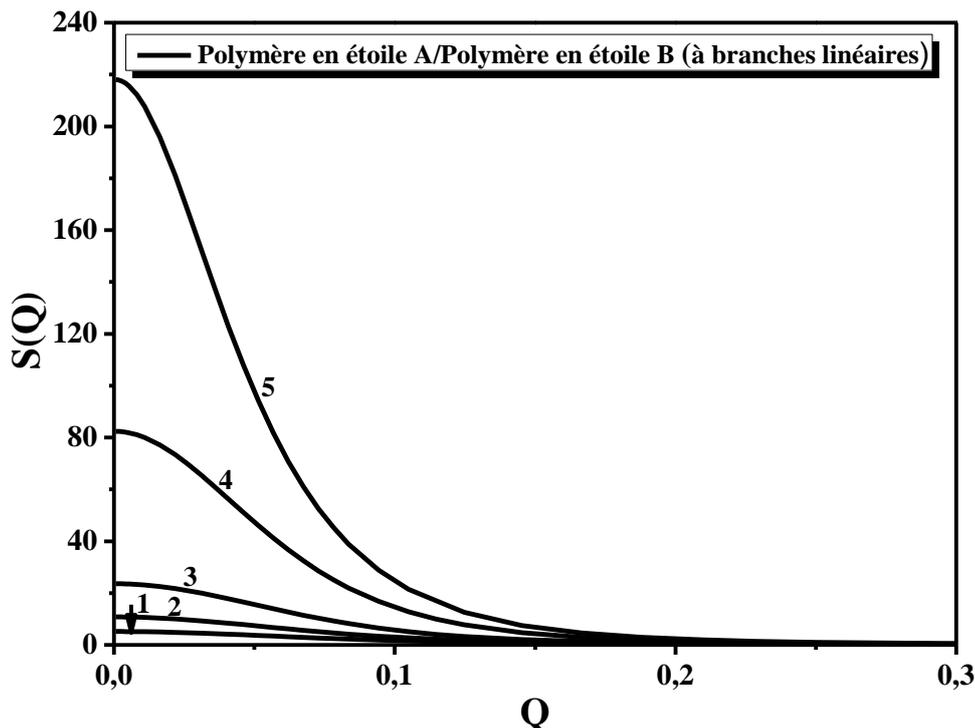


Fig. 3.13. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des mélanges binaires de polymères ramifiés en étoile A et B formés de branches linéaires et pour différentes valeurs du nombre de branches f avec $N_1=100$, $N_2=150$, $\phi_1=0.01$, $\chi=0,004$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ et $\nu=1/2$. En parcourant la figure de bas en haut, la série de courbe correspond respectivement à $f=5, 10, 20, 50$ et 80 .

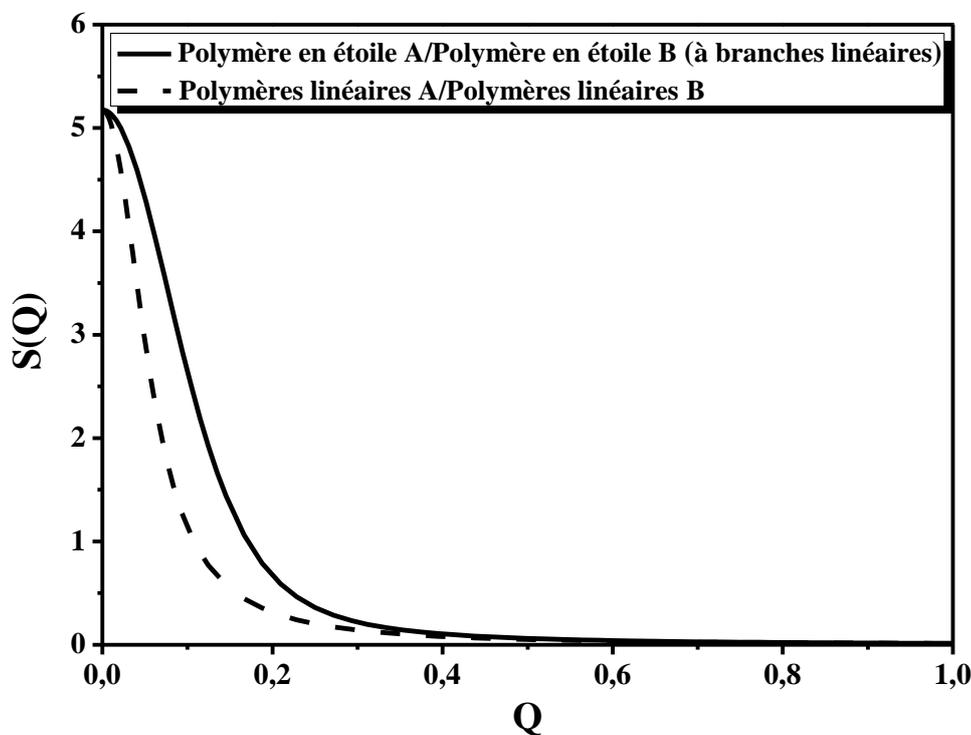


Fig.3.14. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q pour un mélange binaire de polymères en étoile à branches linéaires A/B et de celui de leurs homologues linéaires. Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les paramètres numériques $N_1=50$, $N_2=80$, $f=10$, $\phi_1=0.01$, $\chi=0,004$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ et $\nu=1/2$.

3.7.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques A/ Polymère en Étoile à Branches Cycliques B

Pour illustrer l'influence de l'architecture et le nombre de branches sur le signal diffusé, nous représentons sur la figure (3.15) les variations angulaires du facteur de structure partiel $S(Q)$ pour un mélange formé de deux polymères en étoile A et B à branches cycliques. A la lumière de cette figure, il apparait clairement que le signal de diffusion est beaucoup plus important que celui des branches linéaires. En effet, cette différence est apparente à mesure que le nombre de bras augmente. Par ailleurs, contrairement au mélange des polymères à branches cycliques, l'intensité diffusée de celui à branches linéaires subit une chute drastique importante, dans le domaine intermédiaire, puis adapte rapidement une forme asymptotique ($S(Q) \rightarrow 0$) pour les grands angles. Cela signifie que, les bouts de chaînes et le nombre de ramification jouent un rôle important sur les propriétés structurales des polymères ramifiés. Pour cette raison, une comparaison entre le mélange binaire de polymères en étoile et de leurs homologues cycliques est faite, en représentant sur la figure (3.16) l'évolution angulaire du facteur de structure $S(Q)$ pour une valeur fixe de f , soit $f=10$. L'analyse de cette figure, montre l'effet important de la topologie des systèmes polymériques sur leurs propriétés structurales. En effet, cette figure révèle que le comportement des polymères ramifiés en fleur est très différent de celui des polymères cycliques du fait de la réduction du nombre d'enchevêtrements, du grand nombre de bouts de chaînes et de l'architecture plus compacte.

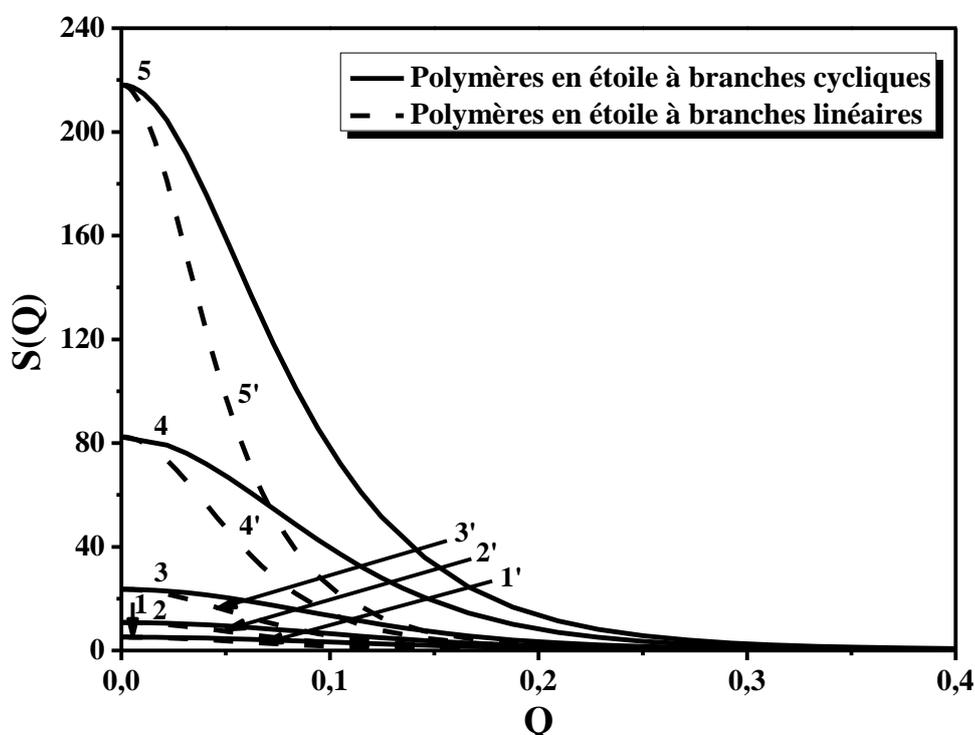


Fig. 3.15. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des mélanges binaires de polymères ramifiés en étoile A et B formés de branches cycliques et pour différentes valeurs du nombre de branches f avec $N_1=100$, $N_2=150$, $\phi_1=0.01$, $\chi=0,004$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ et $\nu=1/2$. En parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5) et (1', 2', 3', 4', 5') correspondent respectivement à $f=5, 10, 20, 50$ et 80 .

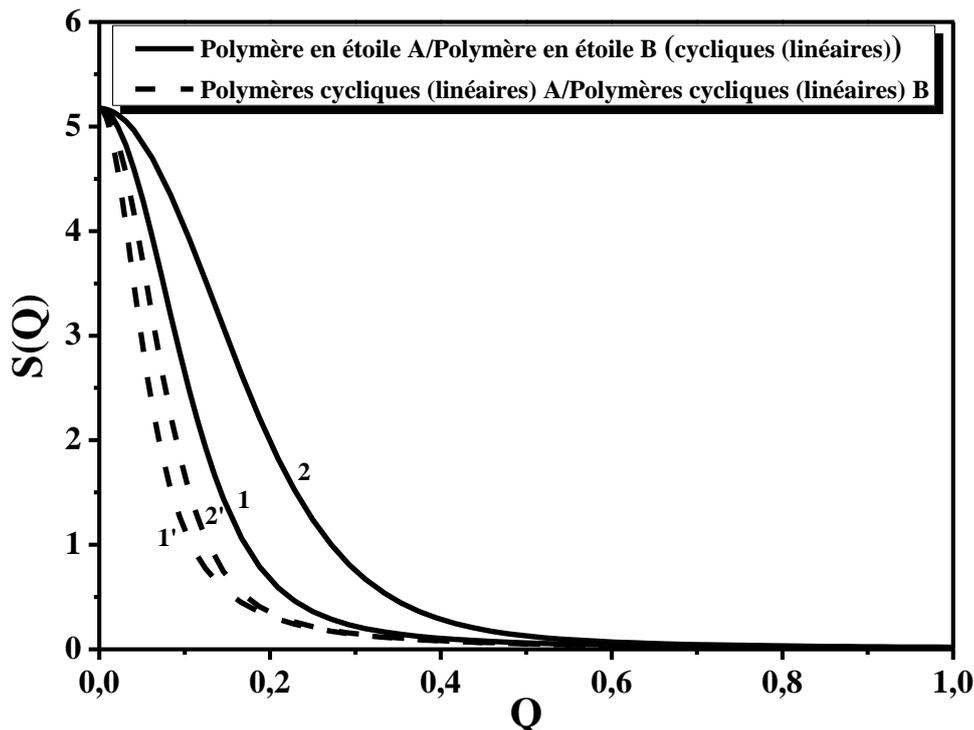


Fig.3.16. Variations du facteur de structure partiel $S(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour un mélange de polymères en étoile à branches cycliques (linéaires) et de leurs homologues cycliques (linéaires) avec $N_1=50$, $N_2=80$, $f=10$, $\phi=0.01$, $\chi=0,004$, $a=3\text{Å}$, $b=5\text{Å}$ et $\nu=1/2$. Les deux séries de courbes (1', 1) et (2', 2) correspondent respectivement aux polymères linéaires et cycliques.

3.8. Diffusion Statique des Mélanges Ternaires de Polymères Ramifiés en Étoile

Le système physique considéré est un mélange ternaire composé de deux polymères ramifiés chimiquement différents A et B immergés dans un bon solvant. Notons que l'ajout d'un bon solvant à un mélange de polymères, a pour but d'améliorer la compatibilité chimique du mélange lors de l'augmentation de la concentration du solvant. Cela implique que la température critique est réduite en raison de l'augmentation de l'entropie de mélange résultant de la présence d'un solvant. Pour ce système multi-constituant nous avons trois composants distincts dont le solvant S est considéré comme composant de fond. Par conséquent, toutes les matrices figurant dans l'équation (2.26a) sont des matrices carrées d'ordre 2. Nous sommes intéressés à la détermination de la matrice de structure statique $S(Q)$ du mélange ternaire considéré. En se basant sur l'approximation de la phase aléatoire (RPA), notre objectif est d'étudier quantitativement l'impact de la topologie sur les propriétés de phases du système.

Soient ϕ_1, ϕ_2, ϕ_s les fractions volumiques respectives des polymères ramifiés A, B et du solvant. Pour un mélange ternaire incompressible, ces fractions volumiques sont reliées comme suit :

$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_s = 1 \tag{3.11}$$

Par ailleurs, nous pouvons relier la fraction volumique totale ϕ à celle des deux polymères A et B par la composition x du polymère A, tel que:

$$\phi_1 = x\phi \quad (3.12a)$$

et

$$\phi_2 = (1-x)\phi \quad (3.12b)$$

Il convient de préciser que la présente étude est basée sur la représentation des variations des facteurs de structure partiels $S_{11}(Q)$, $S_{22}(Q)$ et $S_{12}(Q)=S_{21}(Q)$ donnés par les équations (3.36), en fonction du vecteur d'onde et des paramètres considérés. Par ailleurs, les éléments de la matrice de structures sans interaction sont exprimés comme suit :

$$S_{11}^0(Q) = N_1\phi_1f_1P_1(Q) \quad (3.13a)$$

$$S_{22}^0(Q) = N_2\phi_2f_2P_2(Q) \quad (3.13b)$$

$$S_{33}^0(Q) = S_s^0(Q) = \phi_s \quad (3.13c)$$

Notons que les équations (2.38a)-(2.38c) donnant les éléments de la matrice d'interaction deviennent :

$$V_{11} = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{1s} \quad (3.14a)$$

$$V_{22} = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{2s} \quad (3.14b)$$

$$V_{12}(Q) = \frac{1}{\phi_s} - \chi_{1s} - \chi_{2s} + \chi_{12} \quad (3.14c)$$

Par ailleurs, nous supposons que la qualité du solvant, vis-à-vis des deux polymères A et B, est identique (c'est-à-dire, $\chi_{1s}=\chi_{2s}=\chi_{ps}$), il vient:

$$V_{11} = V_{22} = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{ps} = V \quad (3.15a)$$

$$V_{12}(Q) = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{ps} + \chi_{12} = V + \chi \quad (3.15b)$$

où $\chi_{12}=\chi$ est le paramètre d'interaction de Flory décrivant les interactions chimiques entre deux espèces différentes.

Notons qu'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 présents dans le mélange. Nous considérons, en particulier, le facteur de structure total $S_T(Q)$ qui, pour un mélange ternaire, s'exprime suivant l'équation :

$$S_T(Q) = S_{11}(Q) + S_{22}(Q) + 2S_{12}(Q) \quad (3.16)$$

Les équations (2.38a) à (2.38c) donnant les facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$ sont mises à profit pour atteindre le facteur de structure $S_T(Q)$ comme suit:

$$S_{11}(Q) = \frac{S_{11}^0(Q)(1 + v_{22}S_{22}^0(Q))}{D(Q)} \quad (2.17a)$$

$$S_{22}(Q) = \frac{S_{22}^0(Q)(1 + v_{11}S_{11}^0(Q))}{D(Q)} \quad (2.17b)$$

$$S_{12}(Q) = \frac{-S_{11}^0(Q)v_{22}S_{22}^0(Q)}{D(Q)} \quad (2.17c)$$

Explicitement, nous avons :

$$S_T(Q) = \frac{S_{11}^0(Q) + S_{22}^0(Q) + (v_{11} + v_{22} - 2v_{12})S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q)}{D(Q)} \quad (3.18a)$$

La substitution des équations (3.15) dans l'équation (3.18a) permet d'obtenir l'expression simple de la quantité $S_T(Q)$:

$$S_T(Q) = \frac{S_{11}^0(Q) + S_{22}^0(Q) - 2\chi S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q)}{D(Q)} \quad (3.18b)$$

Dans laquelle, le dénominateur commun $D(Q)$ est donné par:

$$D(Q) = (1 + v_{11}S_{11}^0(Q))(1 + v_{22}S_{22}^0(Q)) - v_{12}^2 S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q) \quad (3.19a)$$

ou encore

$$D(Q) = (1 + vS_{11}^0(Q))(1 + vS_{22}^0(Q)) - (v + \chi)^2 S_{11}^0(Q)S_{22}^0(Q) \quad (3.19b)$$

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.

Ces relations montrent clairement que les propriétés de diffusion du mélange dépendent de manière cruciale de la structure topologique de ses deux composants. Cette dépendance est entièrement contenue dans les facteurs de structure sans interaction apparaissant dans les équations (3.18b) et (3.19b), à travers les facteurs de forme relatifs aux deux polymères.

3.8.1. Polymère en Étoile à Branches Linéaires A/ Polymère en Étoile à Branches Linéaires B/ Solvant

À titre d'illustration, nous présentons, sur la figure (3.17), l'évolution angulaire du facteur de structure total du mélange ternaire de polymères en étoile immergés dans un bon solvant, pour 5 valeurs du nombre de ramifications $f=f_1=f_2$, soit $f=5, 10, 20, 50, 100$. L'analyse de cette figure montre qu'à mesure que la quantité f augmente, la fonction de diffusion est plus importante pour toutes les valeurs du vecteur d'onde Q . Il convient de souligner, d'une part, que l'ajout du solvant au mélange binaire étudié précédemment a pour conséquence décroître l'intensité diffusée, d'autre part, on observe un faible écart entre les différentes courbes correspondant au nombre de branches considérées, indiquant un effet moins significatif. En effet, cet écart est plus apparent à la limite thermodynamique correspondant à $Q=0$. Dans le domaine des grands angles, le facteur de structure total adapte une forme asymptotique plus rapide à mesure que le nombre de ramification diminue.

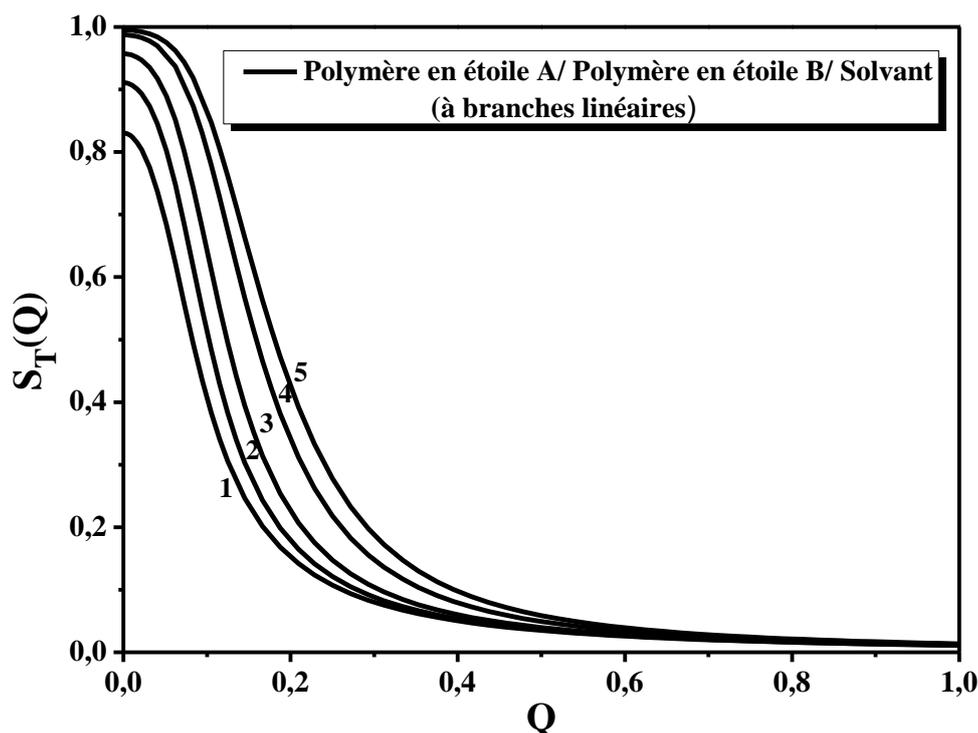


Fig. 3.17. Variations du facteur de structure total $S_T(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des mélanges ternaires de polymères ramifiés en étoile A et B formés de branches linéaires immergés dans un bon solvant ($\nu=3/5$) et pour différentes valeurs du nombre de branches f avec $N_1=100$, $N_2=80$, $\phi=0.01$, $\chi=0.004$, $\chi_{PS}=0.01$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ et $x=0.7$. En parcourant la figure de bas en haut, la série de courbe correspond respectivement à $f=5, 10, 20, 50$ et 80 .

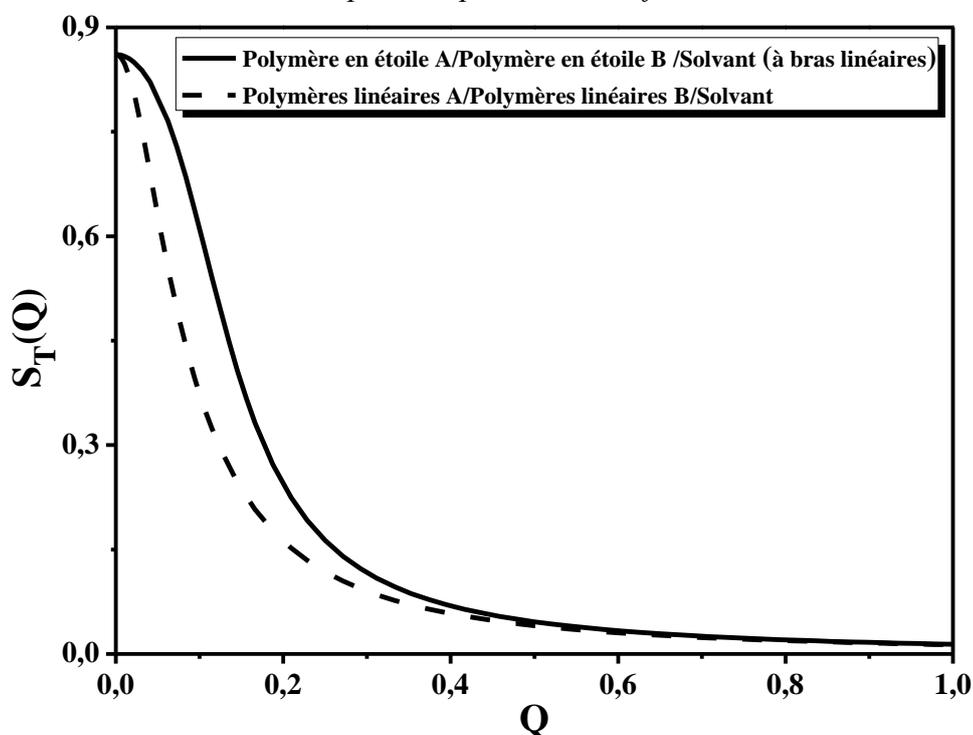


Fig.3.18. Variations du facteur de structure total $S_T(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q pour des mélanges ternaires de polymères en étoile à branches linéaires A/B/Solvant et de celui de leurs homologues linéaires. Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les paramètres numériques $N_1=50$, $N_2=80$, $f=10$, $\phi=0.01$, $\chi=0.004$, $\chi_{PS}=0.01$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$, $x=0.7$ et $\nu=3/5$.

S'agissant d'un mélange ternaire formé de deux polymères linéaires A et B de structure chimique différente immergés dans un bon solvant, les variations angulaires du facteur de structure total $S_T(Q)$ sont illustrées sur la figure (3.18) avec ceux correspondant aux mélanges de polymères en étoile en conservant les mêmes valeurs numériques. Cette étude a pour but d'identifier l'effet de l'architecture des espèces polymériques présents dans la solution et du rôle important de la ramification des chaînes dans la réduction des fluctuations de la concentration des monomères. À la lumière de cette figure, il apparaît clairement que la solution contenant des polymères ramifiés diffuse mieux que celle formée de chaînes macromoléculaires linéaires.

3.8.2. Polymère en Étoile à Branches Cycliques A/ Polymère en Étoile à Branches Cycliques B/ Solvant

Afin de mettre en évidence l'effet d'architecture et de ramification sur le comportement de diffusion, sur la figure (3.19), nous représentons les variations du facteur de structure total $S_T(Q)$ en fonction du vecteur d'onde Q , pour une solution de polymères en étoile à bras cycliques A/B et pour les mêmes valeurs numériques utilisées pour tracer la figure (3.17). L'analyse de cette figure révèle que les mélanges de polymères en étoile à branches cycliques ont un comportement qualitativement similaire à celui de leurs homologues linéaires. La seule différence réside dans le fait que l'intensité diffusée par les polymères en fleur est supérieure à celle des polymères en étoile linéaires. Encore une fois, pour ce dernier mélange, on constate que l'amplitude de l'intensité de diffusion est non nulle à la limite thermodynamique indiquant ainsi une tendance vers une séparation macrophases entre les constituants présents dans le système, par contre, cette quantité physique ne présente aucun pic à un vecteur d'onde non nul, donc aucune séparation microphase n'est produite.

De la même manière que précédemment nous représentons sur la figure (3.20), la dépendance angulaire de la quantité $S_T(Q)$ pour les solutions de polymères ramifiés en fleurs et de leurs homologues cycliques. A cet effet, il nous a paru judicieux d'ajouter à cette figure la comparaison qu'a été faite pour le système linéaire. En effet, on observe, d'une part, un écart important entre les mélanges ternaires de polymères en fleur par rapport à leurs homologues cycliques contrairement au système linéaire, d'autre part, une légère différence apparaît dans le domaine de Guinier entre les solutions de polymères linéaires et cycliques qui s'annule à mesure que le vecteur d'onde augmente. Cela signifie qu'à mesure que l'architecture du polymère soit plus complexe à mesure que l'intensité diffusée soit importante. En effet, on constate à travers cette étude que la topologie du polymère a une influence importante sur les propriétés structurales.

Comme nous l'avons vu précédemment, le comportement des polymères ramifiés en étoile est très différent de celui des polymères linéaires du fait de la réduction du nombre d'enchevêtrements, du grand nombre de bouts de chaînes et de l'architecture plus compacte. En effet, le comportement des polymères branchés se rapproche de celui des sphères dures car leur structure est plus rigide.

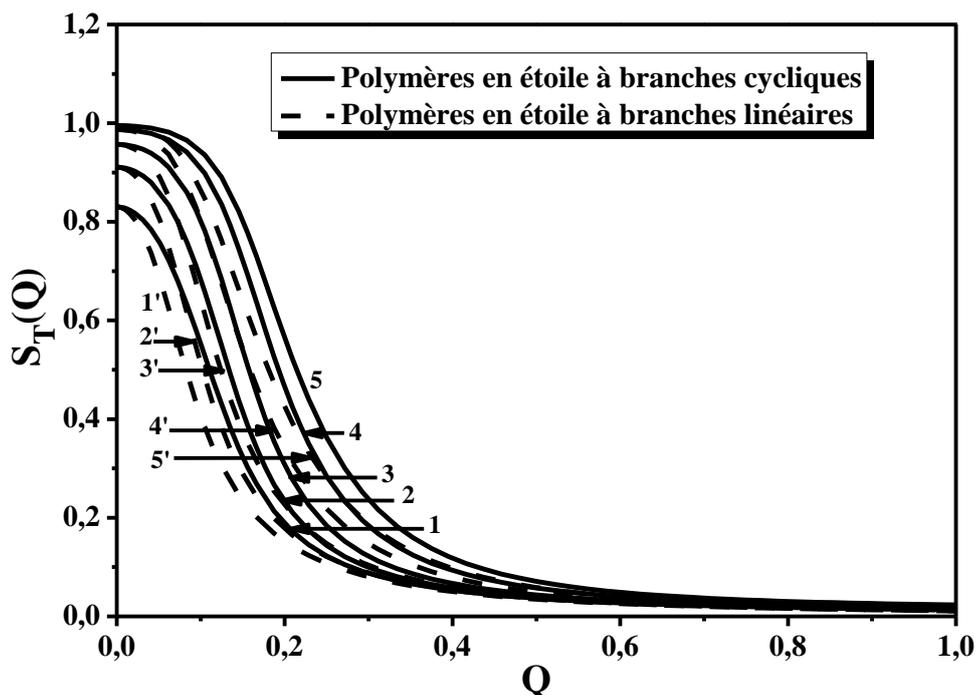


Fig. 3.19. Variations du facteur de structure total $S_T(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour des mélanges ternaires de polymères ramifiés en étoile A et B immergés dans un bon solvant ($\nu=3/5$) et pour différentes valeurs du nombre de branches f avec $N_1=100$, $N_2=80$, $\phi=0.01$, $\chi=0,004$, $\chi_{PS}=0,01$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ et $x=0.7$. En parcourant la figure de bas en haut, les deux séries de courbes (1, 2, 3, 4, 5) et (1', 2', 3', 4', 5') correspondent respectivement à $f=5, 10, 20, 50$ et 80 .

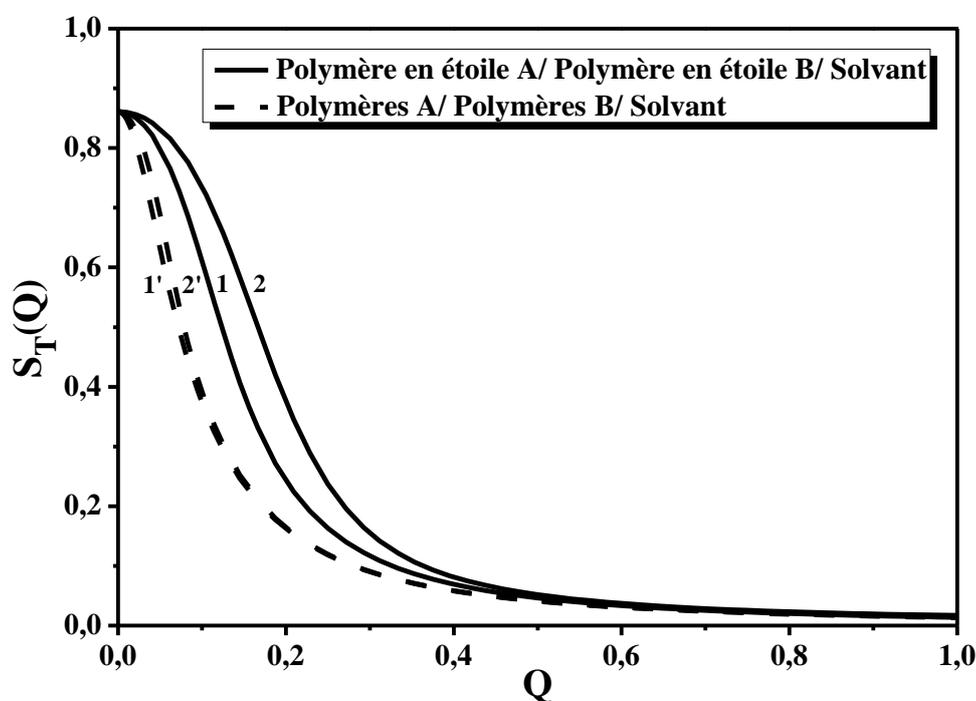


Fig.3.20. Variations du facteur de structure totale $S_T(Q)$, en fonction du vecteur d'onde Q , pour une solution de polymères en étoile à branches cycliques (linéaires) et de leurs homologues cycliques (linéaires) avec $N_1=50$, $N_2=80$, $f=10$, $\phi=0.01$, $\chi=0,004$, $\chi_{PS}=0.01$, $a=3\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ et $\nu=3/5$. Les deux séries de courbes (1', 1) et (2', 2) correspondent respectivement aux polymères linéaires et cycliques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail était d'étudier les propriétés de diffusion des systèmes polymériques ramifiés en étoile et en fleur. En effet, en recourant à un modèle théorique approprié tel l'approximation de la phase aléatoire (RPA), nous avons pu caractériser les propriétés structurales des systèmes suivants: (1) des polymères ramifiés en solution, (2) des mélanges de polymères ramifiés, et (3) des mélanges ternaires composés de deux polymères ramifiés chimiquement différents immergés dans un bon solvant.

Pour y arriver, nous avons tenté, dans le premier chapitre, de donner quelques définitions de base sur les polymères ainsi des aspects fondamentaux essentiels à la compréhension de la diffusion à petit angle, et en particulier la diffusion de neutrons à petit angle (SANS), qui restera une technique puissante pour mesurer la conformation, la taille et les propriétés thermodynamiques des systèmes polymériques. Dans ce chapitre, nous nous sommes principalement concentrés notre attention sur les concepts minimaux nécessaires qui permettant de mieux cerner cette technique qui est largement applicable aux solutions de polymères, aux mélanges fondus et aux gels, ainsi qu'aux systèmes particuliers comprenant des nanoparticules greffées de polymère et des micelles.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons présenté les facteurs de forme des différents polymères utilisés dans cette étude, à savoir les polymères linéaires, cycliques, les polymères ramifiés en étoile formés de branches linéaires et cycliques. Par ailleurs, le comportement de diffusion de tels systèmes polymériques a été décrit en détail en recourant à une approche théorique basée sur la relation classique généralisée de Zimm écrite sous sa forme matricielle 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. En effet, l'approximation de la phase aléatoire (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. Il convient de préciser que le calcul du facteur de structure d'un mélange binaire constitué d'un polymère ramifié en étoile A immergé dans un bon solvant a été étendu au mélange de ce polymère avec un autre de même topologie mais chimiquement différent B. Par la suite, nous avons exprimé les facteurs de structure partiel $S_{ij}(Q)$ d'un mélange ternaire où nous avons ajouté au système polymérique précédent un bon solvant dans le but d'identifier de nouvelles caractéristiques.

La dernière partie de notre travail été d'étudier l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur le comportement de diffusion des systèmes polymériques sus-évoqués, seulement, il nous apparut judicieux de traiter l'évolution du facteur de forme des différentes architectures en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde Q . Dans cette étude nous avons varié le paramètre de volume exclu, v et le nombre de branches, f . Les courbes ainsi obtenues ont montré un comportement structural différent des quatre polymères considérés à savoir les polymères linéaires, cycliques, ramifiés en étoile et ramifié en fleur. Cette étude nous a permis de déterminer, pour chaque système, les lois de puissance des facteurs de forme dans les domaines de Guinier, intermédiaire et celui de Porod. En effet, il a été observé que les différents facteurs de forme adaptent une forme asymptotique aux grandes valeurs de Q et un plateau dans le domaine de Guinier. Nous avons montré,

en particulier, que le facteur de forme des polymères cycliques est plus important que celui des chaînes linéaires ayant le même degré de polymérisation et que celui des polymères ramifiés en étoile formés de branches cycliques lui aussi est plus important que celui des mêmes polymères en étoile mais constitués de branches cycliques. Ce résultat n'est plus surprenant en ce sens que l'effet des bouts de chaînes confère au polymère une rigidité supplémentaire et par conséquent, les polymères cycliques et ramifiés adoptent des conformations un peu étendues par rapport à leurs homologues linéaires.

Après avoir examiné la dépendance angulaire du facteur de forme des différentes architectures, nous avons étudié le comportement du facteur de structure en fonction du vecteur d'onde, où nous avons fixé quelques paramètres tels que le degré de polymérisation des chaînes, la concentration des polymères, les paramètres d'interaction de Flory-Huggins et le paramètre de volume exclu. Nous avons également varié le nombre de ramifications et comparé respectivement le comportement de diffusion des polymères ramifiés en étoile et ceux en fleur à leurs homologues linéaires et cycliques ayant le même degré de polymérisation. Les courbes ainsi trouvées ont montré, en particulier, que le facteur de structure des systèmes polymériques d'une topologie donnée est plus important que celui des chaînes linéaires ayant le même nombre de monomères. Cela se produit pour toutes les valeurs du vecteur d'onde et des paramètres considérés. Cette différence montre clairement le rôle de la ramification des chaînes, qui conduit à une réduction des fluctuations de concentration des monomères.

Notons que, dans tous les cas, le facteur de structure des polymères en étoile, quelle que soit la valeur de leur nombre de ramifications f , est une fonction décroissante monotone du vecteur d'onde. Par ailleurs, nous avons constaté que l'amplitude de l'intensité diffusée à angle nul est beaucoup plus grande pour les mélanges à l'état fondu ce qui signifie que ces systèmes ont une grande tendance vers une séparation macrophase. En principe, le facteur de structure peut présenter un pic à un vecteur d'onde non nul, indiquant ainsi l'existence d'une séparation microphase du système, uniquement si ce dernier est formé de copolymères diblocs, de réseaux interpénétrant ou de polyélectrolytes et même de micelles qui, en fait, ressemblent aux polymères ramifiés en étoile. En effet, l'intensité de diffusion provenant des cœurs de ces micelles présente au moins un pic principal à un vecteur d'onde non nul.

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. Deuxièmement, il serait très souhaitable de faire une extension de cette étude aux systèmes polymériques ramifiés chargés à plusieurs constituants. Une perspective prometteuse de cette étude réside dans la possibilité d'examiner les séparations macrophases et microphases des systèmes polymériques présentant des architectures variées.

RÉSUMÉ

La caractérisation des propriétés des macromolécules en solution est l'un des moyens fondamentaux d'évaluer la relation entre les paramètres structuraux et la conformation, qui contrôle à son tour des propriétés allant de l'auto-assemblage à la rhéologie. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) sont les méthodes de référence pour effectuer cette caractérisation. Par contre, le recours à des modèles théoriques aide les chercheurs à interpréter leurs données de diffusion en leur permettant d'identifier les paramètres physico-chimiques du système polymérique étudié. En effet, en se basant sur de l'approximation de la phase aléatoire (RPA), nous avons étudié le comportement structural des solutions de polymères ramifiés, des mélanges binaires de polymères ramifiés et les mélanges ternaires composés de deux polymères ramifiés de nature chimique différente immergés dans un bon solvant. Pour cette étude, nous avons considéré des polymères linéaires, cycliques, des polymères ramifiés en étoile formés de f branches linéaires et aussi de f branches de forme cycliques où nous avons, dans un premier temps, exprimé leurs facteurs de forme et tracé leurs dépendance angulaire pour différentes valeurs de l'exposant de Flory, ν . Les courbes ainsi trouvées ont montré un comportement structural qui diffère d'une architecture à une autre ; en plus, nous avons déterminé les lois de puissance des différents polymères dans les différents domaines du vecteur d'onde Q . Ensuite, nous avons exprimé et représenté les variations angulaires des facteurs de structure des systèmes polymériques sus-évoqués pour différentes valeurs du nombre de branches f . Nous avons montré à travers cette étude que l'intensité de diffusion est une fonction décroissante monotone du vecteur d'onde Q , à la limite thermodynamique correspondant à $Q=0$ elle reste finie impliquant une tendance vers une séparation macrophase des systèmes étudiés et une forme asymptotique aux grandes valeurs de Q . Par ailleurs, le comportement de diffusion des systèmes évoqués précédemment a été comparé à celui de leurs homologues linéaires et cycliques. L'analyse des différentes courbes, a révélé que l'intensité de diffusion des polymères ramifiés en étoile est importante à celle des polymères cycliques et linéaires du fait de la réduction du nombre d'enchevêtrements, du grand nombre de bouts de chaînes et de l'architecture plus compacte.

Mots clés: polymère ramifié en étoile, polymère linéaire, cyclique, diffusion de neutrons aux petits angles, facteur de forme, facteur de structure.

ABSTRACT

Characterizing the properties of macromolecules in solution is one of the fundamental means to assess the relationship between structural parameters and conformation, which in turn controls properties ranging from self-assembly to rheology. Small-angle X-ray scattering (SAXS) and small-angle neutron scattering (SANS) are the reference methods for performing this characterization. On the other hand, the use of theoretical models helps researchers interpret their scattering data by allowing them to identify the physicochemical parameters of the studied polymeric system. Indeed, based on the random phase approximation (RPA), we have studied the structural behavior of solutions of branched polymers, binary blends of branched polymers, and ternary blends consisting of two chemically different branched polymers immersed in a good solvent. For this study, we considered linear polymers, cyclic polymers, star-branched polymers formed by f linear branches, as well as f branches of cyclic shape. Initially, we expressed their form factors and plotted their angular dependence for different values of the Flory exponent, ν . The curves obtained revealed a structural behavior that varied depending on the polymer architecture. Additionally, we determined the power laws for the different polymers in various regions of the wave vector Q . Next, we expressed and represented the angular variations of the structure factors for the aforementioned polymeric systems for different values of the branch number f . Through this study, we demonstrated that the scattering intensity is a monotonically decreasing function of the wave vector Q . At the thermodynamic limit corresponding to $Q=0$, it remains finite, implying a tendency towards macrophase separation in the studied systems and an asymptotic form at large Q values. Furthermore, the diffusion behavior of the aforementioned systems was compared to that of their linear and cyclic counterparts. The analysis of the different curves revealed that the scattering intensity of star-branched polymers is higher than that of cyclic and linear polymers due to the reduction in entanglements, the large number of chain ends, and the more compact architecture.

Key words: star-branched polymer, linear polymer, cyclic, small-angle neutron scattering, form factor, structure factor.

ملخص

تعد وصف الخواص الكيميائية والفيزيائية للماكروموليكولات في محلول بأنها واحدة من الوسائل الأساسية لتقييم العلاقة بين العوامل الهيكلية والتشكل، الذي يتحكم بدوره في الخصائص المترابطة من التجمع الذاتي إلى الريولوجيا. انتشار الأشعة السينية بزوايا صغيرة (SAXS) وانتشار النيوترونات بزوايا صغيرة (SANS) هما الأساليب المرجعية لإجراء هذه التوصيفات. من جهة أخرى، للجوء إلى النماذج النظرية يساعد الباحثين في تفسير بيانات الانتشار وتحديد العوامل الفيزيوكيميائية للنظام البوليمري المدروس. فعلى سبيل المثال، بناءً على تقريب الطور العشوائي (RPA)، درسنا السلوك الهيكلي لمحاليل البوليمرات المتفرعة، وخطات البوليمرات المتفرعة، وخطات البوليمرات الثلاثية المكونة من اثنين من البوليمرات المتفرعة ذات الطبيعة الكيميائية المختلفة والمغمورة في مذيب جيد. لهذه الدراسة، قمنا بالنظر في البوليمرات الخطية والدائرية والمتفرعة النجمية التي تتألف من فروع خطية وأيضاً فروع دائرية. في البداية، قمنا بالتعبير عن عوامل شكلها ورسم تبعيتها الزاوية لقيم مختلفة من معامل فلوري، ν . أظهرت المنحنيات التي تم العثور عليها سلوكاً هيكلياً يختلف من تركيبة إلى أخرى؛ بالإضافة إلى ذلك، قمنا بتحديد قوانين القوة للبوليمرات المختلفة في مختلف مجالات موجة Q . ثم قمنا بالتعبير والتمثيل لتغيرات الزوايا في عوامل الهيكل لأنظمة البوليمرية المذكورة سابقاً لقيم مختلفة من عدد الفروع f . لقد أظهرت هذه الدراسة أن كثافة الانتشار تتناقص مع موجة Q ، عند الحد الديناميكي الحراري الذي يتوافق مع $Q=0$ تبقى كثافة الانتشار محدودة، مما يشير إلى اتجاه نحو فصل المكونات في الأنظمة المدروسة وشكل قطع مكافئ حدي عند القيم الكبيرة لـ Q . من جهة أخرى، تمت مقارنة سلوك الانتشار لأنظمة المذكورة سابقاً مع أقرانها الخطية والدائرية. أظهر تحليل المنحنيات المختلفة أن كثافة الانتشار للبوليمرات المتفرعة النجمية أكبر من تلك المتحصل عليها للبوليمرات الدائرية والخطية نظراً للحد من عدد التشابكات والعديد الكبير من نهايات السلاسل والهندسة الأكثر إندماجاً.

الكلمات المفتاحية: بوليمر متفرع نجمي، بوليمر خطي، دائري، تشتت النيوترونات بزوايا صغيرة، عامل الشكل، عامل الهيكل.