



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mme AYAD Asma

Sur le thème

Propriétés Structurales des Polymères Ramifiés Etoilés avec Volume Exclu

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BENSAFI Abd-El- Hamid	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr BOURAS Brahim	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste de travail

**A mon espoir dans cette vie et sa lumière et la raison de ma joie,
mon cher fils « Adam Ahmed »**

**A mes très chers parents, qui sans eux, je n'aurais pas terminé le
chemin de cette vie, grâce à vos sacrifices et à vos encouragements.**

A mon soutien dans la vie, mon cher mari.

A mes chers frères : Youcef, Hichem, Walid, Ayoub.

A mes chers sœurs : Fatima, Hanane.

**A leur chers enfant : Bilal, Khalil, Nardjes, Mohammed, Roumaysa,
Alaa, Layan, Iyad.**

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, sous la direction de Monsieur Bensafi Abd-El-Hamid, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen de Tlemcen. Qu'elle puisse trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude pour les conseils pertinents qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de cette année de travail. Qu'il me soit également permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour avoir bénéficié de ses compétences scientifiques et de son aide précieuse, qu'elle m'a apporté sans relâche.

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

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Medjahed Kouider, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour m'avoir fait honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Ma respectueuse reconnaissance va également à Monsieur Bouras Brahim, Maître de conférences A à l'université de Tlemcen, qui a l'obligeance de juger le présent mémoire et d'accepter de siéger en qualité d'examineur dans ce jury.

Je suis très honoré de compter Monsieur Tennougha Lahcene, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, parmi les membres du jury de ce mémoire. Qu'il reçoive également le témoignage de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Merci à tous mes collègues de promotion 2021/2022.

Encore mille fois merci.

Table des Symboles et Abréviations

RPA	Approximation de la Phase Aléatoire.
RG	Renormalisation-Groupe
G	Polymère ramifié idéal
f	Chaînes browniennes identiques
$r_a(s)$	La configuration de la chaîne a dans l'espace euclidien
R^d	D-dimensions
$P_0\{r\}$	Poids statistique brownien
R^2	Distance moyenne au carré de bout en bout d'une chaîne libre
S	Paramètre phénoménologique
N	Degré de polymérisation des chaînes réelles
σ	La taille de monomère (unité statistiques de Kuhn)
F	Valeur moyenne de toute fonctionnelle F de configuration
$\delta_d(G)$	Notation symbolique, produit de toutes distributions de Dirac
$\delta_d's$	Produit de toutes distributions de Dirac
q	Vecteur d'onde
$P_G(q)$	facteur de forme commun
$P_{G\alpha}$	Facteur de forme d'un polymère ramifié idéal α
$P_{11}(q)$	Contribution intra-chaîne
$P_{12}(q)$	Contribution inter-chaîne
$g_D(u)$	Fonction standard de Debye

R_0^2	Rayon de giration au carré d'une chaîne idéale unique
R^d	d-dimensions
γ	Connexion de la chaîne a au bac de la chaîne de réseau G
γ 's	Chemins connectés
$\setminus \gamma \setminus$	Le nombre de chaîne appartenant à γ
$h_G(u)$	Fonction dépendant de la structure topologique du réseau considéré
$h_{\text{étoile}}(u)$	Fonction topologique
$P_{\text{étoile}}(q)$	Facteur de forme d'un polymère étoile isolé
L	Réseau linéaire
R_G^2	Rayon de giration au carré d'un réseau polymère idéale G de topologie arbitraire
K_G	Facteur topologique
I	Facteur indépendant de la structure topologie particulière du réseau de polymère G
J	Facteur dépend de la nature topologique du réseau considéré
$R_{\text{étoile}}^2$	Rayon de giration au carré d'un polymère étoilé idéal
ν	Paramètre de volume exclu sans dimension
ϕ_S	Fraction volumique du solvant
ϕ	Composition de polymère A
ϕ_A	Fraction volumique d'espèce A

ϕ_B	Fraction volumique d'espèce B
χ_{PS}	Paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins
χ	La composition des espèces A
$S_G^{-1}(q)$	Facteur de structure
$S_0(q)$	Facteur de structure nu
$S_{\text{étoile}}(q)$	Facteur de structure
$S_{AA}(q)$	Facteur de structure partielle A
$S_{BB}(q)$	Facteur de structure partielle B
$S_{\alpha}^0(q)$	Facteur de structure nu de l'espèce
$S_T(q)$	Facteur de structure total
$D(q)$	Dénominateur
$r_{\alpha}(s)$	La configuration de la chaîne α dans l'espace euclidien
A,B	Polymères ramifiés
$-h'_G(0), -h'_L(0)$	Longueurs totales des chemins connectés à l'intérieur de réseau G
$S \in [0, S]$	le long de la chaîne

Liste des Figures

Figure 1.1. Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

Figure 1.2. Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel.

Figure 1.3. Méthode convergente.

Figure 1.4. Méthode divergente.

Figure 1.5. Plaque de Thermoplastique et Quelque produit.

Figure 2.1. Un réseau polymère composé de $f=6$ chaînes identiques.

Figure 2.2. Un réseau polymère constitué de chaînes identiques, avec insertion du vecteur d'onde q .

Figure 2.3. Des facteurs de structure (réduit par le ΦN -facteur) des polymères en étoile dans une solution, en fonction de la variable sans dimension $u = (3/d) q^2 R_o^2$, pour 4 valeurs du nombre de branches f , c'est -à-dire $f=10, 20, 50, 100$ avec paramètre $v\Phi N=1$.

Figure 2.4. Superposition du facteur de structure (réduit par le $\Phi f N$ -facteur) des polymères en étoile dans une solution et celui de son

homologue linéaire, en fonction de la variable sans dimension $u = (3/d) q^2 R_o^2$, avec paramètres $f=10, v \phi f N=10$.

Figure 2.5. Superposition des facteurs de structure d'un mélange binaire symétrique de deux polymères en étoile incompatibles, en fonction de la variable u , pour 4 valeurs du nombre de branches, soit $f=10, 20, 50, 100$. Ces courbes sont tracées avec les paramètres: $N=100, \chi=10^{-3}$.

Figure 2.6. Courbes représentant une comparaison entre le facteur de structure d'un mélange binaire symétrique de deux polymères en étoile incompatibles et celui de son homologue linéaire, avec $f=10$. Ces courbes sont tracées avec des paramètres : $\chi_c = 2 * 10^{-3}, \chi=0,5 * 10^{-3} < \chi_c$.

Figure 2.7. Superposition des facteurs de structure totaux (réduit par le facteur ϕN) d'un mélange ternaire symétrique constitué de deux polymères étoilés incompatibles immergés dans un bon solvant, pour 4 valeurs du nombre de branches $f=10, 20, 50, 100$. Ces courbes sont tracées avec des paramètres : $\chi f N \phi=1.8, v N \phi=1$.

Figure 2.8. Courbes représentant le facteur de structure total (réduit par le facteur $\phi f N$) d'un mélange ternaire symétrique composé de deux polymères étoilés incompatibles immergés dans bon solvant et celui de son homologue linéaire. Ces courbes sont tracées avec des paramètres $f=10, \chi f N \phi=1.8, v f N \phi=10$.

Table des Matières

Dédicaces

Remercient

Table des Abréviations

Liste des Figures

Introduction Générale01

Références Bibliographiques.....06

Concepts de Base

1. La RPA.....10

2. Le Facteur de Forme.....10

3. Le Facteur de Structure.....10

Chapitre 1: Généralités sur les Polymères Ramifiés

1.1 Définition13

1.2 Types Principaux.....15

1.2.1 Polymère Greffé.....15

• Copolymère Greffé15

1.2.2 Polymère en Étoile.....16

• Synthèse des Polymères en étoile	16
1/ La Méthode Convergente.....	16
2/ La méthode Divergente.....	17
1.3 Classification selon leur Origine.....	17
1.3.1 Polymères Naturels.....	17
1.3.2 Polymères Synthétique.....	17
1.4 Selon leur Comportement Thermique.....	18
• Les Thermoplastiques.....	18
1.5 Domaines d'Applications	19
• PEBD.....	19
• Amidon.....	19
1.6 Références Bibliographiques.....	20

Chapitre 2 : Propriétés de Diffusion des Polymères Etoilés en présence de Volume Exclu

2.1 Introduction	23
2.2 Le Facteur de Forme Exact	26
2.3 Diffusion de Polymères Ramifiés dans une Solution	35
2.4 Diffusion à partir de Mélanges de Polymères Ramifiés	40
2.5 Diffusion à partir de Mélanges Ternaires	45
2.6 Annexe	52

2.7 Référence Bibliographiques.....	54
-------------------------------------	----

Chapitre 3 : Discussion des Résultats et Conclusions

Références Bibliographiques.....	59
----------------------------------	----

Introduction Générale

Introduction

Avec le récent développement des techniques de polymérisation, le domaine des matériaux polymères connaît une véritable révolution depuis une trentaine d'années. En effet, grâce à ces techniques, de nombreux matériaux innovants à base de polymères en étoile sont désormais facilement accessibles. En effet, les polymères en étoile représentent une classe de matériaux particulièrement intéressante. Afin d'obtenir de nouvelles propriétés au sein d'un matériau polymère donné, il pourrait être envisagé de mélanger simplement des polymères linéaires apportant chacun une propriété particulière. Cependant, la majorité des polymères présentant des propriétés physico-chimiques différentes ne sont pas miscibles entre eux. Ainsi, leur simple mélange conduit généralement à une séparation de phases et le matériau hétérogène qui en résulte présente souvent des propriétés inférieures aux polymères linéaires qui le constituent. Afin de surmonter cet inconvénient, une des approches les plus pertinentes consiste à préparer des polymères en étoile, c'est-à-dire en liant de manière covalente les chaînes de deux polymères linéaires de nature différente.

Dans ce cas, même si les branches ne sont pas miscibles, la présence de la liaison covalente les contraint à rester à proximité l'un de l'autre évitant ainsi une séparation macro phase, et le rend donc nanoscopique. Dans le cas idéal, à partir de polymères en étoile le matériau est hétérogène à l'échelle nanométrique mais homogène à l'échelle macroscopique et la synergie des propriétés entre deux polymères linéaires est alors effective [1].

C'est cette organisation nanoscopique qui donne aux polymères ramifiés des propriétés intéressantes qui sont déjà utilisées industriellement depuis de nombreuses années. Cependant, depuis une dizaine d'années environ, et le

développement des nanotechnologies, l'auto-assemblage des polymères en étoile est vu comme le moyen d'obtenir de nouveaux matériaux nano fonctionnels, comme des cristaux photoniques ont eu des medias de stockage d'information à forte densité [2].

Le domaine de recherche des mélanges de polymères, n'a cessé de croître et demeure attrayant de par son potentiel de combiner performances et coûts de production au niveau de l'industrie. La demande de consommation, sans cesse grandissante, pousse ainsi au développement de nouvelles générations de produits polymériques multi phases. Il en résulte ainsi une quantité croissante de produits complexes dans les centres de récupération et la plus part du temps, ces derniers aboutissent dans des centres d'enfouissement ou sont incinérés ou dépolymérisés à des fins de reconversions énergétiques et chimiques. On comprend ainsi le souci sociétal de recycler ces produits de manière à réduire les impacts environnementaux [3].

D'un point de vue théorique, les propriétés des polymères avec une architecture complexe sont différentes de celles de leur homologue linéaire du fait de la présence de points de ramification diminuant ainsi le degré de liberté des chaînes du système [4, 5]. L'étude des propriétés des polymères branchés, comme les étoiles, a été réalisée aussi bien d'un point de vue théorique, avec l'élaboration de lois d'échelle [6, 7], que d'un point de vue pratique, où les lois d'échelle ont notamment pu être vérifiées [8, 9]. Un point essentiel est l'étirement des segments de chaînes des polymères branchés en comparaison des dimensions des chaînes de polymère linéaire équivalent dans une solution de même concentrations. Cet étirement résulte des interactions répulsives intramoléculaires suffisamment importantes qui sont dues à la morphologie du système (densité intramoléculaire en monomères importante) et qui sont

d'autant plus grandes lorsque le degré de branchement augmente. Le système le plus simple pouvant représenter des polymères branchés et celui présentant une architecture étoilée puisque, dans ce cas, un seul point de ramification est présent [10].

Les polymères en étoile suscitent un grand intérêt dans divers domaines industriels tels que l'aéronautique, l'électronique, l'automobile, le textile, l'optique, ...etc. Cet intérêt vient principalement du fait de leurs quantités pratiques exceptionnelles comme la facilité de mise en œuvre, leur faible masse volumique et leur coût moins onéreux dans le marché. Un challenge pour les scientifiques (expérimentateurs et/ou modélisateurs) dans l'avenir est d'en trouver de nouveaux polymères ou de rendre leur fabrication et leur utilisation compatible avec des attentes technologiques et environnementales [11].

Un polymère en étoile est une macromolécule ramifiée avec un petit noyau central d'où émergent plusieurs chaînes linéaires attachées aux extrémités [12]. Les polymères en étoile peuvent non seulement être considérés comme des prototypes de systèmes ramifiés, mais aussi les solutions de polymères en étoile peuvent être considérées comme des systèmes modèles pour étudier la stabilisation colloïdale des polymères ou les effets de la densité des segments internes sur le comportement des solutions viscoélastiques.

Les travaux expérimentaux dans les solutions diluées comprennent des études du comportement viscoélastique et de la conformation des chaînes par rhéologie [13,14], diffusion de la lumière [13,15] et diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) [16].

Les dimensions des chaînes et les facteurs de structure dans les solutions demi diluées ou les masses fondues ont également «été étudiés par SANS [17,18].

Les travaux théoriques sur la conformation des polymères en étoile dans les bons solvants ont été lancés par Daoud et Cotton [19] et Birshtein et Zhulina [20]. Calculs des groupes de normalisation [6,22], Des simulations de Monte-Carlo [22,23] et de dynamiques moléculaires ont été effectuées. Cependant, seule une quantité limitée d'informations est disponible pour décrire l'intensité de la diffusion $I(q)$ des polymères en étoile. L'analyse des données de diffusion dans la littérature est effectuée à l'aide d'expressions postulées ou limitées au régime de Guinier, à partir duquel le rayon de giration de l'étoile peut être extrait [24].

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différents facteurs qui contribuent à l'intensité de la diffusion d'une solution d'étoile à des concentrations arbitraires. Nous suivons une méthode introduite par Auvray et de Gennes [25,26] pour évaluer l'intensité diffusée par une couche de polymère adsorbée. Cette méthode permet de calculer explicitement l'intensité diffusée d'une solution stellaire dans tout le domaine du vecteur d'onde $0 < q < (b \left(\frac{b^3}{v}\right))^{-1}$, où b est la longueur de Kuhn et v le paramètre du volume exclu [27].

Il convient de préciser que les polymères en étoile font partie des polymères ramifiés dans lesquels on retrouve les polymères greffés, les dendrimères et les polymères hyperbranchés. A la différence de ces derniers, les polymères en étoiles possèdent un seul point de ramification. En effet, ils sont constitués de plusieurs branches (au minimum trois branches) de

polymères connectés à un cœur central multifonctionnel. Les dendrimères et les polymères hyperbranchés par opposition possèdent des ramifications secondaires[28].

Le présent mémoire s'articule autour de trois chapitres comme suit :

Après une introduction générale qui passent en revus les motivations ayant présidé le choix de ce travail.

Le premier chapitre consacré à la présentation des concepts de base permettant d'après en dit les polymères ramifiés.

Le second chapitre est destiné à l'étude des propriétés de diffusion des polymères étoilés en présence de volume exclu.

Quant au troisième chapitre il passe en revus les conclusions et les perspectives de travail.

Références Bibliographiques

- [1] Pelletier, B. Mémoire de Doctorat, Aix Marseille Université, France, 2015.
- [2] Hamley, I. W. Ed. The Physics of Bloc Copolymers; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [3] LECOROLLER, P. Mémoire de Doctorat, Université de Montréal, France, 2010.
- [4] ROOVERS, J. in "Star and Hyperbranched Polymer", M. K. Mishra and S. Kobayashi, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y., Basel 1999, 285-341.
- [5] BURCHARD, V. Adv. Polym. Sci. 1983, 48, 531.
- [6] DAUD, M. COTTON, J. P., J. Phys. France 1982, 43, 531.
- [7] ZHULINA, E. B., BORISOV, O. V., PRYAMITSYN, V. A., BIRSHEIN, T. M., Macromolecules 1991, 24, 140.
- [8] KHASAT, N. PENNISI, R. W., HADJICHRISTIDIS, N., FETTERS, L. J., Macromolecules 1988, 21, 1100.
- [9] RICHTER, D. JUCKNISCHKE, O., WILLNER, L., FETTERS, L. J., LIN, M., HUANG, J. S., ROOVERS, J., TOPOROVSKI, C., ZHOU, L. L., J. Phys. IV France 1993, 3, 1993.
- [10] MOINARD, D. Mémoire de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2003.
- [11] KHADIDJA, L. Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid, Algérie, 2021.
- [12] G. S. GREST, L. J. FETTERS, J. H. HUANG, D. RICHTER, preprint.
- [13] N. HADJICHRISTIDIS, J. E. L. ROOVERS, J. Polym. Sc., Polym. Phys. 12, 2521 (1974).

- [14] J. Roovers, P.M. Toporoswki, J. Martin, *Macromol.* 22, 1987 (1989).
- [15] J. Roovers, M. Toporoswki, *J. Polym. Sc., Polym; Phys.*, 18, 1907 (1980).
- [16] K. Huber, W. Burchard, L.J. Fetters, *Macromol.* 17, 541 (1984).
- [17] N. Khasat, R.W. Pennisi, N. Hadjichristidis, L.J. Fetters, *Macromol.* 21, 1100 (1988).
- [18] L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, J. Roovers, L.-L. Zhou, P.M. Toporoswki, L.J. Fetters, J.S. Huang, M.Y. Lin, Hadjichristidis, *Macromol.* 27, 1994 (1988).
- [19] E. Mendes, P. Lutz, J. Bastide, F. Boué, *Macromol.* 28, 174 (1995).
- [20] D. Richter, O. Jucknischke, L. Willner, L.J. Fetters, M. Lin, J.S. Huang, J. Roovers, C. Toporowski, L.L. Zhou, *J. Phys ; France IV C8*, 3 (1993).
- [21] T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, *Polymer* 25, 1453 (1984); T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, O.V. Borisov, *Polymer* 27, 1078 (1986).
- [22] C.H. Vlahos, M. Kosmas, *Polymer* 25, 1607 (1984).
- [23] A. Miyake, K.F. Freed, *Macromol.* 16, 1228 (1983).
- [24] K.F. Freed, *J. Chem. Phys.*, 79, 6357 (1983).
- [25] A. Rey, J.J. Freire, J.G. de la torre, *Macromol.* 20, 342 (1987).
- [26] J. Batoulis, K. Kremer, *Macromol.* 22, 531 (1989).
- [27] G. Grest, K. Kremer, T.J. Witten, *Macromol.* 20, 1376 (1987).
- [28] Babin, J. Mémoire de Doctorat, Université Bordeaux I. France, 2006.

Concepts de Base

1. La RPA

L'approximation de la phase aléatoire est une procédure qui permet de calculer l'intensité d'un rayonnement diffusé par les polymères, le rayonnement peut être soit de la lumière, soit des neutrons ou des rayons X.

La RPA est une théorie de champs moyen, c'est-à-dire en suppose que la concentration est la même dans toute la solution.

2. Facteur de Forme

$P_{(q)}$ Est le facteur de forme des objets et contient l'information concernant les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet. Dans beaucoup de cas, ce facteur de forme dépend des interactions avec les objets voisins. Par exemple une chaîne polymère seule en bon solvant adopte une conformation "gonflée" due aux interactions répulsives de volume exclu qu'exercent les monomères entre eux. Par contre, en présence d'autres chaînes ces interactions sont écrantées et la chaîne adopte une conformation aléatoire Gaussienne. On comprend alors que diluer le système pour mesurer $P_{(q)}$ n'a pas toujours de sens[1].

$$P_{(q)} = \frac{1}{N^2} \langle \sum_i^N \sum_j^N \exp(-iqn_{ij}) \rangle$$

3. Facteur de structure

Le facteur de structure quant à lui permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu. Il permet de mettre en lumière les attractions (états d'agrégation), les répulsions (mesure du second coefficient du viriel), l'intensité des interactions, la compressibilité osmotique, etc...Il est par définition égal à 1 aux grandes valeurs de Q., soit à l'échelle des objets

individuels, puisqu'une organisation n'a de sens qu'à partir d'une échelle supérieure à la taille d'un objet[2].

Références Bibliographiques

[1] Khadidja,L. Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid, Algerie, 2021.

[2] Nouara,B. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie, 2012.

CHAPITRE 1

Généralités sur Les Polymères

Ramifiés

1.1 Définition

Les polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales (ramifications) qui sont raccordées aux chaînes principales. Dont la chaîne comporte des ramifications plus ou moins importantes, constituées par la répétition soit de la même séquence que celle du monomère principal, soit d'autres séquences [1].

Les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne et par conséquent, la masse volumiques du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés.[2]

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (Figure 1.1). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaire [3].

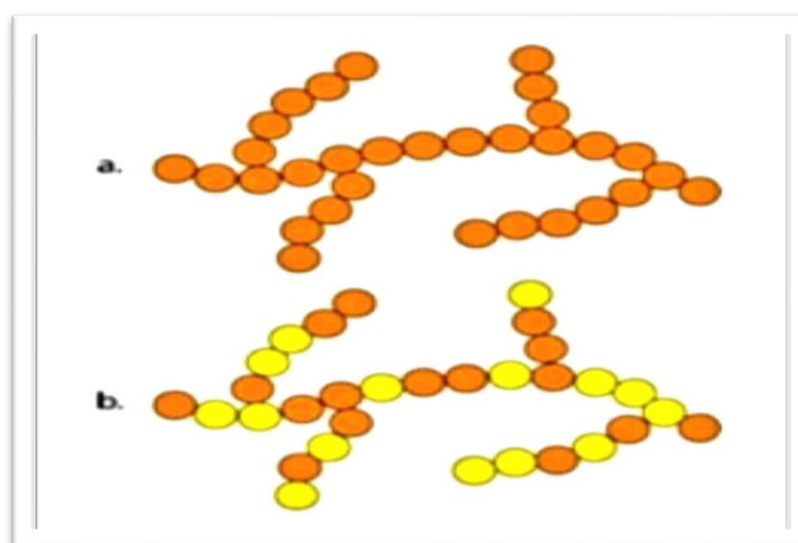


Figure 1.1. Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [3].

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Figure 1.2)[4].

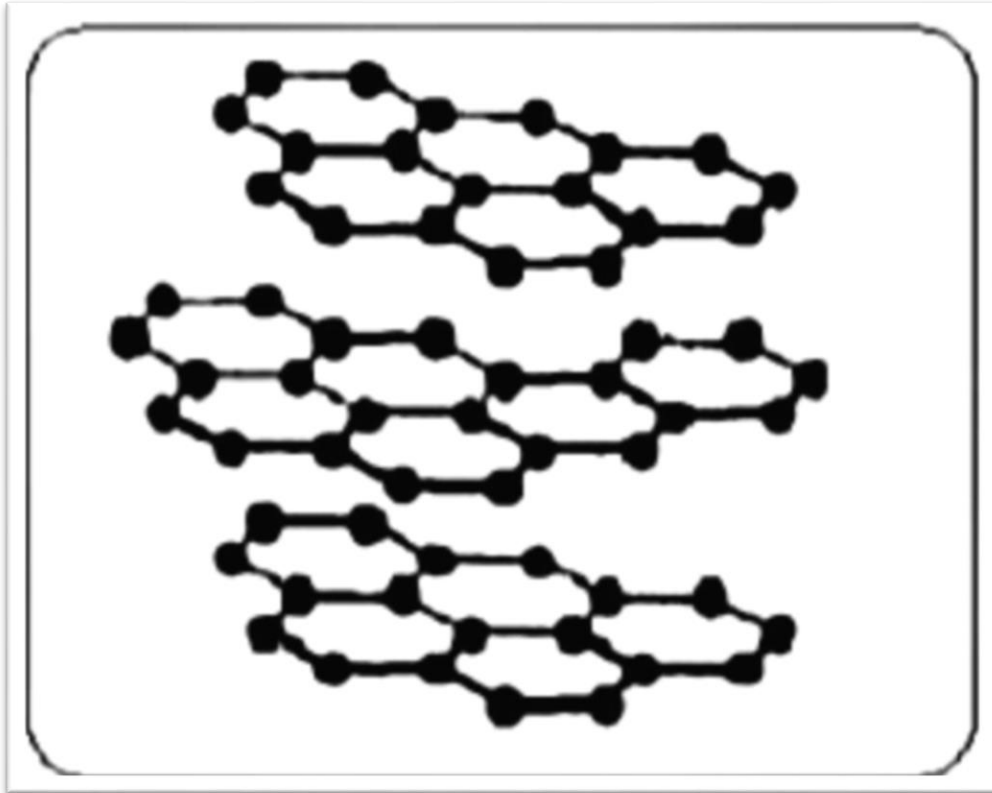


Figure 1.2. Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici

Le Carbone Graphite[4].

1.2 Principaux Types

1.2.1 Polymères Greffés :

Les branches sont composées d'un autre monomère [5].

• **Les Copolymères Greffés :** Les copolymères greffés sont également préparés en liants deux polymères différents mais à la différence des copolymères en blocs, l'ordre structural est tel qu'un type de polymère est lié à l'autre par une structure embranchée. D'après Stannett, un copolymère greffé se compose d'une chaîne latérale liée par covalence à la chaîne principale [6].

Ils sont généralement plus faciles à préparer que les copolymères séquencés. Pour les obtenir, on crée des centres actifs sur les chaînes du polymère A et on met celui-ci en présence du monomère B qui se fixe sur les centres actifs [7].

La liaison et les polymères de chaîne latérale peuvent être des homopolymères ou des copolymères [7].

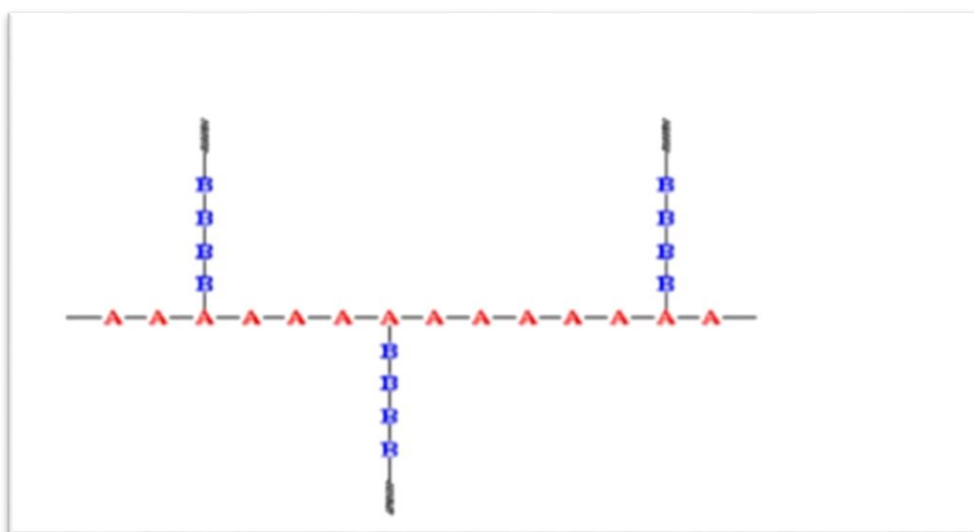


Figure 1.3. Copolymère Greffés [7].

1.2.2 Polymères En Étoile

Les polymères en étoile sont des macromolécules constituées de branches de polymère partant du centre moléculaire. [8 – 11] Ils sont caractérisés par les caractéristiques structurelles des polymères linéaires et des colloïdes. Outre leur intérêt scientifique, de nombreuses applications industrielles ajoutent à leur importance [8, 12].

La plupart des connaissances actuelles sur les polymères en étoile sont le résultat d'expériences de Diffusion [8 – 11].

• Synthèse Des Polymères En Étoile

1/ La Méthode Convergente : deux stratégies distinctes sont utilisées. La première consiste à réagir des chaînes polymères avec un agent de couplage de fonctionnalité bien définie (Figure 1.3) [13].

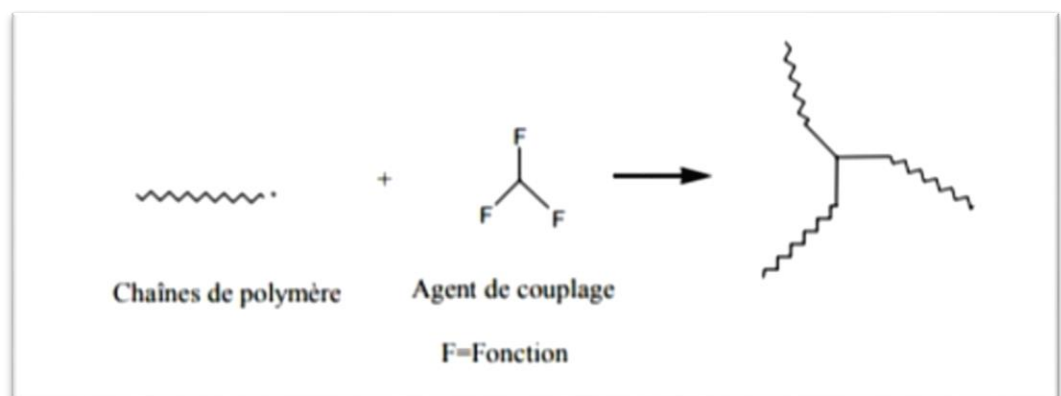


Figure 1.3. Méthode convergente [13].

Dans tel cas de figure, les chaînes polymères possèdent à leur extrémités soit des centres actifs (*) soit des fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions antagonistes de l'agent de couplage (F). Les conditions requises à

l'obtention d'un objet 2D étoilé bien définie sont d'une part, que l'agent de couplage ait un nombre précis de fonctions réactives F et d'autre part, la sélectivité de la réaction entre centres actifs et ces mêmes fonctions [13].

2/ La Méthode Divergente: la deuxième grande voie de synthèse de polymères en étoile. Elle consiste à recourir à un amorceur plurifonctionnel à partir duquel s'effectue la croissance des branches (Figure 1.4) [13].

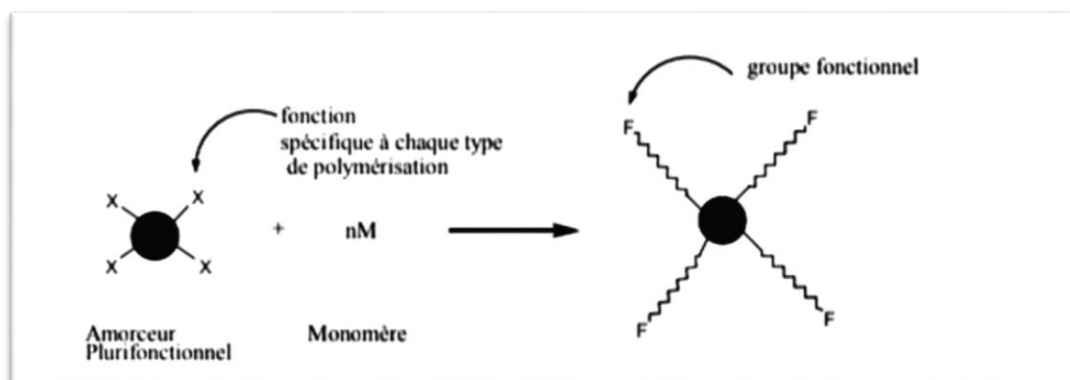


Figure 1.4. Méthode divergente [13].

Dans la mesure où tous les sites amorcent en même temps, le nombre de branches est égale au nombre de fonctions portées sur l'amorceur. En fin de réaction, l'addition d'un agent spécifique va permettre de fonctionnaliser les chaînes et l'ajout d'un autre monomère conduira à des étoiles dont les branches sont de copolymères à blocs. Dans le cas idéal, les étoiles obtenues sont de structure et de masse molaire contrôlées [13].

1.3 Classification Des polymères Ramifiés Selon L'origine :

1.3.1 Polymères Naturels : sont issus des règnes végétal ou animal ex : cellulose, amidon, la soie naturel...etc [14].

1.3.2 Polymères Synthétiques : les molécules monomères qui permettent l'obtention de ces polymères n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut

remarquer que les structures réalisées par une synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [15].

1.4 Selon Leur Comportement Thermique :

- **Les Thermoplastiques** : Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme, Exemples de thermoplastiques [16].



Figure 1.5. Plaque de Thermoplastique et Quelque produit [16].

1.5 Domaines d'Applications

- **PEBD** : Emballages industriel Emballage alimentaire Emballage produits hygiéniques Isolation câbles d'énergie et de télécommunications Gainage câbles téléphoniques Articles ménagers Bouchons/Couvercles Poignées Sacs cabas Transport de l'eau Emballage du lait Revêtement de popeline [17].

- **Amidon** : L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film; cuit en milieu aqueux et chimiquement modifier ou non [18].

1.6 Références Bibliographiques

- [3] Wiess,P. la chimie des polymères, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [4] Michel Fontanille, Yves Gnanou. Chimie et Physico-chimie des Polymères. Dunod, Paris, 4-8, (2005).
- [5] Nardjesse, N. Mémoire de Magister, Université D'Oran, Algérie,
- [6] Ceresa,R.J. Block and Graft Copolymerization, vol.I and II, J. Wiley & S., 1973.
- [7] Wassila,D. Mémoire de Magister,Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie, 2006.
- [8] Grest, G. S.; Murat, M. In Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations In Polymer Science, Edited by Binder, C.; Oxford University Press: Oxford, 1995.
- [9] Grest, G. S.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Richter, D. Adv. Chem. Phys. 1996, 94, 67.
- [10] Burchard, W. Adv. Polym. Sci. 1999, 143, 113.
- [11] Likos, C. N. Soft Matter 2006, 2, 478.
- [12] Inoue, K. Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 453.
- [13] Leberton, A. Mémoire de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2002.
- [14] Amina, H. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2019.
- [15] J.M.C.Merry, organique chemistry, by Wordsworth, Inc(1984) P: 215.

- [16] Ithri,S. Tklal,L. « caractérisation d'une géomembrane soudée utiliser pour l'étanchéité d'une station d'épuration des eaux usées », mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De TiziOuzou , Algérie, 2016.
- [17] Bost,J. Matière plastique. France : 2ème Eddition, 1985.
- [18] P.C Trubiano. (1983), Carbohydr Polym 4,369-308.

CHAPITRE 2

**Propriétés de Diffusion des Polymères Etoiles
en présence de Volume Exclu**

2.1 Introduction

Le système physique que nous considérons est un polymère ramifié de topologie arbitraire

Par polymère ramifié on sous-entend un réseau constitué de longues chaînes flexibles connectées de même degré de polymérisation, et sans boucles. Nous supposons que les chaînes connectées sont chimiquement identiques. A titre d'exemple typique, nous pouvons citer les polymères en étoile [1 – 3], qui sont constitués de chaînes attachées ensemble à un certain point de réticulation.

Dans cet chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés de diffusion des polymères ramifiés de topologie quelconque qui peuvent être mesurées en utilisant des techniques de diffusion de rayon X, de lumière et de neutrons [4, 5]. Pour ce faire, nous utiliserons une approche théorique simple, qui est l'approximation de la phase aléatoire (RPA). Cette méthode a été suggérée pour la première fois par Bohm, Pines et Nozières pour des systèmes fortement interactifs [6]. Sa première extension aux polymères est due à de Gennes [4].

Il a été démontré que l'approche RPA (théorie du champ moyen) n'est fiable que pour des concentrations élevées de monomères ou des chaînes polymère extrêmement longues [4, 7, 8]. Cela signifie que dans ces limites, la région asymptotique où l'on s'attend à un comportement asymptotique (ou critique) non classique est très étroite, et donc que la théorie du champ moyen peut être appliquée. Mais l'RPA a fourni un bon outil pour décrire le comportement de la phase critique des mélanges binaires de deux polymères linéaires chimiquement incompatibles (de poids moléculaire élevé) [4].

Pour résumer, nous pouvons dire que la RPA ne fonctionne pour les systèmes polymères dans les quelles les fluctuations de densité (ou de composition) sont trop faibles. Pour aller au-delà de cette approche, et a fin d'obtenir un comportement asymptotique correct près de la criticité où ces fluctuations sont assez fortes, il serait intéressant d'utiliser les techniques de Renormalisation-Groupe (RG) [9, 10]. L'approche RG a été réalisée avec succès pour les polymères ¹ linéaires [5, 7, 8, 11] et récemment pour les polymères en étoile [12- 20].

En ce qui concerne ces derniers systèmes, la plus part des travaux ont porté sur l'étude des propriétés configuration elles associées aux polymères en étoile en solution diluée. En particuliers, l'exposant techniques théoriques, à partir des quelles l'exposant de contact coïncidant avec l'amplitude de la force effective entre les polymères en étoiles adjacents a été déduit. Pour une topologie arbitraire, cependant, le problème semble être plus difficile à traiter en utilisant RG.

Les propriétés de diffusion sont généralement étudiées à travers la connaissance du facteur de structure, qui est directement accessible par les expériences de diffusion dans le cadre de la RPA, ce facteur de structure est donné par la formule classique de Zimm basée sur l'approximation du contact unique [21], et qui implique le facteur de forme et les paramètres d'interaction.

Nos résultats sont les suivants: tout d'abord, nous obtenons l'expression exacte du facteur de forme d'un polymère ramifié idéal isolé de topologie arbitraire, et nous étudions toutes ses propriétés analytiques. À partir du facteur de forme obtenu, nous en déduisons l'expression exacte du rayon de giration correspondant. Ensuite, nous déterminons l'expression du facteur de

structure du polymère ramifié en solution, grâce à la formule de Zimm. Pour illustrer nos résultats généraux, nous considérons un polymère en étoile, et calculons le facteur de structure correspondant, en fonction du vecteur d'onde et des paramètres du problème, quel est le nombre de chaînes dans les polymères en étoile, la concentration en polymère et le paramètre du volume exclu. Troisièmes, nous démontrons que le facteur structure dans la solution de polymères ramifiés d'une topologie donnée est plus important que celui d'une chaîne linéaire ayant le même nombre de monomères. Cela signifie que la présence de points de réticulation a tendance à réduire les fluctuations de la concentration en monomères. Quatrièmement, nous considérons un mélange de deux polymères ramifiés chimiquement différents, de topologie arbitraire. Utilisation de RPA, nous étudions toutes les propriétés essentielles du mélange. Enfin, nous étendons l'étude aux mélanges ternaires constitués de deux polymères ramifiés incompatibles immergés dans un bon solvant. Plus précisément, nous calculons le facteur de structure totale décrivant les corrélations spatiales de la concentration locale totale de polymère. Le résultat principal est que la présence de la ramification en chaîne entraîne un changement radical des propriétés de diffusion des systèmes étudiés. Le reste de la présentation se déroule comme suit. Dans la section 2, nous calculons exactement le facteur de forme d'un réseau polymère idéal isolé de topologie arbitraire, et nous en déduisons son rayon de giration. La section 3 est consacrée à la détermination du facteur de structure des polymères ramifiés en solution. Dans les sections 4 et 5, nous étudions les propriétés de diffusion des mélanges de polymères ramifiés et des solutions ternaires, respectivement, Nous tirons nos conclusions dans la dernière section. Certains détails techniques sont relégués en annexe.

2.2 Le facteur de Forme Exact

Considérons un (réseau) polymère ramifié idéal G constitué de f chaînes browniennes identiques reliées entre elles à un certains points de réticulation ou sommets (figure 1), avec la contrainte qu'aucune boucle n'est présente. Une extrémité libre d'une chaîne peut être considérée comme un sommet à une branche.

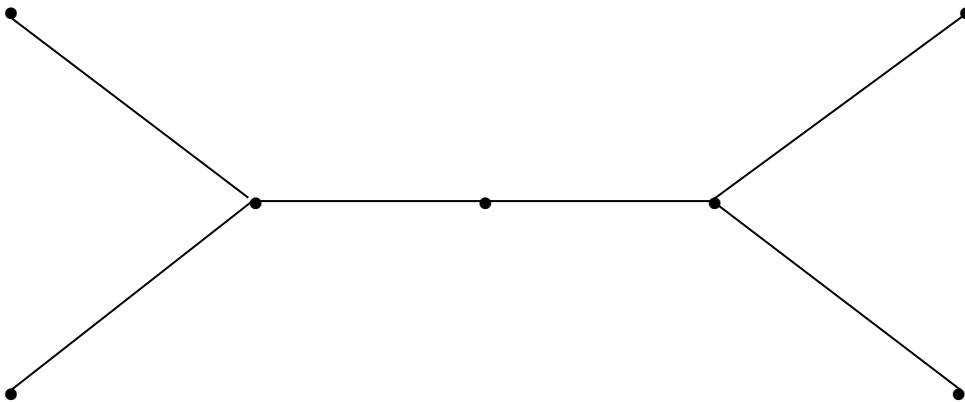


Figure 2.1. Un réseau polymère composé de $f=6$ chaînes identiques

Les chaînes f de G ($a=1, \dots, f$) peut être décrit dans le cadresu modèle standard continu [5, 13, 16, 19, 22]. Le poids statistique brownien se lit comme suit:

$$P_o\{r\} = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^f \int_0^S ds \left(\frac{dr_a}{ds} \right)^2 \right\} \quad (1)$$

Ici, $r_a(s)$ est la configuration de la chaîne a dans l'espace euclidien à d -dimensions R^d , et les coordonnées $s \in [0, S]$ marque un point le long de cette chaîne. En équation (1) S représente la zone brownienne définissant la distance moyenne au carré de bout en bout d'une chaîne libre. C'est-à-dire $R^2 = d \cdot S$. En fait, le paramètre phénoménologiques S peut être relié au degré de

polymérisation N des chaînes réelles par la formule suivante: $S=N\sigma^2/d$ [5], où σ est la taille de monomère (unité statistique de Kuhn).

Avec l'aide du poids statistique ci-dessus, on peut calculer la valeur moyenne F de toute fonctionnelle F de configurations $\{r_a(s), a=1, \dots, f; 0 \leq s \leq S\}$, qui est défini comme l'habitude par [13, 16, 19].

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Z_G(f*S)} \frac{\int d\{r\} \delta_d(G) F\{r\} \mathcal{P}_0\{r\}}{\int d\{r\} \mathcal{P}_0\{r\} \prod_{a=1}^N \delta_d[r_a(0)]} ; \quad (1b)$$

Où

$$Z_G(f*S) = \frac{\int d\{r\} \delta_d(G) \mathcal{P}_0\{r\}}{\int d\{r\} \mathcal{P}_0\{r\} \prod_{a=1}^N \delta_d[r_a(0)]} ; \quad (2b)$$

Représente la partition du réseau polymère G . Ici, la notation $\delta_d(G)$ est symbolique, c'est le produit de toutes les distributions de Dirac δ_d 's nécessaires dans l'espace direct reliant les chaînes du réseau polymère G plus un pour la fixation de l'origine.

Bien sûr, la définition ci-dessus est indépendante du choix du sommet fixe dans l'espace.

Nous nous intéressons à la détermination du facteur de forme d'un réseau de polymère G , qui est défini par la valeur moyenne de l'ensemble du réseau.

$$P_G(q) = \frac{1}{f^2 S^2} \langle \sum_{a=1}^f \sum_{b=1}^f \int_0^S ds_a \int_0^S ds_b \exp\{iq[r_a(S_a) - r_b(S_b)]\} \rangle. \quad (3)$$

Ici, $s_a \in [0, S]$ et $s_b \in [0, S]$ sont les coordonnées des points appartenant aux chaîne a et b , respectivement. Comme d'habitude, le facteur de forme ne dépend que du module $q=|q|$ du vecteur d'onde q .

À partir de sa définition, le facteur de forme peut être décomposé comme suit :

$$P_G(q) = P_{11}(q) + P_{12}(q),$$

Où $P_{11}(q)$ et $P_{12}(q)$ représente les contributions intra et inter chaînes, respectivement. Nous constatons que le facteur de forme intra chaîne est directement proportionnel à celui d'une seule chaîne idéale, soit :

$$P_{11}(q) = \frac{1}{f} g_D(u) \quad (5a)$$

Où

$$g_D(u) = \frac{2}{u^2} (u - 1 + e^{-u}) \quad (5b)$$

Est la fonction standard de Debye [4, 5]. Avec la notation $u = (3/d) q^2 R_0^2$ où $R_0^2 = \sigma^2 N/6$ est le rayon de giration au carré d'une chaîne idéale unique.

Le facteur de forme inter chaîne est formellement défini par la valeur moyenne

$$P_{12}(q) = \frac{2}{f^2 S^2} \langle \sum_{a>b} \int_0^S ds_a \int_0^S ds_b \exp\{iq[r_a(s_a) - r_b(s_b)]\} \rangle \quad (6)$$

Le calcul de $P_{12}(q)$, ce qui est nouveaux, mérite une attention particulière

Pour faire les calculs, nous considérons d'abord une paire de chaînes (a, b). Puisqu'il n'y a pas de boucles, il n'existe qu'un seul chemin connecté, γ , connexion de la chaîne a au bac de la chaîne de réseau G. Nous désignons par $|\gamma|$ le nombre de chaîne appartenant à γ . Nous constatons que la contribution de la paire (a, b) est:

$$\langle \int_0^S ds_a \int_0^S ds_b \exp\{iq[r_a(s_a) - r_b(s_b)]\} \rangle = e^{-|\gamma|Sq^2/2} \times \left(\int_0^S ds e^{-(s-s)q^2/2} \right) \left(\int_0^S ds' e^{-s'q^2/2} \right) \quad (7)$$

Dans cette égalité, l'exp $\{-|\gamma|Sq^2/2\}$ - Le facteur est la contribution des chaînes appartenant au chemin γ ; chacun contribue avec la même exp $\{-Sq^2/2\}$ -facteur. Les deux facteurs triviaux restants dans le côté droit de l'équation sont les contributions des chaînes a et b, où le vecteur d'onde q est inséré dans le premier et son opposé $-q$ dans le second (figure 2). Le facteur de forme du mélange peut être obtenu additionnant toutes les paires de chaînes distinctes. Ceci, est équivalent à la somme de tous les chemins connectés γ 's du réseau de polymère G, avec $|\gamma| \geq 2$. Nous constatons que :

$$P_{12}(q) = \frac{2}{f^2} \left(\frac{e^u - 1}{u} \right)^2 \sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} e^{-|\gamma|u} \quad (8)$$

Cette notation signifie que $\gamma \subset G$ est un chemin connecté entre les nœuds du réseau de polymère G.

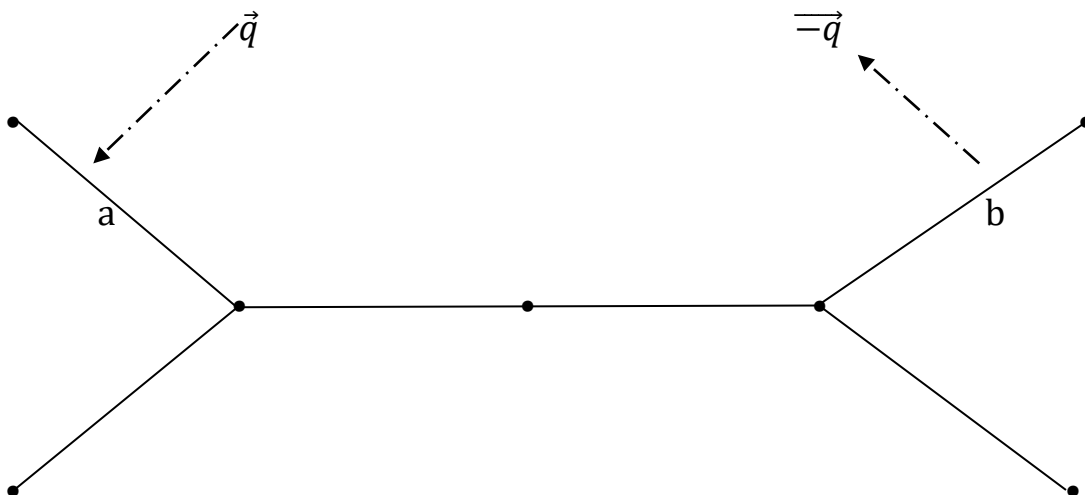


Figure 2.2. Un réseau polymère constitué de chaînes identiques, avec insertion du vecteur d'onde q .

Le résultat final est obtenu en combinant les relations (5) et (8)

$$P_G(q) = \frac{1}{f} \left[g_D(u) - \frac{2}{f} \left(\frac{e^{-u}-1}{u} \right)^2 \sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} e^{-\gamma u} \right],$$

Où $g_D(u)$ est la fonction de Debye définie par la relation (5b). Nous allons mettre

$$h_G(u) = \sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} e^{-\gamma u} \quad (10)$$

Qui est une fonction dépendant de la structure topologique du réseau considéré.

L'équation exacte (9) donnant le facteur de forme de tout réseau polymère idéal, appelle quelques commentaires.

Premièrement, elle généralise la fonction de Debye décrivant le facteur de forme d'une seule chaîne linéaire.

Deuxièmement, nous montrons que ce facteur de forme est une fonction analytique autour de $q^2=0$ (ou, de façon équivalente, autour de $u=0$).

Troisièmement, à un vecteur d'onde élevé (dans la diffusion des neutrons), nous constatons que le facteur de forme s'échelonne comme : $P_G(q) \approx \left(\frac{4d}{fN\sigma^2} \right) q^{-2} (q \rightarrow +\infty)$, indépendamment de la structure topologique particulière du réseau polymère G. En effet, à petite échelle, on ne ressent pas la présence de points de réticulation reliant les chaînes du réseau G. De plus, ce comportement asymptotique nous indique qu'un réseau idéal de polymères est un objet fractal ayant la même dimension [5] de Hausdorff qu'une seule chaîne linéaire, lequel est 2.

Enfin, pour $f=1$, nous retrouvons le résultat connu selon lequel le facteur de forme d'une chaîne polymère unique est donné par la fonction de Debye.

Maintenant, pour illustrer la formule généralisée (9), Nous considérons deux réseaux polymères particuliers, qui sont un polymère en étoile composé de cinq chaînes linéaires reliées à un sommet et un réseau linéaire, L, qui se présente comme une succession de f chaînes linéaires connectées de degré de polymérisation N . Pour déterminer les facteurs de forme correspondants, nous devons spécifier l'expression de la fonction topologique $h_G(u)$. Pour un polymère en étoile avec $f \geq 2$.

Tous les chemins γ 's ne contiennent que deux chaînes, et donc, $|\gamma|=2$. Leur nombre est exactement $f(f-1)/2$, et la fonction topologique correspondante se lit :

$$h_{\text{étoile}}(u) = \frac{j(f-1)}{2} e^{-2u} . \quad (11a)$$

Alors, le facteur de forme d'un polymère en étoile isolé est

$$P_{\text{étoile}}(q) = \frac{f-3+2u+2(2-f)e^{-u}+(f-1)e^{-2u}}{fu^2} . \quad (11b)$$

À partir de cette expression nous retrouvons le facteur de forme d'une seule chaîne dans la limite $f \rightarrow 1$.

Pour un réseau linéaire L, on trouve

$$\begin{aligned} h_{\text{linéaire}} &= \sum_{\{\gamma \subset L; |\gamma| \geq 2\}} e^{-|\gamma|u} . \\ &= \sum_{n=2}^f (f-n+1) e^{-nu} = \frac{f-1-f e^{-u}+e^{-uf}}{(e^u-1)^2} . \end{aligned}$$

Après avoir inséré cette formule dans l'équation, nous obtenons le facteur de forme

$$P_{linéaire} = g_D(w). \quad (12a)$$

Où $g_D(w)$ est la fonction de Debye de l'argument $w = f u$. Ainsi, nous retrouvons, comme il se doit, le facteur de forme d'une chaîne linéaire unique ayant le même nombre de chaînes. Plus précisément, nous avons

$$P_G(q) \leq P_{étoile}(q) \quad (13a)$$

Cette inégalité est indépendante de la structure topologique particulière du réseau polymère G . En fait, cette inégalité est une conséquence directe du résultat évident selon lequel :

$$h_G(u) \leq h_{étoile}(u). \quad (13b)$$

D'autre part, nous démontrons en annexe l'importante inégalité

$$P_{linéaire}(q) \leq P_G(q) \quad (13b)$$

Qui stipule que le facteur de forme de tout réseau de polymère constitué de f chaînes de degré de polymérisation N supérieur à celui d'une chaîne linéaire ayant le même nombre de monomères, c'est-à-dire $f N$. L'inégalité ci-dessus se produit pour toutes les valeurs du vecteur d'onde et pour toutes topologies. Le sens physique des inégalités (13a) et (13b) sera discuté ci-dessous.

La formule étendue (9) du facteur de forme nous permet de calculer l'expression exacte du rayon de giration d'un réseau polymère idéal de toute topologie.

Désignez par R_G^2 , le rayon de giration au carré d'un réseau polymère idéal G de topologie arbitraire. Elle est définie par la valeur moyenne suivante :

$$R_G^2 = \frac{1}{2f^2S^2} \langle \sum_{a=1}^f \sum_{b=1}^f \int_0^S ds_b [r_a(s_a) - r_b(s_b)]^2 \rangle. \quad (14)$$

Nous notons que la quantité R_G^2 peut être obtenue en développant le facteur de forme par rapport à la variable q^2 , soit [23]

$$P_G(q) = 1 - \frac{q^2 R_G^2}{d} + \dots, \langle \text{régime Guinier} \rangle \quad (15)$$

En développant la formule (9) généralisée au second ordre autour de $q^2=0$ (ou de manière équivalente autour de $u=0$) on obtient l'expression exacte du rayon de giration :

$$R_G^2 = k_G \frac{\sigma^2}{6} N \quad (16a)$$

Avec le facteur topologique :

$$k_G = \frac{1}{f} \left(1 + 6 \frac{J-I}{f} \right), \quad (16b)$$

Où

$$I = \sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} 1, \quad J = \sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} |\gamma| \quad (16c)$$

Soit deux quantités dépendant de la topologie du réseau polymère G. Le premier représente simplement le nombre de tous les chemins connectés possibles dans G contenant au moins deux chaînes. Le second facteur est la longueur totale de tous les chemins connectés γ 's, avec

$\gamma \geq 2$; De plus, nous constatons que le facteur I est indépendant de la structure topologique particulière du réseau de polymère G .

Plus précisément, nous montrons pour tout réseau de polymère la formule

$$I = \frac{f(f-1)}{2} \quad (17)$$

Ceci est compatible avec la limite d'angle de diffusion nulle du facteur de forme: $P_G(q = 0) = 1$ qui est une conséquence directe de sa définition (3).

L'expression ci-dessus nous indique que deux réseaux de polymères ayant le même nombre de chaînes correspondent au même facteur I . Pour démontrer le résultat ci-dessus, nous notons que pour chaque paire de chaînes, il n'existe qu'un seul chemin les reliant dans le réseau. Ainsi, le nombre total de chemins contenant au moins deux chaînes s'identifie au nombre de paires de chaînes distinctes, ce qui correspond précisément à $f(f-1)/2$. Le deuxième facteur J , cependant, cela dépend essentiellement de la nature topologique du réseau considéré. Ce même facteur est borné par le bas, c'est-à-dire que :

$$J = \sum_{\{\gamma \subset G; \gamma \geq 2\}} |\gamma| \geq 2I. \quad (18a)$$

Nous avons utilisé le fait que $\gamma \geq 2$. Pour tous les chemins connectés γ 's. L'inégalité ci-dessus implique que le facteur topologique k_G satisfait à l'inégalité suivante :

$$k_G \geq \frac{3f-2}{f}. \quad (18b)$$

Par conséquent, nous avons :

$$R_G^2 \geq R_{\text{étoile}}^2. \quad (18c)$$

Où $R_{\text{étoile}}^2$ est le rayon de giration au carré d'un polymère étoilé idéal

$$R_{\text{étoile}}^2 = \frac{3f-2}{f} \frac{\sigma^2}{6} N. \quad (18d)$$

Nous ne soulignons que le même résultat à été dérivé directement dans le manuel classique de Yama Kawa [2]. Pour $f=1$, nous récupérons le rayon de giration au carré d'une seule chaîne, soit $\sigma^2 N/6$.

La connaissance du facteur de forme nous permettra d'écrire une expression explicite pour les facteurs de structure de polymères ramifiés identiques dans une solution d'un mélange de polymères ramifiés ou d'un mélange ternaire constitué de deux polymères ramifiés incompatibles dans un bon solvant ceci sera fait dans le cadre de RPA.

2.3 Diffusion De Polymères Ramifiés Dans Une Solution

Dans l'esprit RPA, le facteur de structure est donné par la formule de Zimm [22, 26, 27] selon laquelle

$$S_G^{-1} = S_0^{-1}(q) + \mathbf{v} \quad (19a)$$

Où

$$S_0(q) = \phi f N P_G(q) \quad (19b)$$

Est le facteur de structure nu, et \mathbf{v} représente les paramètres du volume exclu sans dimension définis par :

$$\mathbf{v} = \left(\frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} \right) \quad (20)$$

Ici, ϕ_S représente la fraction volumique du solvant et χ_{PS} est le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins. Explicitement, le facteur de structure est formellement donné par :

$$S_G^{-1}(q) = \frac{1}{\phi f N P_G(q)} + \mathbf{u} \quad (21)$$

Où $P_G(q)$ le facteur de forme est -il-défini par la relation (9). Et ϕ tient compte de la fraction volumique des monomères liées à ϕ_S par la condition d'incompressibilité : $\phi + \phi_S = 1$. Equation (21) nous dit que toute la dépendance à la topologie est contenue dans le facteur de forme $P_G(q)$.

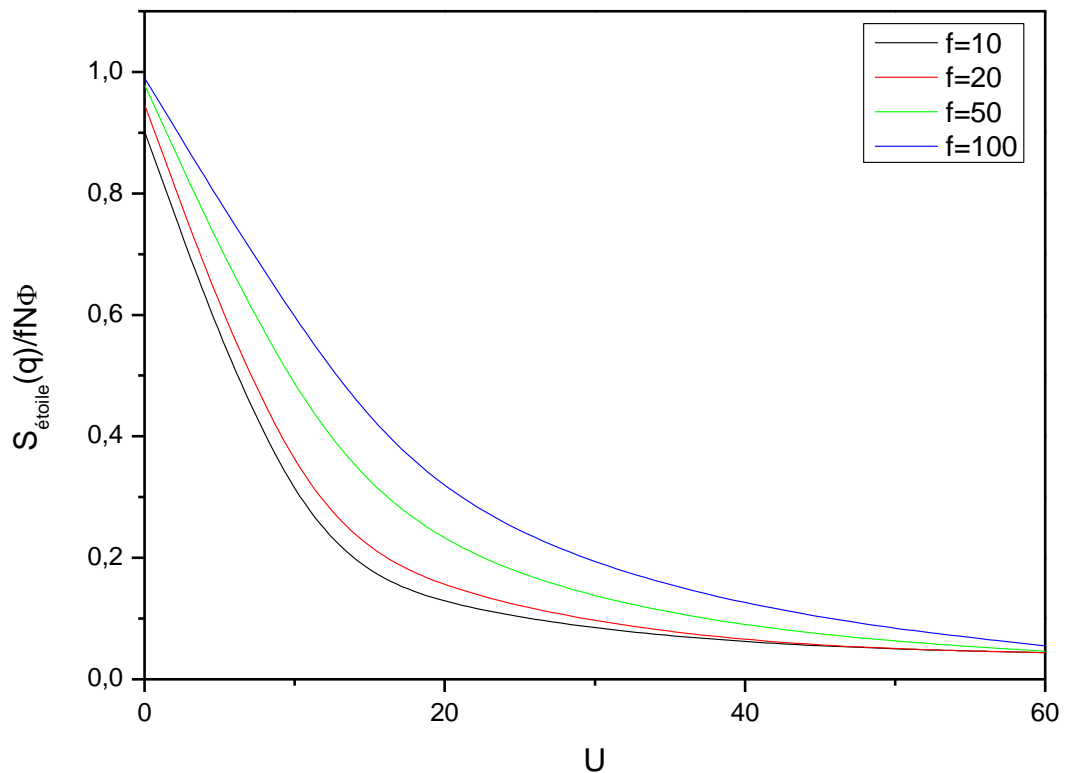


Figure 2.3. Des facteurs de structure (réduit par le ΦN -facteur) des polymères en étoile dans une solution, en fonction de la variable sans dimension $u = (3/d) q^2 R_o$, pour 4 valeurs du nombre de branches f , c'est-à-dire $f=10, 20, 50, 100$ avec paramètre $u\Phi N=1$.

Pour les polymères en étoile en solution, par exemple, le facteur de structure, $S_{\text{étoile}}(q)$, est donné par l'équation suivante (21), lorsque le facteur de forme, $P_{\text{étoile}}(q)$, est défini par la formule exacte (11b). En fait, comme il se doit, le facteur de structure $S_{\text{étoile}}(q)$ est analytique dans la variable u , et décroît avec l'augmentation du vecteur d'onde. Pour une onde, un vecteur (u est fixe) et une concentration de monomères fixes, ce facteur de structure augmente avec l'augmentation de f . Pour illustrer cette tendance, nous superposons, dans la figure 3, les variations du facteur de structure réduit $S_{\text{étoile}}(q)/\phi N$. D'un polymère en étoile en fonction de la variable sans dimension $u = (3/d) q^2 R_o^2$ ($R_o^2 = \sigma^2 N/6$), pour 4 valeurs de f , c'est -à-dire $f=10, 20, 50, 100$, avec paramètre $\nu \phi N=1$. Sur figure 4, nous superposons les variations du facteur de structure (Réduit par le $\phi f N$ -facteur) des polymères en étoile dans une solution et de son homologues linéaires en fonction de u , avec paramètres $f=10$ et $\nu f \phi N=10$. La courbe relative aux polymères en étoile reste supérieure à celle des polymères linéaires, pour toutes les valeurs de la variable u et des paramètres du problème.

Enfin, nous notons que l'inégalité (13a) et (13b) avec l'expression (21) impliquent que le facteur de structure $S_G(q)$ de tout réseau de polymères G est tel que :

$$S_{\text{linéaire}}(q) \leq S_G(q) \leq S_{\text{étoile}}(q) \quad (22)$$

Cela signifie que le facteur de structure des polymères ramifiés de toute topologie est toujours limité par le bas par celui des polymères linéaires et par le haut par celui des polymères en étoile.

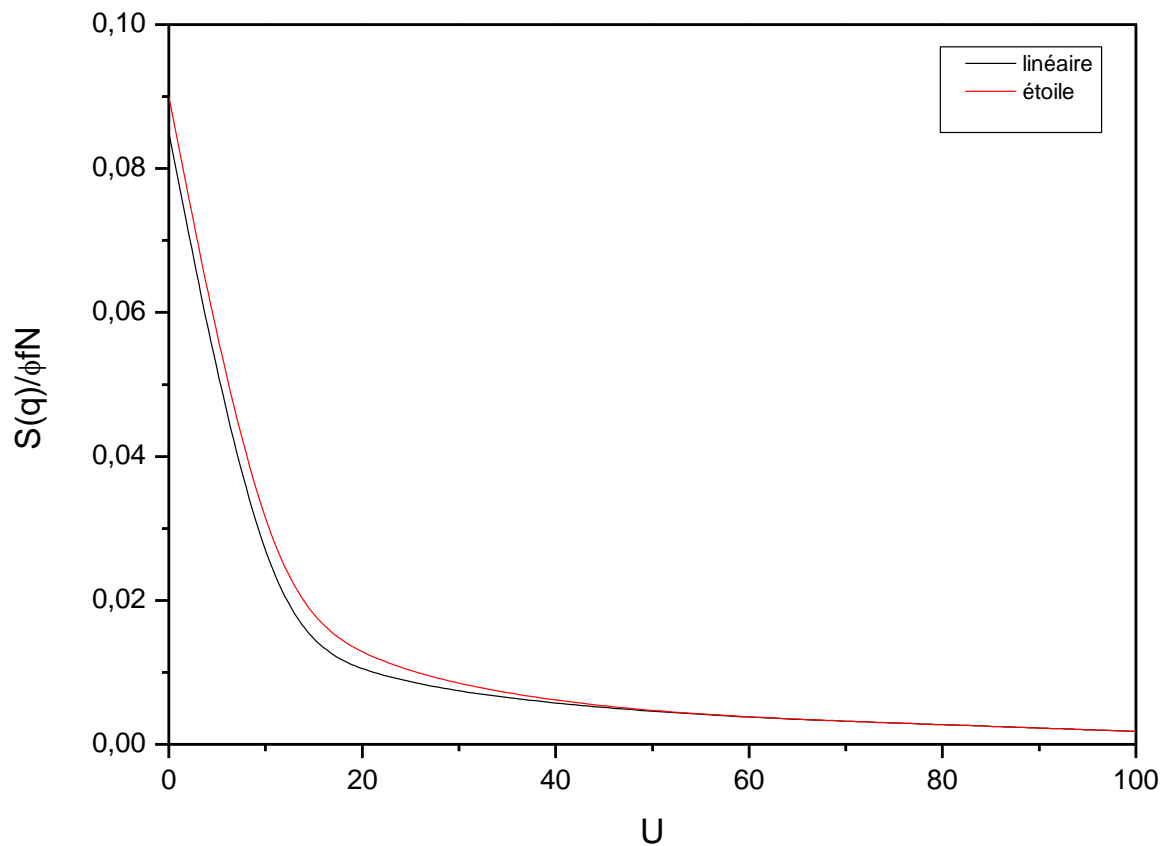


Figure 2.4. Superposition du facteur de structure (réduit par le $\Phi f N$ -facteur) des polymères en étoile dans une solution et celui de son homologue linéaire, en fonction de la variable sans dimension $u = (3/d) q^2 R_o^2$, avec paramètres $f = 10$, $u \Phi f N = 10$.

Le sens physique de ces inégalités peut être compris comme suit: à l'intérieur d'un polymère en étoile, et moins importantes qu'à l'intérieur d'un réseau de polymère linéaire. Les inégalités ci-dessus sont valables pour toutes les valeurs du vecteur d'onde et des paramètres du problème.

2.4 Diffusion À partir De Mélanges De Polymères Ramifiés

Considérons maintenant un mélange constitué de deux polymères ramifiés A et B de nature chimique différente. On note par f_α ($\alpha=A, B$), le nombre de chaîne à l'intérieur du réseau polymère $\alpha=A, B$, et par N_α , leur degré de polymérisation commun. On note par

$$S_{\alpha\beta}(q) = \sigma^{-d} \int d^d r G_{\alpha\beta}(r) e^{iqr}, \quad (\alpha, \beta = A, B) \quad (23a)$$

Le facteur de structure partielle entre les espèces α et β , c'est la transformation de Fourier de la fonction de corrélation de composition

$$G_{\alpha\beta}(r) = \langle \phi_\alpha(0) \phi_\beta(r) \rangle - \langle \phi_\alpha(0) \rangle \langle \phi_\beta(r) \rangle, \quad (\alpha, \beta = A, B), \quad (23b)$$

Où ϕ_α correspond à la composition du polymère α .

Nous supposons que le mélange considéré est incompressible c'est-à-dire qu'il satisfait à la condition d'incompressibilité: $\phi_A + \phi_B = 1$. Cette condition implique que les trois facteurs de structures partiels ne sont pas indépendants les uns des autres et nous avons manifestement

$$S_{AA}(q) = S_{BB}(q) = -S_{AB}(q) \quad (23c)$$

Nous utiliserons la notation: $S(q) \equiv S_{AA}(q)$

Dans le cadre de RPA, le facteur de structure souhaité obéit à l'égalité [4] suivante :

$$S^{-1}(q) = S_{AO}^{-1}(q) + S_{BO}^{-1}(q) - 2\chi, \quad (24)$$

Où $S_{\alpha 0}(q) = f_{\alpha} N_{\alpha} \phi_{\alpha} P_{G\alpha}(q)$ est le facteur de structure nu de l'espèce $\alpha = A, B$, et $\chi = \chi_{AB}$ c'est le paramètre d'interaction standard de Flory [4, 27], qui décrit l'interaction chimique entre les deux composants. Ici, $P_G(q)$ est le facteur de forme d'un polymère ramifié idéal α donné par l'équation (9). L'expression (24) montre que toute la dépendance à la topologie est entièrement contenue dans les facteurs de forme $P_{GA}(q)$ et $P_{GB}(q)$.

A l'aide de l'expression ci-dessus, nous pouvons déduire toutes les propriétés critiques du mélange. En particulier, la courbe spinodale le long de laquelle la compressibilité isotherme diverge. En fait, cette dernière est directement proportionnelle à la limite d'angle de diffusion Zéro du facteur de structure. L'équation définissant cette courbe dans la position (ϕ, χ) peut être obtenue en égalisant $S^{-1}(0)$ à Zéro. Explicité, nous avons

$$\chi_c = \frac{1}{2f_A N_A \phi} + \frac{1}{2f_B N_B (1-\phi)} \quad (25)$$

Où ϕ représente la composition du polymère A. La formule ci-dessus montre que l'emplacement de la courbe spinodale est indépendant de la structure topologique particulière de deux réseaux G_A et G_B . La seule dépendance vient de l'apparition explicite de leurs nombres de chaînes respectifs f_A et f_B . En comparaison avec un mélange de deux polymères linéaires de degré de polymérisation N_A et N_B , la relation (25) montre clairement que la topologie tend à réduire le domaine de compatibilité. Ceci est dû au fait qu'au moins un des nombres de chaînes f_A et f_B est plus grand que 1.

Pour un mélange symétrique, c'est-à-dire lorsque les deux polymères ramifiés ont la même topologie, et

$$f_A = f_B \equiv f, N_A = N_B \equiv N, P_{Ga}(q) = P_{Gb}(q) \equiv P_G(q), \quad (26a)$$

Le facteur de structure correspondant prend l'expression simplifiée suivante :

$$S_G^{-1}(q) = 2\chi_c P_G^{-1}(q) - 2\chi \quad (26b)$$

Nous avons utilisé la définition du paramètre d'interaction critique de Flory χ_c .

À titre d'illustration, nous superposons, sur la figure 5, les variations du facteur de structure d'un mélange de polymères en étoile i identiques en fonction de la variable u . Pour 4 valeurs du nombre de branches, soit $f=10, 20, 50, 100$. Ces courbes sont tracées avec les paramètres $\chi_c=2*10^{-3}$ et $\chi=0,5*10^{-4} < \chi_c$ (région monophasée). Elles reflètent l'augmentation naturelle du facteur de structure, en fonction du nombre de branches, à variable u et paramètres du problème fixés. Nous comparons, dans la figure 6, le facteur de structure d'un mélange binaire étoile - polymère et celui de son homologue linéaire.

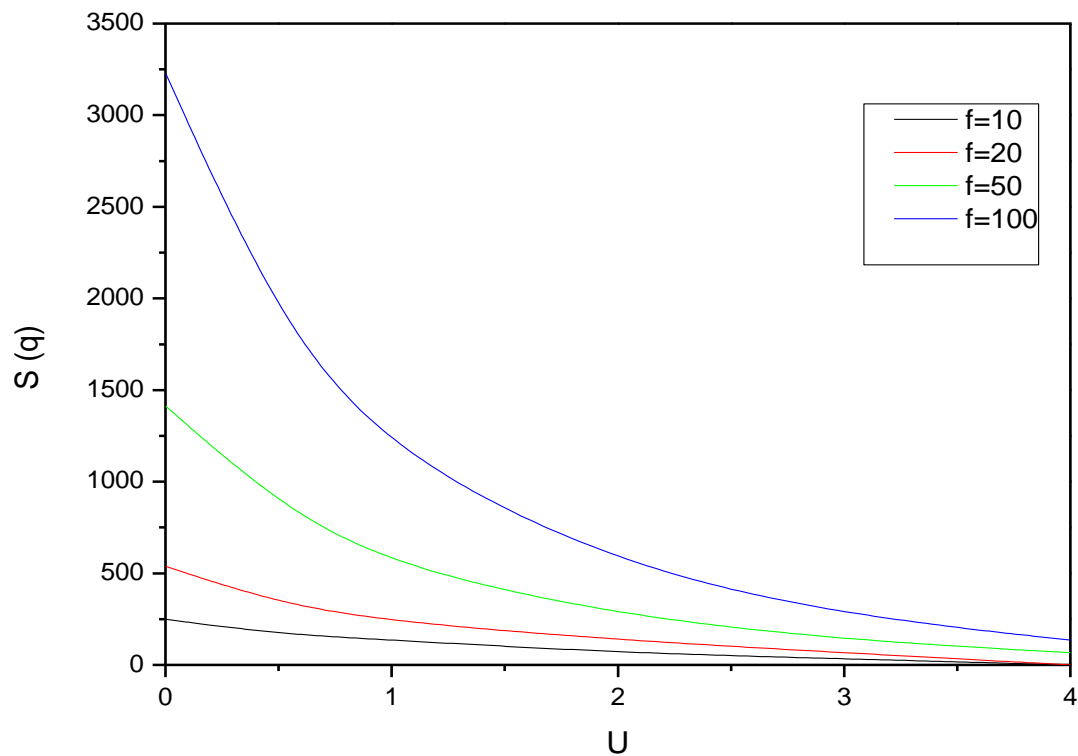


Figure 2.5. Superposition des facteurs de structure d'un mélange binaire symétrique de deux polymères étoile incompatibles, en fonction de la variable u , pour 4 valeurs du nombre de branches, soit $f=10, 20, 50, 100$. Ces courbes sont tracées avec les paramètres : $N=100, \chi=10^{-3}$.

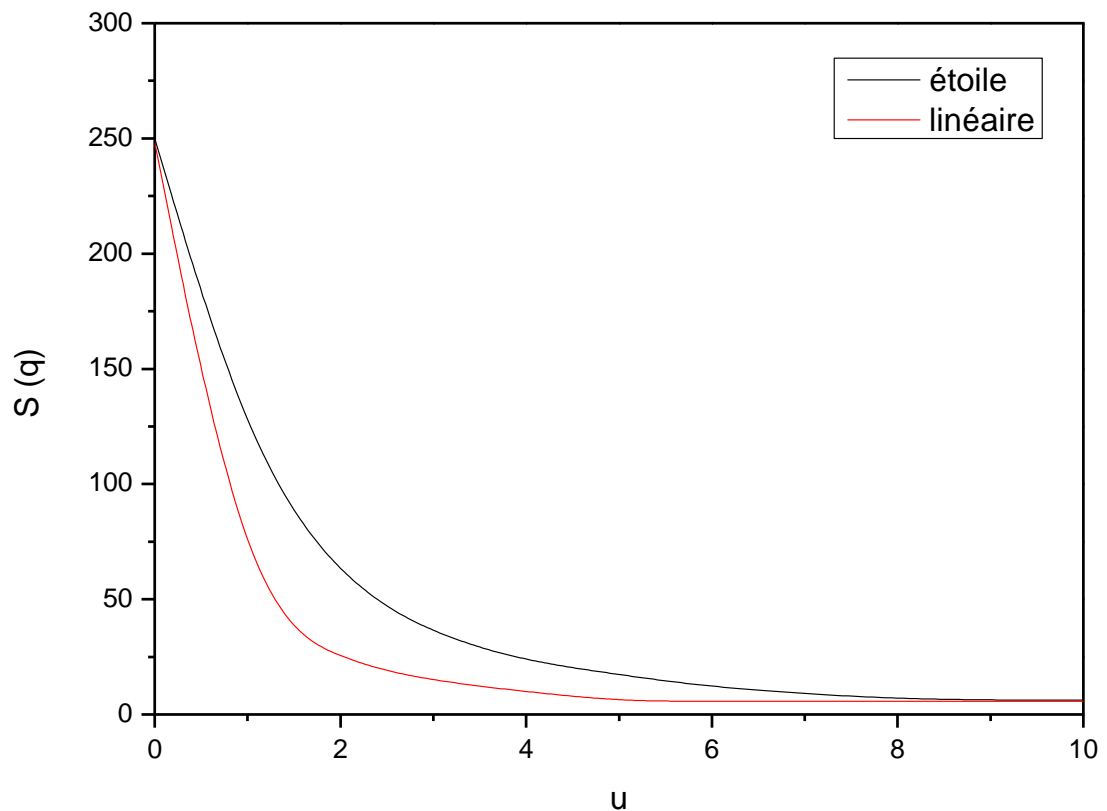


Figure 2.6. Courbes représentant une comparaison entre le facteur de structure d'un mélange binaire symétrique de deux polymères en étoile incompatibles et celui de son homologue linéaire, avec $f=10$. Ces courbes sont tracées avec des paramètres: $\chi_c = 2 * 10^{-3}$, $\chi=0,5 * 10^{-3} < \chi_c$.

Enfin, comme pour le cas du polymère en solution, nous montrons que le facteur de structure est toujours limité par le bas par celui d'un réseau linéaire et par le haut par celui d'un polymère en étoile. En fait, cela provient d'une réduction des fluctuations de composition due à la présence de ramifications de chaînes (il y a au moins une chaîne attachée aux autres par ses deux extrémités).

2.5 Diffusion À partir De Mélanges Ternaires

Considérons maintenant un mélange ternaire constitué de deux polymères ramifiés chimiquement différents A et B dans un bon solvant. Nous notons que lorsqu'un bon solvant est ajouté à un mélange de polymères, la comptabilité chimique du mélange est sensiblement améliorée au augmentant la concentration du solvant. Cela implique que la température critique diminue en raison de l'augmentation de l'entropie de mélange résultant de la présence d'un solvant. Notre objectif est d'étudier quantitativement l'impact de la topologie sur les propriétés critiques des systèmes. En utilisant l'approche RPA. Nous désignons par ϕ_A et ϕ_B , les fractions volumiques des polymères ramifiés A et B et par ϕ_S le solvant. Pour un mélange ternaire incompressible, nous avons la condition naturelle que: $\phi_A + \phi_B + \phi_S = 1$. Nous fixerons, par commodité, $\phi_A = \chi\phi$ et $\phi_B = (1 - \chi)$, où χ est la composition des espèces A et $\phi = \phi_A + \phi_B$ est la fraction volumique globale des monomères.

Nous sommes intéressés par le calcul des facteurs de structure partielle $S_{AA}(q)$, $S_{BB}(q)$ et $S_{AB}(q) = S_{BA}(q)$, comme fonctions du vecteur d'onde et des paramètres du problème selon les références [25] et [26], les facteurs de structure des thèses prennent les formes suivantes:

$$S_{AA}(q) = \frac{S_A^0(q)[1+v_B S_B^0(q)]}{D(q)}, \quad (27)$$

$$S_{BB}(q) = \frac{S_B^0(q)[1+v_A S_A^0(q)]}{D(q)}, \quad (28)$$

$$S_{AB}(q) = S_{BA}(q) = -\frac{v_{AB} S_A^0(q) S_B^0(q)}{D(q)}, \quad (29)$$

Où $S_\alpha^0(q) = f_\alpha N_\alpha P_{G\alpha}(q)$, ($\alpha=A,B$) représente le facteur de structure nu de l'espèce α , et

$$v_A = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{AS}, \quad v_B = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{BS} \quad (30)$$

Tient compte des paramètres du volume exclu par rapport aux polymères A et B, où χ_{AS} et χ_{BS} sont le polymère A-solvant et le polymère B-solvant paramètres d'interaction de Flory-Huggins. La notation A signifie:

$$v_{AB} = \frac{1}{\phi_s} - \chi_{AS} - \chi_{BS} + \chi \dots \dots \dots (31)$$

Le dénominateur dans les expressions (27)-(29) est donné par

$$D(q) = 1 + v_A S_A^0(q) + v_B S_B^0(q) + (v_A v_B - v_{AB}^2) S_A^0(q) S_B^0(q). \quad (32)$$

Il est utile de rappeler l'expression du facteur de structure total $S_T(q)$. Qui décrivant les corrélations spatiales de la concentration totale locale de polymère

$$S_T(q) = S_{AA}(q) + S_{BB}(q) + 2 S_{AB}(q) \quad (33)$$

Explicitement, nous avons

$$S_T(q) = \frac{S_{AO}(q) + S_{BO}(q) + (v_A + v_B - 2v_{AB}) S_{AO}(q) S_{BO}(q)}{D(q)}$$

Où le dénominateur $D(q)$ est donné par la relation (32), avec

$$S_{AO}(q) = \chi f_A N_A \phi P_{GA}(q) \text{ et } S_{BO}(q) = (1-x) f_B N_B \phi P_{GB}(q).$$

Ces relations montrent clairement que les propriétés de diffusion de mélange dépendent de manière cruciale de la structure topologique de ses deux composants. Cette dépendance est entièrement contenue dans les facteurs de structure nue apparaissant dans l'équation (34), à travers les facteurs de forme relatifs aux deux polymères.

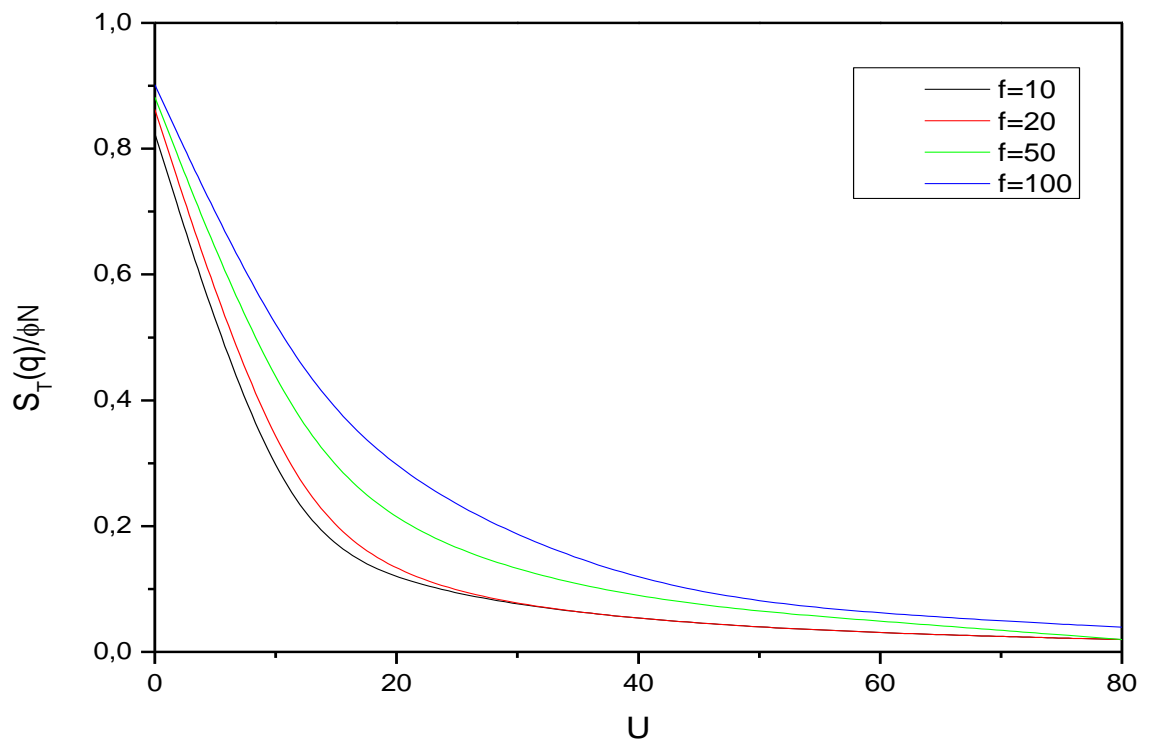


Figure 2.7. Superposition des facteurs de structure totaux (réduit par le facteur ϕN) d'un mélange ternaire symétrique constitué de deux polymères étoilés incompatibles immergés dans un bon solvant, pour 4 valeurs du nombre de branches $f=10, 20, 50, 100$. Ces courbes sont tracées avec des paramètres : $\chi f N\phi=1.8, \nu N\phi=1$.

Dans ce qui suit, nous choisirons des mélanges ternaires symétriques, c'est-à-dire que les deux polymères ont la même topologie. Et

$$f_A=f_B \equiv f, \quad N_A=N_B \equiv N, \quad \kappa=1/2 \quad (35a)$$

$$P_{GA}(q) = P_{GB}(q) \equiv P_G(q), \quad \chi_{AS}=\chi_{BS} \equiv \chi_{PS}, \quad (35b)$$

Le facteur de forme commun $P_G(q)$ est celui donné par la formule (9). Avec ces considérations, le facteur de structure total est le suivant :

$$\frac{S_T(q)}{fN\phi} = P_G(q) \frac{4-2fN\phi\chi P_G(q)}{4+4vfN\phi P_G(q)+[v^2-(v+\chi^2)]f^2N^2\phi P_G^2(q)} \quad (36)$$

A titre d'illustration, nous présentons, dans la figure 7, une superposition des variations du facteur de structure total des mélanges binaires étoile-polymère, pour 4 valeurs du nombre de branches f , c'est-à-dire $f=10, 20, 50, 100$. Comme il se doit, le facteur de structure total augmente avec l'augmentation de f . Pour toutes les valeurs du vecteur d'onde.

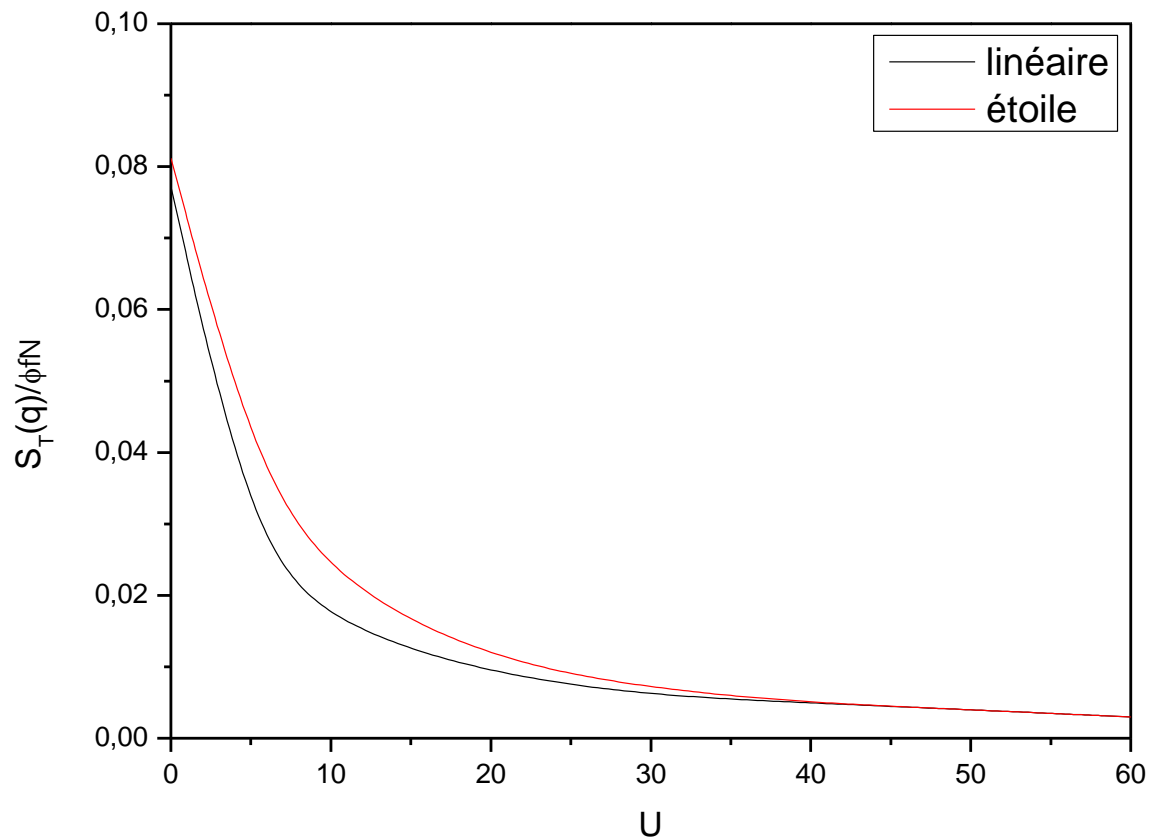


Figure 2.8. Courbes représentant le facteur de structure total (réduit par le facteur $\phi f N$) d'un mélange ternaire symétrique composé de deux polymères étoilés incompatibles immergés dans bon solvant et celui de son homologue linéaire. Ces courbes sont tracées avec des paramètres $f=10$, $\chi f N \phi=1.8$, $v f N \phi=10$.

Dans la figure 8, nous traçons les courbes représentant le facteur de structure total du mélange de polymères en étoile et celui de son homologue linéaire, avec $f=10$. Cette figure reflète la réduction du facteur de structure total due à la présence de ramifications.

Maintenant, l'équation spinodale définissant la condition sous laquelle une séparation de phase se produit, est la suivante :

$$D(q=0)=0 \quad (37)$$

En combinant cette condition avec la relation (32) et en tenant compte de la définition des facteurs de structure nus, on obtient le paramètre critique χ_c .

$$\chi_c = 2\chi_{PS} - \frac{1}{\phi_S} + \left[\left(\frac{1}{\kappa f N \phi} + \frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} \right) \left(\frac{1}{(1-\kappa) f N \phi} + \frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} \right) \right]^{1/2} \quad (38a)$$

Cette relation exprime la dépendance de A à l'égard de la concentration en monomères, de la composition, de la masse moléculaire et du paramètre d'interactions polymère -solvant. Dans la limite de concentration élevée en polymères, nous obtenons de la relation (38a) la formule simplifiée suivante:

$$\chi_c = \frac{1}{2\phi N f \kappa (1-\kappa)} \quad (38b)$$

Cette expression nous indique, d'une part que les chaînes de ramifications ont pour effet de réduire le domaine de compatibilité et, d'autre part, elle montre que $\chi_c(\text{solution}) < \chi_c(\text{en vrac}) = 2$ ($N f$, depuis $\phi < 1$).

2.6 Annexe

Cette annexe est consacré à la preuve de l'inégalité (13b), selon la quelle le facteur de structure d'un réseau donné est supérieur à celui d'une chaîne linéaire ayant le même nombre de monomères.

Pour démontrer une telle inégalité, il suffira de montrer que la fonction topologique $h_G(u)$ est supérieure à son homologue $h_L(u)$, définie par les équations (10) et (12a), respectivement.

$$h'_G(u) = -\sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} |\gamma| \exp\{-|\gamma| u\}$$

Est négative pour toutes les valeurs de u . De plus, cette fonction est convexe, car sa dérivée seconde

$$h''_G = \sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} |\gamma|^2 \exp\{-|\gamma| u\}$$

Est positive, la fonction $h_L(u)$ satisfait aux mêmes propriétés, puisque le réseau linéaire L est un réseau particulier. Par contre, l'infini, c'est-à-dire $u \rightarrow \infty$ les deux fonctions topologiques vont à zéro selon

$$h_G(u) \sim A_G e^{-2u}, \quad (u \rightarrow \infty) \quad (A.1)$$

$$h_L(u) \sim A_L e^{-2u}, \quad (u \rightarrow \infty) \quad (A.2)$$

Où A_G et A_L sont les nombres de chemins constitués de deux chaînes à l'intérieur des réseaux G et L , respectivement.

En raison de la présence de ramifications dans G , certaines chaînes sont connectées à au moins deux chaînes. Cela implique que $A_G > A_L$. Par conséquent, la fonction $h_G(u)$ va vers zéro plus lentement que $h_L(u)$.

La dernière étape consiste à faire une comparaison entre les pentes $h'_G(0)$ et $h'_L(0)$ des deux fonctions à l'origine $u=0$, nous avons donc

$$h'_G(0) = -\sum_{\{\gamma \subset G; |\gamma| \geq 2\}} |\gamma| < 0 \quad (\text{A.3})$$

$$h'_L(0) = -\sum_{\{\gamma \subset L; |\gamma| \geq 2\}} |\gamma| < 0 \quad (\text{A.4})$$

Ainsi, $-h'_G(0)$ et $-h'_L(0)$ représentent les longueurs totales des chemins connectés à l'intérieur des réseaux G et L , respectivement. On note que G et L ont le même nombre de chemins de longueurs inférieure à celle de L . Par conséquent, on a :

$$h'_G(0) = h'_L(0). \quad (\text{A.5})$$

Le caractère monotone des deux fonctions topologiques $h_G(u)$ et $h_L(u)$ le fait que $h_G(0)=h_L(0)$, leurs comportements à l'infini et l'inégalité, impliquent que la courbe représentant la fonction reste au-dessus de celle donc, $h_G(u) > h_L(u)$.

Ceci termine la preuve de l'inégalité (13b).

2.7 Références Bibliographiques

- [1] Daoud M., Cotton J.P. // J. Phys. (Paris), 1982, No. 43, p. 531.
- [2]. Grest G.S., Fetters L.J., Huang J. H., Richter D. // Adv. Chem. Phys., 1996, No. XCIV, p. 6.
- [3]. Likos C.N. // Phys. Rep., 2001, No. 348, p. 267 ;
Von Ferber C., Holovatch Yu. (Eds.) Star Polymers. // Condens. Matter Phys., 2002, vol. 5, No. 1.
- [4]. de Gennes P.-G. Scaling Concept in Polymer Physics. Ithaca, Cornell University Press, 1979.
- [5]. des Cloizeaux J., Jannink G. Polymers in solution. Oxford, Oxford University Press, 1990.
- [6]. Pines D. Elementary Excitations in Solids. New York, Benjamin W.A., 1963.
- [7]. Joanny J.-F., Leibler L., Ball R. // J. Chem. Phys., 1984, No. 81, p. 4640.
- [8]. Broseta D., Leibler L., Joanny J.-F. // Macromolecules, 1987, No. 81, p. 4640.
- [9]. Zinn-Justin J. Quantum Field Theory and Critical Phenomena. Oxford, Clarendon Press, 1989.
- [10]. Itzykson C., Drouffe J.M. Statistical Field Theory: 1 and 2. Cambridge University Press, 1989.

-
- [11]. Duplantier B. Thesis. Paris VI-University, 1982.
- [12]. Cates M.E., Witten T.A. // Phys. Rev. A. 1987, No. 35, p. 1809.
- [13]. Duplantier B. // J. Stat. Phys., 1989, No. 54, p. 581.
- [14]. Schäffer L., von Ferber C., Lehr U., Duplantier B. // Nucl. Phys. B, 1992, No. 374, p. 473.
- [15]. von Ferber C., Holovatch Yu. // Theor. Math. Physics, 1996, No. 109, p. 1274.
- [16]. von Ferber C., Holovatch Yu. // Europhys. Lett., 1997, No. 39, p. 31.
- [17]. Duplantier B., Ludwig A. W.W. // Phys. Rev. Lett., 1991, No. 66, p.247.
- [18]. Badia M., Benhamou M., Derouiche A., Bretonnet J.-L. // Colloid & Polym. Sci., 2001, No. 279, p. 763.
- [19]. von Ferber C., Holovatch Yu. // Phys. Rev. E, 1997, No. 56, p.6370;
von Ferber C., Holovatch Yu. // Phys. Rev. E, 1999, No. 59, p. 6914;
von Ferber C., Holovatch Yu. // Phys. Rev. E, 2002, No. 65, p. 42801.
- [20]. Schulte-Frohline V., Holovatch Yu., von Ferber C., Blum A. // Condens. Matter Phys., 2003, No. 6, p. 703, and references therein.
- [21]. Zimm B. // J. Phys. Chem., 1948, No. 16, p. 1093.
- [22]. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. (*London*), 1965, No. 85, p. 613.
- [23]. Guinier A., Fournet G. Small Angle Scattering of X-Rays, John Wiley and

Sons. New York,1955.

[24]. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions, formula (9.69).

New York, Harper & Row, 1971.

[25]. Vilgis T.A., Benmouna M., Benoit H. // Macromolecules, 1991, No. 24, p. 4481

[26]. Benmouna M., Vilgis T.A. // Macromolecules, 1991, No. 24, p. 3866.

[27]. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, Cornell University Press, 1953.

[28]. Likos C.N., Löwen H., Watzlawek M., Abbas B., Jucknischke O., Allgaier J., Richter D. // Phys. Rev. Lett., 1988, No. 80, p. 4450.

[29]. Ghaouar N., Benhamou M., Benmouna M., Gharbi A.,
(*in preparation*).

CHAPITRE 3

Discussion Des Résultats Et Conclusions

Nous rappelons que le but de ce travail était d'étudier les propriétés de diffusion des systèmes polymériques ramifiés. Nous avons considéré comme systèmes (1) les polymères ramifiés en solution, (2) les mélanges de polymères ramifiés chimiquement différents et immergés dans un bon solvant.

Nous avons d'abord passé en revue l'expression exacte du facteur de forme d'un polymère ramifié idéal de topologie quelconque. Dans cette expression, il ya deux fonctions qui sont la fonction de Debye et une fonction dépendant de la structure topologique du réseau polymère. Nous avons étudié toutes les propriétés analytiques de ce facteur de forme. De ce dernier, nous avons extrait l'expression exacte du rayon de giration pour toute topologie.

La deuxième étape a consisté à passé en revue l'expression exacte du facteur de structure des polymères ramifiés dans une solution, par la formule classique de Zimm, où apparaissent le facteur de forme et le paramètre de volume exclu. Pour ce système particulier, nous avons étudié le comportement du facteur de structure en fonction du vecteur d'onde, pour des paramètres fixes du problème, qui sont le nombre de chaînes à l'intérieur des étoiles, la concentration du polymère et le paramètre de volume exclu. Nous avons également exploré la variation de la structure (à un vecteur d'onde fixe), lorsque le nombre de branches varie. Nous avons montré, en particulier, que le facteur de structure des réseaux de polymères d'une topologie donnée est plus important que celui relatif aux chaînes linéaires ayant le même nombre de monomères. Ceci se produit pour toutes les valeurs du vecteur d'onde et des paramètres d'intérêt cette tendance montre clairement le rôle de la ramification de la chaîne, qui conduit a une réduction de fluctuations de la concentration en monomères.

Les troisièmes et quatrièmes étapes étaient l'étude des propriétés de diffusion des mélanges ternaires, respectivement, la méthode de RPA a été utilisée. Le résultat principal est que la présence de points de réticulation induit des changements drastiques des propriétés de diffusion.

Nous notons que, dans tous les cas, le facteur de structure des polymères en étoile, quelle que soit la valeur de leur nombre de branches f , est une fonction monotone décroissant du vecteur d'onde. En principe, le facteur de structure ne peut présenter un pic à un vecteur d'onde non -van issant que si le système présente une séparation en micro phase, comme les copolymères di blocs, les réseaux interpénétrés ou les poly électrolytes. Maintenant, si l'on s'intéresse à l'intensité de la diffusion à partir des noyaux des polymères étoilés (considérés comme des colloïdes), cette quantités physique présente au moins un pic (principal) à un vecteur d'onde non-van issant, comme l'ont démontré expérimentalement likos et ses collègues [28] pour les polymères étoilés dans une solution.

Enfin, nous soulignons qu'une extension aux systèmes polymériques ramifiés chargés multi composants est en cours [29].

Références Bibliographiques

[28]. Likos C.N., Löwen H., Watzlawek M., Abbas B., Jucknischke O.,

Allgaier J., Richter D. // Phys. Rev. Lett., 1988, No. 80,p.4450.

[29]. Ghaouar N., Benhamou M., Benmouna M., Gharbi A.,
(*in preparation*).

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة كمية الخصائص الهيكلية لثلاثة انواع من المخاليط البولمرات المتفرعة لنظرية عشوائية. وهي عبارة عن بوليمرات متفرعة في محلول وتتكون مخاليط البولمرات المتفرعة و المخاليط الثلاثية من بلمرين متفرعين من طبيعة كيميائية مختلفة, من نفس درجة البلمرة وبدون حلقات مغمورة في مذيب جيد. لتحقيق هدف من هذه الدراسة استخدمنا تقريب مرحلة روندون. علاوة على ذلك, نحسب بشكل تحليلي التعبير الدقيق لعامل الشكل لبلمر متفرع مثالي لاي نظرية, لنصف قطر الدوران الخاص به. بناء على صيغ زيم الكلاسيكية وعلى عامل الشكل الدقيق, استنتجنا جميع الخصائص الهيكلية لأنظمة البولمرات الثلاثة قيد الدراسة.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات المتفرع, بوليمر نجم, مرحلة روندون, عامل الشكل, عامل التركيب.

ABSTRACT

The goal of this work is to investigate quantitatively the structural properties from three types of branched polymer mixtures of arbitrary topology. These are branched polymers of different chemical nature, of the same polymerization degree and with no loops immersed in a good solvent. To achieve the aim of this study we have made use of the Randon Phase Approximation (RPA). Furthermore, we calculate analytically the exact expression of the form factor of an ideal branched polymer of any topology, from which we have determined the exact expression of its gyration radius. Basing on the classical Zimm's formulae and the exact form Factor, we have deduced all the structural, properties of the three polymeric systems under consideration

Key words: ramified polymer, star polymer, Rondon phase, form factor, structure factor.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier quantitativement les propriétés structurelles de trois types de mélanges de polymères ramifiés de topologie arbitraire. Il s'agit de polymères ramifiés en solution; les mélanges de polymères ramifiés et les mélanges ternaires sont constitués de deux polymères ramifiés de nature chimique différente, de même degré de polymérisation et sans boucles, immergés dans un bon solvant. Pour atteindre l'objectif de cette étude, nous avons utilisé l'approximation de la phase de Rondon (RPA). De plus, nous calculons analytiquement l'expression exacte du facteur de forme d'un polymère ramifié idéal de topologie quelconque, à partir du quel nous avons déterminé l'expression exacte de son rayon de giration. En se basant sur les formules classiques de Zimm et sur le facteur de forme exact, nous avons déduit toutes les propriétés structurelles des trois systèmes de polymère considérés.

Mots clés : polymère ramifié, polymère en étoile, approximation de la phase aléatoire, facteur de forme, facteur de structure.