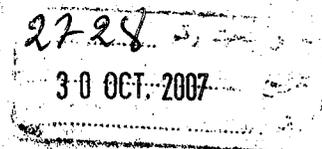
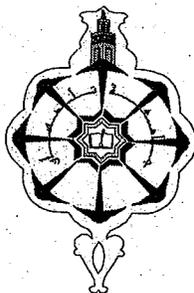


MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen



FACULTÉ DES SCIENCES

Département de Chimie

THÈSE PRESENTÉE

par

ABD-EL-HAMID BENSAFI

en Vue de l'Obtention du Diplôme
de Docteur d'État ès-Sciences Physiques

Contribution à l'Étude des Propriétés Thermodynamiques et
Structurales des Polymères en Solution et à l'État Fondu:
Cas des Polymères Linéaires et Cycliques

Soutenue le juin 2007 devant le jury composé de Messieurs:

Tabti, B.	Professeur	Président
Benhamou, M.	Professeur	Examineur
Benachour, D.	Professeur	Examineur
Haddaoui, N.	Professeur	Examineur
Benmouna, M.	Professeur	Directeur de Thèse

Au Nom de Dieu Le Clément et Le Miséricordieux, Je Dédie ce Travail:

A Mes Chers Défunts Parents,

A Mon Maître Feu Saïd,

A Mon Très Cher et Regretté Frère Omar Décédé le 19 Mars 2000.

Puisse Dieu Le Tout-Puissant leur Accorder Sa Sainte Miséricorde et les Accueillir en Son Vaste Paradis.

A Dieu Nous Appartenons et à Lui Nous Retournons.

A Mon Epouse et Mes Trois Enfants Auxquels J'ai Subtilisé Beaucoup de Temps Consacré à la Thèse. Qu'ils Veillent Bien m'en Pardonner.

A Tous Ceux Qui Me Sont Chers.

A. Bensafi

TABLE DES MATIÈRES

	Page
Avant-propos	
Conventions	
Table des Symboles et Abréviations	
Introduction Générale.....	1
Références Bibliographiques.....	17
CHAPITRE 1. Etude Comparative des Propriétés Thermodynamiques et Structurales des Polymères linéaires et Cycliques en Solution et à l'Etat Fondu.....	24
1.1. Introduction.....	24
1.2. Propriétés Thermodynamiques.....	27
1.2.1. <i>L'Entropie de Mélange</i>	27
1.2.2. <i>La température Thêta et le Second Coefficient du Viriel</i>	36
1.2.3. <i>La Température de Transition Vitreuse</i>	43
1.2.4. <i>La Compressibilité Osmotique</i>	43
1.3. Propriétés Structurales.....	47
1.3.1. <i>Le Rayon de Giration et le Facteur de Gonflement</i>	47
1.3.2. <i>Le Facteur de Forme</i>	65
1.3.3. <i>Le Facteur de Structure</i>	77
1.4. Conclusions.....	87
Références Bibliographiques.....	89
CHAPITRE 2. Propriétés Statiques de Diffusion des Copolymères Séquencés Linéaires et Cycliques en Solution.....	93
2.1. Introduction.....	93
2.2. Les Fonctions de Diffusion Statique: Equations Générales.....	96
2.3. Diffusion dans la Limite Thermodynamique et le Second Coefficient du Viriel Apparent.....	99
2.3.1. <i>Diffusion dans la Limite Thermodynamique</i>	99
2.3.2. <i>Second Coefficient du Viriel Apparent</i>	102
2.4. La Diffusion à une Amplitude Finie du Vecteur d'Onde et le Rayon de Giration Apparent	105

2.4.1. Diffusion à une Amplitude Finie.....	105
2.4.2. Rayon de Giration Apparent.....	112
2.5. Conclusions.....	116
Références Bibliographiques.....	119
CHAPITRE 3. Comportement Thermodynamique et Propriétés de Diffusion des Mélanges de Copolymères Biséquences Cycliques et d'Homopolymères Parents.....	121
3.1. Introduction.....	121
3.2. L'Intensité Diffusée et l'Équation de la Spinodale.....	122
3.3. Discussion des Résultats.....	126
3.4. Conclusions.....	132
Références Bibliographiques.....	134
CHAPITRE 4. Effets de Volume Exclu sur les Propriétés Thermodynamiques et Structurales des Polymères Cycliques en Bon Solvant.....	135
4.1. Introduction.....	135
4.2. La Température Thêta et le Second Coefficient du Viriel.....	137
4.3. Gonflement des Polymères Cycliques en Bon Solvant.....	138
4.3.1. Modèle de Flory.....	138
4.3.2. Modèle de Bloomfield-Zimm.....	143
4.3.3. Modèle de Yu-Fujita.....	145
4.3.4. Modèle Proposé.....	145
4.4. Facteur de Forme.....	153
4.5. Facteur de Structure.....	158
4.6. Conclusions.....	162
Références Bibliographiques.....	164
CHAPITRE 5. Discussion des Résultats, Conclusions et Perspectives.....	166
Références Bibliographiques.....	174

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été réalisée, au Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, sous la direction de Monsieur Benmouna Mustapha, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen. Qu'il puisse trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude pour les nombreuses orientations pertinentes et avisées, qu'il n'a cessées de me prodiguer tout au long de ces années de thèse, et l'intérêt constant qu'il a manifesté à ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour avoir bénéficié de ses compétences scientifiques et de son aide matérielle précieuse, sans laquelle nous n'aurions pas pu présenter une revue bibliographique aussi exhaustive que possible des travaux les plus récents réalisés dans le domaine des polymères cycliques.

Je suis très honoré de compter Monsieur le Professeur Tabti Boufeldja, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'il reçoive également le témoignage de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté, malgré son emploi du temps chargé et ses multiples obligations, d'examiner le présent travail et de présider le jury de cette thèse.

Monsieur Benhamou Mabrouk, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sick de l'Université Hassan II, Casablanca (Maroc), a eu l'obligeance de juger ce travail. Qu'il en soit vivement remercié et assuré de ma sincère gratitude. Sa présence dans le jury m'est fortement agréable et m'honore. En marge de la deuxième rencontre de physique des polymères (RNPP 2001) qui s'est tenue les 1 et 2 novembre 2001 à Marrakech (Maroc), j'ai eu avec le Professeur Benhamou Mabrouk une discussion scientifique très enrichissante; je lui sais fort gré.

Je suis très obligé à Messieurs Benachour Djafar et Haddaoui Noureddine, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université Farhat Abbas de Sétif, de me faire l'honneur en prenant sur leur temps pour porter un regard critique sur ce travail et siéger dans le jury en qualité d'examineur. A cet égard, je suis heureux de leur exprimer mes vifs remerciements et de les assurer de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

CONVENTIONS

Dans le souci de ne pas gonfler démesurément la présente thèse, nous n'avons pas cru utile de reprendre l'exposé de certaines notions théoriques et bases de la thermodynamique et de la physique des polymères en solution et à l'état fondu qui sont largement répandues dans la littérature en langue française; que le lecteur, en général, et les membres du jury, en particulier, ne nous en veuillent pas, ils pourront toujours se reporter à la littérature y afférente qui reste sur ce point d'une actualité totale.

Par ailleurs, chaque chapitre est repéré par un nombre (chapitre 2) et divisé en sections repérées par deux nombres séparés par un point (section 2.1). Chaque section est divisée en paragraphes repérés par trois nombres séparés par deux points (§ 2.1.3).

Les équations sont numérotées par chapitre et repérées par deux nombres placés entre parenthèses et séparés par un point; à titre d'exemple, on peut mentionner l'équation (2.1).

Les figures sont également numérotées par chapitre et indiquées par deux nombres.

Certaines équations et figures sont repérées, outre les deux nombres séparés par un point, par une lettre; à titre d'exemple, on peut citer les équations (2.45a) à (2.45d) et les figures 3.1a à 3.1c. Les numéros des équations et des références, citées dans le texte et les légendes des figures, sont précédés respectivement par les abréviations Eq. et Réf. Pour faire la distinction entre les légendes des figures et le texte du manuscrit rédigé avec un style normal, nous avons convenu de les écrire en italique.

La bibliographie particulière à chaque chapitre est présentée en fin de chapitre en conformité avec les recommandations et les instructions de la Revue Américaine "Macromolecules". Une liste des principaux symboles et abréviations est également reprise au début de la thèse.

TABLE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

INDICES SUPERIEURS

M se rapporte à une grandeur de mélange quelconque intensive.

INDICES INFÉRIEURS

c Configurationnelle, se rapporte à un copolymère.

l se rapporte à un polymère linéaire.

m se rapporte à une grandeur de mélange quelconque extensive.

r se rapporte à un polymère cyclique.

w se rapporte au poids.

LETTRES LATINES MINUSCULES

a_i Longueur de diffusion d'un monomère ordinaire (i=H) ou deutérié (i=D).

e^x Exponentielle de la variable x, avec $x = u_{ac}, u_{bc}, t^2, \dots$

f Composition du copolymère A-B en monomères A.

f_i Probabilité qu'un site adjacent soit déjà occupé par un monomère i donné, fraction molaire d'un polymère linéaire (i=l) ou cyclique (i=r) dans le mélange polymérique binaire y afférent.

j Position d'un segment d'une chaîne macromoléculaire donnée.

k_B Constante de Boltzmann.

l_i Longueur d'une unité monomérique d'espèce i (i=a, b, etc).

log₁₀x Logarithme décimal de la variable x ($x = N, R_{gl}^2, R_{gr}^2, R_g^2/l^2, \dots$).

m_{0i} Masse moléculaire d'un monomère d'espèce i (i=a, b, ...).

n Nombre de monomères séparant deux points i et j appartenant à une chaîne de structure quelconque.

n_i Nombre de chaînes macromoléculaires linéaires (i=l) ou cycliques (i=r) et celui de molécules de solvant (i=s).

n₀ Nombre total de sites ou de cellules d'un réseau liquide.

p Exposant apparaissant dans la loi d'échelle asymptotique (voir Eq. 1.30c).

- q** Paramètre représentant le rapport des second et troisième coefficients du viriel normalisés, amplitude du vecteur d'onde de diffusion.
- q*** Amplitude du vecteur d'onde de diffusion critique.
- q₁, q₂** Amplitudes des vecteurs d'onde de diffusion correspondant respectivement aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .
- qR_g** Amplitude du vecteur d'onde de diffusion normalisé.
- $\langle r_{ij}^2 \rangle_i$** Distance quadratique moyenne entre deux points i et j, séparés par n monomères, le long d'une chaîne linéaire (i=l) ou cyclique (i=r).
- $\langle r_n^2 \rangle$** Distance quadratique moyenne entre deux points i et j séparés par n monomères, le long d'une chaîne macromoléculaire donnée.
- $\frac{\langle r_n^2 \rangle}{N^{1+\epsilon} l^2}$** Distance quadratique moyenne normalisée entre 2 points i et j séparés par n monomères, le long d'une chaîne macromoléculaire donnée.
- t** Variable figurant dans la fonction de Casassa (voir Eq. 1.45c).
- $u_c = q^2 R_{gc}^2$** Carré de l'amplitude du vecteur d'onde normalisé dans le cas d'un copolymère séquencé.
- $u_i = q^2 R_{gi}^2$** Carré de l'amplitude du vecteur d'onde normalisé dans le cas d'un polymère i (i=l, r).
- $u_{ic} = q^2 R_{gic}^2$** Carré de l'amplitude du vecteur d'onde normalisé dans le cas d'une séquence d'espèce i (i=a, b, c,...) d'un copolymère séquencé.
- v** Intégrale de volume exclu.
- v_{ij}** Paramètre de volume exclu entre deux espèces de monomères i et j.
- v_{ok}** Volume molaire des unités monomériques d'espèce k (k=a, b, c,...) ou d'une molécule de solvant (k=s).
- x** Rapport du nombre de monomères, séparant deux points i et j d'une chaîne macromoléculaire, au degré de polymérisation total de cette dernière, Rapport de la concentration C d'une chaîne macromoléculaire en solution à celle de recouvrement C* ou

concentration réduite, Nombre de segments d'une chaîne macromoléculaire donnée.

- x_i Fraction molaire d'un polymère i ($i=1, r$) en solution.
- z_i, \bar{z}_i Paramètre de volume exclu d'un polymère i ($i=1, r$), Paramètre de volume exclu réduit qui tient compte de l'interaction de volume exclu intramoléculaire.

LETTRES LATINES MAJUSCULES

- A** Constante figurant dans l'équation (2.6).
- A/B** Mélange binaire de deux homopolymères A et B.
- A-B** Copolymère biséquencé.
- BAB** Copolymère triséquencé linéaire.
- BBA** Copolymère biséquencé linéaire ou cyclique, homologues du précédent.
- A_{2i}** Second coefficient du viriel d'une chaîne linéaire ou cyclique, avec $i=1, r$.
- B(j, N_r)** Paramètre caractéristique de la flexibilité d'une chaîne macromoléculaire donnée, suivant qu'elle soit rigide, semi-flexible ou flexible, et variant de 1 pour $j=1$ à 0 pour $j=N_r$.
- C** Concentration de la solution exprimée en grammes de soluté polymérique par unité de volume de solution.
- C*** Concentration de recouvrement.
- C(x, v)** Fonction impliquée dans les expressions des facteurs de forme de copolymères séquencés cycliques Gaussiens.
- C(x, v=0)** Fonction de Casassa exprimant le facteur de forme d'un homopolymère cyclique Gaussien non perturbé.
- D(x)** Fonction classique de Debye exprimant le facteur de forme d'un homopolymère linéaire Gaussien non perturbé.
- E_{N_r}** Exposant apparaissant dans l'équation (1.6).
- F** Energie libre ordinaire de Flory-Huggins.
- G** Enthalpie libre.

H(x)	Fonction qui apparaît souvent dans les expressions des facteurs de forme de copolymères séquencés Gaussiens.
I(q)	Intensité de la lumière diffusée.
<u>I</u>(q)	Matrice Intensité de la lumière diffusée.
J(x)	Quantité exprimée suivant l'équation (1.30b).
K_{BZ}, K_ε	Constantes évaluées respectivement suivant le modèle de Bloomfield-Zimm et celui proposé, pour une valeur donnée du paramètre de gonflement ε.
<u>M</u>_w	Masse moléculaire moyenne en poids d'un polymère donné.
N	Degré de polymérisation.
N_{AV}	Nombre d'Avogadro.
N_e	Distance caractéristique joignant les enchevêtrements voisins ou contacts topologiques entre chaînes cycliques.
N_i	Degré de polymérisation d'une chaîne macromoléculaire i (i=l, r).
P(q)	Facteur de forme d'un polymère.
P_{abc}(q)	Facteur de forme dû aux interférences intramoléculaires dans le copolymère A-B.
P_c(q)	Facteur de forme d'un copolymère séquencé.
P_{c1/2}(q)	Facteur de forme d'une séquence isolée de ce dernier (en général symétrique).
P_{ic}(q)	Facteur de forme d'une séquence isolée i d'un copolymère séquencé, avec i=a, b, c, etc.
P_{ih}(q)	Facteur de forme de l'homopolymère i, avec i=a, b, c, etc.
R	Constante universelle des gaz parfaits.
<R_g²>	Ecart quadratique moyen du rayon de giration.
R_{g0}	Rayon de giration d'un polymère linéaire Gaussien non perturbé.
R_{gc}	Rayon de giration d'une chaîne de copolymère.
R_{gih}	Rayon de giration de l'homopolymère i (i=a, b, etc....).
R_{gi}(T>θ)	Rayon de giration d'une chaîne macromoléculaire i (i=l, r) en bon solvant.

$R_{gi}(T=\theta)$	Rayon de giration d'une chaîne macromoléculaire Gaussienne i ($i=l, r$) en solvant thêta.
S	Entropie absolue.
$S(q)$	Somme des facteurs de structure partiels $S_{ij}(q)$ d'un système idéal sans interactions impliquant deux espèces de monomères.
$S_c(q)$	Facteur de structure d'un copolymère biséquencé (en général symétrique).
$S_{c1/2}(q)$	Facteur de structure d'une séquence isolée de ce dernier.
S_i	Entropies configurationnelle du mélange ($i=c$) et de désorientation ($i=D$) associée à la mise en solution d'un polymère.
S_x	Somme d'une série hypergéométrique de n termes, exprimée en termes de la fonction mathématique Ψ .
ΔS_{mi}	Entropie de mélange associée à la mise en solution de n_i chaînes linéaires ($i=l$) ou cycliques ($i=r$) dans n_s molécules de solvant.
$\underline{S}(q)$	Matrice de structure statique.
$\underline{S}_0^{-1}(q)$	Inverse de la matrice de structure statique d'un système idéal sans interactions.
T, T_c	Température absolue, température critique.
T_r, T_s	Température réduite, Température de séparation macrophase.
V	Volume total de la solution.
\underline{V}	Matrice de volume exclu dont les éléments sont les paramètres de volume exclu v_{ij}
$W(q)$	Déterminant de la matrice totale de structure statique d'un système idéal sans interactions impliquant deux espèces de monomères.
Z, Z'	Nombres de coordination respectifs des réseaux de Miller et de Léonard.

LETTRES GRECOUES MINUSCULES

α_i	Facteur de gonflement statique d'une chaîne linéaire ($i=l$) ou cyclique ($i=r$) en bon solvant.
------------------------------	--

α_{i+1}	Nombre de manières de disposer les différents segments macromoléculaires de la $(i+1)^{\text{ème}}$ chaîne dans le réseau, une fois mise en place la $i^{\text{ème}}$ chaîne.
β	Quantité exprimant le gonflement d'une chaîne cyclique en bon solvant par rapport à celui d'une chaîne linéaire placée dans les mêmes conditions.
β_j	Nombre de manières d'arranger le $j^{\text{ème}}$ monomère de la $(i+1)^{\text{ème}}$ chaîne dans le réseau.
χ_{HD}	Paramètre d'interaction de Flory entre les espèces de monomères hydrogéné et deutérié.
χ_{ij}	Paramètre d'interaction de Flory entre les espèces de monomères i et j .
χ_{is}	Paramètre d'interaction de Flory entre une espèce de monomère i ($i=a, b, \text{etc...}$) et une molécule de solvant ($i=s$).
χ_s	Paramètres d'interaction à la spinodale pour des chaînes cycliques.
χ'_s	Paramètre d'interaction à la spinodale pour des chaînes linéaires.
ε	Paramètre de gonflement.
φ	Composition relative en homopolymère A dans le mélange binaire d'homopolymères A/B.
φ_c	Concentration totale d'un copolymère biséquencé A-B.
φ_h	Concentration totale en homopolymères dans le mélange ternaire formé d'un copolymère biséquencé et des homopolymères parents.
φ_i	Fraction volumique d'un polymère i donné ($i=l, r$) ou d'un solvant ($i=s$).
λ^*	Longueur d'onde critique du rayonnement incident.
λ_i	Longueur d'onde du rayonnement incident correspondant au vecteur d'onde q_i ($i=1, 2$).
μ	Représente la quantité $q^2 N^{1+\varepsilon} / 6$.
v	Vecteur colonne dont les éléments sont les incréments d'indice de réfraction des différentes espèces polymériques impliquées dans le système étudié, exposant de volume exclu ou exposant critique.

v^T	Vecteur transposé.
v_{ic}	Incrément d'indice de réfraction de la séquence i (a, b, \dots) d'un copolymère biséquenté A-B (quand la lumière est utilisée) ou son facteur de contraste par rapport au solvant (quand les neutrons sont utilisés).
v_i	Exposant de volume exclu ou exposant critique d'une chaîne linéaire ($i=l$) ou cyclique ($i=r$), incrément d'indice de réfraction de l'homopolymère i ($i=a, b, \text{etc.}$), incrément d'indice de réfraction de l'espèce polymérique i (quand la lumière est utilisée) ou facteur de contraste par rapport au solvant (quand les neutrons sont utilisés).
κ_i	Constante figurant dans l'équation modifiée de Flory, égale à 1.276 pour des chaînes linéaires ($i=l$) et à $\pi/2$ pour leurs homologues cycliques ($i=r$).
θ	Angle d'observation en diffusion de lumière.
θ_i	Température thêta de l'espèce polymérique i (l, r).
σ_i	Nombre de symétrie d'une chaîne linéaire ($i=l$) ou cyclique ($i=r$).

LETTRES GRECQUES MAJUSCULES

Δ	exprime la variation (ou le changement moyen) de toute grandeur physique ou de mélange associée à la mise en solution d'un polymère.
Ψ	Fonction Psi.
Π	Pression osmotique, Produit.
Ω	Nombre de complexions ou nombre de manières d'arranger l'ensemble des molécules dans le réseau.

ABREVIATIONS

cm³	Centimètre cube.
nm	Nanomètre.
mol.	Mole.
g	Gramme.

Å	Angström.
ADN	Acide désoxyribonucléique.
BFA	Bond Fluctuations Algorithm ou BFA (Méthode des Liaisons Fluctuantes).
CEM	Complete Enumeration Method.
CMA	Cooperative Motion Algorithm.
DNPA	Diffusion de neutrons aux petits angles.
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage).
GPC	Gel Permeation Chromatography (Chromatographie par perméation sur gel).
Eq.	Equation.
Fig.	Figure.
LCST	Lower Critical Solution Temperature (Température Critique Inférieure de Démixtion).
MCM	Monte Carlo Method (Méthode de Monté Carlo).
PIM	Path Integral Method.
Réf.	Référence.
RISM	Rotational Isomeric State Model.
RPA	Random Phase Approximation (Approximation de la Phase Aléatoire).
Tab.	Tableau.
TSM	Transition de séparation microphase.
UCST	Upper Critical Solution Temperature (Température Critique Supérieure de Démixtion).
VSM	Vector Shuffling Method.

CARACTÈRES PARTICULIERS

\sim	Proportionnel à.
∂	Dérivée partielle.
∞	Infini.
\neq	Différent de.
\approx	Sensiblement égal à.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Position du Problème

Les polymères linéaires sont présents dans la quasi-totalité des secteurs de l'activité économique, éventuellement sous forme de matériaux de structure, mais aussi dans divers domaines. De la recherche de nouveaux systèmes et procédés de synthèse plus performants (en efficacité, en qualité, etc...) à la synthèse de nouvelles structures chimiques (ingénierie macromoléculaire), ou encore à l'élaboration de matériaux ou multi-matériaux à propriétés physico-chimiques ou physiques très diversifiées, les polymères linéaires occupent une place privilégiée. Combinant leurs propriétés mécaniques, optiques et électromagnétiques à une légèreté et une grande facilité de mise en oeuvre, les polymères linéaires offrent des possibilités d'applications les plus diverses puisque le champ de celles-ci est très vaste et va de la médecine (encapsulation des médicaments, biomatériaux, etc...), du génie biomédical, de l'industrie électronique (encapsulations microélectroniques, polymères semi-conducteurs, piles photovoltaïques), de l'opto-électronique, de l'industrie automobile, en passant par le traitement des eaux résiduaires, la floculation des eaux polluées, l'hydrométallurgie et la récupération assistée du pétrole. En l'état actuel des connaissances, des fractions bien définies de tels polymères, de haut poids moléculaire et de faible polydispersité, voire monodisperses, peuvent être préparées, caractérisées et étudiées aussi bien au laboratoire que dans l'industrie.

Sur le plan expérimental, les techniques de diffusion de lumière et de neutrons se sont imposées en tant que moyens puissants de caractérisation et d'étude de la structure des polymères linéaires en solution et à l'état solide.^{34c}

S'agissant de leurs propriétés thermodynamiques, structurales, dynamiques, mécaniques, thermiques, rhéologiques et de bien d'autres à l'état solide, en phase fondue et en solution, elles ont fait l'objet d'investigations actives tant sur le plan théorique que sur celui expérimental.

Quoique les scientifiques aient prêté une attention extrêmement limitée à leurs homologues cycliques, ces derniers représentent une classe de matériaux intéressante; en effet, leurs unités structurales sont chimiquement et physiquement équivalentes. Ils constituent par ailleurs un modèle macromoléculaire simple susceptible d'élucider les concepts de base de la physique des polymères et revêtent une importance primordiale du fait de leurs applications potentielles; ils offrent une plate-forme unique à partir de laquelle on étudie la topologie moléculaire et ses conséquences entropiques. Des cycles très tassés sont conduits vers un état collapsé par une nouvelle force entropique du fait de

leur inaptitude à provoquer des enchevêtrements. En outre, les cycles représentent un genre singulier de marche aléatoire qui finit là où elle commence. S'agissant de la forme moyenne de cycles en solution diluée, une masse importante d'informations peut être recueillie à partir de l'analyse de marches aléatoires circulaires. Bien que leur taille soit quelque peu plus petite que celle de polymères linéaires de longueur équivalente, elle devrait être régie par la même loi d'échelle en fonction de celle-ci. A une concentration qui se situe à l'extrême opposé, i.e., quand le solvant est complètement éliminé, le système résultant correspond à un fondu de polymère. Comme il a été mentionné précédemment, les cycles à l'état fondu devraient s'effondrer partiellement, quand on les compare à leurs analogues linéaires. Cette prédiction fut plus tard confirmée par une étude de simulation, mais il a été noté une insuffisance de cycles enchevêtrés. Comme conséquence de leur taille plus petite et de leurs enchevêtrements plus faibles, les cycles diffusent plus rapidement aussi bien à travers le fondu qu'à travers des pores étroits, comme ceux dans l'électrophorèse sur gel. Actuellement, ceci pose un challenge à la théorie, établie pour la dynamique des polymères, qui est fondée sur le modèle de reptation dont l'application a été pleine de succès. S'agissant d'un polymère, le modèle de reptation repose entre autres sur l'hypothèse selon laquelle, au-dessus d'une longueur d'enchevêtrement particulière, le mode de diffusion le plus rapide se produit le long d'un tube défini par son contour. Par conséquent, les bouts de chaîne jouent littéralement un rôle fondamental, quand un polymère se meut. Des spéculations antérieures, liées à la dynamique des polymères cycliques, prévoyaient que les cycles pourraient avoir une mobilité très lente en raison de l'absence de bouts de chaîne qui catalyseraient leur mouvement. Cette idée vient fournir la preuve, à partir d'expériences et de simulations, montrant que les cycles sont réellement aussi rapides ou plus rapides que les chaînes linéaires de plusieurs ordres de grandeur.

En dépit de l'intérêt que suscitent les polymères cycliques, les chercheurs se sont heurtés, pendant longtemps, à des difficultés expérimentales liées à leur synthèse en quantités suffisantes, avec des poids moléculaires élevés et une faible polydispersité; en effet, l'obtention de polymères cycliques, à l'état pur et avec des rendements satisfaisants, a constitué, jusqu'à la moitié des années 1980, un handicap majeur pour le progrès des connaissances sur ces entités. Le défi majeur, auquel les chimistes firent face, résidait dans l'amélioration du rendement par la résolution du problème de compétition entre les contacts intra- et intermoléculaires; en effet, le taux de formation d'un polymère cyclique est d'autant plus élevé que la probabilité, qu'une extrémité réactive d'une chaîne donnée

rencontre la seconde, soit beaucoup plus grande que celle de réagir avec l'extrémité d'une chaîne quelconque. Une difficulté supplémentaire s'ajoutait à la précédente en ce sens que, d'une part, la plupart des polymères cycliques de synthèse étaient assimilés à des produits secondaires, du fait de leur obtention en très faibles proportions, comparés à leurs homologues linéaires en présence et, d'autre part, leur isolation de leurs précurseurs (ou de leurs homologues) linéaires était sujette à des procédures de purification assez longues. La troisième difficulté se situait dans le fait que, pour former une molécule cyclique, la probabilité, pour que deux groupes fonctionnels terminaux d'une chaîne réagissent ensemble, est non seulement faible mais aussi elle décroît rapidement avec la taille de la chaîne. De plus, comme cela a été souligné précédemment, la synthèse de polymères cycliques, même avec un faible rendement, nécessitait d'opérer, jusqu'au début des années 1990, en solution très diluée. En conséquence, l'obtention de polymères cycliques, même en faible quantité, exigeait des volumes importants de solvant.

En substance, compte tenu des difficultés énumérées plus haut, leur préparation antérieure s'est avérée extrêmement difficile. Typiquement, ils résultent d'une cyclisation intramoléculaire de précurseurs linéaires à des concentrations très basses ou par déplacement de certaines réactions de polymérisation en faveur de la formation de produits cycliques; cependant, de telles cyclisations sont rarement quantitatives et les conditions d'extrême dilution, qui sont requises, posent des limites quant à la préparation des polymères cycliques purs en quantités substantielles. En recourant à l'une ou l'autre des deux voies, le processus de cyclisation est habituellement incomplet, les réactions secondaires sont communes et les impuretés linéaires doivent être éliminées au moyen de procédures élaborées.

Semlyen et al.^{1-4, 65-107} ont été les premiers à avoir préparé, caractérisé et étudié des polymères à base de molécules macrocycliques. Les premières fractions furent celles de poly(diméthylsiloxanes) (PDMS) obtenues au moyen de la chromatographie par perméation sur gel (CPG) préparative; outre ces derniers, d'autres polymères, préparés à l'université de York (Royaume Uni), ont été largement étudiés en collaboration avec 21 autres groupes de recherche Européens et Américains, grâce au concours de techniques, telles la diffusion de neutrons aux petits angles, la diffusion de lumière (source de laser) et la modélisation moléculaire.

Les acquis des quatre dernières décennies, résultant d'un intérêt accru pour la synthèse des polymères cycliques et de leurs applications potentielles, sont largement

développés dans quatre ouvrages de référence.^{1, 3, 4a, b, c} Ces ouvrages passent en revue les nombreux progrès réalisés récemment sur ce sujet qui est en rapide expansion. Ils décrivent en détails la préparation, la caractérisation, les propriétés et les applications d'une large gamme de polymères et d'oligomères cycliques organiques et inorganiques, conjointement à de nombreux exemples de caténanes et de rotaxanes. L'importance des composés macrocycliques en biochimie et en biologie moléculaire est illustrée à travers une large couverture de l'ADN circulaire, des peptides cycliques ainsi que des oligosaccharides et des polysaccharides. Y sont inclus aussi bien les techniques expérimentales et les aspects théoriques des polymères cycliques, que des exemples de leurs utilisations, telles que les réactions de polymérisation par ouverture de cycles donnant lieu à des matériaux.

2. Quelques Applications d'Oligomères et de Polymères Cycliques

Parmi les polymères cycliques qui suscitent un engouement dans la communauté scientifique, il y a lieu de citer notamment les cyclodextrines,^{9a-h} les calixarènes,^{4b} l'acide désoxyribonucléique (ADN),^{4a, b} et les copolyoléfinés cycliques.^{64a, b}

Cas des cyclodextrines

Les cyclodextrines (CDs), ces petites «molécules-cages», sont des molécules naturelles issues de la dégradation enzymatique de l'amidon. Elles se présentent sous forme d'oligomères cycliques du glucose et comportent 6 à 12 unités. Les 3 principales cyclodextrines sont ainsi constituées de 6 (α -CD), 7 (β -CD) et 8 (γ -CD) unités glucosidiques. Leur structure est celle d'un cône tronqué, dont l'extérieur hydrophile est porteur de nombreuses fonctions polaires (hydroxylés OH), tandis que l'intérieur forme une cavité apolaire et hydrophobe. Ce caractère amphiphile permet aux cyclodextrines d'inclure dans leur cavité des molécules hydrophobes pour former des complexes d'inclusion solubles dans l'eau. Leur caractère biodégradable les prédispose à des applications importantes dans les domaines agro-alimentaires et pharmaceutiques. L'encapsulation dans les cyclodextrines permet en effet de protéger des molécules fragiles ou d'assurer leur libération lente et contrôlée. De plus, la solubilisation de médicaments, insolubles dans l'eau sous forme de complexes d'inclusion dans les cyclodextrines, permet de disposer de préparations injectables. A titre d'exemple, il y a

lieu de préciser que le mode d'administration d'un médicament joue, très souvent, un rôle déterminant dans l'expression de l'activité pharmacologique. L'encapsulation du principe actif dans une molécule hôte constitue une des approches les plus récentes et les plus prometteuses du transport des médicaments. Ce processus s'applique à de très nombreux médicaments insolubles dans l'eau et dans les fluides physiologiques (anti-inflammatoires, stéroïdes, anti-tumoraux, ...). L'inclusion de ces composés dans les cyclodextrines en milieu aqueux est mise en évidence par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). En association avec l'informatique moléculaire, cette technique permet d'atteindre la structure tridimensionnelle du complexe d'inclusion en solution.

A partir des données fournies par la RMN, on peut envisager d'améliorer les performances des cyclodextrines vis-à-vis d'une classe thérapeutique donnée. Dans un premier temps, la RMN permet de sélectionner la cyclodextrine naturelle la mieux adaptée (α , β ou γ). Ultérieurement, on peut modifier chimiquement cette cyclodextrine pour optimiser les interactions entre la molécule incluse et la cyclodextrine, augmenter la solubilité dans l'eau du complexe d'inclusion ou diriger ce complexe vers l'organe à traiter. Ce dernier aspect constitue le "ciblage moléculaire". Dans cette approche, le véhicule doit permettre d'acheminer le médicament vers le site où son action doit s'exprimer. La molécule, destinée au ciblage de médicaments neurotropes, c'est-à-dire agissant directement au niveau cérébral, est obtenue par greffage sur la β -cyclodextrine d'un peptide (la Leucine-enképhaline) présentant une très grande affinité pour les récepteurs cérébraux de la morphine. Les cyclodextrines apparaissent donc comme d'excellents candidats pour optimiser l'action des médicaments, en particulier, pour ceux très peu solubles dans l'eau. La synthèse de dérivés de ces cyclodextrines est également un élément incontournable de l'amélioration de leurs propriétés. Leur récente production industrielle à coûts modérés, leur disponibilité fondée sur des productions agricoles abondantes ainsi que leur caractère biodégradable confèrent désormais à ces molécules de larges potentialités économiques. Cependant, même lorsque leur utilisation sera plus répandue, les cyclodextrines ne représenteront jamais un fort tonnage, car elles entrent en faible proportion dans un médicament. Les quantités seront d'une autre grandeur en agriculture ou dans l'agroalimentaire: dans le premier cas, ces molécules-paniers peuvent parfaitement "encapsuler" des insecticides, ou encore de l'éthylène, qui contribue à accélérer la maturation des fruits et des légumes. Les cyclodextrines, contenant ces substances, sont répandues sous forme de poudre dans les champs, la pluie se chargeant de les dissoudre. Dans le domaine alimentaire, les applications sont également

nombreuses: les molécules-cages peuvent servir à inclure des arômes (citron, orange, thym, oignon, moutarde, etc.) qui restent stables et protégés de l'oxydation sous leur forme sèche. Elles sont ensuite dissoutes par la salive. On peut aussi faire appel à elles pour extraire la caféine du thé, ou encore les odeurs déplaisantes de certains aliments. Mais les cyclodextrines ne sont pas toujours utilisées en l'état, et doivent donc subir une modification chimique pour obtenir leur plein effet, en lien étroit avec la substance qu'elles sont chargées de véhiculer: la réalisation de "ces costumes sur mesure" nécessite, outre leur synthèse, les puissants moyens de la résonance magnétique nucléaire (RMN), conjugués à la modélisation moléculaire par ordinateur.

Cas des calixa[n]arènes

Les calixa[n]arènes sont des oligomères macrocycliques, issus de la condensation de phénols avec le formaldéhyde, qui renferment habituellement 4, 6 ou 8 unités monomères (n). Ces oligomères cycliques peuvent former des complexes hôte-invité avec des molécules neutres et des cations; en effet, ils contiennent une large cavité hydrophobe et, de fait, ils sont ainsi analogues aux cyclodextrines, mais avec deux différences majeures:

- i) la cavité interne est recouverte par les électrons p des noyaux aromatiques, à l'opposé des cyclodextrines qui sont encadrées essentiellement par des électrons s;
- ii) seule une bordure est recouverte par des groupes hydroxyles, et les noyaux sont reliés par des ponts de méthylène, conduisant à une liberté de rotation beaucoup plus importante des noyaux individuels.

Ainsi, les calixarènes présentent une cavité interne, de type très différent, et une gamme beaucoup plus large de conformères possibles (et par conséquent une taille et une forme de cavité), quand on les compare aux cyclodextrines. Comme attendu, leurs propriétés d'hôte supramoléculaire peuvent par conséquent être distinctives. Les complexes de calixarènes hôte-invité ont été étudiés par spectroscopie à fluorescence.

Cas de l'acide désoxyribonucléique (ADN)

Quant aux molécules d'ADN, il est pleinement établi que, depuis plus de quatre décennies, elles se produisent souvent dans la nature sous forme circulaire.^{1, 4} Eu égard au rôle fondamental joué par l'ADN dans l'organisation des cellules vivantes, la

connaissance de ses propriétés thermodynamiques et conformationnelles, en solution et en l'absence de solvant, s'avère d'une nécessité capitale dans la compréhension de nombreuses découvertes récentes en génétique. Les retombées et les applications du génie génétique dépassent de loin, en fait, les limites de la médecine. Le transfert de gènes dans les plantes a débuté depuis plusieurs décennies et est en expansion rapide. Les buts immédiatement poursuivis sont de conférer aux plantes une résistance aux herbicides, voire aux insectes, aux parasites, aux bactéries ou aux virus. D'autres recherches concernent la protection contre le gel, les vaccinations et l'amélioration des espèces animales. La carte du génôme humain, dont l'analyse détaillée vient d'être livrée, ouvre un immense champ d'espérance pour le traitement et la prévention de maladies, tels le diabète, l'hypertension artérielle, la maladie d'Alzheimer et le cancer, ou de la dépendance aux drogues. Parmi les maladies sur lesquelles les recherches pourraient être accélérées figurent des cancers, la mucoviscidose, la maladie d'Alzheimer, certains défauts congénitaux, des maladies cardiaques ou le Sida. On pourrait tout aussi facilement introduire, par exemple, un gène de la maladie d'Alzheimer pour accélérer les recherches sur un vaccin contre cette affection. En dehors de l'industrie du médicament pris au sens large du terme, le génie génétique est envisageable dans des applications plus spécifiquement industrielles; par exemple, la dégradation, et donc la détoxification, de composés chimiques peu réactifs, la digestion des celluloses en des composés chimiques simples, l'amélioration des fermentations en général, etc.

Cas du polyéthylène cyclique et des polymères cyclo-oléfiniques

Ces dernières décennies témoignent également de l'intérêt, suscité par les polymères cycliques oléfiniques, qui s'est accru de manière drastique en raison de leurs stabilités thermique et chimique, de leurs résistance et module mécaniques élevés qui prennent origine dans le mouvement moléculaire restreint d'un groupement cyclique. En outre, il est reconnu que ces polymères constituent des matériaux optiques prometteurs en raison de leur basse biréfringence.

En effet, tout récemment, Bielawski et ses collaborateurs^{64a} ont développé une nouvelle technique permettant la création de molécules polymériques sous forme de boucles fermées, voire la synthèse de polymères cycliques. Pour ce faire, Bielawski et al.^{64a} ont conçu un complexe métallique cyclique, à base de ruthénium, qui retient simultanément les extrémités des chaînes de polymère en croissance, durant la synthèse, tandis que la

catalyse de l'addition du monomère continue. Ensuite, le complexe métallique est éliminé, donnant ainsi lieu à la formation d'un polymère cyclique. Certains polymères cycliques ont été antérieurement synthétisés en petites quantités et étudiés au laboratoire. Cependant, la plupart des investigations ont été menées sur le plan théorique. Ainsi, les catalyseurs nouvellement développés peuvent être à présent employés pour tester expérimentalement les modèles théoriques inhérents au comportement des matériaux, puisqu'en l'état actuel de la recherche, les polymères cycliques peuvent être accessibles en grandes quantités.^{64a, b} Ces chercheurs ont eu recours, pour la première fois, à cette nouvelle technique permettant la synthèse de polyéthylènes cycliques. Ils ont montré que les propriétés physiques de ces derniers diffèrent clairement de celles de leurs homologues linéaires traditionnels. Outre leurs applications pratiques potentielles, les nouveaux polymères cycliques constituent un avantage indéniable pour les scientifiques polyméristes, comme ils aident à élucider et à résoudre de nombreuses questions, liées à la structure moléculaire et à leurs propriétés, qui, en l'état actuel des connaissances, demeurent sans réponse.

Les copolyoléfines cycliques (COCs) et, spécialement, ceux contenant l'éthylène et le norbornène, ont fait l'objet d'un travail considérable sur le double plan industriel et académique.^{64a, b} Ceci est principalement dû aux propriétés physiques remarquables des matériaux obtenus. Les copolymères d'éthylène et de norbornène se caractérisent par des températures de transition vitreuse élevées, une excellente transparence, une basse densité, une barrière à la vapeur d'eau élevée et une bonne résistance thermique et chimique. En outre, ces matériaux peuvent être thermoformés en recourant à des techniques conventionnelles, telles que le moulage par injection, le moulage par soufflage ou l'extrusion.

Les caractéristiques uniques des copolymères (COCs) trouvent leur usage dans de nombreuses applications, y compris les domaines de l'optique à haute performance, médical et électrique ainsi que l'industrie de l'emballage. Les COCs sont produits en quantités commerciales depuis le début des années 2000 par Ticona (Allemagne). La synthèse du copolymère implique une technologie basée sur le zirconocène. Les COCs sont aussi disponibles en quantités industrielles à Mitsui (Japon). Cependant, une recherche considérable est encore en cours de réalisation sur de nouveaux complexes organométalliques en vue d'atteindre des activités plus élevées, de contrôler le taux d'insertion de l'oléfine cyclique et la structure du copolymère. Plusieurs systèmes catalytiques actifs ont été mis en lumière, notamment les métallocènes (zirconocènes et

titanocènes), les complexes neutres à base de nickel et les complexes pyrrolide/imine à base de titane, ont été éprouvés comme étant ceux parmi les plus actifs. Le Zeonor est disponible dans différents grades avec des températures de transition vitreuse différentes. Trois séries sont disponibles: 1000, 1400 et 1600, avec des T_g respectives de 100, 140 et 165°C. Mais quatre produits sont sur le marché: le 1020 R se caractérise par une bonne résistance aux chocs et une barrière à la moisissure, le 1060 R est un grade haute fluidité, le 1420 a une température de transition vitreuse de 140°C et enfin le 1600 R a une T_g de 165°C et une haute résistance à la chaleur. Le Zeonor a une densité de 1.0, l'une des plus basses parmi les polymères amorphes, précise-t-on chez Zeon. Ce qui permet de réduire le poids des pièces finies de 20 % par rapport au PMMA et au PC, poursuit-on. Par ailleurs, le producteur met en avant la haute transmission lumineuse de son produit, de 92 % et ceci pour une épaisseur de 3 mm. Il rajoute que la fluidité du Zeonor est 2 à 3 fois supérieure à celle d'un PMMA pour une résistance à température équivalente. S'agissant du Zeon, il pourrait être utilisé par exemple pour des pièces d'affichages à cristaux liquides, en raison de sa clarté et de sa fluidité qui permet de réaliser de grandes pièces de faible épaisseur. De plus, en raison de sa faible capacité d'absorption d'eau, il permet le moulage de pièces avec un gauchissement et une distorsion faibles. Autre application, des pièces pour lentilles internes ou extensions de phares en automobile. Nippon Zeon compte également trouver des applications dans les films d'emballage, ou encore dans le domaine de l'électricité et l'électronique (les semi-conducteurs).

3. Analyse Comparative de Quelques Propriétés Thermodynamiques et Conformationnelles de Polymères Linéaires et de leurs Homologues Cycliques

D'un point de vue théorique, la statistique des chaînes linéaires est relativement bien élucidée aussi bien en solution diluée qu'en régime concentré.¹⁶ En effet, diluées dans un bon solvant, les chaînes gonflent, tandis qu'en solution concentrée, elles obéissent à une statistique Gaussienne. Ce comportement ne peut pas être systématiquement élargi aux polymères cycliques pour le simple fait que la seule caractéristique, particulièrement nouvelle, est la liaison chimique reliant par covalence les premier et dernier motifs monomères. En somme, cette généralisation ne peut être faite sans précautions particulières. A titre d'exemple, l'approximation Gaussienne ne convient qu'en régime dilué et des écarts importants apparaissent en milieu concentré où la présence de contraintes topologiques, spécifiques aux anneaux noués et/ou attachés,

induit des changements importants dans le comportement de phases et la statistique conformationnelle des chaînes. Des simulations sur ordinateur ont été activement utilisées pour étudier la statistique des polymères cycliques, le plus souvent, en l'absence de solvant. En s'appuyant sur des simulations sur ordinateur, divers auteurs^{1, 8, 10, 11, 36-43} ont relevé que les contraintes topologiques peuvent, en particulier, donner lieu à une nouvelle statistique des chaînes différente de celle observée habituellement. En particulier, ils ont suggéré que, dans une phase fondue d'anneaux identiques, chacun de ces derniers présente une conformation collapsée par opposition à la conformation gonflée engendrée lorsque chacun d'eux est dilué en présence de chaînes linéaires de la même espèce chimique à l'état fondu. D'autre part, Vologodski et ses collaborateurs¹²⁻¹⁴ ont montré que les polymères cycliques sont le siège d'interactions entropiques qui s'opposent à l'interpénétration des chaînes en raison de la conservation des états topologiques d'anneaux non attachés. Ils ont observé, par ailleurs, que les interactions de volume exclu interchaînes, en solution diluée, sont présentes même à la température thêta ordinaire. De même, Iwata et Kimura¹⁵ ont développé un autre modèle qui tient compte de la répulsion interanneaux à l'état ordinaire non perturbé et suggéré aussi que la température thêta d'une chaîne cyclique est plus faible que celle observée d'ordinaire pour son homologue linéaire. Il est intéressant de préciser que la configuration des chaînes linéaires à la température thêta correspond simultanément à des dimensions non perturbées, à un second coefficient du viriel nul et à un début de contraction ou, éventuellement, à un effondrement de la chaîne.¹⁶ Cette dernière observation incline à penser que la caractérisation de l'état thêta des polymères cycliques devrait être basée non seulement sur l'annulation du second coefficient du viriel mais aussi sur la recherche de conditions sous lesquelles la distribution des monomères le long d'une chaîne donnée, autour du centre de masse, satisfait à une statistique Gaussienne et la conformation de celle-ci est idéale. La difficulté provient du fait que, même dans les conditions thêta ordinaires, des effets importants de volume exclu intramoléculaire sont attendus pour des chaînes cycliques en solution. De plus, même en l'absence de nœuds, un polymère en anneaux présente des interactions de volume exclu intrachaînes qui engendrent, par suite, une modification de la loi de puissance régissant ses propriétés physiques. Pour bon nombre d'auteurs, ce comportement est imputable à un accroissement de la densité en monomères et, pour d'autres, il serait dû à d'éventuelles contraintes topologiques.

Une caractérisation préliminaire des polymères cycliques en solution diluée a été menée en recourant à des techniques, telles que la chromatographie d'exclusion stérique

(SEC), les chromatographies par perméation de gel (CPG) préparative et analytique, la viscosimétrie, etc; cependant, pour une caractérisation plus précise de leurs propriétés thermodynamiques et structurales (taille et conformation), on a souvent recours aux techniques de diffusion de lumière et de neutrons.¹⁷⁻³²

A cet égard, des mesures du second coefficient du viriel A_2 de divers polymères cycliques en solution diluée, ont établi un abaissement significatif de la température θ (de l'ordre de 6°C), quand on la compare à celle de leurs homologues linéaires. Cette observation révèle l'existence de fortes interactions de volume exclu qui engendrent un second coefficient du viriel positif même à la température θ ordinaire; en effet, des données de diffusion de lumière, relatives à des fractions de PS cyclique en solution diluée dans le cyclohexane à 35°C, ont mis en évidence que le second coefficient du viriel est positif tandis que, pour son homologue linéaire, placé dans les mêmes conditions, A_2 est nul à cette température. Des recherches actives ont montré que, dans le cas du PS cyclique, il se produit une diminution de la température θ de l'ordre de 5°C, conduisant ainsi à une nouvelle température qui se situe à 30°C.^{18, 19}

Conjointement à ces observations, des mesures de diffusion de neutrons, réalisées avec des fractions de PS linéaire et cyclique dans le cyclohexane deutérié, fournissent des températures θ qui atteignent respectivement 40°C et 35°C.²⁰⁻²³

Par ailleurs, Goddard III et al.¹⁰⁷ ont examiné les effets d'architecture de chaîne cyclique sur les propriétés de solutions diluées de polyéthylène par dynamique moléculaire. Pour ce faire, ces auteurs ont eu recours à différentes méthodes de dynamique moléculaire. En vue d'inclure les effets de solvant dans l'estimation de ces propriétés, ils ont utilisé un facteur d'échelle de van der Waals, déterminé pour chaque solvant, correspondant à la condition θ . Cette approche prédit que la température θ du PE cyclique est environ de 10% plus faible que celle de son homologue linéaire. Ces prédictions peuvent être confrontées aux résultats expérimentaux observés pour le polystyrène (PS), où la température θ du PS cyclique est de 2% plus faible, quand on la compare à celle de son homologue linéaire de masse équivalente. Pour des conditions correspondant au n-pentane en tant que solvant, ces auteurs prédisent que

$$\frac{\langle R_g^2 \rangle_r}{\langle R_g^2 \rangle_l} = 0.59, \text{ quelle que soit la température située au-dessus de 350 K. Cet écart par}$$

rapport à la valeur (située dans la plage 0.50-0.53), attendue à partir de la théorie

analytique, est dû à la compétition entre la rigidité des chaînes et les effets de volume exclu. Pour calculer la viscosité intrinsèque des PEs linéaire et cyclique, ces auteurs ont élargi la théorie du type Bloomfield-Zimm en incluant des corrections prenant origine dans la rigidité des chaînes. Les résultats obtenus montrent que, dans les conditions de solvant thêta, le rapport de la viscosité du PE cyclique à celle de son homologue linéaire vaut 0.71, révélant ainsi qu'il est de 7% plus élevé que la valeur de 0.66 déduite à partir du modèle de chaîne librement jointe. Cette différence est attribuable à l'importance de la valeur du rapport $\frac{\langle R_g^2 \rangle_r}{\langle R_g^2 \rangle_l}$ obtenue par simulation, comparée à celle relevée par voie expérimentale.

Par ailleurs, des travaux, effectués par Semlyen et ses collaborateurs,^{1, 26-33} sur le comportement du PDMS cyclique, de poids moléculaire de l'ordre de 30000 g/mol, en solution dans le benzène deutérié, ont confirmé la prédiction théorique selon laquelle le rapport du rayon de giration quadratique moyen d'un polymère linéaire à celui de son homologue cyclique est égal à 2 à la température thêta ordinaire.

Dans cet ordre d'idées, Léonard et ses collaborateurs⁵⁶⁻⁶¹ ont récemment rapporté que certaines réactions de polymérisation donnent lieu à des quantités importantes d'oligomères cycliques, d'où l'importance de connaître les propriétés thermodynamiques des mélanges contenant ces oligomères. Afin de vérifier si les propriétés des oligomères cycliques diffèrent de façon significative de celles de leurs homologues linéaires, ces auteurs ont récemment mesuré les interactions oligomère-solvant pour des oligomères cycliques et linéaires dans deux solvants différents, en l'occurrence le chloroforme et le dioxane. Les oligomères cycliques sont obtenus en faisant réagir les sels de césium de diacides de chaînes de polyméthylènes avec du dibromométhane. Des cycles et des chaînes, comptant 15 et 25 atomes, ont été étudiés. Les valeurs des interactions varient notablement selon la dimension des chaînes et des cycles. Des mesures réalisées sur des mélanges ternaires cycle-chaîne-solvant ont permis de mettre en exergue que les interactions cycle-chaîne sont indépendantes du solvant et de la concentration.

S'agissant de solutions binaires (oligomère linéaire/solvant, oligomère cyclique/solvant et oligomère linéaire/homologue cyclique) et ternaires (oligomère linéaire/homologue cyclique/solvant), les paramètres d'interaction χ afférents ont été déterminés à partir de mesures de pression de vapeur réalisées sur les solutions correspondantes à différentes températures. Le point clef de cette étude a été de déduire l'effet de la configuration cyclique sur le terme entropique du paramètre d'interaction. Cette

configuration cyclique donne lieu à une manière différente de définir un "segment" dans le réseau où sont disposées les molécules cycliques et celles de solvant. L'écart entre configurations linéaire et cyclique est d'autant plus prononcé que la masse moléculaire des oligomères est plus faible.

4. Motivations et Organisation de la Thèse

A la lumière des travaux rapportés dans la littérature,^{62, 63} il apparaît clairement que les propriétés de diffusion et le comportement de phases des polymères cycliques n'ont retenu l'attention que d'un nombre relativement limité de scientifiques, quand on les compare à ceux de leurs homologues linéaires de même masse moléculaire.

Pour combler quelque peu cette lacune, cette thèse, qui s'articule autour de cinq chapitres, se veut une contribution à l'étude comparative des propriétés thermodynamiques et structurales de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques en solution et à l'état fondu.

Après une introduction générale, passant en revue les motivations ayant présidé au choix de ce sujet en pleine effervescence, quelques applications qui suscitent le plus d'intérêt parmi les chercheurs, une approche concise de quelques propriétés thermodynamiques et conformationnelles de polymères cycliques et de leurs correspondants linéaires, *le premier chapitre* consiste en une analyse comparative approfondie des propriétés thermodynamiques et structurales de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques en solution et à l'état fondu; cette étude se justifie par le fait que, jusqu'à une date relativement récente, une compilation, représentative de travaux concernant de telles propriétés, faisait défaut dans la littérature. Pour pallier cette insuffisance et sans avoir la prétention d'être exhaustif, ce chapitre fait le bilan des travaux de recherche poursuivis dans ce domaine en expansion rapide; en effet, nous y avons passé en revue les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature et ceux obtenus sur la base de modèles analytiques et par simulation sur ordinateur. Une analyse comparative de telles propriétés révèle, dans bien des cas, des écarts substantiels entre polymères linéaires et leurs homologues cycliques; nous avons, en particulier, mis en lumière certaines de ces différences et montré la nécessité de consentir davantage d'efforts pour mieux cerner les propriétés statistiques des polymères, en général, et celles des polymères cycliques, en particulier.

miscibilité, sont prises. A cet effet, il est utile de préciser qu'il existe divers moyens pour accroître la miscibilité des polymères. Une première voie, qui consiste à dissoudre un mélange d'homopolymères dans un solvant commun, a pour effet d'engendrer une augmentation substantielle de l'entropie de mélange et une réduction des interactions enthalpiques. Cette procédure est souvent employée dans les derniers stades de la préparation d'alliages d'homopolymères et de l'élaboration de matériaux composites nouveaux. Pour les mêmes besoins, un second procédé consiste à introduire des charges électrostatiques qui produisent des forces de Coulomb à longue portée entre particules: c'est le cas des systèmes biologiques où les mélanges de macromolécules chargées donnent lieu à des structures complexes qui jouent un rôle clé dans la régulation des fonctions vitales au sein des organismes vivants. Une troisième technique fait appel à des procédés chimiques, tels que la synthèse de copolymères comportant des motifs constitutifs de structures chimiques différentes; ainsi, à titre d'exemple, pour réaliser un alliage de polystyrène et de polyacrylonitrile (PAN), il suffit de préparer un copolymère qui contient un nombre déterminé de motifs constitutifs de styrène et d'acrylonitrile. Une quatrième possibilité, consistant en l'adjonction d'un copolymère séquencé linéaire, dont les séquences sont de même espèce que les homopolymères en présence, induit un accroissement de la miscibilité de ces derniers. Il y a lieu de noter que la réticulation et l'introduction d'interactions spécifiques, du type de van de Waals ou par ponts hydrogène, sont également de nature à compatibiliser les systèmes donnant lieu à des mélanges de polymères immiscibles.

Il résulte des considérations, qui viennent d'être exposées, que les expérimentateurs privilégient la conception de matériaux polymériques, à base d'alliages de polymères, à la synthèse de nouvelles macromolécules; *aussi, avons-nous destiné le troisième chapitre* à l'étude théorique des propriétés de diffusion et du comportement de phases des systèmes de copolymères biséquencés cycliques et d'homopolymères parents; cette étude s'inspire autant de celle, réalisée par Hashimoto et coll.,^{49, 50} avec des polymères linéaires, que par les besoins exprimés sur le plan industriel. En particulier, nos résultats sont confrontés à ceux rapportés dans le cas de leurs homologues linéaires. Suivant la concentration du copolymère, on peut observer l'effet combiné des transitions de séparations macrophase et microphase, indépendamment de l'architecture des chaînes. Les diagrammes de phases, y afférents, montrent que la présence d'un copolymère séquencé linéaire contribue à améliorer la compatibilité du mélange d'homopolymères vis-à-vis de la séparation de phases; cet effet compatibilisant

s'accentue davantage si l'on substitue le copolymère linéaire à son homologue cyclique. Bien que les effets de contraintes topologiques et les interactions aient été négligés dans le cas des chaînes cycliques, cette étude nous a permis néanmoins de préconiser, outre les diverses voies passées en revue plus haut, une technique, alternative à la synthèse de nouvelles macromolécules, qui consiste tout simplement à remplacer, dans le mélange ternaire considéré, le copolymère linéaire par son homologue cyclique dont la finalité est de compatibiliser substantiellement le mélange d'homopolymères.

Outre les considérations évoquées plus haut, il y a lieu de souligner qu'une description détaillée des effets de volume exclu sur les propriétés thermodynamiques et structurales des polymères cycliques en bon solvant fait encore défaut. Forts de cette constatation et eu égard aux insuffisances présentées par les modèles rapportés dans la littérature (tels ceux de Flory, de Zimm-Bloomfield et de Yu-Fujita), *aussi avons-nous consacré le quatrième chapitre à l'étude de ces propriétés en concentrant particulièrement notre attention sur les interactions de volume exclu et leurs effets sur les propriétés structurales, telles que le rayon de giration, le facteur de forme et le facteur de structure. Pour ce faire, nous avons suggéré un modèle empirique, décrivant la distance quadratique moyenne entre deux points i et j , séparés par n monomères, le long d'une portion de chaîne cyclique, et comparé ses prédictions à celles d'autres modèles, tels que ceux de Flory,^{51, 52} de Bloomfield-Zimm⁵³ et de Yu-Fujita.⁵⁴ En outre, pour mettre en lumière les effets de fermeture de la chaîne dans les conditions de bon solvant, nous avons comparé les propriétés des chaînes cycliques à celles de leurs homologues linéaires, en confrontant bien évidemment nos résultats aux données expérimentales et de simulation disponibles dans la littérature. Cette étude a eu le mérite de proposer un nouveau modèle qui présente l'avantage de conduire à des résultats qui s'accordent relativement bien avec de telles données.*

Le dernier chapitre, débouchant tout naturellement sur la discussion des résultats dignes d'intérêt et les conclusions y afférentes, s'achève par la présentation de quelques perspectives.

Références Bibliographiques

1. Semlyen, J. A. *Cyclic Polymers*, Chapter 1, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
2. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, 1953.
3. Clarson, S. J. and Semlyen, J.A. (Eds.) '*Siloxane Polymers*', Prentice Hall, London, 1993.
4. (a) Semlyen, J A. *Large Ring Molecules*, Chapter 1, Semlyen, J. A. (Editor), John Wiley and Sons Ltd., New York, 1996; (b) Semlyen, J. A. *Cyclic Polymers*, Second Edition Edited by Semlyen, J. A., Kluwer-Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, 805 pages: The Book Has an Introductory Chapter by Semlyen, J. A. Entitled "*Cyclic Polymers: The First Forty Years*", 40 pages, 2000; (c) Benmouna, M. and Maschke, U. *Theoretical Aspects of Cyclic Polymers: Effects of Excluded Volume Interactions*, Chapter 16, Second Edition, Edited by Semlyen, J. A., Kluwer-Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, 2000.
5. Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A)* 1963, 50, 730.
6. Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromolecules* 1983, 16, 843.
7. Brereton, M.; Vilgis, T. A. *J. Phys. A : Math. Gen.* 1995, 28, 1149.
8. Pakula, T.; Geyler, S. *Macromolecules* 1988, 21, 1665.
9. (a) Bendler, M.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, 1978 ; (b) Saenger, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 344-362; (c) Perly, B.; Djedaïni-Pilard, F. and Berthault, P. *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives*, Editions de Santé, Paris (1990), Chapter 5; (d) Djedaïni-Pilard, F. and Perly, B. *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives*. Editions de Santé, Paris, (1990) Chapter 6; (e) Wagner, Brian D.; Stojanovic, N.; Leclair, G. and Jankowski, Christophe K. J. *Incl. Phenom. Macro. Chem.* 2003, 45, 275. (f) Wagner, Brian D.; Sherren, Adam C. and

- Rankin, Matthew A. *Can. J. Chem.* 2002, 80, 1210; (g) Wagner, Brian D. and Fitzpatrick, Shannon J. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 2000, 38, 467; (h) Wagner, Brian D. and MacDonald, Penny J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, 114, 151.
10. Cates, M. E.; Deutsch, J. M. *J. Phys. (Paris)* 1986, 47, 2121.
 11. Müller, M.; Wittmer, J. P.; Cates, M. E. *Phys. Rev. E* 1996, 53, 5063.
 12. Vologodskii, A. V.; Lukashin, A. V.; Frank-Kamenetskii, M. D.; Anshelevich, V. V. *Sov. Phys. JETP* 1974, 39, 1059.
 13. Vologodskii, A. V.; Lukashin, A. V.; Frank-Kamenetskii, M. D. *Sov. Phys. JETP* 1975, 40, 932.
 14. Frank-Kamenetskii, M. D.; Lukashin, A. V.; Vologodskii, A. V. *Nature (London)* 1975, 258, 398.
 15. Iwata, K.; Kimura, T. J. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 2039.
 16. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971.
 17. Higgins, J. S.; Benoît, H. *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
 18. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 493.
 19. Candau, F.; Rempp, P.; Benoît, H. *Macromolecules* 1972, 5, 627.
 20. Hild, G.; Strazielle, C.; Rempp, P. *Eur. Polym. J.* 1983, 19, 721.
 21. McKenna, G. B.; Hadziioannou, G.; Lutz, P.; Hild, G.; Strazielle, C.; Straupe, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 498.
 22. Higgins, J. S.; Ma, K.; Nicholson, L. K.; Hayter, J. B.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 793.
 23. ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1987, 20, 3.

24. ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1987, 20, 480.
25. Santore, M. M.; Han, C. C.; McKenna, G. B. *Macromolecules* 1992, 25, 3416.
26. Clarson, S. J.; Semlyen, J. A.; Horska, J.; Stepto, R. F. T. *Polym. Commun.* 1986, 27, 312.
27. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1980, 21, 781.
28. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1982, 23, 869.
29. Edwards, C. J. C.; Rigby, D.; Stepto, R. F. T.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 391 and 395.
30. Edwards, C. J. C.; Rigby, D.; Stepto, R. F. T.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 395.
31. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T. *Cyclic Polymers*, Chapter 4, Semlyen, J.A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
32. Clarson, S. J.; Dodgson, K.; Semlyen, J.A. *Polymer* 1985, 26, 925.
33. Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1977, 18, 1265.
34. (a) de Gennes, P. G. *Phys. Lett.* 1972, 38A, 339; (b) Wilson, K. Kogut, J. *Phys. Rep.* 1974, 12C, 77; ; (c) Berne, B.; Pecora, R. "*Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*", Wiley Interscience, New York, 1976; (d) de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
35. Utracki, L. A. *Polymers Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, New York, 1989.
36. Šolc, K. *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practises*, Harwood Academic Publishers, London, 1982.
37. Pakula, T. *Macromolecules* 1987, 20, 679 and 2909.
38. Pakula, T.; Geyley, S. *Macromolecules* 1987, 20, 2909.
39. Geyley, S.; Pakula, T. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988, 9, 617.

40. des Cloizeaux, J.; Mehta, M. L. *J. Phys. (Paris)* 1979, 40, 665.
41. Croxton, C. A. *Macromolecules* 1992, 25, 4352.
42. Croxton, C. A. *Macromolecules* 1991, 24, 537.
43. Otto, M.; Vilgis, T. A. *J. Phys. A.: Math. Gen.* 1996, 29, 3893.
44. Vilgis, T. A.; Otto, M. *Elasticity of Olympic Gels*, Preprint 1997.
45. Dagger, A. C.; Semlyen, J. A. *Polym. Prepr.* 1998, 579.
46. Yin, R.; Hogen-Esch, T. E. *Polym. Prepr.* 1992, 33, 239.
47. Yin, R. Ph. D, Thesis, University of Southern California, Los Angeles, CA, 1993.
48. Amis, E. J.; Hodgson, D. F.; Wu, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 2049.
49. Ijichi, Y.; Hashimoto, T. *Polym. Commun.* 1988, 29, 135.
50. Tanaka, H.; Hashimoto, T. *Polym. Commun.* 1988, 29, 212.
51. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, 1953.
52. Flory, P. J.; Jernigan, R. L. *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 3509.
53. Bloomfield, V. A.; Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 315.
54. Yu, H.; Fujita, H. *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 1115.
55. Encyclopædia Universalis France S.A. Copyright, 1997.
56. Léonard, J. *J. Phys. Chem* 1989, 93, 4346-4351.
57. Léonard, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1993, 31, 1496.
58. Bui, V. T.; Hamdouni, A.; Léonard, J. *Can J. Chem Eng.* 1992, 70, 153.
59. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 2797.
60. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 681.
61. Xu, R. Ph. D. Thesis, Laval University: Quebec, Canada, 1996.
62. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen, B. *Recent Res. Devel. Polym. Sci.* 1997, 1, 175-204.

63. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Bensafi, A.; Larabi, L. *Rev. Mar. Sci. Phys.* 2002, 2(1), 127-148.
64. (a) Bielawski, C.W.; Benitez, D. and Grubbs, R.H. *Science* 2002, 2041. (b) McLeish, T. *Science* 2002, 2005.
65. Semlyen et al. *Studies of Cyclic and Linear Poly(dimethylsiloxanes)*: Parts 1-34, *Polymer* 1977-99.
66. Cosgrove, T.; Turner, M. J.; Griffiths, P. C.; Hollingshurst, J.; Shenton, M. J. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1996, 37(9), 1535-1540.
67. Goodwin, A. A.; Beevers, M. S.; Clarson, S. J. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1996, 37(13), 2603-2607.
68. Goodwin, A. A.; Beevers, M. S.; Clarson, S. J. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1996, 37(13), 2597-2602.
69. Semlyen, J. A. *Polymer News* 1996, 21, 10, 350-351.
70. Semlyen, J. A.; Wood, B. R.; Cosgrove T.; Turner, M. J.; Griffiths, P. C.; Hollingshurst, J.; Shenton, M. J. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1996, 37(9), 1535-1540.
71. Goodwin, A. A.; Beevers, M. S.; Clarson, S. J. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1996, 37(13), 2597-2602.
72. Goodwin, A. A.; Beevers, M. S.; Clarson, S. J. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1996, 37(13), 2603-2607.
73. Semlyen, J. A. *Polymer News* 1996, 21(10), 350-351.
74. Semlyen, J. A. and Wood, B. R. *Polymer News* 1996, 21(10), 335-339.
75. Wood, B. R.; Semlyen, J. A. and Hodge, P. *Polymer* 1997, 38, 1191-1194.
76. Hamilton, S. C. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1997, 38(7), 1685-1691.
77. Bryant, J. J. L. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1997, 38(10), 2475-2482.
78. Bryant, J. J. L. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1997, 38(17), 4531-4537.

79. Wood, B. R.; Semlyen, J. A. and Hodge, P. *Polymer* 1997, 38(9), 2287-2290.
80. Semlyen, J. A.; Bryant, J. J. L.; Hamilton, S. C. and Wood, B. R. *American Chemical Society Polymer Preprints* 1997, 38(2), 189-190.
81. Cronin, L.; Moore, M. H.; Semlyen, J. A. and Wood, B. R. *Acta Crystallographica* 1997, C53, 940-942.
82. Wood, B. R.; Hamilton, S. C. and Semlyen, J. A. *Polym. Inter.* 1997, 44, 397-401.
83. Wood, B. R.; Semlyen, J. A. and Hodge, P. *Polymer* 1997, 38, 1191-194.
84. Hamilton, S. C. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1997, 38(7), 1685-1691.
85. Bryant, J. J. L. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1997, 38(10), 2475-2482.
86. Bryant, J. J. L. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1997, 38(17), 4531-4537.
87. Wood, B. R.; Semlyen, J. A. and Hodge, P. *Polymer* 1997, 38, 9, 2287-2290.
88. Semlyen, J. A.; Bryant, J. J. L.; Hamilton, S. C. and Wood, B. R. *American Chemical Society Polymer Preprints* 1997, 38, 2, 189-190.
89. Cronin, L.; Moore, M. H.; Semlyen, J. A. and Wood, B. R. *Acta Crystallographica* 1997, C53, 940-942.
90. Wood, B. R.; Hamilton, S. C. and Semlyen, J. A. *Polym. Inter.* 1997, 44, 397-401.
91. Dagger, A. C. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1998, 39, 2621-2627.
92. Hamilton, S. C.; Semlyen, J. A. and Haddleton, D. M. *Polymer* 1998, 39, 3241-3252.
93. Semlyen, J. A. American Chemical Society, *Polymer Preprints* 1998, 39 (1) 441-442.
94. Dagger, A. C. and Semlyen, J. A. *American Chemical Society, Polymer Preprints* 1998, 39 (1), 579-580.
95. Dagger, A. C. and Semlyen, J. A. *Polymer*, 1999, 40 (3), 3243-3245.
96. Dodgson, K.; Heath, R. E. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1999, 40, 3995-3999.
97. Foxon, S. P.; Semlyen, J. A. and Wood, B. R. *Acta Cryst.* 1999, 10, 6111-6113.

98. Semlyen, J. A. *Chemistry Review* 1999, 20-24.
99. Heath, R. E.; Wood, B. R. and Semlyen, J. A. *Polymer* 2000, 41, 1487-1495.
100. Clarson, S. J. and Semlyen, J. A. (Eds.), "*Siloxane Polymers.*" PTR Prentice Hall, New Jersey. 1983.
101. Dodgson, K.; Sympson, D. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1978, 19, 1285.
102. Higgins, J. S.; Dodgson, K. and Semlyen, J. A. *Polymer* 1979, 20, 553.
103. Higgins, J. S.; Dodgson, K; Semlyen, J. A. *Polymer* 1979, 20, 553.
104. Chojnwski, J.; Wilczek, L. *Makromol. Chem.* 1979, 180, 117.
105. Dodgson, K.; Sympson, D.; Semlyen, J.A. *Polymer* 1978, 19, 1285.
106. Dagger, A.C.; Semlyen, J.A. *Polym. Commun.* 1999, 40, 3243.
107. Jang, S. S.; Çahin, T. and Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* 2003, 119(3) 1843.

CHAPITRE 1

Etude Comparative des Propriétés
Thermodynamiques et Structurales des
Polymères linéaires et Cycliques en
Solution et à l'Etat Fondu

1.1. Introduction

Depuis le début des années 1940, l'effet de cyclisation sur la statistique conformationnelle, les dimensions moléculaires et le comportement de phases des polymères linéaires, en solution diluée, suscite l'intérêt des physiciens polyméristes; en effet, les aspects théoriques de ce problème ont été examinés successivement par Stockmayer, Bloomfield, Zimm,^{42, 53} et Casassa.⁷² En particulier, différents modèles, susceptibles de décrire la conformation de chaînes, ont été proposés par divers auteurs;^{12, 42, 52, 53, 72} par ailleurs, il est solidement établi que les polymères cycliques peuvent être l'objet de contraintes topologiques particulières (dues à la présence d'anneaux noués et/ou attachés, à l'absence de bouts de chaîne, etc...) qui sont de nature à modifier la statistique conformationnelle des chaînes correspondantes.

Les premières investigations systématiques de l'effet de cyclisation sur les propriétés structurales de polymères en solution, menées par Semlyen et al.¹ avec des fractions de PDMS de masses moléculaires atteignant jusqu'à 30000 g/mol, remontent à la fin des années 1980; ces travaux ont été suivis d'une étude similaire réalisée par Lutz et al.² avec des échantillons de PS cyclique préparés par Hild et al.³ Geiser et coll.,⁴ Roovers et autres⁵ et Vollmer et collaborateurs;⁶ ces derniers ont synthétisé le polystyrène (PS) cyclique suivant une procédure similaire à celle employée par Hild et al.^{15, 18} Les comparaisons, faites séparément par ces auteurs, ont révélé que les propriétés structurales des polymères linéaires se distinguent sensiblement de celles de leurs homologues cycliques placés dans des conditions similaires.

Quant au traitement de leurs propriétés thermodynamiques en solution, il est souvent d'usage de recourir aux théories, basées sur des modèles de réseau, qui conduisent traditionnellement à des équations relativement simples; en effet, la description des propriétés de systèmes polymériques en solution nécessite la connaissance d'un nombre très limité de paramètres. En dépit de leur insuffisance, ces théories, encore largement utilisées, fournissent des résultats satisfaisants, eu égard à la précision requise pour la plupart des applications. Elles servent aussi de base pour le traitement de problèmes plus complexes, tels que la stabilité des mélanges polymériques ou l'effet de la masse moléculaire sur la solubilité d'un polymère donné.

Les traitements de réseau, évoqués précédemment, s'appliquent strictement aux

polymères linéaires flexibles; cependant, depuis plus d'une vingtaine d'années, la synthèse des polymères cycliques fait l'objet d'une attention grandissante en raison des larges perspectives qu'elle ouvre au domaine de la chimie des composés macrocycliques; en effet, outre la possibilité de préparer des oligomères cycliques, des mésocycles, et même des polymères cycliques (tels les polyesters, les polyamides, les polyéthers et les polycalcènes, via des réactions de polymérisation impliquant un équilibre thermodynamique entre chaînes linéaires et leurs homologues cycliques), des fractions de PS et de PDMS macrocycliques ont été également préparées avec succès.³ A l'exception des polycarbonates, la quasi-totalité des polymères cycliques, bien documentés dans la littérature, ne sont pas encore disponibles sur le marché; néanmoins, le regain d'intérêt, suscité par ces systèmes polymériques, justifie pleinement l'étude de leurs propriétés thermodynamiques.

Vers la fin des années 1980, Léonard proposa un modèle de réseau³⁸ permettant de traiter les propriétés thermodynamiques de polymères cycliques en solution. Une approche, similaire à celle de Flory-Huggins,³⁴ a été adoptée dans le but d'établir des équations qui reflètent les effets d'architecture de chaîne sur les propriétés de mélange; en effet, les prédictions, basées sur ce modèle relativement nouveau, font apparaître que les propriétés thermodynamiques de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques en solution sont nettement différenciées; cependant, l'écart entre ces deux espèces polymériques, très perceptible dans le domaine des faibles masses moléculaires, est d'autant plus atténué que le degré de polymérisation devienne plus important. Du fait de cette différence, les équations, exprimant les propriétés thermodynamiques des mélanges ternaires de polymères linéaire et cyclique en solution, devraient s'écarter de celles établies pour les systèmes formés exclusivement des chaînes linéaires correspondantes. A cet égard, Léonard et al.³⁹ ont élargi le modèle de réseau, en forme de nids d'abeilles, aux mélanges de polymères linéaire et cyclique en solution. Par ailleurs, il y a lieu de préciser que, tout comme le comportement de phases des polymères linéaires en solution diffère clairement de celui des monomères précurseurs placés dans des conditions similaires, les propriétés des polymères cycliques ne sont non seulement pas toutes bien définies mais aussi elles devraient se différencier substantiellement de celles des oligomères correspondants; d'autre part, la coexistence de molécules linéaires et cycliques, au cours de nombreuses polymérisations, est à l'origine de l'intérêt suscité

par de tels systèmes en présence de chaînes linéaires;^{38, 39} Dans ce cas, la présence d'un polymère cyclique peut affecter fortement les propriétés des matériaux polymériques. De plus, si un équilibre entre chaînes linéaires et leurs homologues cycliques est établi au cours d'une polymérisation, la position de cet équilibre peut être affectée par le comportement de phases du milieu, par analogie au cas de l'équilibre entre monomères et polymère linéaire correspondant.^{38, 39}

En premier lieu, nous examinons les propriétés thermodynamiques de polymères cycliques en solution et en phase fondue et comparons les résultats obtenus à ceux rapportés pour les systèmes formés de leurs homologues linéaires. Pour ce faire, nous considérons l'entropie de mélange de divers systèmes polymériques, en solution et en l'absence de solvant, dans le cadre du modèle de réseau suggéré par Léonard.^{38, 39} Cette propriété de mélange est appréhendée, en particulier, pour les systèmes suivants:

- Polymère Linéaire/Solvant
- Polymère Cyclique/Solvant
- Polymère Linéaire/Polymère Cyclique/Solvant

Nous aborderons ensuite l'abaissement de la température θ des chaînes cycliques en solution diluée, conjointement à leurs seconds coefficients du viriel, quand on la compare à celle de leurs correspondantes linéaires de même masse moléculaire; l'importance de tels écarts de comportement, due à la différence d'architecture, est également mise en lumière en illustrant les variations de la température de transition vitreuse en fonction de la masse moléculaire et la dépendance de la compressibilité osmotique inverse avec la concentration.

En second lieu, nous traitons essentiellement des effets d'architecture sur les propriétés structurales, tels le rayon de giration, le facteur de gonflement statique, les facteurs de forme et de structure dans diverses conditions ainsi que de leur dépendance angulaire. Nous mettons un accent particulier sur la variation angulaire du facteur de structure dans le cas de mélanges ternaires de copolymères biséquencés cycliques et d'homopolymères parents; les arguments, liés à la transition de séparation microphase et à l'aspect compatibilisant pour les deux espèces de systèmes, sont invoqués pour justifier la nature de la dépendance angulaire de l'intensité lumineuse diffusée par de tels systèmes. En substance, les résultats expérimentaux, théoriques et numériques (via des calculs de simulation sur ordinateur), rapportés dans la littérature consultée, sont analysés

pour chacune des propriétés thermodynamiques et structurales évoquées précédemment.

1.2. Propriétés Thermodynamiques

1.2.1. Entropie de Mélange

Les théories, basées sur le modèle de réseau de Flory-Huggins, constituent une bonne approche pour décrire la thermodynamique des polymères en solution et en phase fondue, si l'on opère suffisamment loin des conditions de séparation de phases. Ce modèle représente, par ailleurs, un bon point de départ dans l'approche de problèmes plus complexes liés à la thermodynamique et à la stabilité des alliages de polymères et des copolymères.

Comme il a été souligné plus haut, les propriétés thermodynamiques des polymères cycliques diffèrent substantiellement de celles observées pour leurs homologues linéaires, particulièrement aux faibles poids moléculaires. Il va sans dire que, comparés aux mélanges formés exclusivement de chaînes linéaires, ceux, renfermant les deux structures polymériques, en solution ou à l'état fondu, présentent des caractéristiques spécifiques. La compréhension de telles différences devrait permettre l'amélioration de la qualité des matériaux polymériques résultant de l'addition de constituants de contraintes topologiques connues et similaires à celles présentées par des chaînes cycliques.

Très peu d'études ont été dévolues à de tels aspects dans la littérature et, même, les propriétés thermodynamiques fondamentales des polymères cycliques, telles que la fonction de partition et l'énergie libre, ne sont pas bien connues. Récemment, Léonard et al.^{38, 39} ont établi l'expression de l'entropie de mélange, associée au processus de mise en solution de chaînes cycliques, en recourant à une extension du modèle de réseau de Flory-Huggins. Dans ce qui suit, nous traiterons brièvement quelques exemples en suivant la méthode développée par Léonard dont le point de départ consiste à calculer l'entropie de configuration caractéristique des systèmes polymériques considérés; cette évaluation s'effectue en dénombrant le nombre de manières d'arranger les différents types de molécules dans le réseau en forme de nids d'abeilles.

Polymère Cyclique en Solution

Considérons n_r chaînes cycliques isomoléculaires, avec un degré de polymérisation N_r , en solution dans n_s molécules de solvant, distribuées dans un réseau constitué de n_0 cellules. En supposant que chaque macromolécule est décomposable fictivement en segments, chacun d'eux occupant un volume approximativement égal à celui d'une molécule de solvant, le nombre total de cellules s'écrit alors $n_0 = n_s + N_r n_r$.

Le calcul de l'entropie de mélange, liée à la mise en solution de n_r chaînes cycliques, nécessite l'évaluation du nombre de manières d'arranger l'ensemble des molécules dans le réseau. Celles de solvant étant indiscernables et n'occupant chacune qu'un seul emplacement, il suffit de dénombrer les arrangements possibles des n_r chaînes cycliques. En admettant au préalable que chaque segment macromoléculaire soit librement joint à ses voisins immédiats et une fois que les tous premiers segments aient été mis en place, la méthode consiste à remplir les sites restants avec des molécules de solvant; cette hypothèse suggère de négliger le fait que les chaînes cycliques soient moins flexibles que leurs homologues linéaires; par ailleurs, il est utile de rappeler que nous avons admis l'hypothèse simplificatrice que toutes les chaînes sont isomoléculaires en raison des complications que peut engendrer la polydispersité dans le traitement des propriétés thermodynamiques de tels systèmes.

En partant de l'hypothèse selon laquelle nous disposons initialement de n_r macromolécules cycliques et en considérant le moment où i molécules sont ainsi placées, la méthode, employée habituellement pour traiter les polymères linéaires, consiste d'abord à choisir une chaîne, soit la $(i+1)^{\text{ème}}$ chaîne, puis à évaluer le nombre de façons de distribuer tous ses segments dans le réseau. En procédant de manière identique pour leurs homologues cycliques, le nombre de manières de distribuer les N_r segments de la $(i+1)^{\text{ème}}$ chaîne cyclique, décrit par α_{i+1} , est donné par la relation suivante:

$$\alpha_{i+1} = \prod_{j=1}^{N_r} \beta_j \quad (1.1)$$

dans laquelle la quantité β_j , représentant le nombre de façons d'arranger le $j^{\text{ème}}$ segment de la $(i+1)^{\text{ème}}$ chaîne, est évaluée comme suit. Pour les premier et second segments, les quantités β_1 et β_2 sont formellement identiques à celles obtenues dans le cas des chaînes linéaires, soit:

$$\beta_1 = n_0 - iN_r \quad (1.2)$$

$$\beta_2 = Z'(1-f_i) \quad (1.3)$$

A ce stade, le modèle de Léonard s'écarte de celui de Flory-Huggins; en effet, le nombre de coordination du réseau de Léonard Z' , désignant le nombre maximal de sites adjacents à une extrémité d'un segment d'une chaîne cyclique et accessibles au segment voisin, se différencie du nombre Z correspondant à celui de Miller (cas des chaînes linéaires). Dans l'équation (1.3), le paramètre f_i , représentant la probabilité qu'un site adjacent soit déjà occupé par un segment d'une chaîne cyclique, diffère naturellement de celui défini dans le cas de son homologue linéaire. Pour le reste des segments de la chaîne choisie, autrement dit pour $j=3, \dots, N_r$, le nombre d'arrangements sur le réseau, β_j , est donné par la relation:

$$\beta_j = [Z'(1-f_i)]^{B(j, N_r)} \quad (1.4)$$

Dans cette expression, l'exposant $B(j, N_r)$, dont la valeur est étroitement liée à la flexibilité de la chaîne, varie de 1 pour $j=2$ à 0 pour $j=N_r$. Si on traite des systèmes formés de chaînes exclusivement flexibles, $B(j, N_r)$, s'exprime en première approximation suivant l'équation:

$$B(j, N_r) = 1 - \frac{\frac{j-2}{N_r}}{\frac{j-2}{N_r} + N_r - j} \quad (1.5)$$

Pour des chaînes courtes, il est aisé de montrer que β_j diffère suivant qu'on traite des chaînes linéaires ou leurs homologues cycliques. En effet, une fois mis en place les tous premiers segments macromoléculaires dans le réseau, des écarts entre les deux structures polymériques apparaissent rapidement; en revanche, lorsqu'on traite des polymères à chaînes longues, ces écarts ne deviennent perceptibles qu'après avoir placé approximativement la moitié du nombre de segments, c'est-à-dire lorsque j devient supérieur à $\frac{N_r}{2}$.

En substituant les équations (1.2) à (1.5) dans l'équation (1.1) il vient:

$$\alpha_{i+1} = (n_0 - iN_r) [z'(1-f_i)]^{E_{N_r}} \quad (1.6)$$

Dans cette expression, l'exposant E_{N_r} est défini par:

$$E_{N_r} = \sum_{j=2}^{N_r} B(j, N_r) \quad (1.7)$$

où la somme discrète évaluée, pour $N_r \geq 3$, conduit à la relation:

$$E_{N_r} = \frac{N_r(N_r - 2)}{N_r - 1} \left[1 - \frac{\Psi\left(\frac{N_r^2 - N_r - 1}{N_r - 1}\right) - \Psi\left(\frac{2N_r - 3}{N_r - 1}\right)}{N_r - 1} \right] \quad (1.8)$$

dans laquelle $\psi(x)$ représente la fonction mathématique Psi(x) dont les valeurs sont rapportées par Abramowitz et Stegun dans des tables appropriées.⁴⁰ Il est utile de préciser que, pour des chaînes relativement courtes (N_r sensiblement inférieur à 20), l'exposant E_{N_r} croît rapidement avec la longueur de la chaîne; en revanche, pour des

chaînes plus longues, l'équation (1.8) montre que le rapport $\frac{E_{N_r}}{N_r}$ croît très lentement suivant l'équation:

$$\frac{E_{N_r}}{N_r} = 1 - \frac{\ln N_r + 0.5772}{N_r} \quad (1.9)$$

D'autre part, l'idée de distribuer n_r chaînes cycliques et n_s molécules de solvant dans le réseau suggère que le nombre d'arrangements possibles, décrit par Ω , devienne alors:

$$\Omega = \frac{1}{n_r! \sigma_r} \prod_{i=1}^{n_r} \alpha_i \quad (1.10)$$

Puisque la grandeur S_c représente l'entropie configurationnelle, associée à la mise en solution d'un polymère cyclique pur parfaitement ordonné, la loi de Boltzmann, basée sur la mécanique statistique, conduit à la relation:^{34, 56}

$$S_c = k_B \ln \Omega \quad (1.11)$$

dans laquelle k_B représente la constante de Boltzmann.

La combinaison des équations (1.6) à (1.11) permet d'accéder à l'entropie de mélange à l'état ordonné:

$$S_c = -k_B \left[\frac{E_{N_r} + 1}{N_r} n_s \ln \left(\frac{n_s}{n_0} \right) + n_r \ln \left(\frac{n_r}{n_0} \right) - E_{N_r} n_r \ln \left(\frac{z'}{e} \right) \right] \quad (1.12)$$

Celle, associée à la mise en solution de cycles désorientés, est donnée par la relation $\Delta S_m = S_c - S_D$, dans laquelle S_D représente l'entropie de désorientation d'un polymère cyclique en solution; l'expression de S_D est évidemment déduite à partir de la dernière équation, en posant simplement que le nombre de molécules de solvant n_s est nul; autrement dit, $S_D = S_c(n_s=0)$. En substance, partant de l'hypothèse que l'ensemble des molécules est disposé dans un réseau constitué de n_0 sites, l'entropie de mélange "extensive", liée à la mise en solution de n_r chaînes cycliques désorientées dans n_s molécules de solvant, s'écrit comme suit:

$$\Delta S_{mr} = -k_B \left(\frac{E_{N_r} + 1}{N_r} n_s \ln \phi_s + n_r \ln \phi_r \right) \quad (1.13)$$

où ϕ_r et ϕ_s désignent les fractions volumiques respectives du polymère cyclique et du solvant. En admettant que les segments macromoléculaires et les molécules de solvant occupent un même volume égal à celui d'une cellule du réseau, les fractions en nombre et volumique deviennent alors identiques. Si le mélange est incompressible, on obtient:

$$\phi_r = \frac{n_r N_r}{n_0} = 1 - \phi_s \quad (1.14)$$

La méthode, décrite précédemment, peut être reproduite pour un mélange de polymères dont les chaînes, susceptibles de présenter différentes contraintes topologiques, devraient être distribuées uniformément dans un réseau, en présence ou en l'absence de molécules de solvant. Le nombre de manières d'arranger n_r chaînes cycliques, n_l chaînes linéaires et n_s molécules de solvant est alors décrit par l'équation:^{38, 39}

$$\Omega = \left[\begin{array}{c} \frac{1}{n_r! n_l! \sigma_r^{n_r} \sigma_l^{n_l}} \left(\frac{z-1}{n_0} \right)^{n_l (N_l - 1)} \\ \left(\frac{z'}{n_0} \right)^{n_r E_{N_r}} \left(\frac{n_0}{n_s} \right)^{f_l + A f_r} \end{array} \right] \quad (1.15)$$

dans laquelle les quantités σ_l et σ_r représentent les nombres de symétrie respectifs des chaînes linéaires et de leurs homologues cycliques. Dans le cadre de l'approximation de champ moyen, inhérente au modèle de Flory-Huggins, les fractions molaires correspondantes s'expriment comme suit:

$$f_r = \frac{n_r}{n_r + n_l} = 1 - f_l \quad (1.16)$$

S'agissant de la quantité A , apparaissant dans l'équation (1.15), elle est reliée à l'exposant E_{N_r} et au degré de polymérisation N_r suivant la relation:

$$A = \frac{E_{N_r} + 1}{N_r} \quad (1.17)$$

Si le degré de polymérisation des chaînes est suffisamment élevé, on peut aisément montrer que A tend vers 1; en d'autres termes, les propriétés de mélange sont très peu sensibles à la présence de chaînes macrocycliques. Ce résultat s'accorde avec celui rapporté par d'autres auteurs et, en particulier, avec l'observation faite par Santore et coll.²² concernant la stabilité du mélange binaire (polyvinylméthyléther (PVME) linéaire/PS linéaire), quand on la compare à celle du système résultant de la substitution du PS linéaire à son homologue cyclique.

Systèmes Binaires: Polymère i ($i=l, r$)/Solvant

Le rapprochement des équations (1.11) et (1.15) conduit à l'expression de l'entropie de mélange "intensive" dans divers cas. A titre d'exemple, celle, associée à la mise en solution d'un polymère cyclique flexible, s'écrit:

$$\frac{\Delta^M S_r}{R} = - \frac{\varphi_r \ln \varphi_r + (E_{N_r} + 1) \varphi_s \ln \varphi_s}{N_r (1 - \varphi_r) + \varphi_r} \quad (1.18a)$$

Dans le cas de son homologue linéaire placé dans les mêmes conditions, l'équation précédente devient:

$$\frac{\Delta^M S_l}{R} = - \frac{\varphi_l \ln \varphi_l + N_l \varphi_s \ln \varphi_s}{N_l (1 - \varphi_l) + \varphi_l} \quad (1.18b)$$

Il est d'usage courant de présenter ces résultats en introduisant les fractions molaires respectives du polymère et du solvant; celle d'un polymère cyclique en solution peut s'écrire sous la forme:

$$x_r = \frac{\varphi_r}{\varphi_r (1 - N_r) + N_r} = \frac{n_r}{n_r + n_s} = 1 - x_s \quad (1.19a)$$

tandis que, pour son homologue linéaire en présence de solvant, il vient:

$$x_l = \frac{\varphi_l}{\varphi_l (1 - N_l) + N_l} = \frac{n_l}{n_l + n_s} = 1 - x_s \quad (1.19b)$$

Systemes Ternaires: Polymère Linéaire/Polymère Cyclique/Solvant

Dans ce cas, l'entropie de mélange "extensive" est décrite par l'expression:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = - \left\{ \begin{array}{l} n_s \ln \phi_s + n_l \ln \phi_l + n_r (N_r - E_{N_r}) \ln \phi_r \\ - (1-A) N_r n_r (\ln N_r n_r - 1) \\ - (1-A) x_r \left[n_s \ln \phi_s + N_l n_l (\ln \phi_l - \ln N_l n_l + 1) \right. \\ \left. + N_r n_r (\ln \phi_r - \ln N_r n_r + 1) \right] \end{array} \right\} \quad (1.20)$$

Cette équation exprime l'entropie de mélange accompagnant le processus de mise en solution de polymères linéaire et cyclique purs à l'état désorienté. Dans la limite où $A=1$, les chaînes cycliques adoptent un comportement similaire à celui de leurs homologues linéaires et l'équation (1.17) entraîne alors $N_r = E_{N_r} + 1$. Dans cette limite, l'équation (1.20) s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = - (n_s \ln \phi_s + n_l \ln \phi_l + n_r \ln \phi_r) \quad (1.21)$$

où nous avons toutefois conservé l'indice inférieur r pour le second polymère bien que son comportement s'apparente à celui d'un polymère linéaire. Pour illustrer graphiquement les équations (1.18a) et (1.18b), nous avons représenté, sur la figure 1.1, les variations de l'entropie de mélange sans dimensions, associée à la mise en solution d'un polymère i ($i= l, r$), en fonction de sa fraction volumique. D'autre part, l'idée de mettre en évidence, sur la même figure, l'évolution de l'entropie de mélange avec la taille du polymère, nous a suggéré de choisir deux valeurs du degré de polymérisation ($N=50$ et $N=150$). L'analyse de cette figure montre que, pour des chaînes relativement courtes ($N_r = N_l = N = 50$), la différence est plus prononcée; en d'autres termes, l'effet de cyclisation est d'autant plus important que les chaînes sont plus courtes.^{38, 39} Cependant, à mesure que la longueur du polymère augmente ($N_r = N_l = N = 150$), cet effet décroît. Il y a lieu de noter toutefois que, dans les deux cas, la différence d'entropie de mélange entre polymères linéaire et cyclique ne devient perceptible qu'au-delà de $\phi_i (i=l, r)=0.5$ et l'importance de cet écart dépend d'autres caractéristiques, telle la rigidité du polymère.

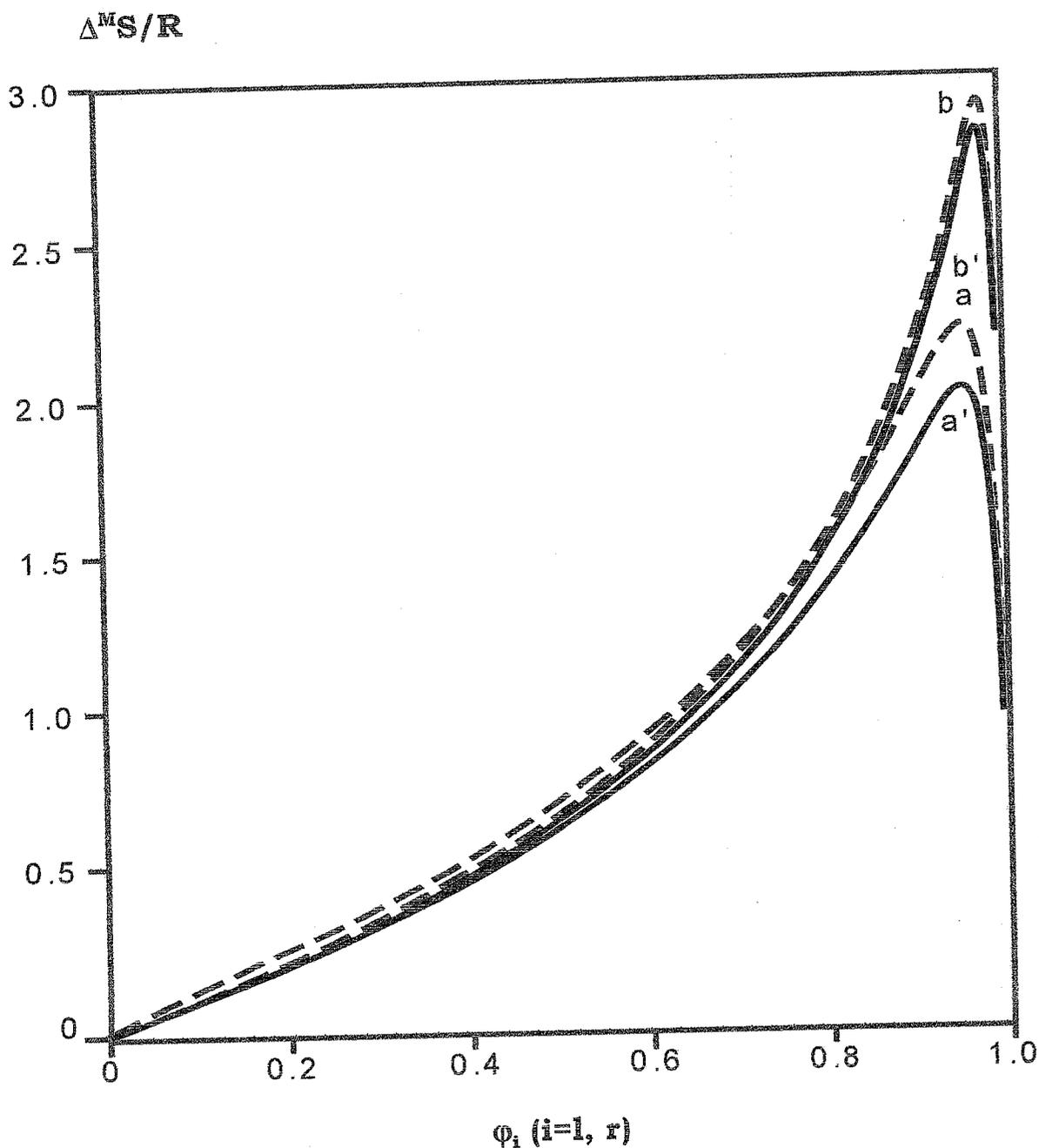


Fig. 1.1. Variations de l'entropie de mélange sans dimensions, $\frac{\Delta^M S}{R}$, en fonction de la fraction volumique ϕ_i , associée à des solutions diluées de polymères flexibles linéaire et cyclique, pour deux valeurs du degré de polymérisation N . Les courbes en traits continus (a') et (b') correspondent respectivement au cas d'un polymère cyclique (voir Eq. 1.18a) pour $N_r=50$ et 150. Celles en traits discontinus, indiquées par (a) et (b), représentent respectivement son homologue linéaire (voir Eq. 1.18b)

Le traitement précédent décrit une application de la théorie de réseau de Flory-Huggins aux polymères cycliques. Il est certainement grossier mais il a le mérite d'être simple et fournit des résultats précieux. Consolidé par une description approchée des propriétés enthalpiques, on peut espérer qu'il constitue une approximation raisonnable des propriétés thermodynamiques de polymères cycliques en solution ou à l'état fondu.

1.2.2. La Température Thêta et le Second Coefficient du Viriel

Il convient de rappeler que la température thêta d'un polymère linéaire, appelée communément température θ ordinaire, définit les conditions sous lesquelles les dimensions de la chaîne sont non perturbées par les interactions de volume exclu et le second coefficient du viriel s'annule. A une température largement inférieure à θ , la chaîne subit une transition vers un nouvel état où elle présente une conformation collapsée. En employant la théorie dite des perturbations, Zimm et al.^{41, 42} ont établi l'équation qui relie le second coefficient du viriel A_{2i} , caractérisant les chaînes linéaires ($i=l$) ou cycliques ($i=r$), au facteur de gonflement α_i correspondant comme suit:

$$A_{2i}M^{1/2} = \frac{4\pi^{3/2}N_{Av}R_{g0}^2}{\kappa_i M^{3/2}}(\alpha_i^2 - 1) \quad (1.22)$$

où N_{Av} représente le constante d'Avogadro; dans cette équation, les quantités R_{g0} et α_i ($i=l, r$) désignent respectivement le rayon de giration d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée par les effets de volume exclu et le facteur de gonflement statique d'une chaîne linéaire ou cyclique en bon solvant, avec successivement:

$$R_{g0}^2 = R_{gi}^2(T = \theta) = \frac{Nl^2}{6} \quad (1.23)$$

et

$$\alpha_i = \frac{R_{gi}(T > \theta_i)}{R_{gi}(T = \theta_i)} \quad (1.24)$$

où θ_i représente la température thêta de l'espèce polymérique i ($i = l, r$) et la constante, κ_i , figurant dans l'équation modifiée de Flory, décrit le facteur de gonflement du rayon de giration suivant la relation:

$$\alpha_i^5 - \alpha_i^3 = \kappa_i z_i \quad (1.25)$$

dans laquelle la quantité z_i , désignant le paramètre de volume exclu normalisé,¹³ est définie par l'expression suivante:

$$z_i = \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2} v_i \sqrt{N} \quad (1.26)$$

où l'intégrale de volume exclu v_i diffère suivant qu'on traite des chaînes linéaires ou cycliques, en raison principalement de l'écart observé entre leurs températures θ . D'autre part, bien que le paramètre de volume exclu dépende de l'architecture de la chaîne, la même équation tient formellement pour le facteur de gonflement α_i (voir Eq. 1.25) mais la constante κ_i est différente; en effet, s'agissant des chaînes linéaires, le calcul fournit 1.276, tandis que, dans le cas de leurs homologues cycliques, on obtient $\frac{\pi}{2}$.

Une autre propriété intéressante, exprimée par le rapport des seconds coefficients du viriel, $\frac{A_{2r}}{A_{2l}}$, a été calculée par Yamakawa¹³ en utilisant la théorie modifiée de Flory-Krigbaum-Orofino:

$$\frac{A_{2r}}{A_{2l}} = \frac{5.73 \bar{z}_l \ln(1 + 8.914 \bar{z}_r)}{8.914 \bar{z}_r \ln(1 + 5.73 \bar{z}_l)} \quad (1.27)$$

où \bar{z}_i représente le paramètre de volume exclu renormalisé qui tient compte de l'interaction intramoléculaire correspondante comme suit:

$$\bar{z}_i = \frac{z_i}{\alpha_i^3} \quad (1.28)$$

Les arguments, avancés pour expliquer l'écart de comportement entre les homopolymères linéaires et cycliques, ont été passés en revue en introduction générale. Nous avons mentionné notamment celui qui invoque la densité élevée en segments macromoléculaires autour du centre de masse d'un polymère en anneaux. Par analogie au comportement de leurs homologues ramifiés, ce point de vue, soutenu par certains scientifiques, est

cependant controversé par d'autres auteurs; à titre d'exemple, Vologodskii et ses collaborateurs⁹⁻¹¹ imputent cette différence plutôt à la condition de conservation de l'état topologique des chaînes cycliques non attachées qui induit une répulsion entropique et un empêchement de l'interpénétration des chaînes. Même le résultat, établi par Zimm et ses collaborateurs^{41, 42} à partir de l'équation (1.27), semble être en désaccord avec l'ensemble des points de vue et prédit que le coefficient A_{2r} est nul à la même température à laquelle les dimensions de la chaîne linéaire sont non perturbées et le facteur de gonflement est égal à l'unité. S'agissant des interactions et des conformations de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, les vues conflictuelles y afférentes indiquent que ce problème reste posé et, par suite, des efforts doivent être consentis pour mieux comprendre la statistique des polymères cycliques. Les résultats expérimentaux apportent quelques éléments de réponse à ces questions. A notre connaissance, Candau et al.¹⁶ ont été les premiers à montrer que la température θ des chaînes cycliques en solution diluée est réduite de plusieurs degrés, quand on la compare à celle mesurée dans le cas de leurs homologues linéaires placées dans les mêmes conditions de solvant. En opérant par diffusion de lumière avec des solutions de PS cyclique dans divers solvants, Candau et al.,¹⁶ Lutz et coll.⁴³ et Roovers et autres^{3, 44} constatèrent que les températures θ de ce polymère présentaient des écarts importants par rapport à celle ordinaire; en effet, dans le cas du PS linéaire et de son homologue cyclique en solution dans la décaline, les températures θ respectives sont égales à 19°C et 15°C. Dans le cyclohexane, celles-ci deviennent respectivement 34.5°C et 28°C, tandis que, dans le même solvant deutérié, elles s'élèvent à 40°C et 33°C. Dans le but d'appréhender aussi bien ce glissement de la température θ que les variations du second coefficient du viriel et du rayon de giration en fonction de la température et de la masse moléculaire, d'autres mesures de diffusion de lumière ont été réalisées avec des fractions de PDMS linéaire et cyclique en solution diluée dans divers solvants. Ces mesures, rapportant la variation expérimentale de la quantité $A_{2j}M^{1/2}$, en fonction de $(\alpha_i^2 - 1)$, dans un domaine de α_i tel que $\alpha_i \geq 1$, sont représentées sur la figure 1.2. Ces données résultent d'une compilation de mesures de diffusion de lumière et de neutrons réalisées à 25°C avec des fractions de PDMS linéaire (●) et cyclique (■) en solution dans le toluène.^{24, 25, 45, 46}

$$A_{2i} M^{1/2} [\text{cm}^3 \text{g}^{-3/2} \text{mol}^{1/2}]$$

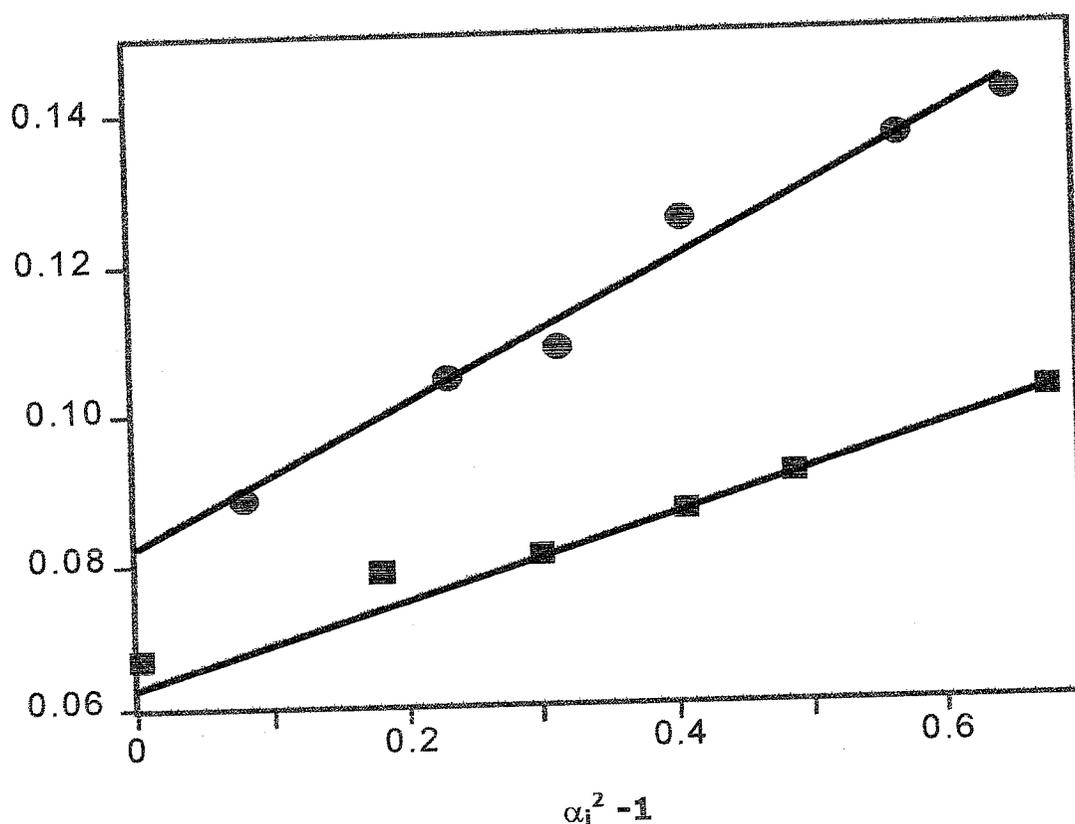


Fig. 1.2. Variations du produit du second coefficient du viriel par la racine carrée de la masse moléculaire, $A_{2i}M^{1/2}$, en fonction de $\alpha_i^2 - 1$ ($i=l, r$), pour des fractions de PDMS linéaire (●) et cyclique (■) en solution diluée dans le toluène à 25°C. Les droites en traits continus représentent l'équation (1.22).

Cependant, s'agissant du traitement des solutions de polymères, ces mesures montrent que les théories classiques, décrites par l'équation (1.22), sont mises en échec; en effet, cette dernière, applicable strictement aux polymères de faible masse moléculaire, prédit une droite passant par l'origine et une valeur de α_i égale à l'unité lorsque A_2 s'annule. Outre l'accès aux ordonnées à l'origine, des droites correspondant aux chaînes linéaires et à leurs homologues cycliques, égales respectivement à $0.0833 \text{ cm}^3 \text{g}^{-3/2} \text{mol}^{1/2}$ et $0.0671 \text{ cm}^3 \text{g}^{-3/2} \text{mol}^{1/2}$, l'extrapolation des données, dans la limite où le facteur $\alpha_i = 1$, montre que ce dernier est égal à l'unité pour toute masse moléculaire inférieure à 4000 g/mol; en revanche, pour des polymères de masse moléculaire élevée, l'accord entre la théorie et

l'expérience est raisonnable. Pour illustrer ces résultats, nous avons reproduit les mêmes données, sur la figure 1.3, en coordonnées logarithmiques.

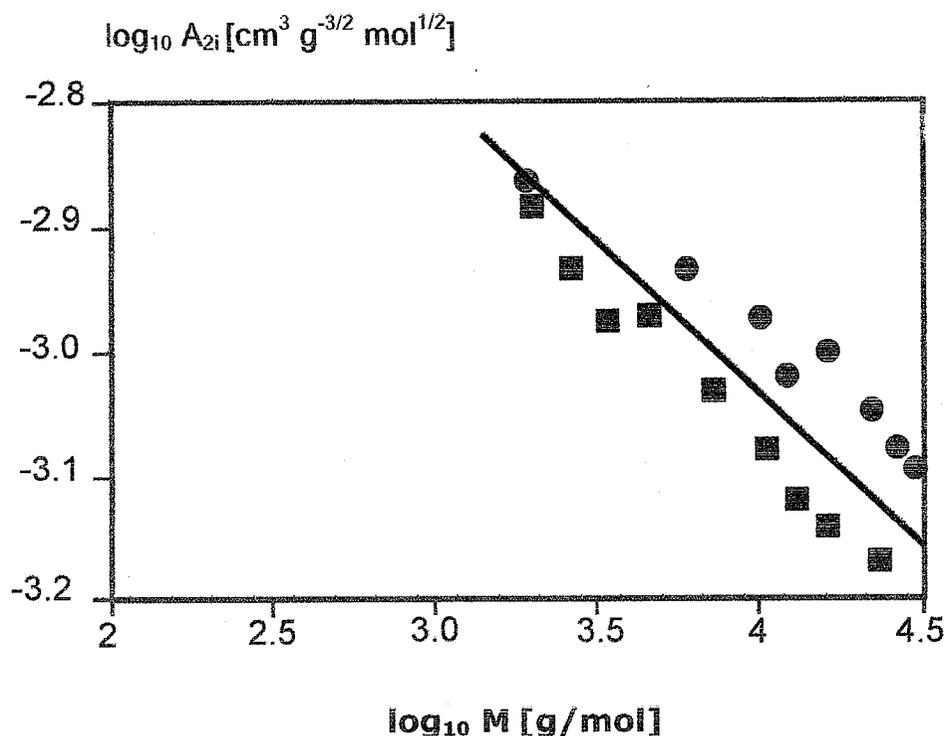


Fig. 1.3. Représentation logarithmique des variations du second coefficient du viriel A_{2i} , en fonction de la masse moléculaire, pour des fractions de PDMS linéaire (●) et cyclique (■) en solution dans le toluène à 25°C. La droite en traits continus correspond à la prédiction théorique basée sur l'équation (1.27), tandis que les symboles représentent des données de diffusion de lumière élastique et de neutrons (voir Réfs. 24, 25, 45-47).

La droite en traits continus se rapporte à l'équation (1.27). Si on extrapole cette droite aux masses moléculaires élevées, on obtient des résultats qui s'accordent avec les données existantes pour le PDMS cyclique mais non représentées sur cette figure. Pour des masses moléculaires supérieures à 4000 g.mol⁻¹, le second coefficient du viriel devient infiniment petit au voisinage de la température θ ordinaire. De plus, à mesure que M diminue, des mesures de A_2 , réalisées sur des fractions de divers polymères cycliques, révèlent des valeurs positives qui s'écartent notablement de celles obtenues pour leurs homologues linéaires. Pour répondre à cette exigence, il a été suggéré la loi d'échelle

suivante:

$$A_{2l} \propto M^{-\gamma_l} \quad (1.29)$$

avec $\{ \gamma_{l=l} = 0.163; \gamma_{l=r} = 0.253 \}$

qui indique que le coefficient A_{2r} décroît plus rapidement avec la masse moléculaire quand on le compare à A_{2l} .

L'analyse des deux dernières figures montre que les théories classiques, représentées par l'équation (1.22), conviennent mieux pour des polymères de masse moléculaire élevée mais elles ne permettent pas de décrire le comportement expérimental des oligomères.

Amis et coll.⁴⁸⁻⁵⁰ ont fait état de mesures relativement récentes de diffusion de lumière élastique réalisées avec un copolymère biséquencé cyclique PS-PDMS en solution diluée dans le cyclohexane. Ces auteurs ont mesuré son second coefficient du viriel dans un domaine de température situé entre 35°C et 12°C et confronté leurs données à celles obtenues, par la même technique de diffusion, pour son précurseur linéaire de même masse moléculaire: le copolymère triséquencé linéaire PDMS-PS-PDMS. La composition en PS représente approximativement un tiers de la masse moléculaire totale de chacun des deux copolymères; en outre, l'incrément d'indice de réfraction du PDMS dans le cyclohexane étant pratiquement nul, on peut admettre que la totalité du signal de diffusion est due à la séquence de polystyrène. La masse moléculaire et le rayon de giration, mesurés par analyse des diagrammes de Zimm établis à différentes températures, ne sont pas rapportés ici mais les résultats y afférents correspondent à la totalité de la chaîne dans le domaine de température couvert par l'expérience, en dépit du fait que seule la séquence de PS soit visible; cependant, ces auteurs ont mis en exergue que leurs mesures n'ont pas été suffisamment précises si bien qu'il leur a été impossible de mettre en évidence des différences entre les deux copolymères. Les observations intéressantes, faites lors de ces expériences, concernent le second coefficient du viriel; les résultats, rapportés pour le copolymère cyclique et son précurseur linéaire décrits précédemment, sont illustrés sur la figure 1.4; cette figure représente la dépendance du second coefficient du viriel apparent avec la température. L'analyse de celle-ci fait ressortir que ce coefficient demeure positif indépendamment de la structure du copolymère et de la température t , telle que $20^\circ\text{C} < t \leq 35^\circ\text{C}$. Ce résultat, surprenant par le fait que la température θ ordinaire du PS dans le cyclohexane soit de l'ordre de 34.5°C , révèle que les deux copolymères en solution sont stabilisés par les séquences de PDMS qui sont attachées à celles

de PS; de plus, la température θ apparente est décalée vers une valeur plus faible de manière différente suivant qu'on traite le copolymère linéaire ou son homologue cyclique; en effet, à l'opposé du second coefficient du viriel du dernier copolymère qui est positif et demeure constant dans la totalité du domaine de température exploré, celui de son précurseur triséquencé linéaire chute brutalement à 20°C et devient négatif en adoptant un comportement caractéristique d'une transition de phases.

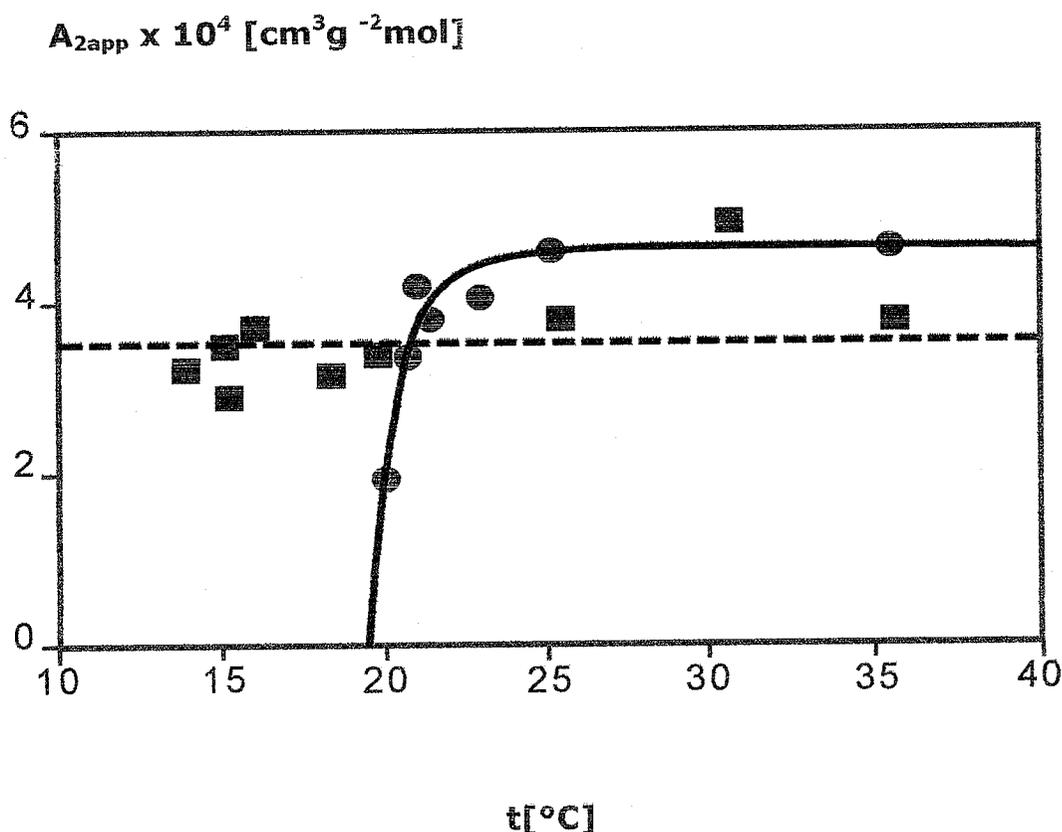


Fig. 1.4. Variations du second coefficient du viriel apparent A_{2app} , en fonction de la température, pour le copolymère triséquencé linéaire (●) et son homologue cyclique (■) en solution diluée dans le cyclohexane. Les symboles représentent des mesures de diffusion de lumière élastique (voir Réfs. 48-50).

Par conséquent, la stabilisation de la solution, contenant le copolymère cyclique, est substantiellement accrue non seulement par la présence des séquences de PDMS mais aussi suite à la cyclisation de la chaîne. S'agissant du copolymère triséquencé, cette figure montre que la température θ apparente chute de manière drastique, tandis que celle de son homologue cyclique se situe probablement au voisinage (ou bien en dessous) de

12°C.

1.2.3. La Température de Transition Vitreuse

Des mesures relativement récentes de la température de transition vitreuse T_g , réalisées sur des échantillons de PDMS linéaire et cyclique de divers poids moléculaires, ont montré une différence sensible entre ces deux espèces polymériques en l'absence de solvant. Dans le cas des chaînes linéaires, on observe une élévation de la température de transition vitreuse qui résulte d'une réduction du volume libre, à mesure que la masse moléculaire augmente. Une tendance opposée est mise en évidence pour leurs homologues cycliques. Ces deux comportements sont illustrés sur la figure 1.5 qui représente l'évolution de la température de transition vitreuse T_g , en fonction de l'inverse de la masse moléculaire M^{-1} , pour des échantillons de PDMS linéaire et cyclique.²⁵

En l'absence des effets de bouts de chaîne, l'augmentation de T_g s'explique par la densité élevée en monomères autour du centre de masse. Dans la limite d'un poids moléculaire infini, l'écart entre polymères linéaire et cyclique disparaît et les deux droites convergent vers la même valeur. Evidemment, à mesure que la longueur de la chaîne augmente, les conformations locales de polymères linéaire et cyclique deviennent similaires. Il y a lieu de noter, par ailleurs, qu'on dispose de très peu d'informations concernant l'interprétation théorique de l'élévation singulière de la température de transition vitreuse des polymères cycliques lorsque M diminue.

1.2.4. La Compressibilité Osmotique

Une autre propriété thermodynamique, exprimée par la compressibilité osmotique, permet d'analyser les écarts de comportement entre les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques. Pour illustrer l'effet de concentration sur cette propriété, nous représentons, sur la figure 1.6, les variations de la quantité $(M/RT)(\partial\Pi/\partial C)$, en fonction de la concentration normalisée $x=C/C^*$, où C^* désigne celle de recouvrement.^{14, 15} Les courbes en traits pleins, correspondant aux prédictions basées sur la théorie du groupe de renormalisation,⁴⁷ sont bien représentées par l'expression simplifiée:

$$\frac{M}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial C} \right) = 1 + 2x \left[1 + \left(\frac{q}{p} \right) 2x \right]^p J(x) \quad (1.30a)$$

dans laquelle la quantité $J(x)$ s'exprime suivant l'équation:

$$J(x) = \frac{\left[1 + \left(\frac{q}{p} \right) x \right]^p}{\left[1 + \left(\frac{2q}{p} \right) x \right]} \left\{ 1 + \frac{q x}{2 \left[1 + x \left(\frac{q}{p} \right) x \right]} \right\} \quad (1.30b)$$

où le paramètre:

$$q = \frac{A_3 M}{(A_2 M)^2} \quad (1.30c)$$

s'identifie au rapport des second et troisième coefficients du viriel normalisés et, pour $x \gg 1$, l'exposant p correspond à celui figurant dans la loi d'échelle asymptotique:

$$\frac{M}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C} \right) = m x^p \quad (1.30d)$$

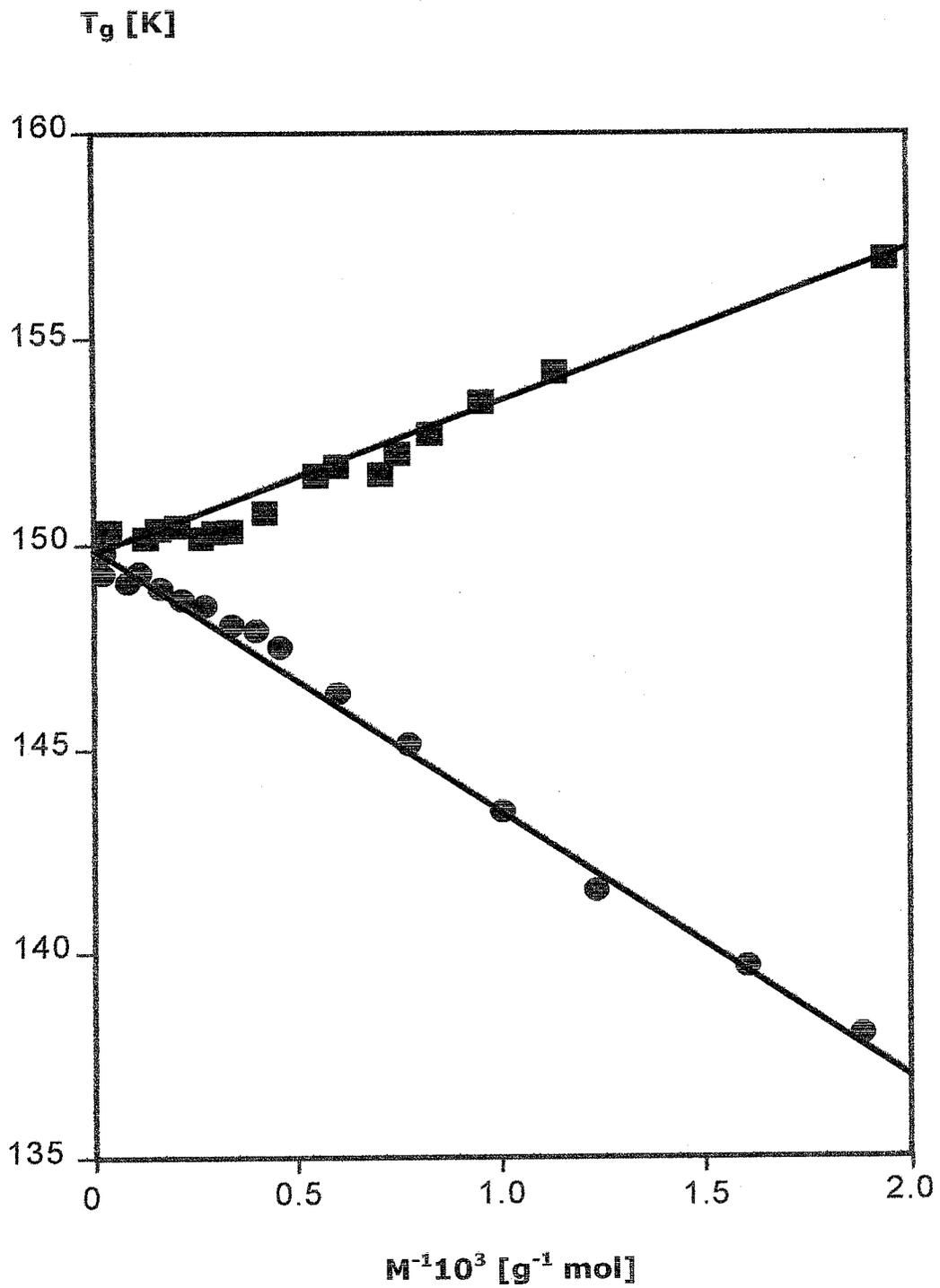


Fig. 1.5. Variations de la température de transition vitreuse T_g , en fonction de l'inverse de la masse moléculaire M^{-1} , pour des fractions de PDMS linéaire (●) et de son homologue cyclique (■) (voir Réf. 25).

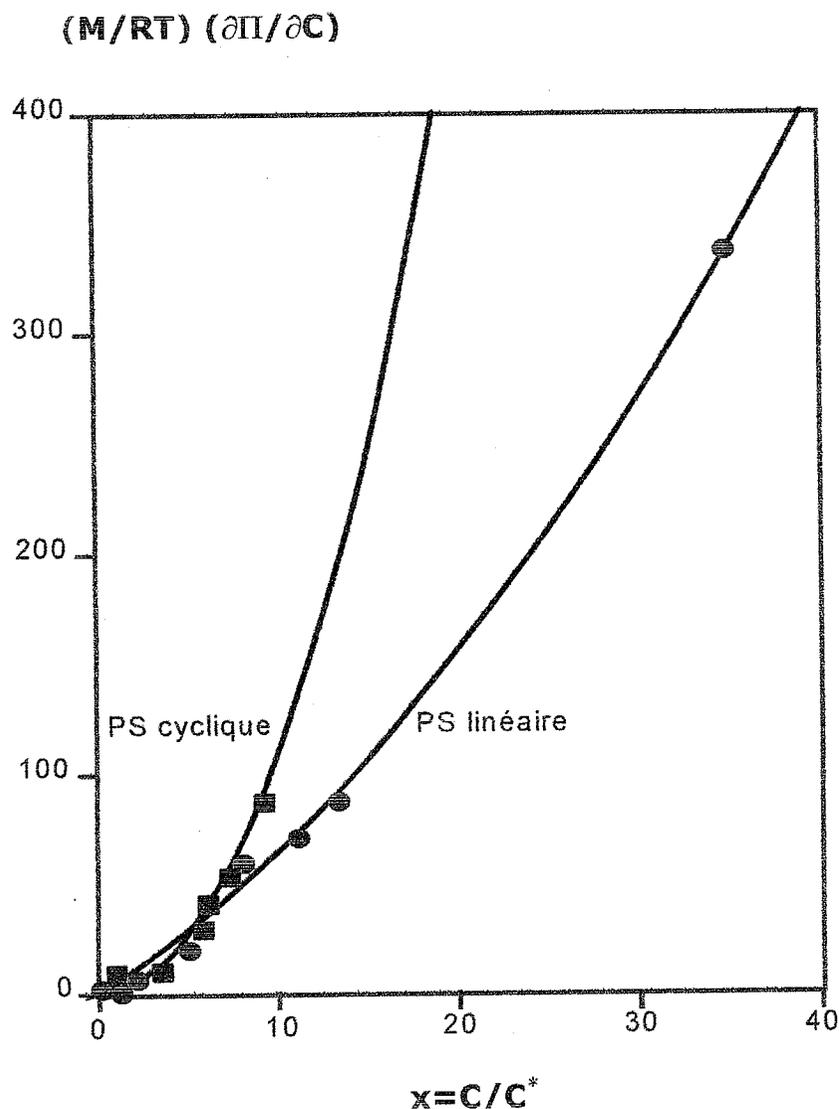


Fig. 1.6. Variations de la compressibilité osmotique normalisée, en fonction de la concentration réduite x , pour des fractions de PS linéaire (●) et de son homologue cyclique (■) en solution dans le toluène. Les courbes en traits continus représentent les prédictions basées sur l'équation (1.30a) établie à partir de la théorie du groupe de renormalisation (voir Réf. 51).

La figure 1.6 conduit à conclure que l'accord des courbes théoriques avec les données expérimentales est satisfaisant. Cependant, une analyse détaillée a le mérite de montrer que cet accord n'est en fait pas si bon, particulièrement aux fortes concentrations; en effet, la théorie prédit la même loi de puissance pour des échantillons de PS linéaire et cyclique, tandis que les données suggèrent des lois de puissance différentes. De plus, des

mesures, réalisées sur des fractions de polyisoprène (PI) et de polybutadiène (PB) linéaires, donnent des exposants différents de celui obtenu dans le cas du PS linéaire; ces résultats, incompatibles entre eux du fait de la violation du principe d'universalité des lois d'échelle, révèlent que l'élucidation du comportement thermodynamique des polymères linéaires et cycliques nécessite des investigations complémentaires en vue d'élaborer des modèles théoriques susceptibles de décrire correctement leurs propriétés.

1.3. Propriétés Structurales

1.3.1. Rayon de Giration et Facteur de Gonflement

Quand on examine les propriétés structurales et les dimensions des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, des différences apparaissent entre les deux structures polymériques; en effet, depuis longtemps, il est solidement établi que le rapport de l'écart quadratique moyen du rayon de giration d'un polymère linéaire à celui de son homologue cyclique est égal à 2 à la température θ ordinaire.

Ce rapport peut être calculé analytiquement en faisant conjointement usage de la définition:

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{ij} \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (1.31)$$

et de l'hypothèse de statistique Gaussienne admise pour la distance quadratique moyenne entre une paire quelconque de monomères i et j .

Pour une chaîne linéaire, cette hypothèse s'écrit:

$$\langle r_{ij}^2 \rangle_l = |i-j| l^2 \quad (1.32)$$

tandis que, pour son homologue cyclique de même degré de polymérisation, on obtient:

$$\langle r_{ij}^2 \rangle_r = |i-j| \left[1 - \frac{|i-j|}{N} \right] l^2 \quad (1.33)$$

En rapprochant successivement les équations (1.32) et (1.33) de la relation (1.31), il vient que:

$$R_{gl}^2(T=\theta) = \frac{Nl^2}{6} \quad (1.34)$$

et

$$R_{gr}^2(T=\theta) = \frac{Nl^2}{12} = \frac{R_{gl}^2(T=\theta)}{2} \quad (1.35)$$

où $R_{gl}(T=\theta)$ et $R_{gr}(T=\theta)$ représentent les rayons de giration respectifs d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée par les effets de volume exclu et de son homologue cyclique placée dans des conditions similaires.

Dans le cas des chaînes cycliques à l'état fondu, on observe un écart à la distribution de type Gaussien et le calcul du rayon de giration nécessite, par suite, de recourir à des modèles plus appropriés; à cet égard, il convient de préciser que le traitement détaillé des effets de volume exclu sur les propriétés thermodynamiques et structurales des polymères cycliques en bon solvant fait encore défaut.

Dans le même ordre d'idées, en employant les méthodes de la théorie de champ de renormalisation, Prentis⁵² a montré que les interactions de volume exclu conduisent au rapport universel:

$$\frac{R_{gr}^2}{R_{gl}^2} = 0.568 \quad (1.36)$$

qui est légèrement supérieur à celui obtenu dans le cadre de l'approximation Gaussienne, en l'absence de volume exclu, selon laquelle $\frac{R_{gr}^2}{R_{gl}^2} = 0.50$.

Pour évaluer les effets de ces interactions, Bloomfield et Zimm⁵³ ont effectué des calculs analytiques qui suggèrent de remplacer l'équation (1.33) par l'expression suivante:

$$\langle r_{ij}^2 \rangle_r = \frac{|i-j|^{1+\varepsilon} [N-|i-j|]^{1+\varepsilon}}{|i-j|^{1+\varepsilon} + [N-|i-j|]^{1+\varepsilon}} l^2 \quad (1.37)$$

où les quantités $|i-j|$ et ε désignent respectivement le nombre de monomères, situés entre deux points quelconques i et j le long de la chaîne, et le paramètre décrivant le gonflement de la chaîne dû à l'effet de volume exclu; si ce paramètre est nul, on retrouve le résultat bien connu dans le cas de l'état non perturbé. Il est utile de souligner, par ailleurs, que l'équation (1.37) remplit la condition de circularité:

$$\langle r_n^2 \rangle_r = \langle r_{N-n}^2 \rangle_r \quad (1.38)$$

dans laquelle la notation $n = |i-j|$ a été introduite pour des raisons de commodité.

D'autre part, la prédiction, selon laquelle le rayon de giration augmente avec le paramètre ε est physiquement acceptable et on devrait observer un gonflement en présence d'interactions de volume exclu, indépendamment de l'architecture des chaînes.

De la même manière, pour tenir compte des effets de volume exclu, une tentative a été faite par Yu et Fujita⁵⁴ qui ont suggéré l'approximation suivante:

$$\langle r_{ij}^2 \rangle_r = |i-j|^{1+\varepsilon} \left[1 - \left(\frac{|i-j|}{N} \right)^{1+\varepsilon} \right] l^2 \quad (1.39)$$

Tout comme le modèle de Bloomfield-Zimm, l'équation (1.39) prédit un accroissement du rayon de giration en présence de volume exclu; cependant, elle viole la condition de circularité et ne peut pas, par conséquent, fournir une représentation fidèle du gonflement d'une chaîne cyclique en bon solvant; il y a lieu de noter, néanmoins, que, malgré la

réserve qui vient d'être faite, cette expression a été utilisée antérieurement pour décrire avec succès la dynamique d'une chaîne isolée de copolymère cyclique dans les conditions de bon solvant.⁵⁵ Edwards et al.²⁴⁻²⁷ ont calculé les rayons de giration de chaînes linéaires et de leurs homologues cycliques à l'état fondu, en se basant sur le modèle RISM (Rotational Isomeric State Model).^{56, 57} Les résultats obtenus suggèrent que les effets de volume exclu sont faibles et peuvent être systématiquement négligés lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 100. Les méthodes de Monté Carlo peuvent être aisément adaptées au cas des chaînes cycliques, comme il a été démontré dans bon nombre d'études simulant des polymères cycliques de types différents. D'autres modèles, tel celui de Flory et de Jernigan,⁵⁷ connu sous la dénomination AMM (Algebraic Matrix Model), peuvent être appliqués exclusivement au cas des chaînes linéaires. Basés sur des calculs utilisant le modèle de réseau, ils ont le mérite de satisfaire rigoureusement à la condition de cyclisation mais, parfois, des chaînes confinées dans des réseaux ne constituent pas de bons modèles pour les polymères; c'est pourquoi, les calculs, n'utilisant pas ce type de modèle, conviennent mieux, mais ils nécessitent l'établissement préalable d'une condition de cyclisation appropriée. Pour ce faire, il est impératif de recourir à l'hypothèse simplificatrice selon laquelle la distance bout-à-bout d'une chaîne doit s'inscrire statistiquement dans une sphère de rayon donné. A cet effet, les résultats de simulations de Monté Carlo,^{5, 58-60} rapportés par Pakula et Geyler, sont illustrés sur la figure 1.7; celle-ci représente la dépendance la quantité R_g avec le degré de polymérisation N . L'accord, observé entre les droites en traits pleins et les données de simulation, fait apparaître que les lois d'échelle du rayon de giration R_g , en fonction du degré de polymérisation, sont gouvernées par des exposants légèrement différents. En effet, la droite supérieure, représentant le cas des chaînes linéaires à l'état fondu, donne un exposant critique $\nu_1 = 0.5$, indiquant ainsi une configuration Gaussienne non perturbée, observée habituellement pour des chaînes de même architecture en l'absence de volume exclu; en revanche, celle inférieure, décrivant la loi d'échelle correspondant à leurs homologues cycliques placées dans des conditions similaires, fournit un exposant dont la valeur ($\nu_1 = 0.45$) révèle un écart à une statistique Gaussienne.

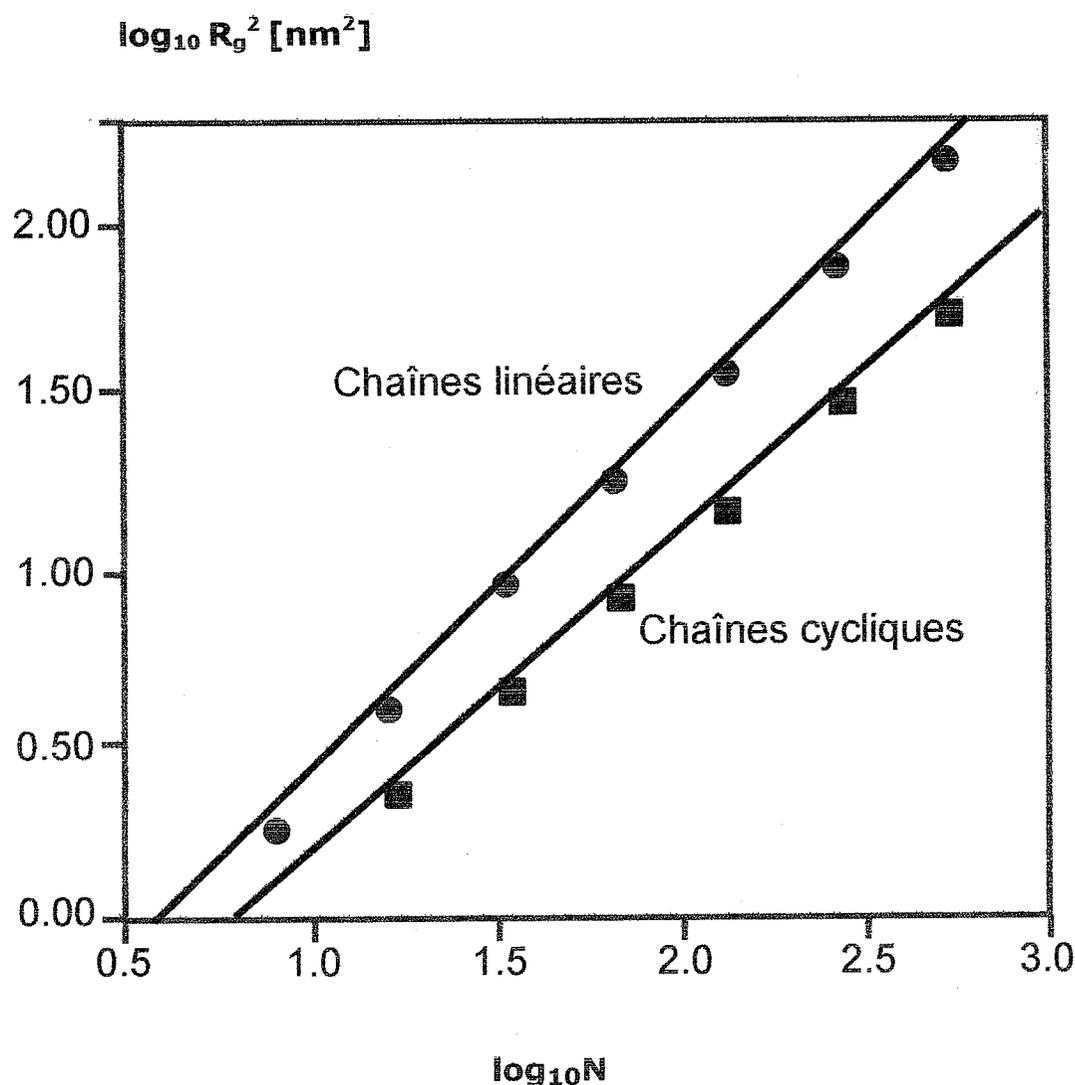


Fig. 1.7. Représentation logarithmique des résultats de simulation de Monté Carlo (voir Réfs. 5, 58-60), montrant les variations de l'écart quadratique moyen du rayon de giration R_g^2 , en fonction du degré de polymérisation N , pour des chaînes linéaires (●) et cycliques (■) à l'état fondu. Ici, les auteurs ont admis que l'unité de segment statistique est égale à 1 nm.

Dans le même ordre d'idées, pour mettre en évidence les variations du rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$, relatives au PDMS en l'absence de solvant à 25°C,²⁸ en fonction de son degré de polymérisation N , nous avons représenté, sur la figure 1.8, les données de simulation

résultant des méthodes d'énumération complète (\blacktriangle) et de Monté Carlo (\bullet).

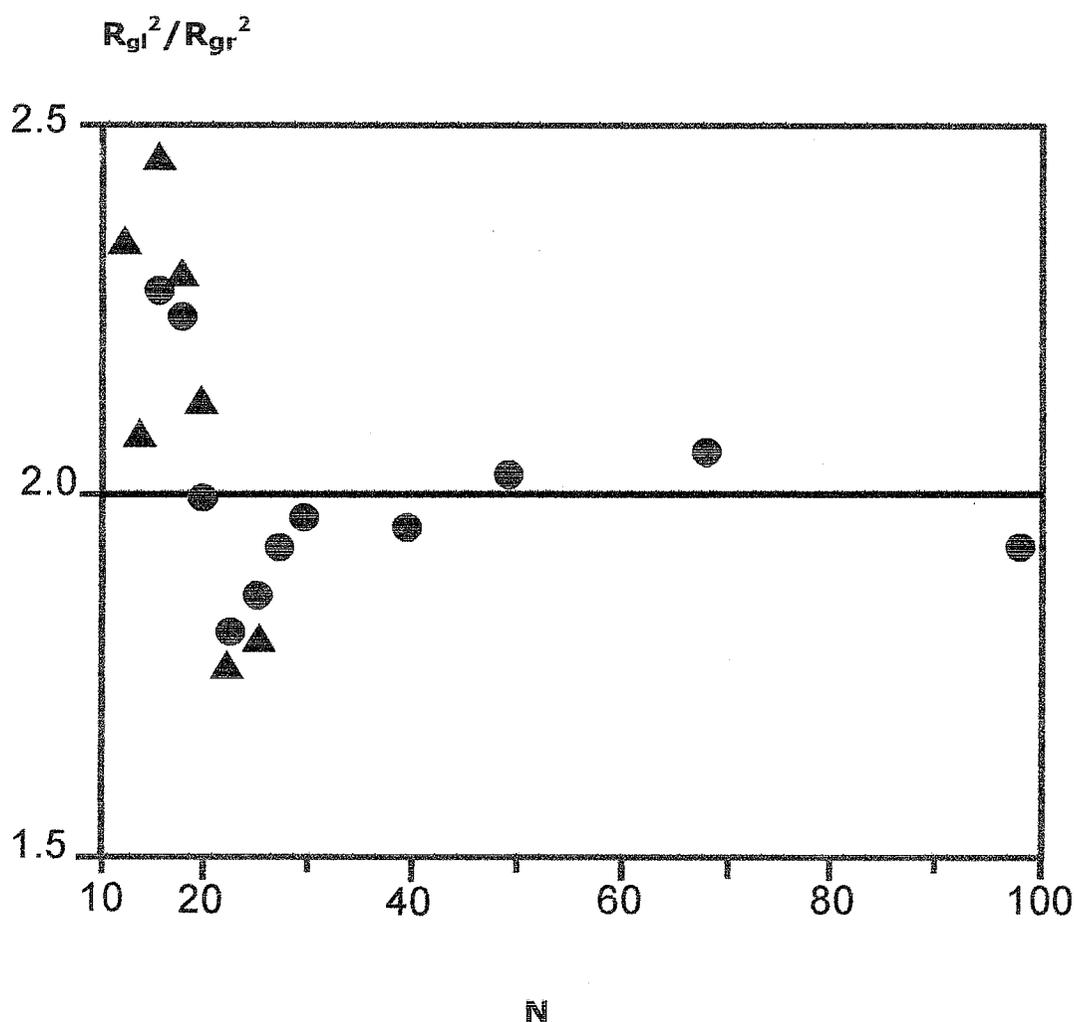


Fig. 1.8. Variations du rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ en fonction du degré de polymérisation N . Les

symboles (\blacktriangle) et (\bullet) représentent les résultats obtenus respectivement par les méthodes d'énumération complète et de Monté Carlo pour le PDMS, en l'absence de solvant, à 25°C (voir Réf. 28).

Cette figure montre que, pour des chaînes relativement longues ($N > 30$), ce rapport s'accorde assez bien avec l'expérience et les prédictions analytiques selon lesquelles il est égal à 2; cependant, à mesure que la longueur du polymère diminue, il s'écarte de cette valeur sans présenter une tendance claire.

Pour illustrer autrement l'évolution du rayon de giration de chaînes linéaires et de leurs

homologues cycliques en fonction de leur longueur, nous avons regroupé, sur la figure 1.9, les variations respectives du rapport $R_g^2/(NI^2/6)$, en fonction du degré de polymérisation réciproque de divers polymères, basées sur le modèle RISM et la méthode de Monté Carlo.

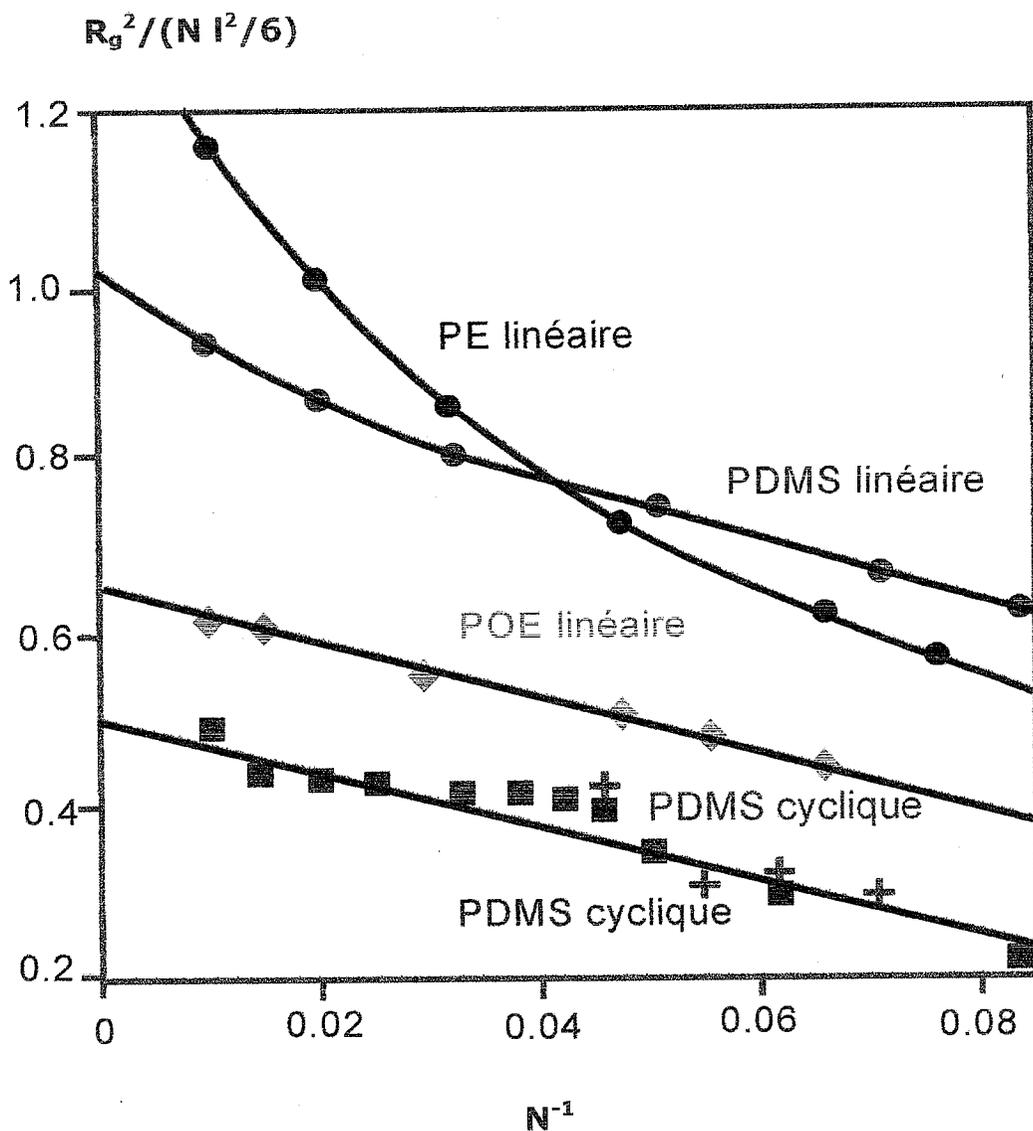


Fig. 1.9. Variations du rapport $\frac{R_g^2}{(NI^2/6)}$, en fonction de l'inverse du degré de polymérisation, pour trois polymères différents. Les données, correspondant aux chaînes cycliques (■, +), sont les résultats respectifs de simulations basées sur les méthodes de Monté Carlo et d'énumération complète; celles, représentant les chaînes linéaires, ont été obtenues en utilisant le modèle RISM (voir Réfs. 24-28, 56-60).

Cette figure montre que les courbes décroissent linéairement et très lentement avec N^{-1} pour le PDMS cyclique et le POE linéaire; en revanche, pour des fractions de PE et de PDMS linéaires, elles présentent des courbures prononcées. Dans le cas de ce dernier, l'ordonnée à l'origine, correspondant à un degré de polymérisation infini, est égale à 0.5, tandis que, pour son correspondant cyclique, celle-ci vaut approximativement 1. Ces résultats s'accordent bien avec les prédictions théoriques de l'équation (1.35). En s'appuyant sur la méthode de Monté Carlo, ten Brinke et coll.^{15, 20, 21} ont simulé des polymères en anneaux noués dans un espace à trois dimensions (réseau cubique) par des chaînes Gaussiennes fermées de 10 à 160 marches. Pour examiner l'effet de nœuds sur la taille de tels polymères, ils ont calculé leur rayon de giration. L'analyse des résultats, mis en évidence sur la figure 1.10, indique que la droite inférieure correspond aux systèmes formés d'anneaux exclusivement noués sans tenir compte de la nature des nœuds; en effet, il apparaît que la nature des nœuds (nœuds simples ou multiples jusqu'à 3) n'affecte pas significativement la taille du polymère. Cependant, la présence de nœuds sur la totalité des chaînes modifie leur taille qui devient plus compacte que celle des systèmes renfermant uniquement des anneaux isolés sans nœuds. Cette observation, clairement illustrée sur la précédente figure, montre que les systèmes, formés d'anneaux tous noués, sont plus compacts et le rayon de giration suit une loi de puissance, en fonction du degré de polymérisation N , avec un exposant ν légèrement supérieur à celui obtenu dans le cas d'anneaux sans nœuds; d'autre part, les mélanges, contenant à la fois des anneaux noués et sans nœuds, sont quasiment caractérisés par le même rayon de giration que ceux formés exclusivement d'anneaux isolés sans nœuds.^{20, 21} Ce résultat signifie que les effets de nœuds ne deviennent perceptibles que si tous les anneaux sont noués; cependant, la nature des nœuds est pratiquement sans intérêt puisqu'elle affecte très peu le rayon de giration; en effet, les systèmes ne renfermant que des anneaux noués et ceux formés d'anneaux à trois nœuds ont le même rayon de giration.

Récemment, Müller et al.⁸ ont proposé quelques conjectures sur le comportement statistique des polymères en anneaux à l'état fondu; ils démontrèrent que, lorsque ceux-ci sont non attachés, ils pourraient avoir un comportement statistique intermédiaire entre ceux de chaînes Gaussiennes et de leurs homologues collapsées.

Un traitement à la Flory suggère que le rayon de giration des anneaux R_g suit une loi de puissance, en fonction du degré de polymérisation N , avec l'exposant $\nu = 0.4$, soit:

$$R_{gr} \approx N_r^{0.4}$$

(1.40)

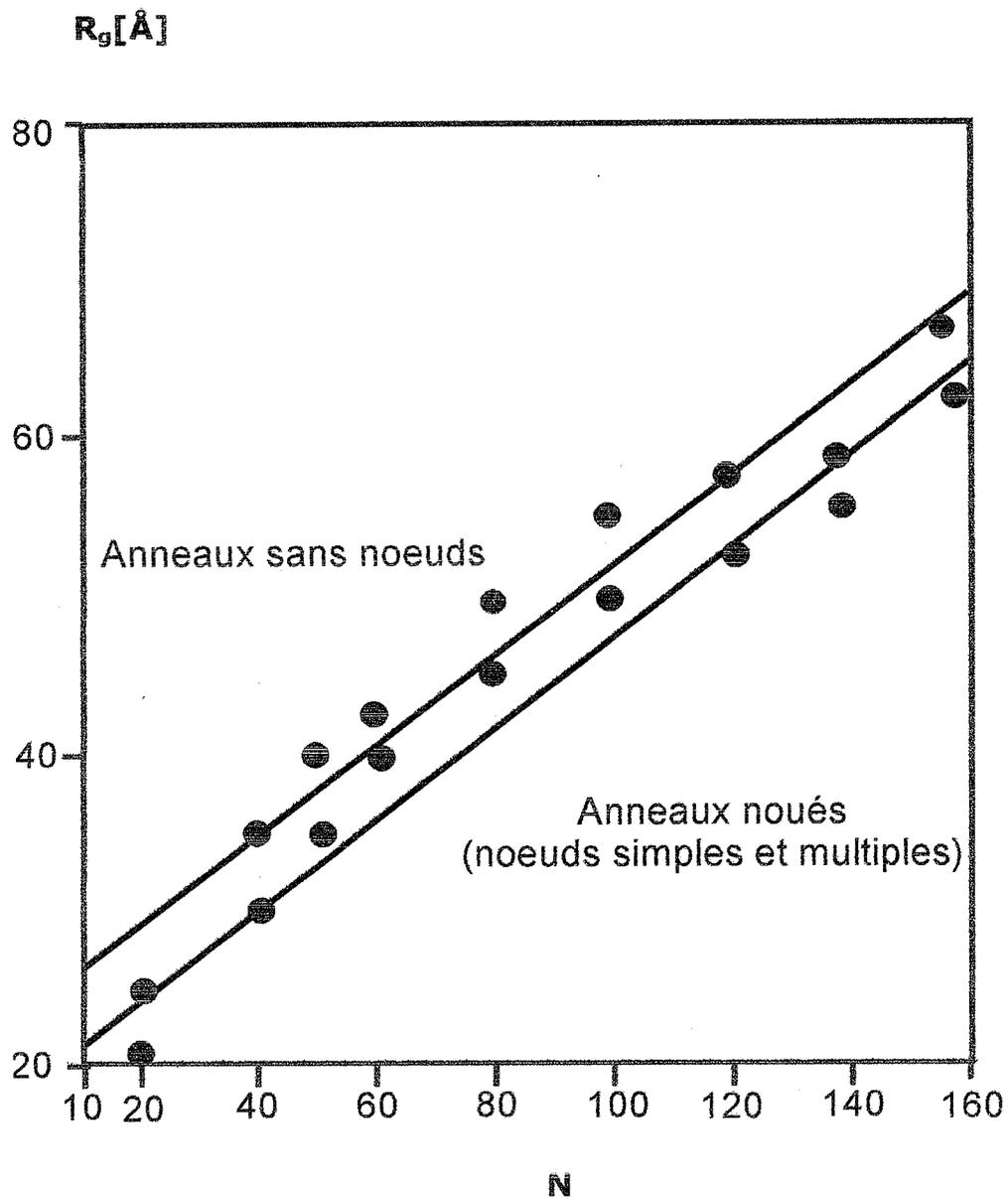


Fig. 1.10. Représentation des résultats de simulations de Monté Carlo (voir Réf. 20), rapportant les variations du rayon de giration R_{gr} en fonction du degré de polymérisation N . La droite inférieure et les symboles (●) se rapportent à des systèmes formés exclusivement d'anneaux noués (noeuds simples et/ou ceux à trois noeuds), tandis que celle supérieure et les symboles (●) correspondent à un polymère en anneaux sans noeuds.

Ils ont montré qu'un anneau noué, formé irréversiblement dans un solvant thêta, doit

rester Gaussien une fois placé en bon solvant; en revanche, un anneau isolé, dispersé dans une phase fondue de longues chaînes linéaires composées de la même espèce chimique, devrait présenter une conformation gonflée. A cet égard, il est utile de rappeler que Pakula et Geyley^{5, 58-60} ont fait état de résultats de simulation sur ordinateur, relatifs à des mélanges de polymères linéaire et cyclique, en considérant des anneaux sans nœuds et non attachés avec des longueurs de chaîne variant de 16 à 512 unités; ils ont observé une statistique quasi-Gaussienne dans tous les cas. L'analyse de la figure correspondante (voir Fig. 1.7), regroupant les résultats correspondant à des chaînes linéaires (●) et à leurs homologues cycliques (■), permet d'atteindre les exposants respectifs, soit $\nu_l \approx 0.5$ et $\nu_c \approx 0.45$. Cependant, ces auteurs aboutissent à une conclusion quelque peu contradictoire avec la figure 1.8; en effet, ils ont relevé que, pour des anneaux courts, la statistique

Gaussienne convient assez bien et le rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ est égal à 2; en revanche, à mesure

que la longueur de la chaîne augmente, le polymère en anneaux présente une configuration collapsée et le rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ croît jusqu'à ce que sa valeur atteigne 2.5 à

$N = 512$. Ces résultats semblent contredire les mesures, réalisées par Semlyen et ses collaborateurs sur des fractions de PDMS à 25°C, qui sont mises en évidence sur la figure

1.7; cette dernière figure montre à l'évidence que le rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ vaut évidemment 2 pour des chaînes longues, mais il s'écarte d'autant plus de cette valeur que la longueur de la chaîne est plus faible, sans toutefois présenter une tendance claire.

Il est intéressant de noter que les calculs théoriques de champ de Prentis,⁵² effectués dans le cas d'un anneau isolé en bon solvant, prédisent que le rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ décroît en-

dessous de 2 en présence de volume exclu. En simulant l'évolution du rayon de giration quadratique moyen de chaînes linéaires, en présence de leurs homologues cycliques, en fonction de la longueur et de la composition, Pakula et Geyley⁵⁸⁻⁶⁰ constatèrent qu'il demeurerait constant et était indépendant de la composition; cependant, celui de leurs homologues cycliques montre clairement une dépendance avec la composition. S'agissant de polymères en anneaux à l'état fondu ($\phi_1 = 0$) et, même, en présence d'une trace de

leurs correspondants linéaires ($\phi_1 \ll 1$), chaque anneau présente une conformation compacte; en revanche, dans des matrices concentrées en chaînes linéaires, le polymère en anneaux est substantiellement gonflé. Deux situations extrêmes se produisent. La première correspond au cas où toutes les chaînes cycliques se contractent au maximum. A cet égard, il y a lieu de rappeler que Pakula et Geyler ont rapporté un exposant ($\nu_r=0.45$) légèrement supérieur à celui habituellement admis ($\nu_r=0.4$). Une situation intermédiaire, correspondant au cas d'un nombre déterminé d'anneaux dispersés dans une matrice de chaînes linéaires, engendre un maximum de gonflement et donne un exposant ($\nu_r = 0.5$) caractéristique d'une statistique Gaussienne. Müller et al.⁸ sont parvenus à des résultats similaires en appliquant le modèle des liaisons fluctuantes (Bond-Fluctuation Algorithm ou B.F.A) aux anneaux attachés et à ceux sans nœuds. Dans une phase fondue de polymères en anneaux, ils relevèrent que les chaînes sont collapsées jusqu'à $N=512$; l'exposant ν ainsi obtenu, égal à 0.39, s'accorde avec l'équation (1.40), mais il reste inférieur à la valeur prédite par Pakula et Geyler.

Outre le rayon de giration, Müller et coll.⁸ examinèrent l'écart quadratique moyen du diamètre d'un polymère en anneaux défini comme suit:

$$R^2 = \langle R_0^2 - R_{N/2}^2 \rangle \quad (1.41)$$

où R_0 et $R_{N/2}$ désignent les positions respectives des monomères à l'origine O et à mi-chemin à partir de O. Du fait de l'invariance translationnelle, l'équation (1.41) exprime la distance quadratique moyenne entre une paire quelconque de points, séparés par $\frac{N}{2}$ monomères, le long de la chaîne. Si aucune correction finie de taille n'est introduite, la valeur de l'exposant ν , voisine de 0.4 pour R_g et R , s'accorde avec celle rapportée par Geyler et Pakula;^{5, 60} dans le cas contraire, les relations, exprimant le rayon de giration et le diamètre d'un polymère en anneaux, montrent que l'exposant ν dépend de N suivant les équations respectives:

$$\nu(R_{gr}) = 0.386 + 0.327 N^{-0.39} \quad (1.42a)$$

et

$$\nu(R) = 0.388 + 0.232 N^{-0.39} \quad (1.42b)$$

Dans la limite d'une longueur infinie ($N \rightarrow \infty$), les deux exposants tendent vers une valeur, voisine de 0.39, qui s'accorde avec le résultat obtenu ($\nu = 0.4$). des Cloizeaux et

coll.⁶¹ simulèrent des polymères en anneaux à deux et à trois dimensions par des chaînes Gaussiennes fermées de longueurs comprises entre 10 et 270, en tenant compte de l'effet de contraintes topologiques. Ils examinèrent la loi d'échelle du rapport du nombre de configurations d'anneaux Gaussiens isolés à celui d'anneaux sans nœuds lorsque $N \rightarrow \infty$, ainsi que celle de la taille d'un anneau à deux et à trois dimensions. A trois dimensions, ils ont observé que le rapport de l'écart quadratique moyen du rayon de giration d'anneaux sans nœuds à celui d'anneaux Gaussiens isolés est constant mais, à deux dimensions, il est proportionnel à $N^{1/2}$. En s'appuyant sur la méthode de Monté Carlo, Croxton^{62, 63} simula des polymères en anneaux renfermant moins de 20 monomères. L'analyse de l'effet de rigidité des chaînes, basée sur le modèle de Maier-Saupe exprimant l'énergie orientationnelle, sur leur rayon de giration ne révéla aucune différence entre les polymères linéaires et leurs homologues cycliques. En considérant des anneaux flexibles à l'état fondu et en tenant compte de la présence de contraintes topologiques, Vilgis et Brereton⁴ concentrèrent leur attention sur les conformations d'anneaux isolés en prenant la moyenne sur toutes celles des autres anneaux présents dans le système. Les résultats y afférents suggèrent un équilibre subtile entre deux phénomènes opposés. Le premier s'apparente à la torsion configurationnelle qui a la propriété de transformer les configurations Gaussiennes en bâtonnets rigides, tandis que le second, lié à l'énergie d'interaction, favorise la transition vers un état totalement collapsé. Cette analyse conduit à une loi d'échelle de la taille d'un anneau qui s'accorde avec le résultat, $R \approx N^{0.445}$, rapporté par Pakula et Geyler. Otto et Vilgis⁶⁴ étudièrent l'enchevêtrement des polymères cycliques de longueur infinie et distribués aléatoirement dans un réseau d'obstacles à deux dimensions. En employant une théorie de champ moyen effectif des conformations polymériques, ils montrèrent qu'un polymère en anneaux est le siège d'une transition évoluant vers un état collapsé, suggérant ainsi que le rayon R des anneaux suit une loi de puissance, en fonction du degré de polymérisation N , avec un exposant $\nu = 0.25$ caractéristique d'un polymère aléatoirement ramifié. Les mêmes auteurs⁶⁵ présentèrent une théorie d'échelle de l'élasticité de gels en anneaux, à l'image du symbole des jeux olympiques, et mirent en évidence deux régimes. Le premier, dans lequel l'énergie libre est directement proportionnelle au taux de déformation, correspond aux faibles déformations; en revanche, le second, se rapportant aux fortes déformations, représente le cas où l'énergie libre est proportionnelle au taux de

déformation suivant une loi de puissance avec un exposant ν égal à 0.25. Ils prédisent alors une relation fortement non-Hookéenne qui lie déformation et contrainte. Kholodenko et Vilgis⁶⁶ ont fait état d'une formulation de contraintes topologiques d'anneaux semi-flexibles, basée sur la méthode PIM (Path Integral Method), qui confirma les résultats numériques et analytiques connus antérieurement. Les copolymères séquencés ont également fait l'objet d'investigations numériques et analytiques. En se basant sur l'algorithme de mouvement coopératif (Cooperative Motion Algorithm ou C.M.A), Weyersberg et Vilgis⁶⁷ effectuèrent des simulations, basées sur la méthode de Monté Carlo, de copolymères biséquencés symétriques à l'état fondu. Tout comme pour les homopolymères cycliques, les contraintes topologiques donnent lieu à des interactions de volume exclu qui empêchent le copolymère d'adopter une statistique Gaussienne. Les résultats obtenus fournissent un exposant ν égal à 0.45, indiquant ainsi un étirement du copolymère, le long de l'axe passant par les centres de masse des deux séquences, quand la température décroît. Pour illustrer l'effet de température sur la taille d'une séquence, nous avons représenté, sur la figure 1.11, la dépendance de la distance bout-à-bout normalisée d'une séquence isolée avec la température réduite $T_r = \frac{|T - T_c|}{T_c}$, où T_c désigne la température critique pour la transition de séparation microphase. Cette figure montre que chaque séquence est d'autant plus contractée que la température est plus proche de sa valeur critique T_c .⁶⁷

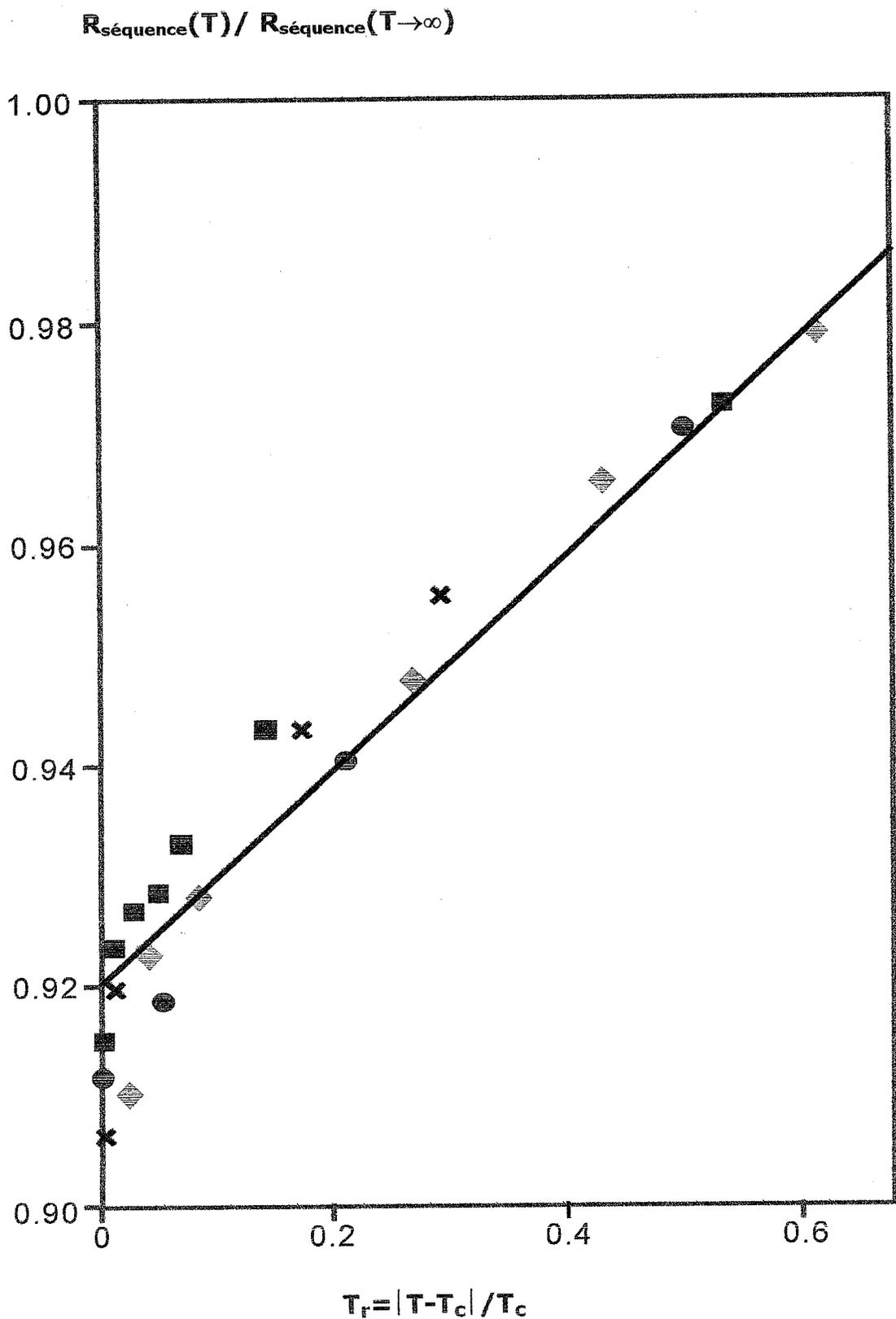


Fig. 1.11. Variations du rapport $R_{\text{séquence}}(T) / R_{\text{séquence}}(T \rightarrow \infty)$, en fonction de la température réduite $T_r = |T - T_c| / T_c$: cas de la transition de séparation microphase; il y a lieu de noter que les quantités $R_{\text{séquence}}(T)$ et $R_{\text{séquence}}(T \rightarrow \infty)$ correspondent aux distances bout-à-bout respectives d'une séquence isolée d'un copolymère

biséquenté symétrique à une température T et à celle beaucoup plus élevée que T_c ($T \rightarrow \infty$). Ces données sont issues de simulations de Monté Carlo pour les longueurs de chaîne suivantes: $N=16$ (x), 20 (◊), 24 (●) et 48 (■), tandis que la droite en traits continus représente un guide visuel.

Dans le même ordre d'idées, la figure 1.12 illustre la dépendance de la distance normalisée, séparant les centres de masse des séquences A et B, avec T_r , pour les mêmes longueurs de chaîne.

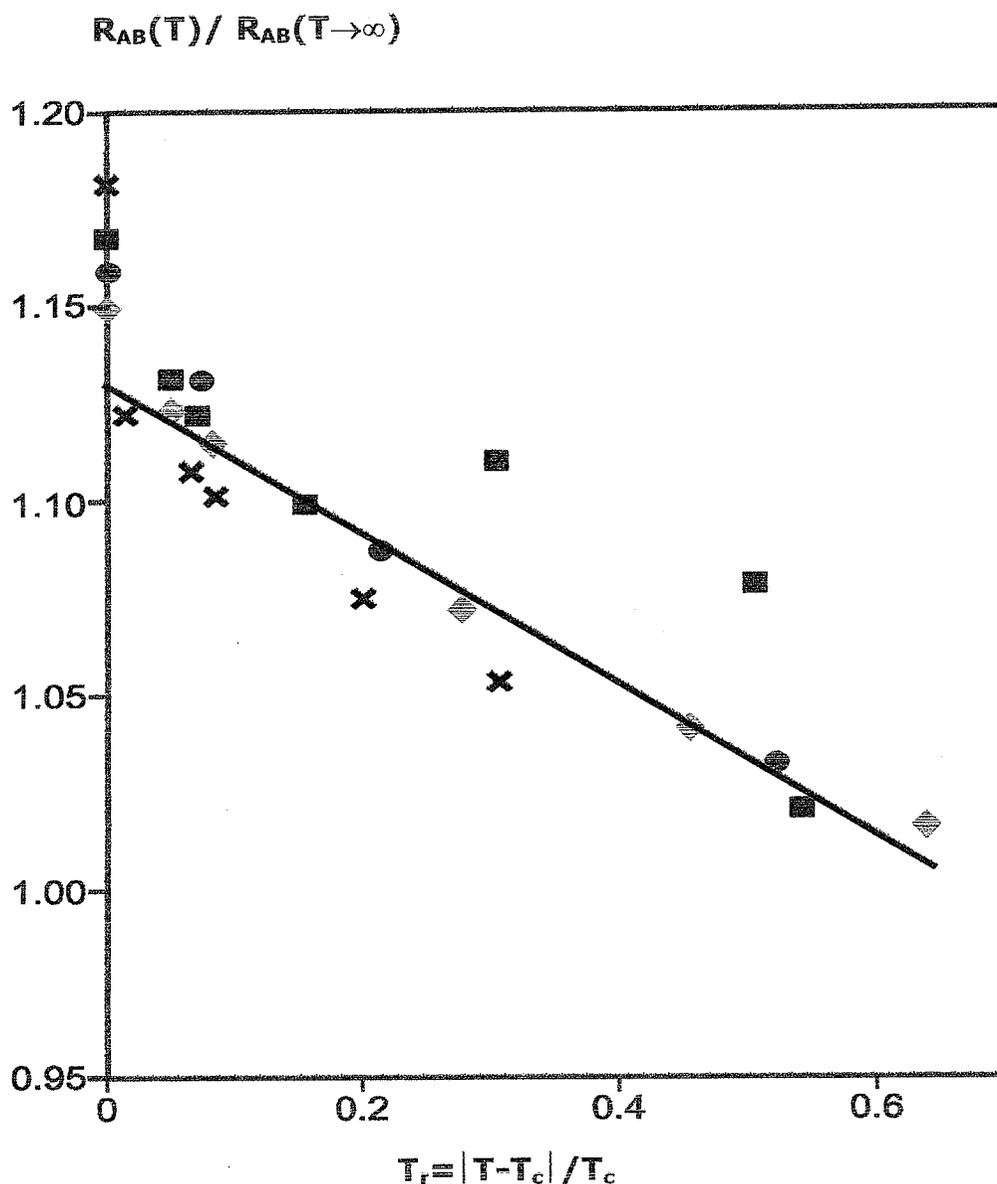


Fig. 1.12. Variations du rapport $R_{AB}(T)/R_{AB}(T \rightarrow \infty)$, en fonction de la température réduite $T_r = |T - T_c|/T_c$, pour les mêmes longueurs de chaîne indiquées

sur la figure 1.11 (voir Réf. 67); notons que A et B représentent respectivement les centres de masse des séquences A et B d'un copolymère biséquencé symétrique A-B.

Cette figure montre que la distance, entre les centres de masse, croît à mesure que la température se rapproche de T_c . Ce mode de représentation révèle clairement que, dans la limite où $T \rightarrow T_c$, l'accroissement de la distance moyenne, entre les deux séquences, provoque un étirement apparent du copolymère. Il y a lieu de souligner, par ailleurs, qu'un phénomène similaire est observé dans le cas d'un copolymère biséquencé linéaire. S'agissant de l'homologue cyclique de ce dernier en solution infiniment diluée dans un bon solvant, un calcul analytique du rayon de giration, effectué par Huber⁶⁸ en se basant sur l'approximation Gaussienne (voir Eq. 1.33), conduit à l'équation suivante:

$$R_g^2 = \frac{1}{12 (N_{ac}^2 l_a^2 + N_{bc}^2 l_b^2) \bar{v}^2} \left[\begin{array}{l} A^2 N_{ac} l_a^2 (N_{ac} l_a^2 + 2 N_{bc} l_b^2) \\ + B^2 N_{bc} l_b^2 (2 N_{ac} l_a^2 + N_{bc} l_b^2) \\ + 2AB (N_{ac}^2 l_a^4 + N_{bc}^2 l_b^4 + \\ 2 N_{ac} N_{bc} l_a l_b^2) \end{array} \right] \quad (1.43)$$

dans laquelle N_{ac} et N_{bc} représentent les degrés de polymérisation respectifs des séquences A et B, tandis que, contrairement à la coutume, celles-ci sont caractérisées successivement par des longueurs statistiques différentes l_a et l_b ; par ailleurs, le paramètre \bar{v} , défini par la relation:

$$\bar{v} = \frac{v_a m_{0a} + v_b m_{0b}}{m_{0a} + m_{0b}} \quad (1.44a)$$

représente la somme des incréments d'indice de réfraction respectifs v_a et v_b des séquences A et B pondérée par un coefficient $\frac{m_{0i}}{\sum_i m_{0i}}$ qui correspond à la fraction en masse des espèces monomériques A et B, m_{0a} et m_{0b} étant les masses respectives de celles-ci, avec:

$$A = v_a N_{ac} m_{0a} \quad (1.44b)$$

et

$$B = v_b N_{bc} m_{0b} \quad (1.44c)$$

Pour être plus complet, en maintenant constants tous les paramètres qui peuvent affecter R_g , les effets de ces derniers peuvent être examinés en totalité soit simultanément soit séparément.

A cet égard, des simulations de Monté Carlo du comportement structural d'homopolymères et de copolymères séquencés cycliques, menées par Vlahos et al.⁶⁹ et Rubio et coll.,⁷⁰ conduisent à des résultats similaires à ceux discutés précédemment.

D'un point de vue expérimental, les polymères cycliques sont caractérisés par une variété de méthodes, y compris la chromatographie de perméation de gel (GPC ou Gel Permeation Chromatography), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC ou Differential Scanning Calorimetry), la viscosimétrie, ainsi que les techniques de diffusion de lumière et de neutrons. Selon l'idée souvent répandue dans la littérature, les chaînes cycliques présentent des densités élevées en monomères autour du centre de masse et sont, par suite, le siège de répulsions topologiques d'origine entropique. Elles apparaissent plus compactes et accusent un abaissement de la température θ ; ce décalage de la température θ rend non seulement la comparaison quelque peu difficile entre les propriétés de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, mais aussi il constitue probablement la raison pour laquelle certaines données, concernant le rayon de giration en solution diluée, diffèrent quelque peu des prédictions théoriques. Dans cet ordre d'idées, Lutz et al.⁴³ ont fait état de mesures de diffusion de lumière et de neutrons réalisées à 34.5°C sur des échantillons de PS linéaire et cyclique en solution diluée dans le cyclohexane deutérié. Les résultats obtenus sont mis en évidence sur la figure 1.13 qui illustre une représentation logarithmique de la dépendance du rayon de giration moyen R_g avec la masse moléculaire. La droite en traits discontinus représente le PS linéaire placé dans les mêmes conditions que son homologue cyclique. Cette figure confirme la prédiction théorique selon laquelle le rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ vaut approximativement 2 dans les conditions de solvant θ . Elle montre, d'autre part, que l'exposant ν est égal à 0.5 pour les deux structures polymériques.

McKenna, Hadziioannou, ten Brinke et coll.^{15, 18, 20, 21} ont réalisé des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) avec des fractions de PS cyclique dans un bon solvant, tel que le toluène et la tétrahydrofurane (THF). Ils ont observé que le rapport $\frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ se situe légèrement en dessous de 2 et souligné que le gonflement des chaînes cycliques est plus accentué que celui de leurs homologues linéaires placées dans des conditions similaires de bon solvant.

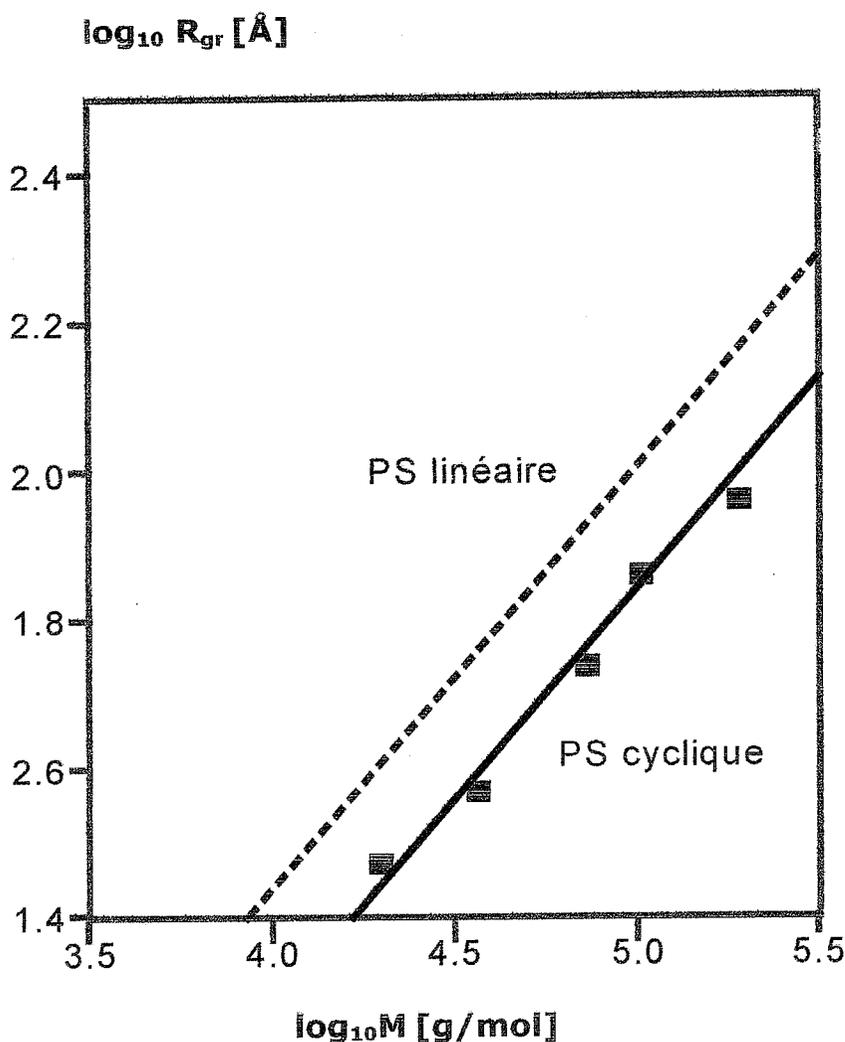


Fig. 1.13. Variations de la racine carrée du rayon de giration quadratique moyen $R_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, avec la masse moléculaire M , en coordonnées logarithmiques: cas du polystyrène en solution dans le cyclohexane deutérié (voir Réfs. 15 et 43). Ces données représentent une compilation de mesures de diffusion de lumière et de neutrons réalisées à 34.5°C sur des solutions de fractions de PS linéaire (droite en

traits discontinus) et cyclique (droite en traits continus, ■).

Ce comportement s'accorde avec les prédictions analytiques basées soit sur une statistique Gaussienne soit sur des calculs théoriques de champ. Dodgson et al.^{30, 71} mesurèrent, par diffusion de neutrons, les rayons de giration de polymères linéaires et de leurs correspondants cycliques, tels le PS, le PDMS et le poly(phénylméthylsiloxane) (PPMS), en solution dans le benzène deutérié. Dans le cas de polymères de haute masse moléculaire, l'analyse des résultats obtenus révéla que ce rapport est légèrement supérieur à 2, mais ces mesures ne semblent pas être suffisamment précises pour présenter une tendance claire. De la même manière, Amis et coll.^{48, 50} ont rapporté des mesures de diffusion de lumière élastique réalisées sur deux types de copolymères, constitués de PS et de PDMS, en solution diluée dans le cyclohexane, pour une masse moléculaire donnée et dans de larges domaines de concentration et de température. Ces auteurs semblent également avoir effectué des mesures entachées d'incertitudes si bien qu'ils ne soient pas parvenus à déceler des différences entre les rayons de giration du copolymère linéaire et de son homologue cyclique; en effet, les diagrammes de Zimm y afférents, établis au-dessus de 20°C, fournissent un rayon de giration égal à 130 Å, laquelle valeur est naturellement trop élevée pour une masse moléculaire de l'ordre de 4.3×10^4 g/mol. Cette expansion surprenante, observée à la fois pour les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques, a été attribuée à la présence des séquences de PDMS reliées à celles de PS.

1.3.2. Le Facteur de Forme

Le facteur de forme d'un polymère cyclique, en l'absence d'interactions de volume exclu, a été calculé analytiquement, pour la première fois, par Casassa⁶¹ en se basant sur deux hypothèses selon lesquelles:

- i) les chaînes obéissent à une statistique purement Gaussienne;
- ii) la distance quadratique moyenne entre deux points i et j , séparés par n monomères le long d'une chaîne donnée en solvant θ , s'exprime à l'aide de la relation (1.33).

En vertu de la définition du facteur de forme d'un polymère de structure quelconque, il vient:

$$P(q) = \frac{2}{N^2} \int_0^N dn (N-n) e^{-q^2 \langle r_n^2 \rangle / 6} \quad (1.45a)$$

relation dans laquelle, la quantité q , désignant l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion, est définie comme suit:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.45b)$$

où λ et θ représentent respectivement la longueur d'onde du rayonnement incident et l'angle de diffusion.

La combinaison conjointe de ces deux hypothèses et de l'équation (1.45a) conduit au résultat, bien connu, exprimé par la fonction de Casassa:

$$P(q) = \frac{2e^{-u/4}}{\sqrt{u}} \int_0^{\sqrt{u/4}} dt e^{t^2} \quad (1.45c)$$

Quant aux chaînes linéaires Gaussiennes, leur facteur de forme est décrit par la fonction classique de Debye, avec $u = q^2 N \frac{l^2}{6}$:

$$P(q) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} + u - 1) \quad (1.45d)$$

En s'appuyant sur les méthodes basées sur la théorie de champ renormalisé, Prentis⁵² calcula le facteur de forme d'une chaîne macrocyclique flexible, en bon solvant, qui se présente sous la forme d'un développement universel en qR_g :

$$P(q) \cong f_c(BqN^\nu) \quad (1.45e)$$

où $f_c(X)$ représente une fonction d'échelle universelle remplissant la condition $f_c(X=0)=1$, tandis que le coefficient B désigne un facteur numérique qui dépend des détails microscopiques du système. La loi d'échelle des chaînes cycliques est similaire à celle de leurs homologues linéaires, mais la fonction $f_c(X)$ est cependant différente. En recourant aux méthodes de la théorie du groupe de renormalisation, Prentis calcula $f_c(X)$ au premier ordre, en fonction de $\varepsilon=4-d$, qui s'écrit sous la forme d'un développement universel en $(qR_g)^2$, où d est la dimensionnalité de l'espace dans laquelle est plongée la chaîne

polymérique. Pour les petites valeurs de qR_g , le facteur de forme de polymères en anneaux, se repoussant mutuellement, est plus faible que celui de leurs homologues idéaux. Bien qu'une observation similaire ait été faite pour les polymères linéaires, des déviations au comportement idéal, dues aux interactions de volume exclu, sont plus marquées pour leurs homologues en anneaux.

Koniaris⁷³ proposa la méthode de simulation, connue sous la dénomination VSM (Vector Shuffling Method), qui convient pour générer des chaînes macrocycliques en bon solvant mais l'application de celle-ci au calcul du facteur de forme n'a pas été présentée.

Il est d'usage courant d'illustrer la dépendance angulaire du facteur de forme dans la représentation de Kratky en mettant en évidence, par exemple, les variations de la quantité $q^2P(q)$ en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion q (voir Fig. 1.14). A la lumière de cette figure, il apparaît que, pour des chaînes linéaires, la courbe croît de façon monotone vers sa limite asymptotique, tandis que celle, correspondant à leurs homologues cycliques, présente un maximum avant que cette limite ne soit atteinte. Ce comportement peut être aisément vérifié (voir courbes de Debye et de Casassa de la figure 1.14) à partir des équations (1.45c) et (1.45d). Par ailleurs, des calculs numériques du facteur de forme de polymères linéaires et cycliques ont été rapportés en utilisant la définition:

$$P(q) = \frac{\sum_{ij} v_i v_j \left\langle \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \right\rangle}{\sum_{ij} v_i v_j} \quad (1.46)$$

où v_i représente le facteur de contraste du monomère i ou son incrément d'indice de réfraction. En appliquant les méthodes de Monté Carlo et d'échantillonnage de Métropolis à des fractions de PDMS cyclique en solution infiniment diluée dans le benzène deutérié à 25°C, on parvient aux résultats qui sont représentés, sur la figure 1.14, pour divers cas. La courbe, correspondant aux données de simulation, présente un maximum à $qR_g=2$, mais elle ne fait pas apparaître une limite asymptotique aux valeurs élevées de u . Ce comportement surprenant peut être attribué à un écart à la distribution Gaussienne dû aux effets de volume exclu et/ou de rigidité.

En dépit des efforts consentis par divers auteurs pour élucider les effets de volume exclu sur le facteur de forme, la courbure ascendante de la courbe (représentant les résultats obtenus par simulation de Monté Carlo) ne peut pas être imputée définitivement à de tels

effets dans le domaine des fortes valeurs de q .

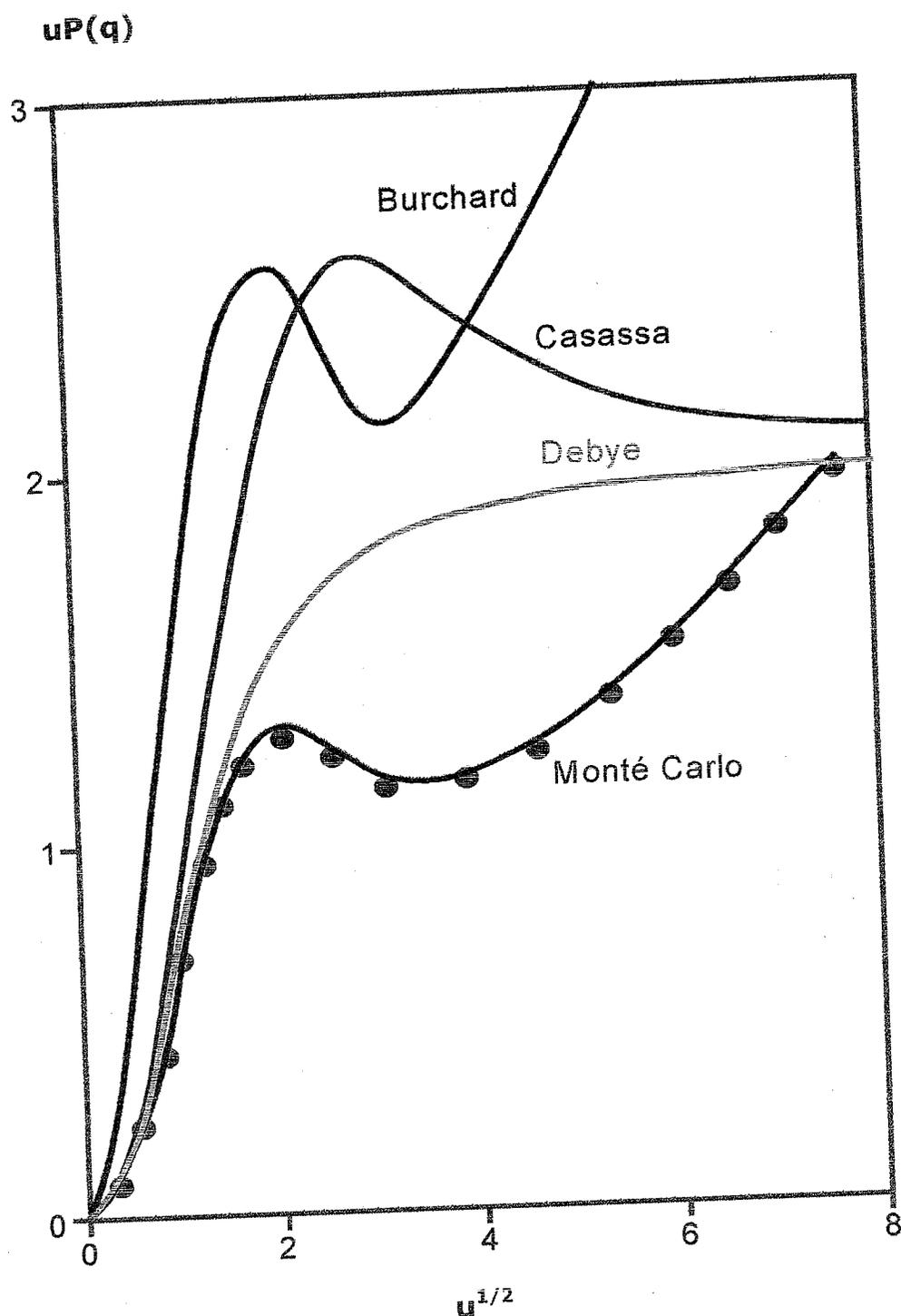


Fig. 1.14. Tracés de Kratky représentant les variations de la quantité $uP(q)$, en fonction du vecteur d'onde normalisé $u^{1/2}=qRg$, dans quatre cas différents: i) la courbe intitulée Casassa correspond à un homopolymère cyclique Gaussien (voir Eq. 1.45c); ii) celle intitulée Debye représente son homologue linéaire (voir Eq. 1.45d); iii)

la courbe supérieure a été obtenue sur la base d'un calcul effectué par Burchard dans le cas d'une chaîne cyclique semi-flexible formée de 50 monomères (voir Réfs. 74 et 75); iv) les symboles (●) représentent les résultats de simulation de Monté Carlo obtenus pour le PDMS cyclique en solution dans le benzène à 25°C, avec $N=100$ (voir Réfs. 24-26, 71).

L'étude des effets de rigidité sur le facteur de forme de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, menée par Burchard^{74, 75} et Schmidt,⁷⁴ révéla des écarts substantiels entre ces deux structures polymériques; en effet, pour des oligomères cycliques, on observe un second pic qui est attribué à une rigidité accrue des chaînes correspondantes: la courbe supérieure de la figure 1.14 illustre, d'ailleurs, un tel effet. La tendance qualitative de cette courbe est similaire à celle mise en évidence par simulation de Monté Carlo. En considérant les effets de composition et d'incrément d'indice de réfraction sur le facteur de forme de copolymères séquencés cycliques, Huber,⁶⁸ Benoît et coll.⁷⁶⁻⁷⁸ observèrent des modifications notables dans les courbes de diffusion en changeant l'un quelconque de ces paramètres. Pour mettre en évidence la nature de ces changements, les résultats théoriques, obtenus par ces auteurs, sont illustrés, sur la figure 1.15, dans une représentation de Kratky, pour des copolymères biséquencés symétriques qui diffèrent par leurs incréments d'indice de réfraction. Cette figure suggère les commentaires suivants. La courbe (a), représentant le cas d'un homopolymère linéaire, croît de façon monotone vers sa limite asymptotique, tandis que celle indiquée par (b), correspondant à son homologue cyclique, présente un maximum, déjà observé sur la figure 1.14, avant d'atteindre sa limite asymptotique. En revanche, les courbes (c) et (d) se rapportent à deux copolymères cycliques dont les deux séquences diffèrent par leurs incréments d'indice de réfraction ou longueurs de diffusion (voir Fig. 1.15). Cette dernière figure fait apparaître que le changement dans la puissance de diffusion des monomères A et B est à l'origine de modifications profondes du facteur de forme; en d'autres termes, elle montre que les incréments d'indices de réfraction peuvent affecter fortement les courbes de diffusion.

Kosmas et coll.⁷⁸ ont également considéré les propriétés de copolymères cycliques en se concentrant plus particulièrement sur le comportement asymptotique aux valeurs élevées de q . En supposant que la séquence B est isoréfractive avec le solvant et en posant

$f = \frac{N_{ac}}{N_{ac} + N_{bc}}$, le facteur de forme $P_{ac}(q)$ de la séquence A s'écrit alors:

$$P_{ac}(q) = e^{-u_c/4} \left\{ \frac{2f-1}{f^2 \sqrt{u_c}} \left[\begin{array}{l} \varepsilon(\sqrt{u_c}/2) \\ -\varepsilon((1-2f)(\sqrt{u_c}/2)) \end{array} \right] + \frac{1}{f^2 u_c} [1 - e^{-u_c f(1-f)}] \right\} \quad (1.47a)$$

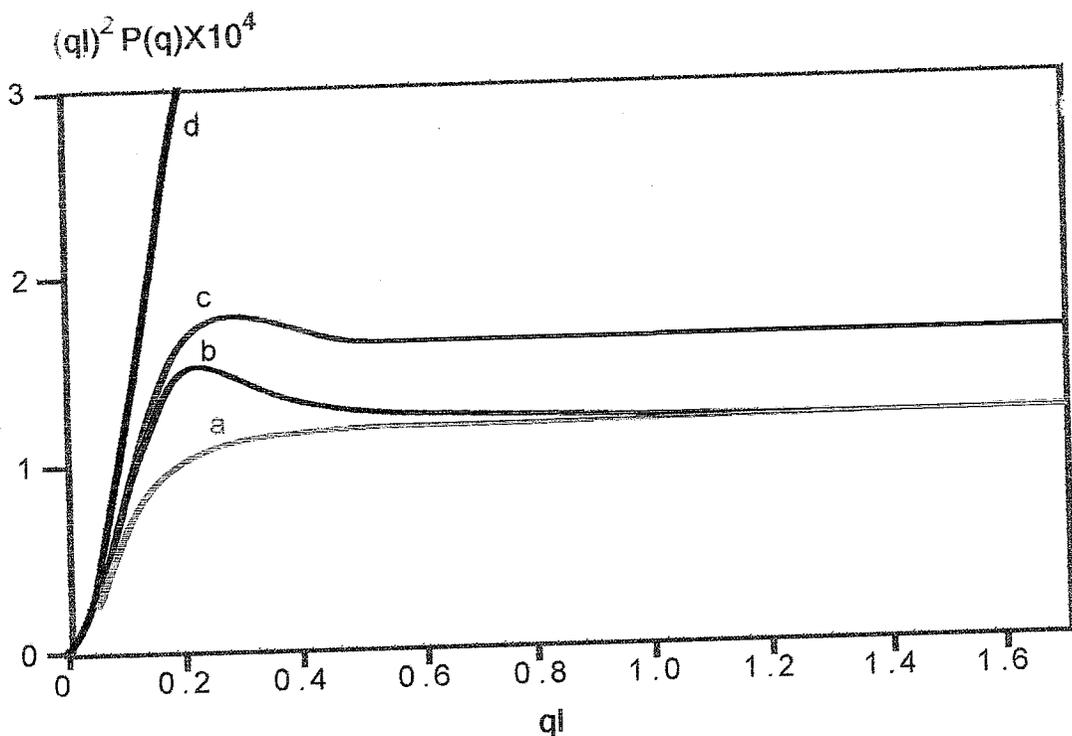


Fig. 1.15. Variations de la quantité $(ql)^2 P(q)$, en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde normalisée ql , pour des homopolymères et des copolymères. Les courbes (a) et (b) représentent respectivement un homopolymère linéaire (voir Eq. 1.45d) et son homologue cyclique (voir Eq. 1.45c) pour $N=100$, tandis que celles, indiquées par (c) et (d), correspondent respectivement à un copolymère cyclique à deux séquences A et B d'égale longueur $N_a=N_b=500$, mais d'incrément d'indice de réfraction différents: c) $v_a=0.1$ et $v_b=0.025$; d) $v_a=0.1$ et $v_b=-0.025$ (voir Eqs. 1.43 et 1.44a à 1.44c pour les définitions).

où:

$$u_c = q^2 \frac{N_c l^2}{6} \quad (1.47b)$$

et

$$\varepsilon(X) = \int_0^X e^{t^2} dt \quad (1.47c)$$

est une intégrale du type Dawson.

En développant $P_{ac}(q)$ dans le domaine des faibles valeurs de q et en posant $v_b=0$, on retrouve l'équation (1.43), établie par Huber, exprimant le rayon de giration d'un copolymère biséquencé. Le cas de son homologue symétrique ($f=1/2$) est intéressant, pour au moins une raison, puisque c'est la seule situation où les intégrales de l'équation (1.47a) peuvent être calculées analytiquement, soit:

$$P_{1/2}(q) = \frac{1 - e^{-(u/4)}}{(u/4)} \quad (1.47d)$$

Dans la limite des valeurs élevées de q , la combinaison des équations (1.47a) et (1.47c) conduit, pour $f \neq 1$, au résultat suivant:

$$P(q) \cong \frac{2}{u} + \frac{2}{u^2} (2f - 1) \quad (1.48a)$$

où le premier terme désigne habituellement celui obtenu pour des chaînes Gaussiennes de structure quelconque, tandis que le second varie linéairement avec la composition f . Ce dernier est positif quand le paramètre f est supérieur à $1/2$ et devient négatif pour $f < 1/2$. Pour des raisons de commodité, il apparaît plus utile de recourir au développement en série de la forme réciproque de l'équation (1.48a), soit:

$$P_r^{-1}(q) \cong \frac{u}{2} - 1 + O\left(\frac{1}{u}\right) \quad (1.48b)$$

qui permet d'atteindre $P_{1/2}^{-1}(q)$ suivant la relation:

$$P_{1/2}^{-1}(q) \cong \frac{u}{2} + O\left(\frac{1}{u^2}\right) \quad (1.48c)$$

Cependant, il est beaucoup plus instructif de comparer ces deux dernières équations à celle exprimant la forme réciproque du facteur de forme d'une chaîne linéaire Gaussienne:

$$P_l^{-1}(q) \cong \frac{u}{2} + \frac{1}{2} + O\left(\frac{1}{u}\right) \quad (1.48d)$$

Ces résultats montrent en effet que les variations de la quantité $P^{-1}(q)$, en fonction de u ,

dépendent fortement de la composition f . Pour $f < 1/2$, on obtient un comportement qui rappelle celui des chaînes linéaires; en revanche, pour $f > 1/2$, la variation de $P(q)$ est plus proche de celle s'apparentant à une chaîne cyclique. ten Brinke et al.^{20, 21} examinèrent les effets de nœuds sur le facteur de forme de polymères en anneaux en utilisant des simulations de Monté Carlo. Les résultats obtenus, pour des mélanges renfermant à la fois des anneaux noués et ceux sans nœuds, ne montrent aucune différence substantielle quand on les compare à ceux observés pour des systèmes formés exclusivement d'anneaux noués. En l'absence d'anneaux sans nœuds, l'asymptote est légèrement abaissée. Ce comportement est décrit sur la figure 1.16 qui représente explicitement les variations de la quantité $uP(q)$, en fonction de $u^{1/2}$, pour des polymères en anneaux exclusivement noués et des mélanges d'anneaux noués et de ceux sans nœuds.

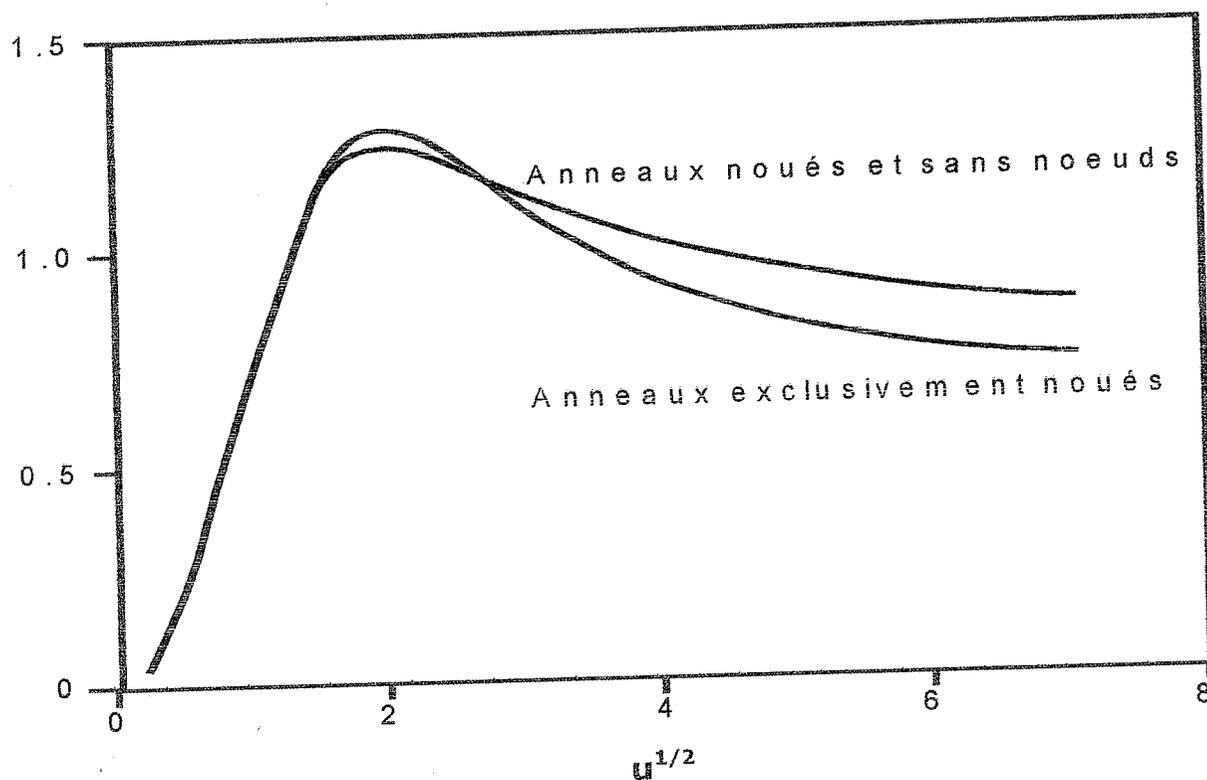


Fig. 1.16. Représentation de Kratky des données de simulation de Monté Carlo, illustrant les variations de la quantité $uP(q)$ en fonction de $u^{1/2} = qRg$, obtenues pour deux systèmes polymériques en anneaux (voir Réf.47). Le premier représente un mélange de deux espèces d'anneaux (noués et sans nœuds), tandis que le second est constitué exclusivement d'anneaux noués où la nature des nœuds (nœuds simples ou multiples) n'est pas prise en considération.

Cette figure montre que la présence exclusive d'anneaux noués (courbe inférieure) affecte légèrement la courbe de diffusion. En effet, le pic est légèrement plus prononcé et la limite asymptotique est déplacée vers le bas; cependant, les changements ne sont pas importants suivant qu'on traite un système renfermant les deux espèces d'anneaux ou celui en l'absence d'anneaux isolés sans nœuds. Rappelons que, du moins au point de vue de la diffusion de neutrons, la nature des nœuds apparaît sans intérêt. Pour analyser l'effet de taille sur la diffusion par un polymère cyclique, Pakula et Geyley^{5, 58-60} donnent une représentation de Kratky des résultats de simulation de Monté Carlo, sur la figure 1.17, pour différentes valeurs du degré de polymérisation N.

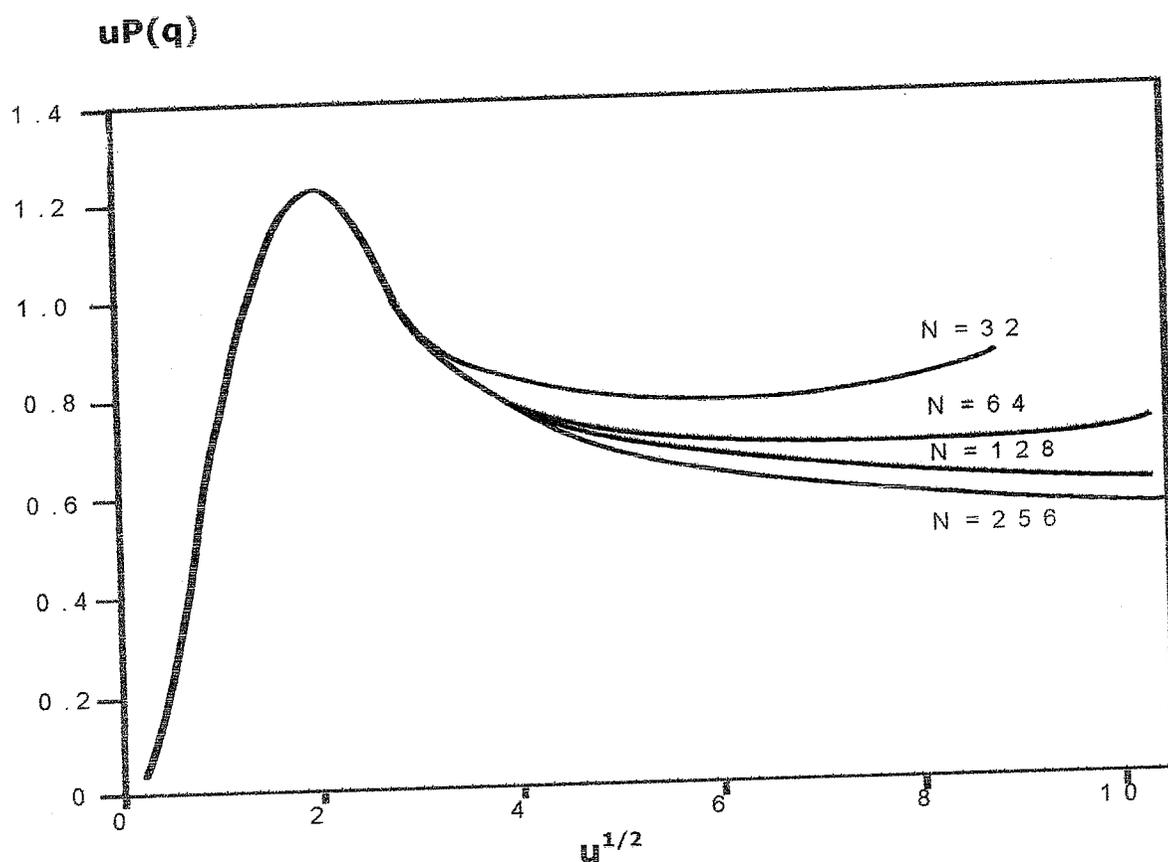


Fig. 1.17. Représentation de Kratky des données de simulation de Monté Carlo, illustrant les variations de la quantité $uP(q)$ en fonction de $u^{1/2}$: cas des chaînes cycliques. Dans l'ordre ascendant, les courbes correspondent à $N=256$, 128, 64 et 32 (voir Réfs. 5, 58-60).

En employant les mêmes méthodes pour analyser la diffusion par un mélange de polymères linéaire et cyclique, les résultats, rapportés dans un mode de représentation

similaire par les mêmes auteurs, révèlent que le maximum demeure quasiment inchangé quand la composition varie, mais l'asymptote croît avec la fraction volumique des chaînes linéaires. Ce comportement est mis en évidence sur la figure 1.18 pour $N=128$ et trois valeurs de la composition du mélange considéré.

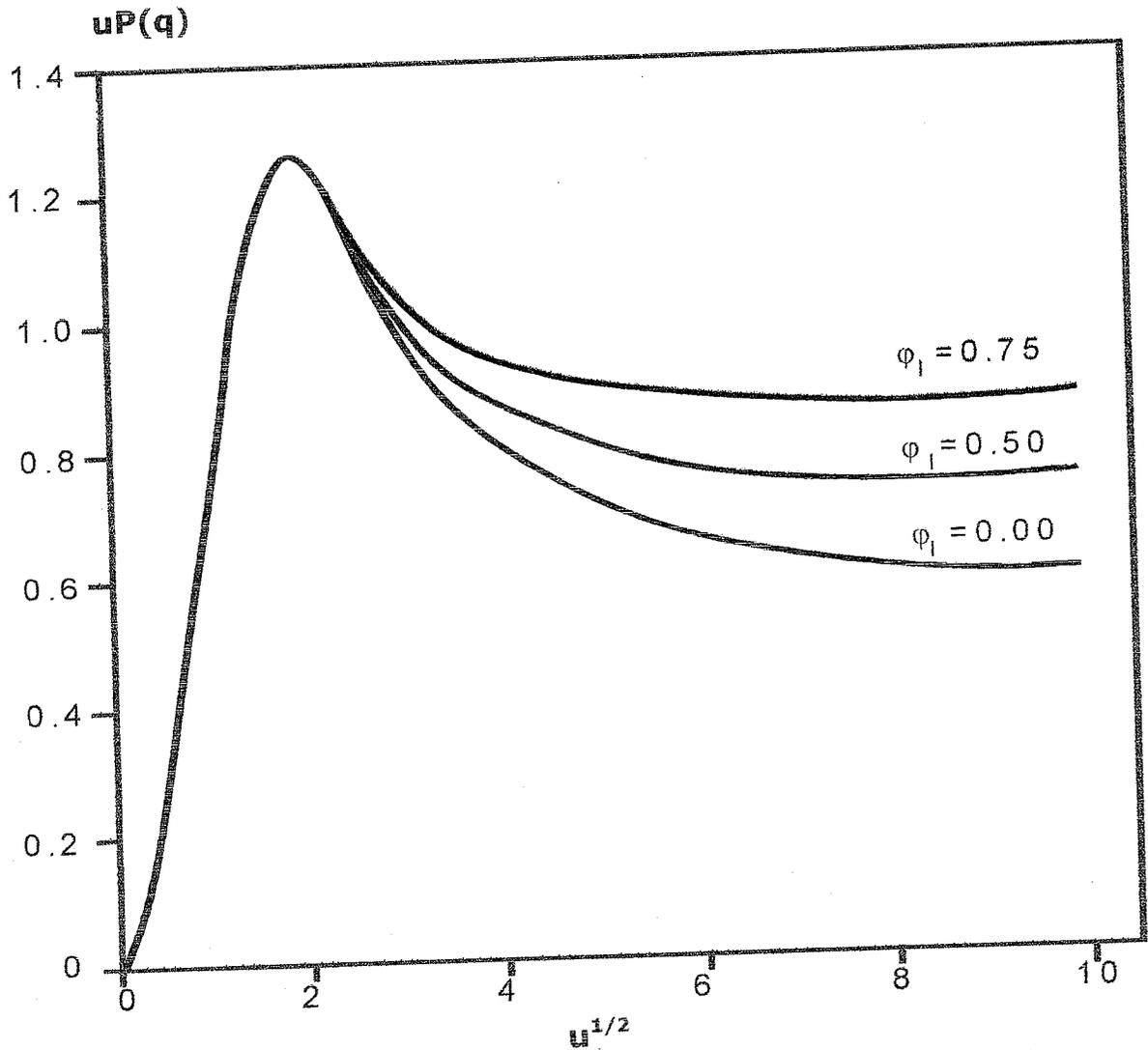


Fig. 1.18. Représentation de Kratky des données de simulation de Monté Carlo, illustrant les variations de la quantité $uP(q)$, en fonction de $u^{1/2}$, se rapportant à trois systèmes binaires de compositions différentes. Dans l'ordre ascendant, les courbes respectives correspondent à $\phi_1 = 0.00$ (en l'absence de chaînes linéaires), 0.50 et 0.75, la longueur des chaînes étant fixée à $N=128$, quelle que soit leur architecture (voir Réfs. 5, 58-60).

L'analyse de cette figure montre clairement que, dans le domaine des valeurs élevées de q , la limite asymptotique des courbes de diffusion croît avec la composition en chaînes linéaires. Ces résultats s'accordent avec l'observation précédente selon laquelle un anneau isolé, dispersé dans une matrice de chaînes linéaires, tend à adopter une configuration étendue, tandis que, dans une matrice de chaînes cycliques, sa taille se contracte et sa conformation s'écarte substantiellement d'une statistique Gaussienne.

D'un point de vue expérimental, la diffusion de neutrons aux petits angles nous permet d'explorer simultanément les domaines des faibles et fortes valeurs de q favorables à la mise en évidence du pic de diffusion et de l'asymptote aux valeurs élevées de q . A cet effet, il est fait état dans la littérature de différentes mesures de diffusion réalisées avec divers échantillons de polymères linéaires et cycliques en solution.

A titre d'exemple, les résultats, rapportés par Semlyen et al.,^{1, 28} issus de mesures de diffusion de neutrons sur des fractions de PDMS linéaire (x) et cyclique (◆), de même masse moléculaire ($M=2.14 \times 10^4$ g/mol), en solution diluée dans le benzène deutérié, sont représentés sur la figure 1.19. Sur cette figure, y sont également incluses des mesures similaires réalisées par les mêmes auteurs avec des échantillons de PPMS linéaire (■) et cyclique (●), de basse masse moléculaire, en solution dans le même solvant. Les données, correspondant au PDMS linéaire, sont ajustées avec la fonction de Debye (voir Eq. 1.45d), tandis que celles, représentant son homologue cyclique, s'accordent avec la fonction de Casassa (voir Eq. 1.45c); par ailleurs, le tracé de la courbe, rapportée dans le cas du PPMS cyclique, présente une courbure ascendante similaire à celle obtenue, par simulation de Monté Carlo, pour des chaînes relativement courtes. Ce comportement semble être caractéristique de polymères de basse masse moléculaire. Cette figure fait apparaître que la longueur de la chaîne, sa flexibilité, sa composition et les incréments d'indice de réfraction sont susceptibles d'induire de fortes distorsions dans les courbes de diffusion.

Dans le même ordre d'idées, nous avons regroupé, sur la figure 1.20, des mesures de diffusion de neutrons menées à 33°C par Hadziioannou et ses collaborateurs^{15, 20, 21} avec des fractions de polystyrènes ($M=7.95 \times 10^4$ g/mol et $R_g=56$ Å) linéaire (●) et cyclique (■) en solution dans le cyclohexane deutérié. A la lumière des considérations qui viennent d'être exposées plus haut, on observe que ces données s'accordent parfaitement avec les comportements caractéristiques d'homopolymères linéaire et cyclique; en effet, comme

attendu, la courbe inférieure, représentant le PS linéaire, croît de façon monotone suivant la fonction de Debye, tandis que celle, correspondant à son homologue cyclique, présente un maximum avant qu'elle ne tende vers sa limite asymptotique aux fortes valeurs de q .

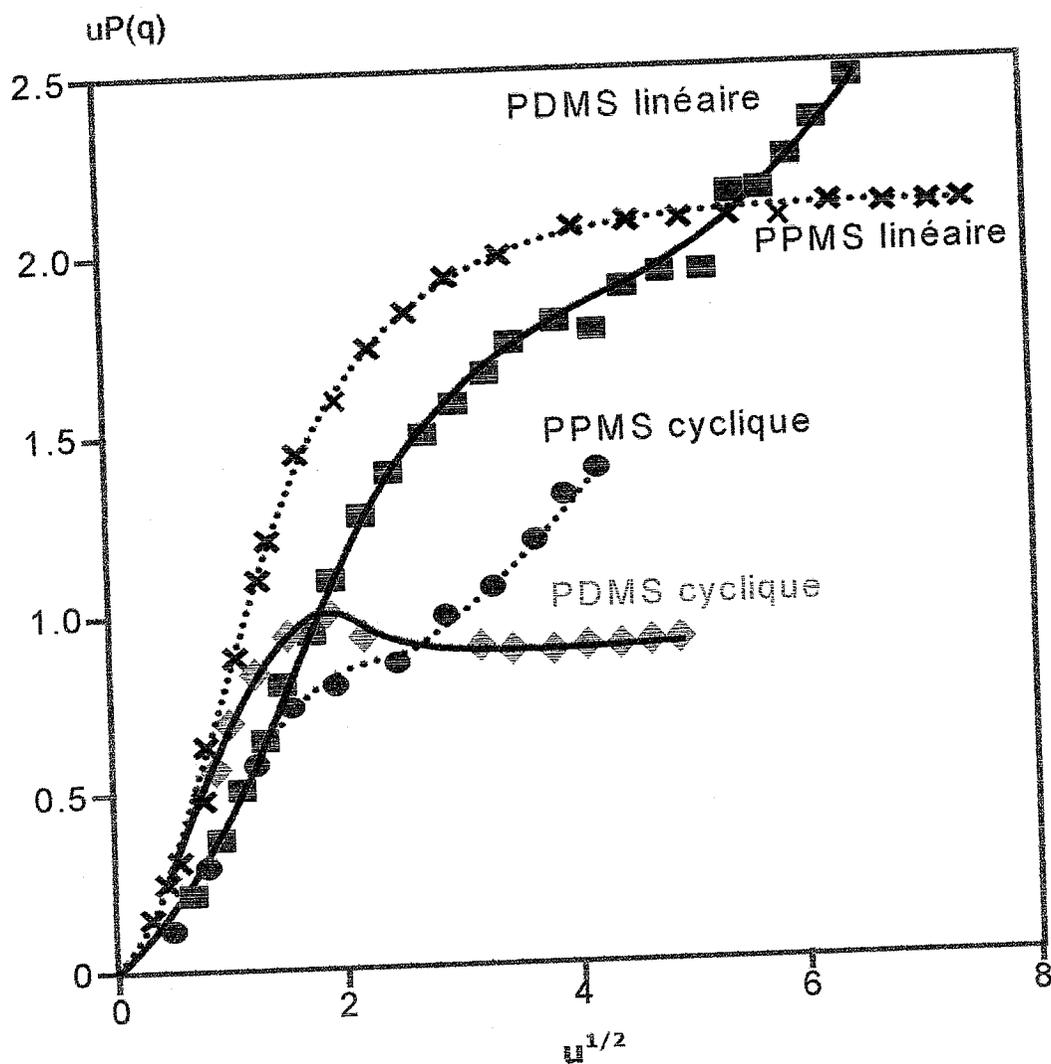


Fig. 1.19. Représentation de Kratky de mesures de diffusion de neutrons, montrant les variations de la quantité $uP(q)$ en fonction de $u^{1/2}$, réalisées à 20°C sur des fractions de PDMS et de PPMS en solution dans le benzène deutérié. Les symboles respectifs (×) et (■) se rapportent à des fractions de PDMS et de PPMS linéaires, tandis que ceux, indiqués par (◆) et (●), représentent leurs homologues cycliques respectifs. En parcourant la figure de bas en haut, les courbes en traits continus correspondent aux équations (1.45c) et (1.45d), alors que celles en pointillés représentent un guide visuel; notons que la courbe inférieure peut être obtenue soit par simulation de Monté Carlo soit en appliquant le modèle de Burchard aux anneaux semi-flexibles (voir Fig. 1.14 et Réfs. 74 et 75).

Ces données, résultant d'une compilation biaisée de références disponibles dans la littérature consultée, n'ont pas la prétention d'être exhaustives; en effet, bien que des études similaires puissent être rencontrées dans la littérature, nous espérons néanmoins que celles rapportées, ici, donnent une vue significative sur le comportement des polymères cycliques.

A titre d'exemple, Ishizu et coll.⁷⁹ ont fait état de mesures de diffusion de lumière réalisées sur des échantillons de PS cyclique, de masse moléculaire $M=7 \times 10^3$ g/mol, en solution dans le cyclohexane, mais leur analyse fut restreinte au domaine de Guinier correspondant aux faibles valeurs de q .

1.3.3. Le Facteur de Structure

Nous avons montré précédemment que le facteur de forme permet de rendre compte des effets d'architecture de chaîne et de contraintes topologiques. Dans ce qui va suivre, nous tenterons de mieux comprendre ces effets à travers le facteur de structure qui renseigne sur les interactions interchaînes quand la concentration en polymère croît. Tous ces éléments d'information sont essentiels à la compréhension du comportement de phases et de la stabilité des mélanges de polymères en solution ou à l'état fondu.

Durant les trois dernières décennies, l'étude des mélanges d'homopolymères et des copolymères suscita un intérêt considérable, mais l'accent a été principalement mis sur les polymères linéaires. A l'opposé de ces derniers, très peu d'études ont été consacrées à leurs homologues cycliques; en effet, les propriétés de diffusion, thermodynamiques et structurales de mélanges d'homopolymères et de copolymères cycliques ont fait l'objet d'un nombre relativement restreint de travaux.^{80-86, 91, 92} En particulier, certains auteurs ont prédit les propriétés de diffusion et le comportement de phases de mélanges, impliquant deux espèces de monomères A et B, en se basant sur l'approximation de la phase aléatoire (RPA). Dans le cadre de ce modèle, l'analyse est très simple.

En présence de deux espèces monomériques, la description du comportement de phases et de la fonction de diffusion des systèmes considérés requiert la connaissance d'un seul paramètre d'interaction χ ; en effet, la généralisation directe de l'équation de Leibler⁹⁰ conduit à la relation:

$$\frac{(v_a - v_b)^2}{I(q)} = \frac{S(q)}{W(q)} - 2\chi \quad (1.49a)$$

dans laquelle les quantités $S(q)$ et $W(q)$ représentent respectivement la somme des facteurs de structure intramoléculaires $S_{0aa}(q)$, $S_{0bb}(q)$ et $S_{0ab}(q)=S_{0ba}(q)$ du système considéré et le déterminant de la matrice des fonctions de structure interne y afférente, soit:

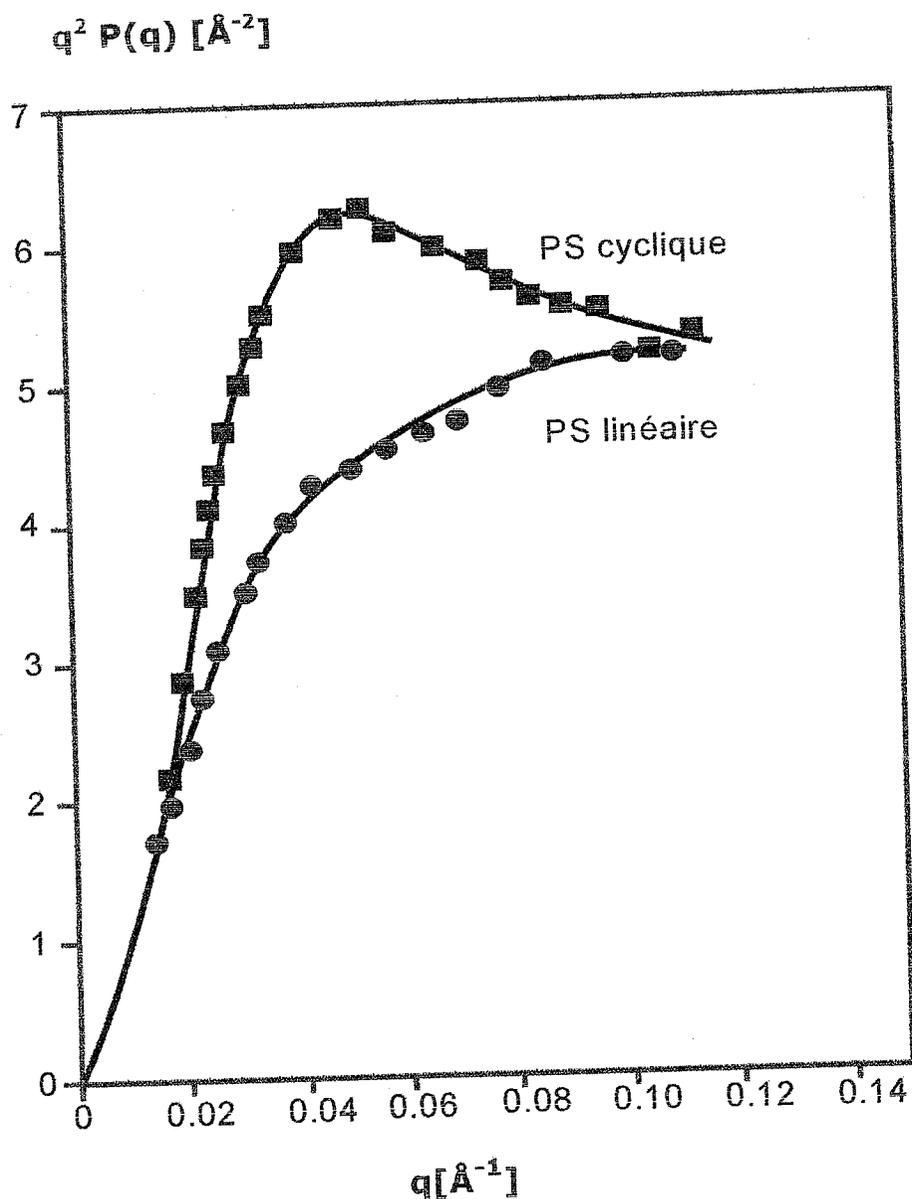


Fig. 1.20. Représentation de Kratky de mesures de diffusion de neutrons, rapportant les variations de la quantité $q^2P(q)$ en fonction de q , réalisées à 33°C sur des fractions de PS ($R_g=56$ Å) linéaire (●) et cyclique (■) en solution dans le cyclohexane deutérié (voir Réfs. 15, 18, 20 et 21). En parcourant la figure de bas en haut, les courbes en traits continus représentent les équations (1.45d) et (1.45c).

$$S(q) = S_{0aa}(q) + S_{0bb}(q) + 2S_{0ab}(q) \quad (1.49b)$$

et

$$W(q) = S_{0aa}(q) \cdot S_{0bb}(q) - S_{0ab}(q)^2 \quad (1.49c)$$

Il convient de noter que l'équation (1.49a) a été utilisée antérieurement dans le traitement des propriétés de diffusion d'homopolymères et de copolymères linéaires.^{91, 92} En négligeant les effets de contraintes topologiques spécifiques aux chaînes cycliques à l'état fondu et leur écart de comportement d'une statistique Gaussienne, on admet toutefois que cette équation demeure, en première approximation, applicable à leurs homologues cycliques. Nous avons, par ailleurs, négligé délibérément les interactions enthalpiques spécifiques, dues à l'architecture des chaînes, et supposé, en omettant l'existence de jonctions chimiques, que le paramètre d'interaction χ , caractérisant les chaînes impliquées dans les deux espèces de systèmes, est identique quelle que soit leur architecture. Compte tenu de ces hypothèses simplificatrices, les facteurs de structure intramoléculaires sont définis explicitement comme suit:

$$S_{0aa}(q) = \varphi_{ah} N_{ah} P_{ah}(q) + \varphi_{ac} N_{ac} P_{ac}(q) \quad (1.50a)$$

$$S_{0bb}(q) = \varphi_{bh} N_{bh} P_{bh}(q) + \varphi_{bc} N_{bc} P_{bc}(q) \quad (1.50b)$$

$$S_{0ab}(q) = (\varphi_{ac} N_{ac} \varphi_{bc} N_{bc})^{1/2} P_{abc}(q) \quad (1.50c)$$

où les indices inférieurs respectifs a et b se rapportent aux monomères A et B, tandis que ceux, indiqués par h et c, correspondent respectivement à un homopolymère donné (A ou B) et au copolymère A-B. A titre d'exemple, les quantités φ_{ah} , N_{ah} et P_{ah} désignent successivement la fraction volumique de l'homopolymère A, son degré de polymérisation et son facteur de forme. Les mêmes définitions tiennent pour les autres quantités en changeant tout simplement a en b (monomère B) et h en c (copolymère A-B). Il y a lieu de noter que le facteur de forme $P_{abc}(q)$, contribuant à celui du copolymère, reflète les interférences entre monomères d'espèces différentes appartenant à la même chaîne de copolymère (voir Eqs. (1.51d) et (1.52)); il est utile de rappeler que les équations (1.50a) à (1.50c) s'appliquent aussi bien aux polymères linéaires qu'à leurs homologues cycliques et seules les expressions des facteurs de forme $P_{ij}(q)$, avec $i, j = a, b$, permettent de distinguer les chaînes cycliques de leurs homologues linéaires.

Dans la suite de ce chapitre, pour exprimer les divers facteurs de forme des chaînes impliquées dans les deux espèces de systèmes ternaires considérés, nous distinguons les cas suivants:

Cas d'un Homopolymère Linéaire

$$P_{ih}(q) = D(u_{ih}) \quad (1.51a)$$

avec $i=a, b$

Cas d'un Copolymère Biséquencé Linéaire

$$P_{ac}(q) = D(u_{ac}) \quad (1.51b)$$

$$P_{bc}(q) = D(u_{bc}) \quad (1.51c)$$

$$P_{abc}(q) = H(u_{ac})H(u_{bc}) \quad (1.51d)$$

Cas d'un Homopolymère Cyclique

$$P_{ih}(q) = \frac{2e^{-u_{ih}/4}}{\sqrt{u_{ih}}} \int_0^{\sqrt{u_{ih}/4}} dt e^{t^2} \quad (1.52a)$$

$$u_{ih} = q^2 \frac{N_{ih}l^2}{6} \quad (1.52b)$$

Cas d'un Copolymère Biséquencé Cyclique

$$P_{ac}(q) = \frac{f - \frac{1}{2}}{f^2} C \left[u_c, \left(\frac{1}{2} - f \right) \sqrt{u_c} \right] + \frac{1-f}{f} H [u_c f(1-f)] \quad (1.52c)$$

$$P_{bc}(q) = \frac{\frac{1}{2} - f}{(1-f)^2} C \left[u_c, \left(f - \frac{1}{2} \right) \sqrt{u_c} \right] + \frac{f}{1-f} H [u_c f(1-f)] \quad (1.52d)$$

$$P_{abc}(q) = \frac{C(u_c, 0) - f^2 P_{ac}(q) - (1-f)^2 P_{bc}(q)}{2f(1-f)} \quad (1.52e)$$

$$N_c = N_{ac} + N_{bc} \quad (1.52f)$$

$$H(x) = \frac{1 - e^{-x}}{x} \quad (1.52g)$$

$$C(x, v) = \frac{2e^{-x/4}}{\sqrt{x}} \int_0^{\sqrt{x/4}} dt e^{t^2} \quad (1.52h)$$

Dans le cas d'un copolymère biséquencé incompressible, c'est-à-dire en l'absence d'homopolymères, en s'appuyant sur une théorie de champ moyen différente, on retrouve les résultats rapportés par Rabin et al.⁸³⁻⁸⁵ En admettant une interaction nulle entre les espèces monomériques A et B, soit $\chi=0$, les résultats, illustrant la dépendance de l'intensité diffusée normalisée, $\frac{4I(q)}{N_c(v_a - v_b)^2}$, avec l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion normalisée, $qR_{gc} = q\left(\frac{N_c}{6}\right)^{1/2}$, sont représentés sur la figure 1.21 pour des copolymères biséquencés linéaire et cyclique.

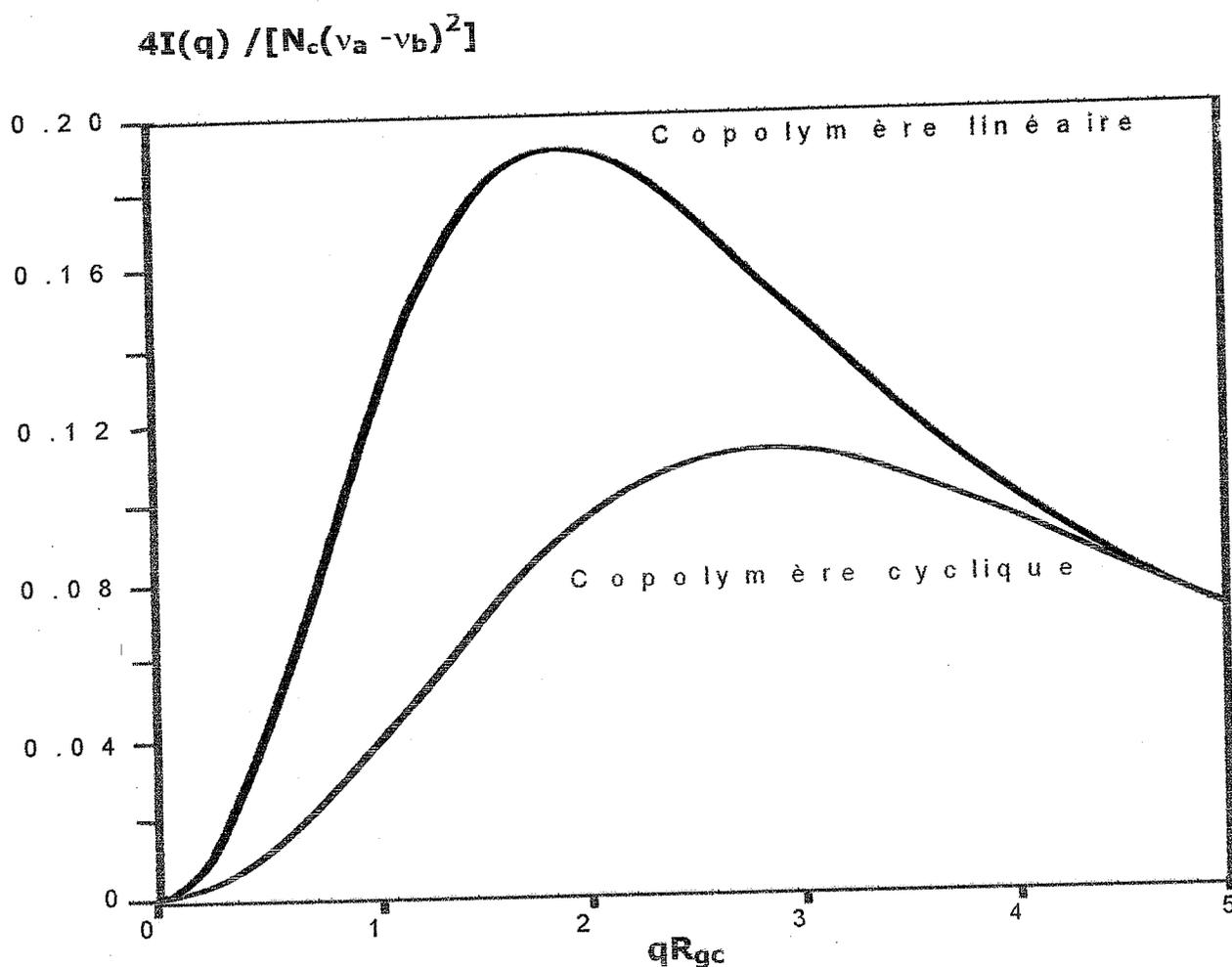


Fig. 1.21. Prédiction théorique des variations de l'intensité diffusée normalisée $\frac{4I(q)}{N_c(v_a - v_b)^2}$, en fonction de qR_{gc} , basées sur la RPA, pour un copolymère séquencé linéaire symétrique ($f=1/2$), constitué de deux séquences compatibles, et son homologue cyclique. Dans l'ordre ascendant, les deux courbes représentent le

copolymère cyclique et son homologue linéaire (voir Eqs. 1.45d à 1.52h et Réfs. 82 et 83).

Cette figure montre une stabilité accrue du copolymère cyclique et un glissement de la position du maximum vers une valeur plus élevée. Ces changements sont davantage accentués si on traite des monomères qui interagissent et χ croît. Quand le paramètre d'interaction approche sa valeur critique χ^* , les fluctuations deviennent fortes et l'application de la RPA est remise en question. Cette description peut être considérée ici pour prédire en première approximation les tendances des propriétés structurales de mélanges polymériques homogènes.

Eventuellement, dans la limite d'une intensité de diffusion infinie, on peut déduire des informations sur le début de la décomposition spinodale. Dans cette limite, le paramètre d'interaction atteint sa valeur critique, $\chi^* = \chi(q=q^*)$, suivant l'équation:

$$\chi^* = \frac{S(q = q^*)}{2W(q = q^*)} \quad (1.53a)$$

avec $\chi^* = \chi(q=q^*)$ et $q^* = 2\pi/\lambda^*$, où il y a lieu de préciser que q^* , désignant l'amplitude du vecteur d'onde critique (correspondant à un maximum d'intensité diffusée), s'obtient en exprimant que la dérivée de $I(q)$ par rapport à q est nulle à $q=q^*$; s'agissant de λ^* , elle représente la longueur d'onde du mode des fluctuations critiques conduisant le mélange à sa limite de stabilité. Le fait que les courbes de diffusion, représentées sur la figure 1.21, divergent à $q=q_i^*$ et $\chi = \chi_i^*$ ($i=l, r$) révèle l'existence de fluctuations critiques. Quant au copolymère linéaire de longueur $N=100$, la transition de séparation microphase (TSM) se produit lorsque le paramètre d'interaction atteint sa valeur critique, soit $\chi_l^* = 0.1$; cette dernière représente pratiquement la moitié de celle qu'elle prendrait dans le cas de son homologue cyclique, soit $\chi_r^* = 0.18$.

De la même manière, comme le montre la figure 1.22, le domaine des fluctuations est plus étroit pour le copolymère cyclique. Sur cette figure, nous avons mis en évidence les variations de l'amplitude du vecteur d'onde critique normalisée, qR_{gc} , en fonction de la

composition en monomères d'espèce A, $f = \frac{N_{ac}}{N_{ac} + N_{bc}}$, pour les deux espèces de copolymères.

Cette analyse peut toutefois être étendue aux mélanges d'homopolymères et de copolymères. Les propriétés structurales de tels systèmes font l'objet d'études actives dans de nombreux laboratoires. Mais, jusqu'à un passé récent, l'analyse est limitée, en général, au cas des chaînes linéaires.

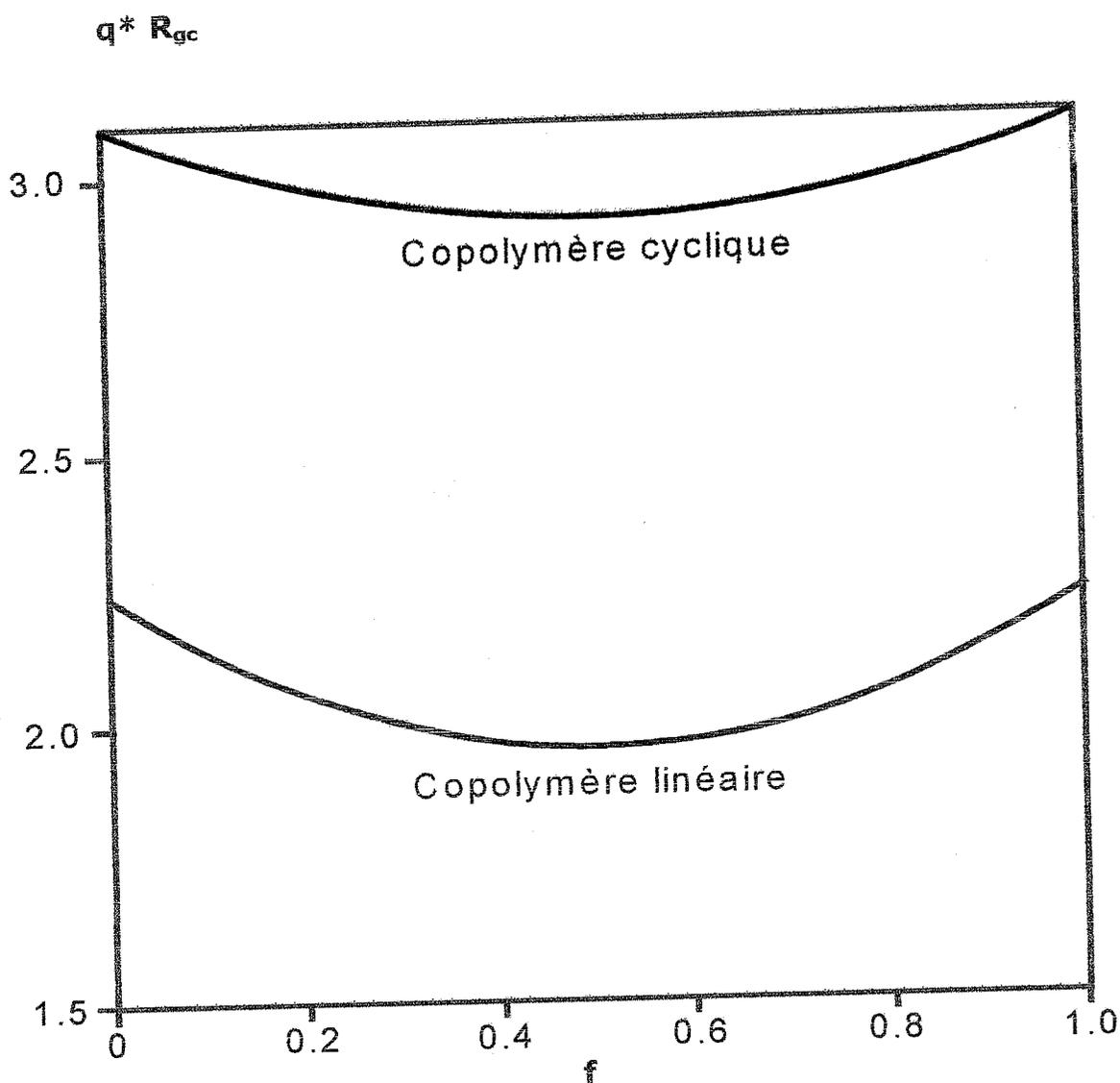


Fig. 1.22. Variations de l'amplitude du vecteur d'onde critique normalisée, q^*R_{gc} (position du maximum sur la figure 1.21), en fonction de la composition f , pour un copolymère biséquentiel linéaire (courbe inférieure) et son homologue cyclique (courbe supérieure).

A titre d'exemple, Hashimoto et collaborateurs^{91, 92} ont considéré ces mélanges à l'état fondu et discuté l'effet combiné des transitions de séparations macrophase et microphase à mesure que la composition et/ou la longueur des polymères varient. Evidemment, les propriétés de diffusion et le comportement de phases des systèmes considérés sont substantiellement modifiés quand on traite des polymères cycliques. Pour illustrer cette observation, nous avons représenté, sur la figure 1.23, les variations de la quantité

$$\frac{N_c(v_a - v_b)^2}{I(q)}, \text{ en fonction de } qR_{gc} = q \left(\frac{N_c l^2}{6} \right)^{1/2}, \text{ dans le cas des mélanges sus-}$$

évoqués, pour trois fractions volumiques ϕ_c du copolymère.

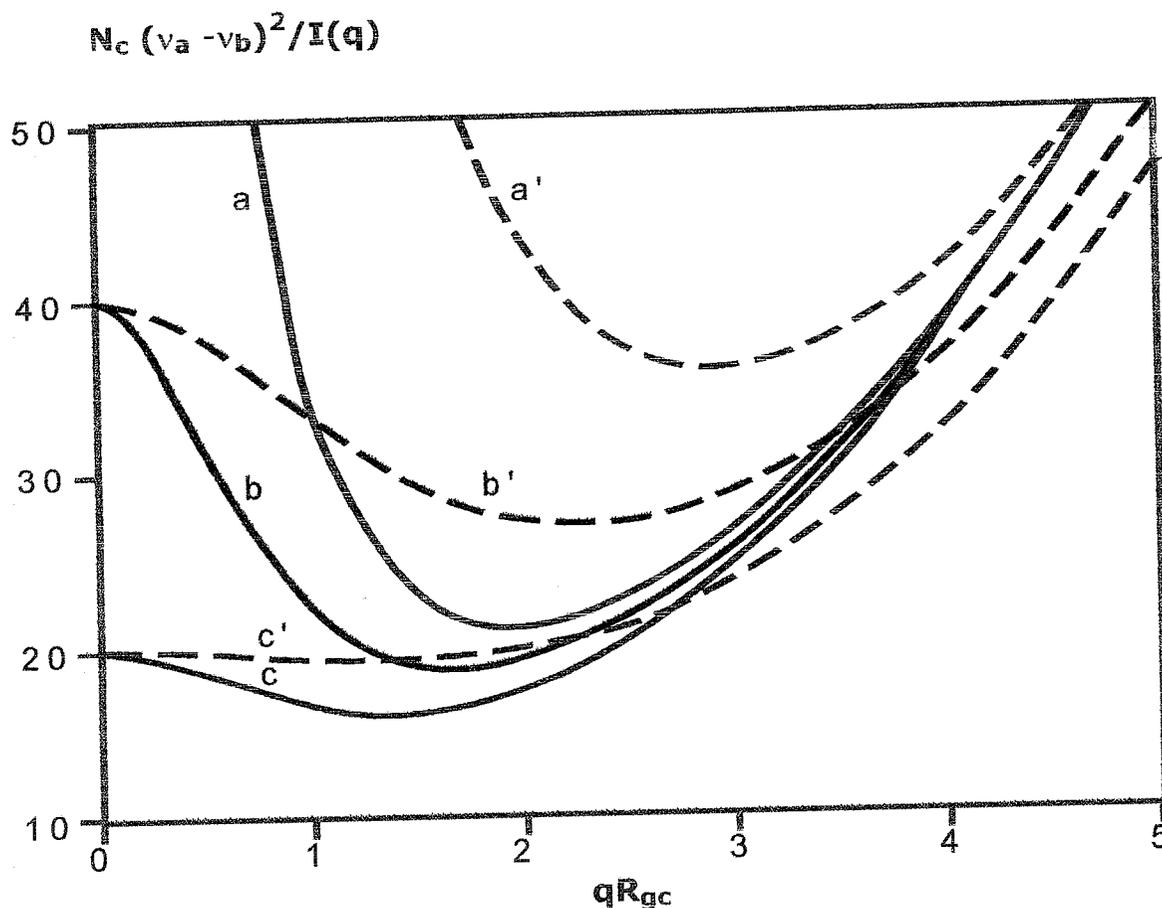


Fig. 1.23. Variations de l'inverse de l'intensité diffusée normalisée, en fonction de qR_{gc} , prédites par la RPA, pour des mélanges compatibles de copolymères et d'homopolymères. Les deux séries de courbes (a) à (c) et (a') à (c') représentent respectivement les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques. En parcourant chaque série de bas en haut, les courbes correspondent à une fraction volumique en copolymère $\phi_c=0.60, 0.80$ et 1 (voir Réfs. 81, 82, 91 et 92).

En se basant sur la méthode de Monté Carlo, des simulations de l'effet compatibilisant de polymères incompatibles, en présence de chaînes cycliques, réalisées par Weyersberg et Vilgis,⁶⁷ conduisent à des résultats similaires à ceux mis en évidence par la RPA. De plus, ces auteurs montrèrent que la réduction entropique, due à l'absence de bouts de chaîne, provoque une diminution de la température de transition de séparation microphase de pas moins de 40%. Quand la température décroît, le paramètre χ varie en sens inverse et le copolymère biséquencé est, par suite, l'objet d'un étirement dans la direction de l'axe passant par les deux centres de masse, comme il a été illustré sur la figure 1.12. Ils ont observé, par ailleurs, que les copolymères biséquencés cycliques symétriques sont le siège d'une transition de séparation microphase qui engendre des structures lamellaires dont la distance interlamellaire est proportionnelle au rayon de giration R_g , montrant ainsi que λ_r^* est grossièrement plus faible de 30% que λ_l^* .

Dans le même ordre d'idées, en se basant sur la théorie de Flory-Huggins, Khokhlov et Nechaev⁸⁶ étudièrent le comportement thermodynamique de mélanges de polymères linéaires et cycliques à l'état fondu. Ils observèrent que le maintien de polymères en anneaux non enchevêtrés en régime concentré impose de fortes restrictions à la conformation des chaînes et une perte d'entropie; celle-ci engendre un effet compatibilisant supérieur, quand on le compare à celui relevé pour des systèmes formés de chaînes exclusivement linéaires. Leur énergie libre résulte de la somme de deux termes: le premier reflète celle de Flory-Huggins relative aux chaînes linéaires, tandis que le second, inhérent aux contraintes topologiques spécifiques à leurs homologues cycliques, s'écrit comme suit:

$$\frac{F}{k_B T} \cong \frac{\Phi_r^3}{N_e} \quad (1.54)$$

où N_e représente une distance caractéristique joignant les enchevêtrements voisins ou contacts topologiques.

Dans la limite où $N_l \approx N_r \gg N_e$, il a été observé que le paramètre d'interaction critique subit un glissement important; en effet, pour des systèmes faits de chaînes linéaires, on obtient:

$$\chi_l^* \propto N^* \quad (1.55)$$

tandis que, pour ceux renfermant les deux structures polymériques, il a été prédit la loi suivante:

$$\chi_r^* \propto N^{-1/2} N_e^{-1/2} \quad (1.56)$$

qui indique un accroissement substantiel du paramètre χ_r^* .

D'un point de vue expérimental, Santore et al.²² rapportèrent le diagramme de phases du mélange binaire: polyvinylméthyléther (PVME) linéaire/PS cyclique. Ils mirent en évidence qu'une élévation de la température de ce mélange, caractérisé par une température critique inférieure de démixtion (LCST ou Lower Critical Solution temperature), engendre une séparation de phases. Les mesures des points de trouble ont été effectuées en faisant varier la fraction en poids de PS et opérant avec une vitesse de chauffe voisine de 0.1°C/min. A la composition critique, une légère élévation de la température fait évoluer instantanément le mélange du domaine stable à celui instable. Au-delà de cette composition, suite à un échauffement, le système traverse une région métastable avant d'atteindre la zone instable. Les mesures des points de trouble, réalisées avec deux systèmes polymériques, sont représentées sur la figure 1.24. La courbe inférieure décrit celui refermant des chaînes exclusivement linéaires, alors que celle supérieure correspond au cas où une fraction finie en PS cyclique vient se substituer au PS linéaire. Les deux courbes présentent un comportement du type LCST (Lower Critical Solution Temperature) avec une composition critique, correspondant à 30% en PS, soit 70 % en PVME, identique pour les deux systèmes; cependant, la température critique, caractérisant celui contenant le PS cyclique, subit un déplacement vers le haut qui illustre ainsi un effet compatibilisant supérieur; en effet, il apparaît un domaine, s'étalant approximativement sur 7°C, à l'intérieur duquel le mélange, formé exclusivement de chaînes linéaires, est le siège d'une séparation de phases, tandis qu'un système similaire, en présence d'une faible fraction de PS cyclique, présente un comportement thermodynamique monophasique.

Ce résultat explique le fait que des polymères immiscibles peuvent donner lieu à une miscibilité par la seule présence de chaînes cycliques. En substance, bien que les deux systèmes présentent un comportement similaire du type LCST, le point digne d'intérêt révélé par cette figure réside dans le fait que la compatibilité du mélange binaire considéré accuse une amélioration substantielle quand le PS linéaire est remplacé par son homologue cyclique.

Dans le même ordre d'idées, Kuo et al.^{87, 88} établirent le diagramme de phases du système binaire PPMS linéaire (M=1890 g/mol)/PDMS cyclique (M=1420 g/mol) à partir de mesures de diffusion de lumière réalisées dans la direction $\theta=90^\circ$. Pour ce faire, ces

auteurs ont fait usage de plusieurs vitesses de chauffe et de refroidissement des chaînes cycliques et extrapolé leurs données à des vitesses infiniment petites. Le diagramme de phases y afférent illustre un comportement du type UCST (Upper Critical Solution Temperature), signifiant ainsi que le système étudié est caractérisé par une température critique supérieure de démixtion et est quasiment symétrique par rapport à la composition critique en PDMS qui se situe à 60%.

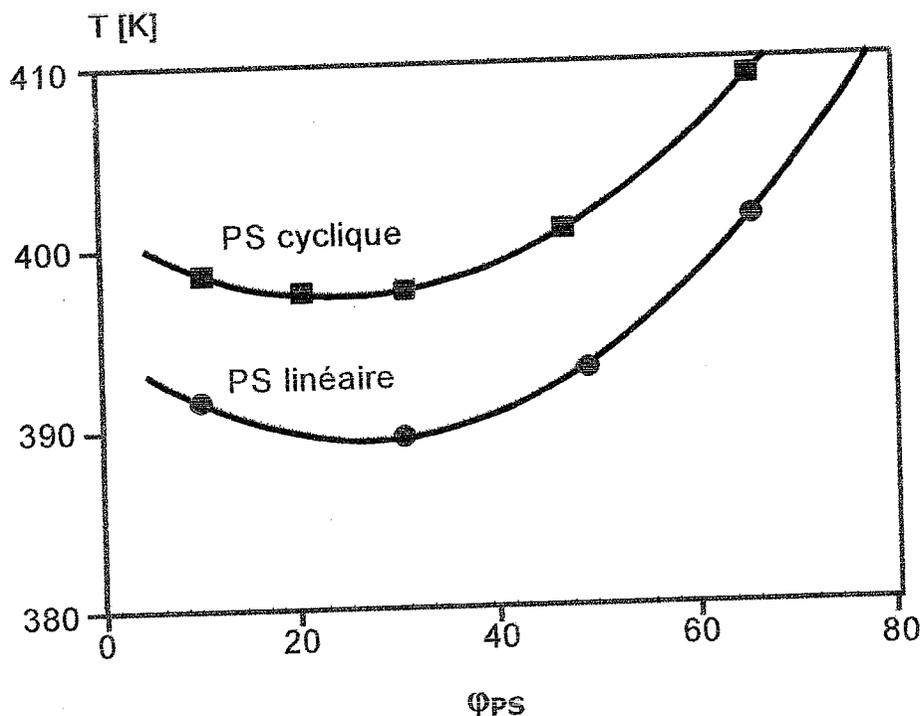


Fig. 1.24. Diagramme de phases du mélange binaire PVME/PS. La courbe inférieure correspond à un système constitué de chaînes exclusivement linéaires, tandis que celle supérieure se rapporte au même système dans lequel le PS linéaire a été substitué à son homologue cyclique (voir Réf. 22).

1.4. Conclusions

L'étude de divers systèmes polymériques montre que les polymères cycliques présentent, à de nombreux points de vue, un comportement différent de celui de leurs homologues linéaires. A cet effet, nous avons concentré notre attention sur les propriétés thermodynamiques et structurales en solution et à l'état fondu et passé en revue les travaux, relatifs à quelques grandeurs importantes, pour mettre en lumière ces différences. Nous avons examiné, en particulier, la température thêta des chaînes

cycliques en avançant conjointement les arguments à l'origine de sa diminution, quand on la compare à celle de leurs homologues linéaires de même masse moléculaire. S'agissant de polymères cycliques, les effets de volume exclu, conjointement aux lois d'échelle exprimant les variations de leurs seconds coefficients du viriel, en fonction de la masse moléculaire, sont confrontés à ceux observés dans le cas de leurs correspondants linéaires. La dépendance de la compressibilité osmotique avec la concentration et le comportement singulier de la température de transition vitreuse en fonction de la masse moléculaire sont passés en revue. A cet égard, il a été observé que la loi d'échelle de la taille d'un polymère donné diffère suivant que les chaînes soient cycliques ou linéaires; en effet, l'homologue cyclique d'une chaîne linéaire Gaussienne présente une conformation contractée et sa loi d'échelle, exprimée en fonction de la masse moléculaire, est gouvernée par un exposant inférieur à 0.5. En l'absence d'interactions de volume exclu, le rayon de giration d'un polymère en anneaux est approximativement de 30% plus faible que celui de son homologue linéaire, tandis qu'en leur présence, la différence se révèle plus importante. Cet écart peut être exprimé non seulement en valeur absolue mais aussi en termes de loi d'échelle en fonction de la masse moléculaire. La configuration des chaînes est, par ailleurs, totalement différente selon qu'il s'agisse d'un polymère linéaire ou de son homologue cyclique. Ceci peut être mis en évidence à travers l'analyse du facteur de forme dans la représentation de Kratky qui illustre mieux les différences engendrées par la fermeture des chaînes. Les interactions interchaînes sont aussi considérées via le facteur de structure.

En conclusion, ce chapitre examine les propriétés thermodynamiques et structurales de polymères linéaires et de leurs correspondants cycliques en solution et à l'état fondu. Pour ce faire, nous avons tenté de mettre en lumière les caractéristiques spécifiques des polymères cycliques. Une revue détaillée, mais non exhaustive de la littérature existante, est fournie. La sélection des travaux a été un choix volontairement biaisé de notre part, mais nous pensons qu'elle est représentative des investigations les plus importantes réalisées, ces dernières années, dans ce domaine en pleine effervescence; en effet, des études récentes⁷⁸ continuent de révéler des propriétés intéressantes sur les caractéristiques conformationnelles des polymères cycliques.

Références Bibliographiques

1. Semlyen, J. A. *Cyclic Polymers*, Chapter 1, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
2. Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A)* 1963, 50, 730.
3. Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromolecules* 1983, 16, 843.
4. Brereton, M.; Vilgis, T. A. *J. Phys. A : Math. Gen.* 1995, 28, 1149.
5. Pakula, T.; Geyley, S. *Macromolecules* 1988, 21, 1665.
6. Bendler, M.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, 1978.
7. Cates, M. E.; Deutsch, J. M. *J. Phys. (Paris)* 1986, 47, 2121.
8. Müller, M.; Wittmer, J. P.; Cates, M. E. *Phys. Rev. E* 1996, 53, 5063.
9. Vologodskii, A. V.; Lukashin, A. V.; Frank-Kamenetskii, M. D.; Anshelevich, V. V. *Sov. Phys. JETP* 1974, 39, 1059.
10. Vologodskii, A. V.; Lukashin, A. V.; Frank-Kamenetskii, M. D. *Sov. Phys. JETP* 1975, 40, 932.
11. Frank-Kamenetskii, M. D.; Lukashin, A. V.; Vologodskii, A. V. *Nature* 1975, 258, 398.
12. Iwata, K.; Kimura, T. J. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 2039.
13. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971.
14. Higgins, J. S.; Benoît, H. *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
15. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 493.
16. Candau, F.; Rempp, P.; Benoît, H. *Macromolecules* 1972, 5, 627.
17. Hild, G.; Strazielle, C.; Rempp, P. *Eur. Polym. J.* 1983, 19, 721.
18. McKenna, G. B.; Hadziioannou, G.; Lutz, P.; Hild, G.; Strazielle, C.; Straupe, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 498.
19. Higgins, J. S.; Ma, K.; Nicholson, L. K.; Hayter, J. B.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 793.
20. ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1987, 20, 3.
21. ten Brinke, G., Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1987, 20, 480.
22. Santore, M. M.; Han, C. C.; McKenna, G. B. *Macromolecules* 1992, 25, 3416.

23. Clarson, S. J.; Semlyen, J. A.; Horska, J.; Stepto, R. F. T. *Polym. Commun.* 1986, 27, 312.
24. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1980, 21, 781.
25. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1982, 23, 869.
26. Edwards, C. J. C.; Rigby, D.; Stepto, R. F. T.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 391 and 395.
27. Edwards, C. J. C.; Rigby, D.; Stepto, R. F. T.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 395.
28. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T. *Cyclic Polymers*, Chapter 4, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
29. Clarson, S. J.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1985, 26, 925.
30. Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1977, 18, 1265.
31. Dodgson, K.; Simpson, D.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1978, 19, 1285.
32. Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1979, 20, 553.
33. Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1980, 21, 663.
34. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, 1953.
35. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1979.
36. Utracki, L. A. *Polymers Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, New York, 1989.
37. Šolc, K. *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practises*, Harwood Academic Publishers, London, 1982.
38. Léonard, J. *J. Phys. Chem* 1989, 93, 4346.
39. Léonard, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1993, 31, 1496.
40. Abramowitz, M. and Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*, Eds., National Bureau of Standards: Washington, DC, 1964.
41. Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H.; Fixmann, M. *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1716.
42. Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 1301.
43. Lutz, P.; McKenna, G.B.; Rempp, P.; Strazielle, C. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1986, 7, 599.
44. Roovers, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983, 23, 1117.
45. Huglin, M. B.; Sokro, M. B. *Polymer* 1980, 21, 651.
46. Higgins, J. S.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1979, 20, 553.

47. Kuwahara, N.; Okasawa, T.; Kaneko, M. *J. Polym. Sci., Part C*, 1968, 23, 543.
48. Amis, E. J.; Hodgson, D. F. *ACS Polym. Prepr.* 1991, 32(3), 617.
49. Amis, E. J.; Hodgson, D. F.; Wu, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 2049.
50. Wu, W. *Ph. D. Thesis, University of Southern California*, San Fransisco, 1995.
51. Merkle, G.; Burchard, W.; Lutz, P.; Freed, K.F.; Gao, J. *Macromolecules* 1993, 26, 2726.
52. Prentis, J. J. *J. Chem. Phys* 1982, 76, 1574.
53. Bloomfield, V. A.; Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 315.
54. Yu, H.; Fujita, H. *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 1115.
55. Benoît, H.; Benmouna, M.; Borsali, R.; Rinaudo, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1994, 32, 985.
56. Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain molecules*, Interscience, New York, 1969.
57. Flory, P. J.; Jernigan, R. L. *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 3509.
58. Pakula, T. *Macromolecules* 1987, 20, 679.
59. Pakula, T.; Geyler, S. *Macromolecules* 1987, 20, 2909.
60. Geyler, S.; Pakula, T. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988, 9, 617.
61. des Cloizeaux, J.; Mehta, M. L. *J. Phys.. (Paris)* 1979, 40, 665.
62. Croxton, C. A. *Macromolecules* 1992, 25, 4352.
63. Croxton, C. A. *Macromolecules* 1991, 24, 537.
64. Otto, M.; Vilgis, T. A. *J. Phys. A. : Math. Gen.* 1996, 29, 3893.
65. Vilgis, T. A.; Otto, M. *Elasticity of Olympic Gels*, Preprint, 1997.
66. Kholendko, A. L.; Vilgis, T. A. *J. Phys. A. : Math. Gen.* 1996, 29, 939.
67. Weyserberg, A.; Vilgis, T. A. *Phys. Rev. E* 1994, 49(4), 3097.
68. Huber, K. *Macromolecules* 1988, 21, 1305.
69. Vlahos, C. H.; Hadjichristidis, N.; Kosmas, M. K.; Rubio, A. M.; Freire, J. J. *Macromolecules* 1995, 28, 6854.
70. Rubio, A. M.; Freire, J. J.; Bishop, M.; Clarke, J. H. R. *Macromolecules* 1995, 28, 2240.
71. Dodgson, K.; Higgins, J. S. *Cyclic Polymers*, Chapter 5, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
72. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* 1965, 3, 605.
73. Koniaris, K. J. *Chem. Phys.* 1994, 101 (1), 731.

74. Burchard, W.; Schmidt, M. *Polymer* 1980, 21, 745.
75. Burchard, W. *Cyclic Polymers*, Chapter 2, Semlyen, J.A. Editor, Elsevier, London, 1986.
76. Benoît, H. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993, 76, 155.
77. Benoît, H.; Joanny, J. F.; Hadziioannou, G.; Hammouda, B. *Macromolecules* 1993, 26, 5790.
78. Kosmas, M.; Benoît, H.; Hadziioannou, G. *Colloid Polym. Sci.* 1994, 9, 272.
79. Ishizu, K.; Kanno, H. *Polymer* 1996, 37, 1487.
80. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II, France* 1993, 3, 1041.
81. Benmouna, M.; Benoît, H.; Khaldi, S.; Bensafi, A. *Macromolecules* 1996, 29, 8101.
82. Benmouna, M.; Khaldi, S.; Bensafi, A.; Maschke, U. *Macromolecules* 1997, 30, 1168.
83. Rabin, I.; Marko, J. F. *Macromolecules* 1991, 24, 2134.
84. Rabin, I.; Marko, J. F. *Macromolecules* 1992, 25, 1503.
85. Marko, J. F. *Macromolecules* 1993, 26, 1442.
86. Kholkhov, A. R.; Nechaev, S. K. *J. Phys. II (France)* 1996, 6, 1547.
87. Kuo, C. M.; Clarson, S. J. *Macromolecules* 1992, 25, 2192.
88. Kuo, C. M.; Clarson, S. J. *Eur. Polym. J.* 1993, 29, 661.
89. Burchard, W.; Michel, E.; Trappe, V. *Macromolecules* 1996, 29, 5934.
90. Leibler, L. *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
91. Ijichi, Y.; Hashimoto, T. *Polym. Commun.* 1988, 29, 135.
92. Tanaka, H.; Hashimoto, T. *Polym. Commun.* 1988, 29, 212.

CHAPITRE 2

Propriétés Statiques de Diffusion des
Copolymères Séquencés Linéaires et
Cycliques en Solution

2.1. Introduction

Depuis plus de deux décennies, les propriétés de diffusion des copolymères séquencés linéaires en solution font l'objet d'études actives sur le double plan théorique et expérimental; cependant, jusqu'à une date relativement récente, leurs homologues cycliques ne retenaient l'attention que d'un nombre limité de chercheurs, en raison de difficultés liées principalement à leur synthèse avec des poids moléculaires élevés et une faible polydispersité, voire une quasi-monodispersité.¹⁻¹³

Les polymères cycliques, tel l'ADN, revêtent un caractère important du fait de leurs applications potentielles et de leur rôle dans l'organisation des cellules vivantes. Ils suscitent par ailleurs un intérêt fondamental non seulement parce qu'ils représentent un modèle simple permettant de mettre en lumière les concepts fondamentaux de la physique des composés macromoléculaires, mais aussi parce qu'ils existent souvent en l'état dans la nature sous la forme de polymères biologiques, tels que les polypeptides, les polysaccharides et les macromolécules d'ADN.¹⁴⁻²² Déjà, il y a environ une décennie, l'étude de ces systèmes semblait être relancée par des travaux sur la base des progrès réalisés dans celle de leurs homologues linéaires et des efforts méritoires continuent d'être consentis pour tenter de mieux comprendre leurs propriétés structurales par les techniques de diffusion de lumière et de neutrons.⁹⁻²³ Depuis lors, les travaux, portant sur les polymères cycliques, en général, et les copolymères d'architecture similaire, en particulier, sont en évolution croissante.

A ce point de vue, Amis et al.¹¹ ont fait état de mesures relativement récentes de diffusion de lumière élastique réalisées avec deux types de copolymères séquencés, de même masse moléculaire moyenne en poids, soit $\bar{M}_W = 4.31 \times 10^4$ g/mol, en solution diluée dans le cyclohexane. Le premier type correspond au copolymère triséquencé linéaire PDMS-PS-PDMS, dont la séquence centrale représente 1/3 du poids de la chaîne polymérique, et celles latérales totalisent ensemble les deux tiers restants (voir Fig. 2.1a); le second, en l'occurrence le copolymère biséquencé cyclique PDMS-PS, de composition similaire, est issu de la cyclisation bout-à-bout de son précurseur linéaire (voir Fig. 2.1c). Les mesures ont été réalisées dans le domaine de température variant de 35 à 12°C et dans le régime de concentration en polymère comprise entre 0.05 et 30 mg/ml.

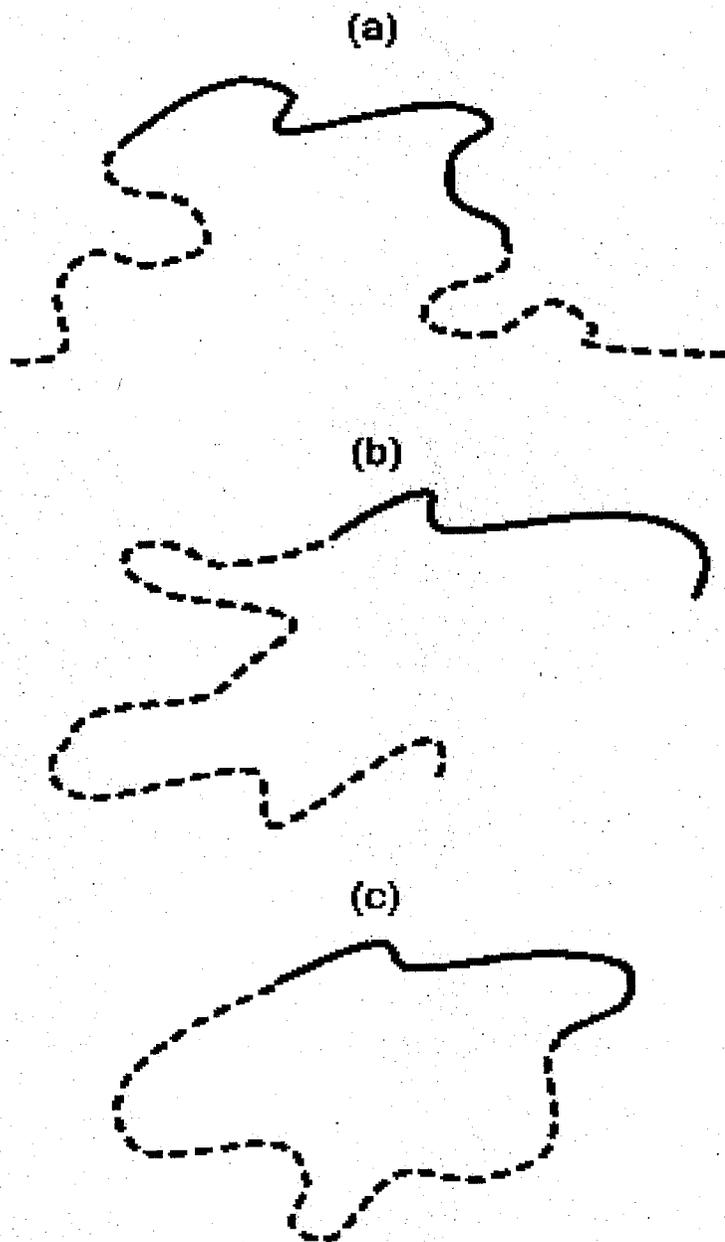


Fig. 2.1. Représentation schématique des trois copolymères étudiés. Les courbes en traits continus représentent la séquence A (désignant le PS visible), tandis que celles en traits discontinus correspondent à la séquence B (désignant le PDMS invisible). **(a)** Copolymère triséquencé linéaire BAB, **(b)** Copolymère biséquencé linéaire BBA et **(c)** Copolymère biséquencé cyclique BBA. S'agissant des deux derniers systèmes, la séquence B, reproduite deux fois, signifie que deux séquences, similaires à la séquence B apparaissant, de part et d'autre de la séquence A, dans le premier système, sont réunies ensemble.

Préalablement à l'analyse du comportement expérimental de ces deux systèmes, il est important de rappeler que la température θ du PS dans le cyclohexane s'élève à 34.5°C, tandis que celle du PDMS dans le même solvant se situe au voisinage de -81°C. Dans ces conditions, à 34.5°C, le cyclohexane est un solvant θ pour le PS, mais il constitue un bon solvant pour le PDMS. De plus, les indices de réfraction de ce dernier et du cyclohexane étant sensiblement égaux, le cyclohexane est par conséquent isoréfractif avec le PDMS, soit $\nu_{\text{PDMS}} = 0$; les séquences de PDMS ne sont alors pas visibles dans les expériences de diffusion de lumière si bien que l'intensité diffusée est totalement due à celles de PS. Les données, rapportées par Amis et autres,¹¹ permettent de comparer les observations faites concernant les deux copolymères placés dans des conditions similaires de masse, de composition, de concentration et de température. En particulier, l'analyse des diagrammes de Zimm, établis à différentes températures pour ces systèmes, conduit à un certain nombre d'observations intéressantes:

i) La double extrapolation, dans la direction $\theta=0$ et à dilution infinie, donne directement accès au poids moléculaire apparent M_{app} , correspondant à celui de la chaîne totale, bien que seule la séquence de PS (représentant la partie visible à la lumière laser à la longueur d'onde $\lambda=5145 \text{ \AA}$) contribue à l'intensité de la lumière diffusée dans la totalité du domaine de température couvert expérimentalement.

ii) L'inverse de l'intensité diffusée, dans une direction θ donnée, varie linéairement avec la concentration du polymère. A partir de la pente des droites ainsi obtenues pour différentes amplitudes du vecteur d'onde q , il est aisé de déduire le second coefficient du viriel apparent à chaque température. Les résultats obtenus montrent que ce coefficient demeure positif dans un intervalle de température qui s'étend bien en-dessous de 35°C; de ce fait, le cyclohexane demeure un bon solvant pour les deux copolymères largement en-dessous de la température θ du PS, représentant la séquence visible. On observe, en particulier, que le second coefficient du viriel apparent du copolymère cyclique est positif et est pratiquement constant dans tout le domaine de température exploré. Ce résultat signifie que la température θ apparente de ce copolymère a subi un déplacement de plus de 23°C en-dessous de celle du PS et qu'aucun signe de séparation de phases ou d'agrégation n'est observé. Cependant, ce coefficient, légèrement plus élevé dans le cas du copolymère triséquencé linéaire, demeure constant au-dessus de 20°C mais, au

voisinage de cette température, il subit une chute drastique, indiquant un glissement de la température θ apparente de l'ordre de 15°C en-dessous de celle du PS, et prend alors des valeurs négatives; cette observation suggère qu'un phénomène de séparation de phases, induisant à son tour la formation d'agrégats micellaires, est à l'origine de l'interaction apparente fortement répulsive entre polymère et solvant.

iii) La variation angulaire de l'inverse de l'intensité diffusée met en évidence une dépendance linéaire avec le carré de l'amplitude q du vecteur d'onde de diffusion définie par l'équation (1.45b). A partir de la pente de la droite correspondante, illustrant les variations de la quantité $\frac{1}{I(q)}$ en fonction de q^2 , il est aisé de déduire le rayon de giration

apparent. Les mesures, rapportées par Amis et Hodgson,¹¹ ne semblent pas être suffisamment précises pour déceler des différences entre les rayons de giration apparents des deux types de copolymères; en effet, en dépit de leur différence architecturale, les résultats, obtenus par ces auteurs, suggèrent que, dans les limites de la précision expérimentale, le même rayon de giration caractérise les deux copolymères.

L'objet du présent chapitre consiste à présenter un formalisme théorique qui soit utile pour une analyse systématique de mesures de diffusion de lumière élastique réalisées sur des copolymères d'architectures arbitraires. Ce chapitre offre en outre un cadre approprié à même de faciliter une comparaison rigoureuse entre données de systèmes similaires à ceux étudiés par Amis et al.¹¹ Ici, nous nous limitons aux propriétés statiques et, pour être complet, nous avons inclus le cas du copolymère biséquencé linéaire PDMS-PS (voir Fig. 2.1b), de composition et de poids moléculaire identiques à ceux des systèmes considérés par Amis et coll.¹¹

2.2. Fonctions de Diffusion Statique: Équations Générales

Avant d'appréhender les équations générales exprimant les fonctions de diffusion statique, considérons un copolymère séquencé, de structure quelconque, constitué de deux espèces de monomères A et B. Pour des raisons de commodité, nous avons désigné respectivement les séquences de PS et de PDMS par A et B; leurs propriétés respectives sont caractérisées par les indices inférieurs a et b . A ce stade, l'architecture du copolymère demeure arbitraire, mais il y a lieu de garder, toutefois, présent à l'esprit les cas spécifiques des systèmes représentés sur la figure 2.1.

Avant d'atteindre l'objectif visé par ce chapitre, il convient de rappeler que l'intensité diffusée par un système à plusieurs constituants s'écrit, dans le cas général, sous la forme matricielle suivante:

$$\underline{I}(q) = \underline{v}^T \underline{S}(q) \underline{v} \quad (2.1)$$

où \underline{v} est un vecteur colonne dont les éléments représentent soit les incréments d'indice de réfraction (quand la lumière est utilisée), soit les contrastes v_i des différents constituants polymères par rapport au solvant (quand on a recours à la diffusion neutronique), tandis que \underline{v}^T , désignant un vecteur ligne, est son transposé. La matrice des fonctions de structure $\underline{S}(q)$ est donnée, dans le cadre de la généralisation de l'approximation de la phase aléatoire aux systèmes à plusieurs constituants, par l'équation de Benoît:²³

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

dans laquelle $\underline{S}_0(q)$ et \underline{V} représentent respectivement la matrice des facteurs de forme des chaînes (ou encore celle des fonctions de structure interne) et celle des volumes exclus.

Par ailleurs, du fait que les systèmes traités impliquent seulement deux espèces de monomères, l'algèbre demeure relativement simple et met alors en jeu des matrices carrées d'ordre 2. Les éléments de la matrice $\underline{S}(q)$ s'identifient aux facteurs de structure partiels $S_{ij}(q)$, avec $i, j = a, b$; le calcul de ces derniers nécessite la connaissance préalable des trois facteurs de structure intramoléculaires $S_{0aa}(q)$, $S_{0bb}(q)$ et $S_{0ab}(q)$, éléments de la matrice $\underline{S}_0(q)$. Ces facteurs de structure partiels, étroitement liés à l'architecture de la chaîne, s'expriment en fonction de la fraction volumique ϕ_c du copolymère, de son degré de polymérisation N_c , de sa composition en monomères A, f, et des facteurs de forme internes respectifs $P_{ac}(q)$, $P_{bc}(q)$ et $P_{abc}(q)$, suivant les équations:

$$S_{0aa}(q) = \phi_c N_c f^2 P_{ac}(q) \quad (2.3a)$$

$$S_{0bb}(q) = \phi_c N_c (1 - f)^2 P_{bc}(q) \quad (2.3b)$$

$$S_{0ab}(q) = \varphi_c N_c f(1-f) P_{abc}(q) \quad (2.3c)$$

où les quantités $P_{ac}(q)$, $P_{bc}(q)$ et $P_{abc}(q)$ représentent les facteurs de forme respectifs des séquences A et B et le terme des interférences intramoléculaires.

La matrice d'interaction thermodynamique \underline{V} est celle dont les éléments sont les paramètres de volume exclu v_{ij} . Ces derniers, exprimés en termes des paramètres d'interaction de Flory χ_{ij} et de la fraction volumique φ_s du solvant,^{23, 24} peuvent s'écrire comme suit:

$$i = j \quad v_{ii} = \frac{1}{\varphi_s} - 2\chi_{is} \quad (2.4a)$$

$$i \neq j \quad v_{ij} = \frac{v_{0i}v_{0j}}{v_{0s}} \left(\frac{1}{\varphi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \right) \quad (2.4b)$$

où v_{0k} désigne le volume molaire de l'espèce k , avec $k = a, b, s$. A titre d'exemple, φ_s représente la fraction volumique du solvant.

Il est, par ailleurs, d'usage courant de supposer que les volumes molaires v_{0a} , v_{0b} et v_{0s} sont égaux à celui d'une cellule dans le modèle de réseau de Flory. Pour simplifier les équations, nous faisons usage de cette approximation, en se rappelant toutefois des différences entre les divers volumes molaires v_{0k} ; cette mise au point deviendrait nécessaire dans le cas où une analyse comparative avec les données expérimentales serait envisagée.

La même équation matricielle s'applique aux trois systèmes de la figure 2.1:

$$\begin{bmatrix} \frac{S_{0bb}}{\Delta S_0} + v_{aa} & -\frac{S_{0ab}}{\Delta S_0} + v_{ab} \\ -\frac{S_{0ab}}{\Delta S_0} + v_{ab} & \frac{S_{0aa}}{\Delta S_0} + v_{bb} \end{bmatrix} \quad (2.5a)$$

où:

$$\Delta S_0(q) = S_{0aa}(q) S_{0bb}(q) - S_{0ab}^2(q) \quad (2.5b)$$

soit:

$$\Delta S_0(q) = \varphi_c^2 N_c^2 f^2 (1-f)^2 \Delta P(q) \quad (2.5c)$$

avec:

$$\Delta P(q) = P_{ac}(q) P_{bc}(q) - P_{abc}^2(q) \quad (2.5d)$$

L'inversion de la matrice précédente conduit aux facteurs de structure partiels $S_{ij}(q)$; cependant, l'incrément d'indice de réfraction du PDMS dans le cyclohexane étant approximativement nul, soit $v_b \approx 0$, nous avons par conséquent besoin uniquement du premier élément $S_{aa}(q)$. L'intensité diffusée, $I(q)$, devient alors proportionnelle au facteur de structure partiel $S_{aa}(q)$ suivant l'équation:

$$S_{aa} = \frac{S_{0aa} + v_{bb} \Delta S_0}{1 + v_{aa} S_{0aa} + v_{bb} S_{0bb} + 2v_{ab} S_{0ab} + \Delta v \Delta S_0} \quad (2.6)$$

où, pour des raisons de simplicité, nous avons omis délibérément l'argument q des divers facteurs de structure $S_{0ij}(q)$ et posé que la différence $v_{aa}v_{bb} - v_{ab}^2$ correspond à la quantité Δv .

L'analyse des Zimm-plots requiert la connaissance de la forme réciproque de l'intensité diffusée qui, s'agissant des systèmes étudiés, est directement proportionnelle à la quantité $\frac{1}{S_{aa}(q)}$. L'inversion de l'équation précédente conduit au résultat suivant:

$$\frac{1}{S_{aa}} = \frac{1}{S_{0aa} + v_{bb} \Delta S_0} + v_{aa} + \frac{v_{bb} S_{0bb} + 2v_{ab} S_{0ab} - v_{ab}^2 \Delta S_0}{S_{0aa} + v_{bb} \Delta S_0} \quad (2.7)$$

2.3. Diffusion dans la Limite Thermodynamique et le Second Coefficient du Viriel Apparent

2.3.1. Diffusion dans la Limite Thermodynamique

Dans la limite thermodynamique (i.e. à $q=0$), tous les facteurs de forme sont normés à

l'unité; la nature des chaînes devient alors sans intérêt et, par suite, $\Delta S_0 (q=0)=0$. Dans ces conditions, en substituant les facteurs de structure $S_{ij}(q=0)$ par leurs expressions respectives dans l'équation (2.7), il s'ensuit:

$$\frac{1}{S_{aa}(q=0)} = \frac{1}{\phi_c N_c f^2} + v_{aa} + \frac{v_{bb} \phi_c N_c (1-f)^2 + 2v_{ab} \phi_c N_c f(1-f)}{\phi_c N_c f^2} \quad (2.8)$$

soit:

$$\frac{\phi_c f^2}{S_{aa}(q=0)} = \frac{1}{N_c} + \left[v_{aa} f^2 + v_{bb} (1-f)^2 + 2v_{ab} f(1-f) \right] \phi_c \quad (2.9)$$

expression dans laquelle ϕ_c , $f = \frac{N_{ac}}{N_c}$ et N_c désignent respectivement la fraction volumique du copolymère, sa composition en monomères A et son degré de polymérisation, N_{ac} étant celui de la séquence A. Les volumes exclus $v_{ij}(i, j = a, b)$ sont reliés aux seconds coefficients du viriel $A_{2ij}(i, j = a, b)$ via les équations respectives:

$$v_{aa} \phi_c N_c = 2A_{2aa} MC \quad (2.10a)$$

$$v_{bb} \phi_c N_c = 2A_{2bb} MC \quad (2.10b)$$

$$v_{ab} \phi_c N_c = 2A_{2ab} MC \quad (2.10c)$$

En rapprochant les équations (2.10a) à (2.10c) et l'équation (2.9) et en employant une notation plus familière aux expérimentateurs, il vient:

$$\frac{KCM}{I(q=0)} = \frac{1}{f^2} + 2A_{2aa} MC + \frac{2A_{2bb} MC(1-f)^2 + 4A_{2ab} MCf(1-f)}{f^2} \quad (2.11a)$$

laquelle équation peut encore s'écrire sous la forme:

$$\frac{K f^2 C}{I(q=0)} = \frac{1}{M} + 2A_{2app} C \quad (2.11b)$$

où la constante standard K décrit le dispositif de diffusion de lumière; les quantités C et M, exprimées successivement en g/cm³ et g/mol, représentent respectivement la concentration du copolymère et sa masse moléculaire, tandis que la quantité A_{2app}, exprimée en cm³ mol g⁻², est définie par la relation:

$$A_{2app} = f^2 A_{2aa} + (1-f)^2 A_{2bb} + 2f(1-f)A_{2ab} \quad (2.11c)$$

Cette équation montre que ce coefficient représente la moyenne pondérée des coefficients A_{2ij} (i, j=a, b) caractérisant les espèces polymériques A et B en solution. Ces derniers sont reliés aux paramètres de volume exclu v_{ij} et aux masses moléculaires m_{0i} des monomères par la relation bien connue:

$$A_{2ij} = \frac{v_{ij} N_{Av}}{2m_{0i} m_{0j}} \quad (2.12a)$$

soit:

$$A_{2ij} = \frac{N_{Av} v_{0i} v_{0j}}{2v_{0s} m_{0i} m_{0j}} \left(\frac{1}{\phi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \right) \quad (2.12b)$$

où N_{Av} représente le nombre d'Avogadro.

Les coefficients du viriel précédents peuvent être exprimés comme suit:

$$A_{2ij} = A_{2ij0} \left(\frac{1}{\phi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \right) \quad (2.12c)$$

En combinant les deux dernières équations, on obtient l'expression du coefficient A_{2ij0}:

$$A_{2ij0} = \frac{N_{Av} v_{0i} v_{0j}}{2v_{0s} m_{0i} m_{0j}} \quad (2.12d)$$

qui s'identifie au second coefficient du viriel, en l'absence de toute interaction et à dilution.

infinie, qui devrait être en principe indépendant de la température.

Ces résultats appellent quelques remarques en rapport avec les données rapportées par Amis et al.:¹¹

i) L'extrapolation de la quantité $\frac{Kf^2C}{I(q=0)}$, à dilution infinie, permet d'accéder à la masse moléculaire totale M du copolymère, indépendamment de la température; ce résultat s'accorde avec les données expérimentales.

ii) La pente de la droite, illustrant la dépendance du rapport $\frac{Kf^2C}{I(q=0)}$ avec la concentration C , fournit la valeur du second coefficient du viriel apparent A_{2app} . Les mesures de diffusion de lumière élastique, rapportées par Amis,¹¹ suggèrent une différence importante entre les seconds coefficients du viriel apparents du copolymère triséquencé linéaire et de son homologue cyclique. Un examen minutieux des équations (2.11d) et (2.12a) à (2.12c) révèle que cet écart de comportement, entre les deux systèmes, peut être introduit à travers la seule dépendance des paramètres χ_{as} , χ_{bs} et χ_{ab} avec l'architecture des chaînes via les effets entropiques. Ces considérations sont particulièrement importantes à la lumière des données rapportées par Amis et coll.¹¹ Par conséquent, il devrait être intéressant de les examiner de près pour explorer le comportement du coefficient A_{2app} en fonction de la température.

2.3.2. Le Second Coefficient du Viriel Apparent A_{2app}

Le second coefficient du viriel apparent, défini précédemment, peut être mis sous la forme suivante:

$$A_{2app} = A_{2app0} \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{app} \right) \quad (2.13)$$

dans laquelle la quantité A_{2app0} , écrite sous une forme similaire à l'équation (2.11c),

$$A_{2app0} = f^2 A_{2aa0} + (1-f)^2 A_{2bb0} + 2f(1-f) A_{2ab0} \quad (2.14)$$

représente la limite asymptotique du coefficient A_{2app} dans les conditions de bon solvant, tandis que le paramètre χ_{app} , défini selon l'équation:

$$\chi_{app} = \frac{\chi_{as}A_{2aa0}f^2 + \chi_{bs}A_{2bb0}(1-f)^2 + (\chi_{as} + \chi_{bs} - \chi_{ab})A_{2ab0}f(1-f)}{A_{2app0}} \quad (2.15)$$

désigne le paramètre d'interaction apparent polymère-solvant.

Si l'on admet une dépendance des divers paramètres d'interaction χ , impliqués dans cette équation, avec l'inverse de la température absolue, il s'ensuit que:

$$\chi_{ij} = \frac{\chi_{1ij}}{T} + \chi_{2ij}; \quad (i, j = a, b) \quad (2.16)$$

relation dans laquelle nous admettons que les paramètres χ_{1ij} et χ_{2ij} sont indépendants de la température. La combinaison des équations (2.15) et (2.16) conduit alors à:

$$\chi_{app} = \frac{\chi_{1app}}{T} + \chi_{2app} \quad (2.17a)$$

Dans cette expression, la quantité, χ_{iapp} ($i = 1, 2$), définie par la relation:

$$\chi_{iapp} (i = 1, 2) = \frac{\left[\chi_{asi}A_{2aa0}f^2 + \chi_{bsi}A_{2bb0}(1-f)^2 + (\chi_{asi} + \chi_{bsi} - \chi_{abi})A_{2ab0}f(1-f) \right]}{A_{2app0}} \quad (2.17b)$$

désigne également un paramètre qui ne dépend pas de la température. Il convient de noter, par ailleurs, que les paramètres χ_{1ij} et χ_{2ij} représentent respectivement les contributions enthalpique et entropique au paramètre d'interaction χ_{ij} . En outre, la dépendance du coefficient A_{2app} , avec la température, peut être exprimée comme suit:

$$A_{2app} = A_{2app0} \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{2app} \right) \left(1 - \frac{\theta_{app}}{T} \right) \quad (2.18)$$

où la température θ apparente peut s'écrire sous la forme:

$$\theta_{app} = \frac{2\chi_{1app}}{\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{2app}} \quad (2.19)$$

Les données, rapportées par Amis et Hodgson,¹¹ montrent que la température θ apparente du copolymère triséquencé linéaire diffère de celle de son homologue cyclique, en dépit du fait qu'ils soient constitués des mêmes espèces de monomères et aient la même composition et la même masse moléculaire. Le glissement de la température θ du copolymère cyclique, vers une valeur plus faible, résulte du fait que le paramètre, ajouté au terme en $\frac{1}{T}$, est plus sensible à l'architecture de la chaîne. Les données révèlent que la température θ apparente du copolymère cyclique se situerait quelque part en-dessous de 12°C, laquelle température représente celle la plus basse atteinte par diffusion de lumière.¹¹ En effet, son coefficient A_{2app} est positif et demeure pratiquement constant dans la totalité du domaine de température balayé expérimentalement; cette dernière observation implique que le rapport $\frac{\theta_{app}}{T}$ peut être négligé devant l'unité. Cependant, le coefficient A_{2app} du copolymère triséquencé linéaire subit une diminution drastique à 20°C; ce comportement ne peut être expliqué, dans le cadre du présent formalisme, par l'équation (2.18). Du fait que la loi de comportement du paramètre χ en fonction de l'inverse de la température (voir Eq. (2.17a)) n'est pas très exacte, il faudra rechercher une forme fonctionnelle plus élaborée qui représenterait au mieux les données rapportées par Amis.¹¹ De notre point de vue, le problème qui se pose réside essentiellement dans la compréhension de la différence de comportement des paramètres entropiques dans les cas du copolymère triséquencé linéaire et de son homologue cyclique. Comme il a été déjà mentionné par Amis et coll.,¹¹ la chute brutale du coefficient A_{2app} , observée au voisinage de 20°C dans le cas du copolymère triséquencé linéaire, est due probablement à un début d'agrégation ou à la formation de structures micellaires. Celles-ci, résultant d'une chute brutale du second coefficient du viriel apparent, devraient en effet donner naissance à une diminution en avalanche de la qualité du solvant vis-à-vis du polymère. Cependant, à ce point de vue, des études, même approfondies, ne peuvent être

fructueuses qu'en possession de données additionnelles, relatives à des systèmes d'architectures similaires ou plus complexes, que l'on devrait comparer à celles obtenues pour leurs homologues linéaires. En l'absence de telles données et d'une base théorique solide, inhérente au comportement thermodynamique de copolymères cycliques et de leurs homologues linéaires en solution, la poursuite de la discussion serait vaine.

2.4. La Diffusion à une Amplitude Finie du Vecteur d'Onde et le Rayon de Giration Apparent

2.4.1. La Diffusion à q Fini

L'analyse de la variation angulaire de l'intensité diffusée, par les systèmes de la figure 2.1, suggère d'introduire les informations liées à l'architecture des chaînes et de considérer explicitement chacun des trois copolymères. Pour ce faire, les facteurs de forme appropriés peuvent être introduits par l'intermédiaire des éléments $S_{0aa}(q)$, $S_{0bb}(q)$ et $S_{0ab}(q)$ de la matrice des fonctions de structure interne.

Pour des raisons de commodité, nous faisons usage de la notation suivante:

$$D(x) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} + x - 1) \quad (2.20a)$$

où $D(x)$, représentant le facteur de forme d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée par les interactions de volume exclu, correspond à la fonction classique de Debye; nous avons recours par ailleurs aux quantités $H(x)$ et $C(x, v)$, exprimées suivant les relations respectives (1.52g) et (1.52h); il y a lieu de préciser que la quantité $H(x)$ désigne une fonction qui apparaît souvent dans les expressions des facteurs de forme de copolymères séquencés Gaussiens, tandis que celle, indiquée par $C(x, v)$, représente une fonction qui intervient lorsqu'on traite des polymères cycliques; cette dernière quantité peut s'écrire également en fonction de l'intégrale de Dawson²⁵ et être reliée au facteur de forme d'un homopolymère cyclique décrit par la fonction de Casassa²⁶ $C(u, 0)$, avec $u = qR_{g0}^2$, R_{g0} étant le rayon de giration d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée par les effets de volume exclu.

Dans le cas d'une chaîne linéaire Gaussienne, en l'absence de volume exclu, on retrouve le résultat classique donné par la relation (1.35).

Outre ces notations, les quantités suivantes sont également employées:

$$u_{ac} = f u_c \quad (2.20b)$$

et

$$u_{bc} = \frac{(1-f) u_c}{2} \quad (2.20c)$$

Une fois ces simplifications introduites, on peut immédiatement écrire les facteurs de forme pour chacun des trois systèmes de la figure 2.1.

Cas du Copolymère Triséquencé Linéaire BAB (voir Fig. 2.1a)

Ce système est caractérisé par les facteurs de forme suivants:

$$P_{ac}(q) = D(u_{ac}) \quad (2.21a)$$

$$P_{bc}(q) = \frac{D(u_{bc}) + e^{-u_{ac}} H^2(u_{bc})}{2} \quad (2.21b)$$

$$P_{abc}(q) = H(u_{ac}) H(u_{bc}) \quad (2.21c)$$

Cas du Copolymère Biséquencé Linéaire BBA (voir Fig. 2.1b)

Il faut noter que la lettre B est reproduite ici deux fois pour souligner tout simplement que la séquence B (PDMS) représente le double de celle située, de part et d'autre, de la séquence centrale du premier système. Ceci apparaît clairement, à travers le facteur 2 en avant de u_{bc} , dans les expressions des facteurs de forme $P_{bc}(q)$ et $P_{abc}(q)$; dans ces conditions, les facteurs de forme du présent système s'écrivent:

$$P_{ac}(q) = D(u_{ac}) \quad (2.22a)$$

$$P_{bc}(q) = D(2u_{bc}) \quad (2.22b)$$

$$P_{abc}(q) = H(u_{ac}) H(2u_{bc}) \quad (2.22c)$$

Cas du Copolymère Biséquencé Cyclique BBA (voir Fig. 2.1c)

Pour ce système, les facteurs de forme sont très différents de ceux décrivant les chaînes

linéaires car ils font intervenir des intégrales de Dawson qui doivent être évaluées numériquement. Ils s'expriment à l'aide des relations (1.52c) à (1.52e), dans lesquelles les quantités u_c et N_c sont données respectivement par les équations (1.47b) et (1.51f).

Pour accéder au facteur de structure partiel $S_{aa}(q)$ dans chaque cas, il suffit de substituer ces expressions aux facteurs $S_{0ij}(q)$ et d'injecter les résultats ainsi obtenus dans l'équation (2.7).

A cet effet, il y a lieu de rappeler que, d'une manière générale, l'inverse de l'intensité diffusée s'écrit:

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{S_{0aa} + 2A_{2bb}\Delta S_0} + 2A_{2aa} + \frac{2A_{2bb}S_{0bb} + 4A_{2ab}S_{0ab} - 4A_{2ab}\Delta S_0}{S_{0aa} + v_{bb}\Delta S_0} \quad (2.23a)$$

Si, pour des raisons pratiques, on emploie la notation expérimentale standard, montrant la dépendance angulaire de l'intensité diffusée $I(q)$, le rapprochement de cette équation et des expressions des facteurs $S_{0ij}(q)$ conduit à:

$$\frac{KMcf^2}{I(q)} = \frac{1}{P_{ac}(q) + \beta\Delta P} + \alpha + \frac{\beta P_{bc}(q) + 2\gamma P_{abc}(q) - \gamma^2 \Delta P(q)}{P_{ac}(q) + \beta\Delta P} \quad (2.23b)$$

où les quantités α , β et γ sont définies comme suit:

$$\alpha = 2A_{2aa}Mcf^2 \quad (2.24a)$$

$$\beta = 2A_{2bb}MC(1-f)^2 \quad (2.24b)$$

$$\gamma = 2A_{2ab}Mcf(1-f) \quad (2.24c)$$

Pour interpréter la dépendance angulaire de l'intensité diffusée dans la région accessible par diffusion de lumière, nous avons représenté, sur la figure 2.2, les variations de la

quantité $\frac{KMcf^2}{I(q)}$, en fonction du carré de l'amplitude du vecteur d'onde normalisée,

$u_{ac} = fu_c = f q^2 \frac{N_c l^2}{6}$, pour les trois systèmes considérés et pour trois concentrations réduites exprimées par le rapport $C/C_a^* = A_0 = 2A_{2aa}MC$. Il convient de noter que la concentration critique, définie par la quantité $C_a^* = (2A_{2aa} M)^{-1}$, peut s'identifier à la concentration de recouvrement. Celle-ci, dont la valeur est estimée à 0.125 g/cm^3 , représente approximativement le quadruple de celle maximale employée par Amis et coll.¹¹ En termes du paramètre A_0 , celle-ci correspond à $A_{0\text{max}} \approx 0.25$. Du fait que, dans les conditions de bon solvant, le coefficient A_{2aa} prenne une valeur de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$, il s'ensuit que l'intervalle de concentration, couvert dans les expériences de diffusion de lumière, correspond à des valeurs de A_0 situées approximativement entre 0 (quantité de l'ordre d'une trace) et 0.25.

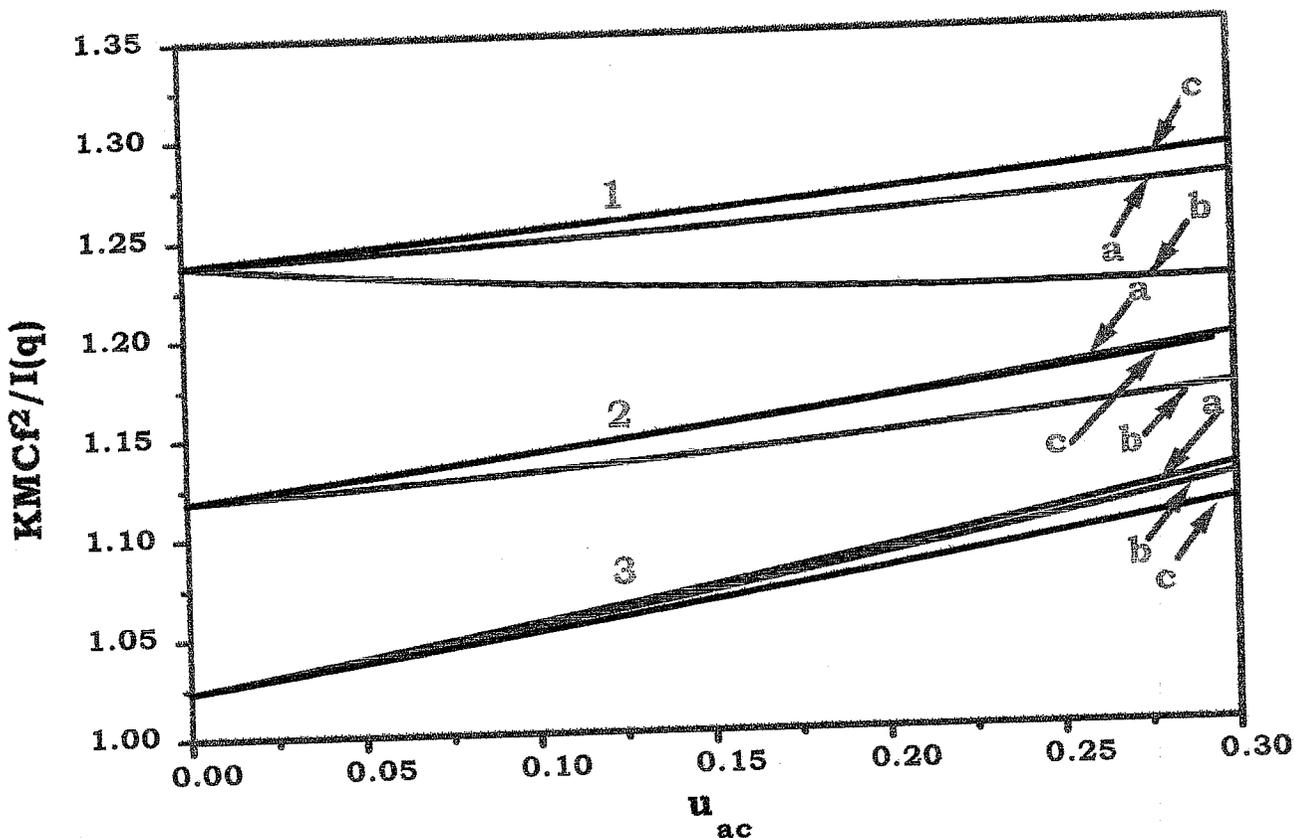


Fig. 2.2. Variations de la quantité $\frac{KMcf^2}{I(q)}$, en fonction de u_{ac} , pour les trois systèmes étudiés à trois concentrations normalisées. Les trois séries de courbes 1,

2 et 3 correspondent respectivement à $A_0 = 0.01, 0.05$ et 0.1 . Les courbes respectives a, b et c représentent les trois copolymères des figures 2.1a à 2.1c. Dans le tracé de ces courbes, nous avons utilisé les paramètres numériques suivants: $\frac{A_{2bb}}{A_{2aa}} = 3$ et $\frac{A_{2ab}}{A_{2aa}} = 2.1$.

Les trois séries de courbes (1) à (3) correspondent respectivement à $A_0 = 0.01, 0.05$ et 0.1 , tandis que les lettres a, b et c se rapportent respectivement aux systèmes des figures 2.1a à 2.1c; s'agissant de l'analyse de la figure 2.2, elle montre une légère différence entre les courbes a et c représentant respectivement le copolymère biséquence linéaire BAB (voir Fig. 2.1a) et son homologue cyclique BBA (voir Fig. 2.1c). L'écart se révèle plus important avec le copolymère biséquence linéaire BBA (voir Fig. 2.1b), particulièrement dans le domaine des faibles concentrations.

Il est aussi intéressant de noter qu'en considérant la longueur d'onde et les angles de diffusion couverts expérimentalement par Amis et al. ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$ et $30^\circ < \theta < 145^\circ$) et tenant compte de la valeur du rayon de giration mesuré par diffusion de lumière ($R_g = 130 \text{ \AA}$),¹¹ le domaine angulaire balayé correspond à une valeur maximale de $u_{ac} = 0.05$. Cette figure, illustrant également l'effet de concentration, en termes du paramètre A_0 , sur l'inverse de l'intensité diffusée normalisée, révèle que, d'une part, les courbes de diffusion sont pratiquement similaires pour les trois copolymères dans ce domaine de u_{ac} et, d'autre part, les courbes a à c se distinguent l'une de l'autre dans le régime dilué où $A_0 \leq 0.01$; ce domaine de concentration apparaît comme la région favorable à la mise en évidence des effets d'architecture de chaîne. Dans le domaine intermédiaire de concentration, où A_0 se situe au voisinage de 0.05 , les courbes, correspondant au copolymère triséquence linéaire et à son homologue cyclique, sont presque superposées, tandis que celle, représentant le copolymère biséquence linéaire, s'écarte de façon importante des deux autres. Par ailleurs, à mesure que la concentration augmente, on observe que les trois courbes se rapprochent davantage l'une de l'autre et les effets d'architecture deviennent faibles pour $A_0 \geq 0.1$.

Dans la limite thermodynamique, la quantité $\Delta P(q=0)$ s'annule et l'équation (2.23b) devient:

$$\frac{KMcf^2}{I(q=0)} = 1 + \alpha + \beta + 2\gamma \quad (2.25)$$

Cette équation représente l'inverse de l'intensité diffusée dans la direction de la diffusion incidente. Cette limite de l'intensité ne dépend pas de la structure du copolymère, excepté probablement via les paramètres thermodynamiques qui sont proportionnels aux coefficients α , β et γ (voir Eqs. (2.24a) à (2.24c)).

Pour examiner les effets de concentration sur l'intensité diffusée, exprimée à $q=0$, nous avons représenté, sur la figure 2.3, les variations de la quantité $\frac{I(q=0)}{KMcf^2}$, en fonction de

A_0 , pour différentes valeurs du couple $\left(\frac{A_{2bb}}{A_{2aa}}, \frac{A_{2ab}}{A_{2aa}} \right)$.

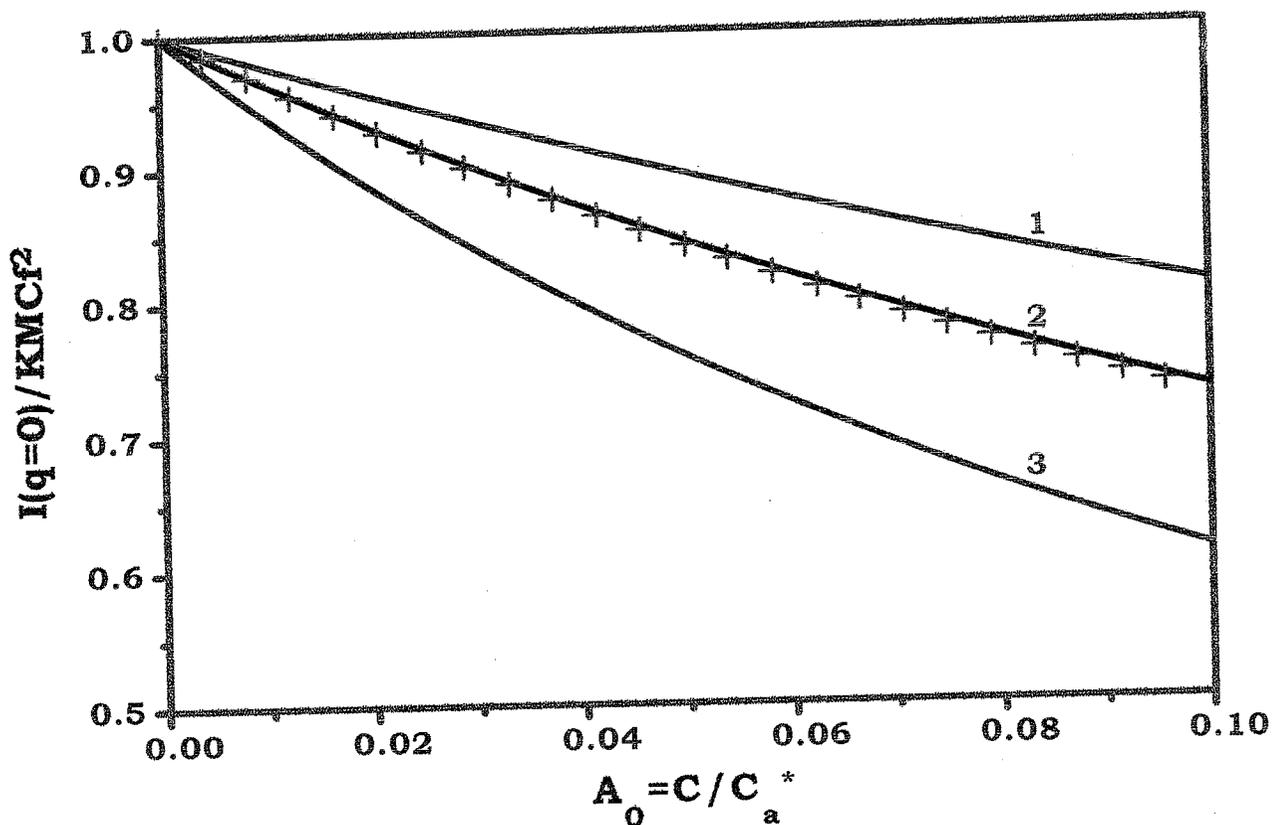


Fig. 2.3. Variations de la quantité $\frac{I(q=0)}{KMcf^2}$, en fonction du paramètre $A_0 = C/C_a^*$, pour trois valeurs différentes du couple $(A_{2bb}/A_{2aa}, A_{2ab}/A_{2aa})$. Les courbes (1) à (3) correspondent respectivement aux couples (3, 2.1), (5, 3.1) et (9, 5.1). Les symboles (+) représentent les données expérimentales rapportées antérieurement

dans le cas du copolymère cyclique.¹¹

En vertu de la définition du rapport $\frac{A_{2ab}}{A_{2aa}}$:

$$\frac{A_{2ab}}{A_{2aa}} = \frac{1}{2} + \frac{A_{2bb}}{2A_{2aa}} + \frac{\chi_{ab}}{A_{2aa}} \quad (2.26a)$$

et de la valeur choisie pour le troisième terme du second membre de cette équation, soit:

$$\frac{\chi_{ab}}{A_{2aa}} = 0.1 \quad (2.26b)$$

il est aisé de montrer que les courbes respectives (1) à (3) correspondent aux couples (3, 2.1), (5, 3.1) et (9, 5.1). Les résultats expérimentaux, rapportés antérieurement pour le copolymère cyclique, sont aussi représentés sur cette figure par les symboles (+). Il y a lieu de noter, par ailleurs, que le tracé de la courbe expérimentale a été basé sur l'équation suivante:

$$\frac{I(q=0)}{KMcf^2} = \frac{1}{1 + 2A_{2app}^{exp} MC} \quad (2.27)$$

où $A_{2app}^{exp} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$ représente la valeur expérimentale du second coefficient du viriel apparent du copolymère cyclique. En posant:

$$\frac{A_{2app}^{exp}}{A_{2aa}^{exp}} = A^{exp} \quad (2.28a)$$

et tenant compte de la relation:

$$A_0^{exp} = 2A_{2aa}^{exp} MC \quad (2.28b)$$

l'équation (2.27) devient alors:

$$\frac{I(q=0)}{KMcf^2} = \frac{1}{1 + A^{exp} \cdot A_0^{exp}} \quad (2.29)$$

avec $A_{2aa}^{\text{exp}} = 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$ et $A_{2app}^{\text{exp}} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$.

Les points expérimentaux, représentés par des symboles (+), sont obtenus en faisant varier A_0 de 0 à 0.1; en réalité, selon Amis,¹¹ A_0 varie de 0 à 0.25. Nous observons que la courbe expérimentale s'accorde bien avec la courbe (2). Cet accord, même quantitatif, révèle que le modèle proposé peut être appliqué ici; en effet, un choix raisonnable des

paramètres numériques, tel le couple $\left(\frac{A_{2bb}}{A_{2aa}}, \frac{A_{2ab}}{A_{2aa}} \right)$, ajuste tout-à-fait bien les données

de diffusion de lumière. Ces résultats peuvent être mis à profit autrement en écrivant, aux petites valeurs de q , le développement limité de la forme réciproque de l'intensité diffusée; ce dernier nous permet d'appréhender le rayon de giration apparent qui fait l'objet d'une discussion ci-après.

2.4.2. Le Rayon de Giration Apparent

En nous contentant des trois premiers termes du développement en série des facteurs de forme intramoléculaires, l'équation (2.23b), exprimant l'intensité diffusée aux petites valeurs de q , peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{Kf^2C}{I(q)} = \frac{1}{M} + 2A_{2app}C + \frac{q^2}{3}R_{gapp}^2 \quad (2.30)$$

où le rayon de giration apparent R_{gapp} dépend de la structure du copolymère considéré.

Cas du Copolymère Triséquencé Linéaire BBA

En nous limitant aux deux premiers termes du développement en série des facteurs de forme de ce copolymère, il vient:

$$P_{ac}(q) = 1 - f \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.31a)$$

$$P_{bc}(q) = 1 - \left(1 + \frac{f}{2}\right) \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.31b)$$

$$P_{abc}(q) = 1 - (1 + f) \frac{q^2}{4} R_{g0}^2 \quad (2.31c)$$

$$\Delta P(q) = P_{ac}(q) P_{bc}(q) - P_{abc}^2(q) = \frac{1}{6} q^2 R_{g0}^2 \quad (2.31d)$$

En combinant l'équation (2.23b) et celles exprimant les facteurs de forme du présent système, on obtient:

$$\frac{KMCF^2}{I(q)} = 1 + \alpha + \beta + 2\gamma + \left[f + \frac{(\beta + \gamma)(f - 3 - \beta - \gamma)}{2} \right] \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.32a)$$

D'une manière générale, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{KMCF^2}{I(q)} = \frac{KMCF^2}{I(q=0)} + \frac{q^2}{3} R_{gapp}^2 \quad (2.32b)$$

Le rapprochement des équations (2.32a) et (2.32b) conduit au rayon de giration apparent qui s'exprime comme suit:

$$\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2} = f + \frac{(\beta + \gamma)(f - 3 - \beta - \gamma)}{2} \quad (2.33)$$

Cas du Copolymère Biséquencé Linéaire BBA

Dans ce cas, aux petites valeurs de q , les facteurs de forme s'expriment suivant les relations:

$$P_{ac}(q) = 1 - f \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.34a)$$

$$P_{bc}(q) = 1 - (1 - f) \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.34b)$$

$$P_{abc}(q) = 1 - \frac{q^2}{2} R_{g0}^2 \quad (2.34c)$$

$$\Delta P(q) = P_{ac}(q) P_{bc}(q) - P_{abc}^2(q) = \frac{2}{3} q^2 R_{g0}^2 \quad (2.34d)$$

En s'appuyant sur un raisonnement analogue à celui adopté dans le cas du premier système, il vient:

$$\frac{KM Cf^2}{I(q)} = 1 + \alpha + \beta + 2\gamma + \left[f + 2(\beta + \gamma) \left(f - \frac{3}{2} - \beta - \gamma \right) \right] \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.35)$$

En combinant les équations (2.32b) et (2.35), on obtient:

$$\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2} = f + 2(\beta + \gamma) \left(f - \frac{3}{2} - \beta - \gamma \right) \quad (2.36)$$

Cas du Copolymère Biséquencé Cyclique BBA

En procédant de manière identique pour ce système, nous obtenons les résultats suivants:

$$P_{ac}(q) = 1 - f \left(1 - \frac{f}{2} \right) \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.37a)$$

$$P_{bc}(q) = 1 - (1 - f^2) \frac{q^2}{6} R_{g0}^2 \quad (2.37b)$$

$$P_{abc}(q) = 1 - (1 + f - f^2) \frac{q^2}{6} R_{g0}^2 \quad (2.37c)$$

$$\Delta P(q) = P_{ac}(q) P_{bc}(q) - P_{abc}^2(q) = \frac{q^2}{6} R_{g0}^2 \quad (2.37d)$$

$$\frac{KM Cf^2}{I(q)} = 1 + \alpha + \beta + 2\gamma + \left[f - f^2 \left(\frac{1}{2} + 2\gamma \right) - \beta(1 - f) + \gamma(1 + 3f) \right] \frac{q^2}{3} R_{g0}^2 \quad (2.38)$$

$$\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2} = f - \frac{f^2}{2} (1 + 4\gamma) - \beta(1 - f) + \gamma(1 + 3f) \quad (2.39)$$

Il est utile de rappeler que R_{g0} représente le rayon de giration d'une chaîne linéaire

Gaussienne non perturbée, formée de N_c monomères caractérisés par la même longueur de segment statistique 1, soit $R_{g0} = \left(\frac{N_c l^2}{6}\right)^{1/2}$.

Dans la limite d'une chaîne isolée de copolymère linéaire (voir Figs. 2.1a et 2.1b), nous obtenons, comme attendu, le résultat suivant:

$$\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2} = f \quad (2.40a)$$

tandis que, pour leur homologue cyclique, ce rapport devient:

$$\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2} = f \left(1 - \frac{f}{2}\right) \quad (2.40b)$$

Pour un copolymère biséquence cyclique symétrique ($f = \frac{1}{2}$), on obtient $\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2} = \frac{3}{8}$; ce dernier résultat s'accorde avec celui que l'on devrait obtenir en développant, aux petites valeurs de q , le facteur de forme $P_{1/2}(q)$ d'une moitié de chaîne de copolymère cyclique Gaussien¹² (voir Eq. (1.47d)), soit:

$$P_{1/2}(q) = 1 - \frac{q^2}{8} R_{g0}^2 = 1 - \frac{q^2}{3} R_{gapp}^2 \quad (2.41)$$

A titre comparatif, le rayon de giration du copolymère cyclique (de composition $f=1/3$), schématisé sur la figure 2.1c, représente pratiquement 50% de celui de son homologue symétrique ($f=1/2$). Outre la température et la concentration, les observations précédentes révèlent que le rayon de giration apparent dépend fortement de l'architecture de la chaîne. Dans ce qui suit, dans le but de mettre en évidence les effets de concentration sur le rayon de giration apparent des trois systèmes étudiés, nous avons représenté, sur la figure 2.4, les variations du rapport $\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2}$, en fonction du paramètre $A_0 = 2A_{2aa}MC$. Les courbes

(a) à (c) correspondent respectivement aux copolymères illustrés schématiquement sur les figures 2.1a à 2.1c. Celles, représentant les deux copolymères linéaires, montrent une

diminution importante du rapport $\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2}$, avec le paramètre A_0 , tandis que celle, correspondant à leur homologue cyclique, décroît très lentement. Ces différences entre le copolymère cyclique et ses deux correspondants linéaires sont très importantes et, en principe, il devrait être possible de les observer par des mesures de diffusion de lumière.

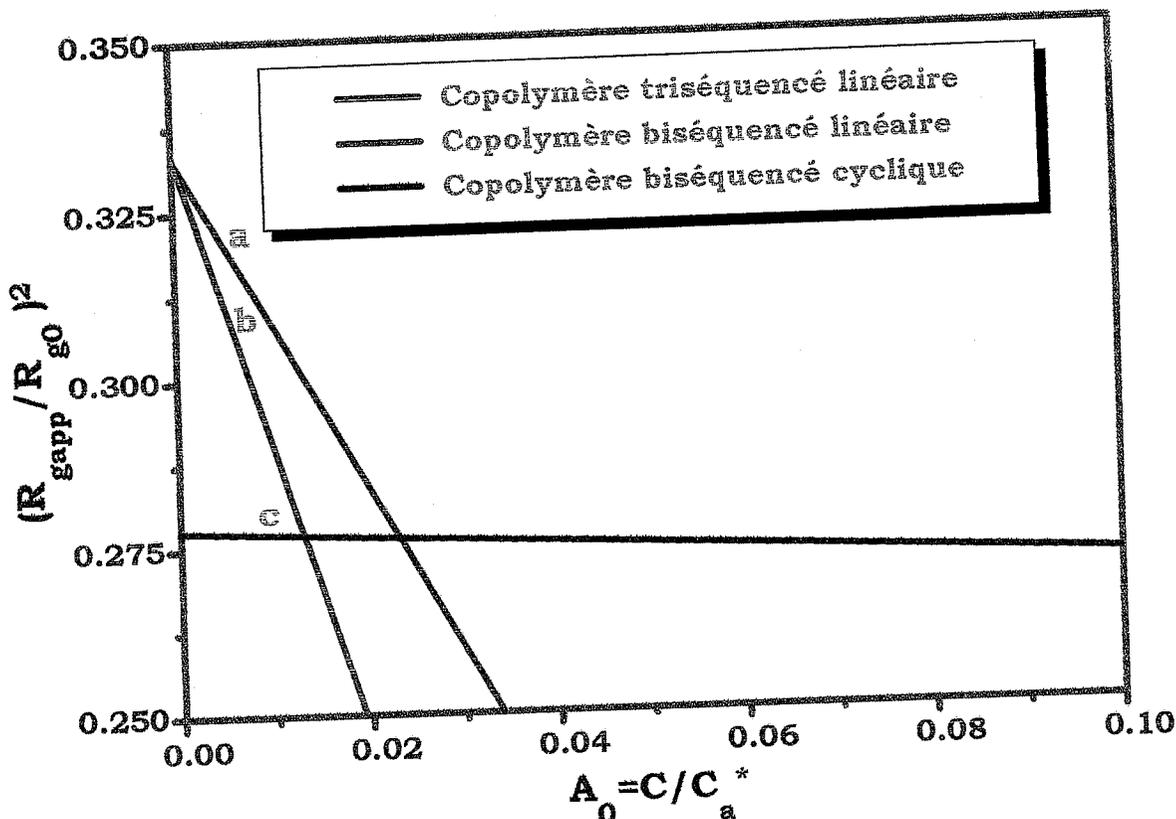


Fig. 2.4. Variations du rapport $\frac{R_{gapp}^2}{R_{g0}^2}$ en fonction du paramètre $A_0 = \frac{C}{C_a^*}$. Les courbes a à c représentent respectivement les résultats obtenus pour les trois copolymères des figures 2.1a à 2.1c. Dans le tracé de ces courbes, nous avons employé les paramètres numériques suivants: $\frac{A_{2bb}}{A_{2aa}} = 3$ et $\frac{A_{2ab}}{A_{2a}} = 2.1$.

2.5. Conclusions

L'étude entreprise se veut une contribution à la présentation d'un formalisme simple, basé sur la RPA, qui donne certaines indications sur les propriétés de diffusion de copolymères linéaires et de leurs homologues cycliques en solution. Ce formalisme peut être aussi

employé pour caractériser des systèmes d'architectures différentes.

Nous avons étudié, en particulier, les propriétés statiques de diffusion des copolymères biséquencés cycliques et de leurs homologues linéaires. Les facteurs de structure ont été calculés en utilisant l'équation généralisée, obtenue par Benoît²³ pour les systèmes à plusieurs constituants, qui est une extension de l'approximation de simple contact de Zimm ou encore une adaptation de l'approximation de la phase aléatoire aux mélanges à plusieurs constituants en présence d'un solvant de faible poids moléculaire. Le calcul de ces facteurs nous a permis de relever non seulement l'effet de la présence des séquences de PDMS invisibles mais aussi les différences dues à la cyclisation de la chaîne de copolymère linéaire suite à la réunion de ses deux bouts de chaîne. Dans la limite thermodynamique, le résultat obtenu ne reflète pas explicitement l'architecture de la chaîne et dépend essentiellement des paramètres thermodynamiques tels que les seconds coefficients du viriel.

Dans le domaine des faibles valeurs de l'amplitude du vecteur d'onde q , nous avons obtenu l'écart quadratique moyen du rayon de giration apparent qui caractérise les trois systèmes de la figure 2.1; ce paramètre "géométrique" reflète fortement l'architecture de la chaîne et montre des différences substantielles suivant qu'on considère les deux copolymères linéaires ou leur homologue cyclique. L'effet de cyclisation est mis en évidence à travers le facteur, bien connu, $\sqrt{2} = \frac{R_{gl}(T = \theta)}{R_{gr}(T = \theta)}$. En outre, du fait non

seulement de la présence des séquences de PDMS et de PS dans les chaînes mais aussi de l'écart substantiel entre leurs températures θ , les résultats observés révèlent des différences importantes quand on les compare à ceux rapportés pour les homopolymères, en général, et, pour les homopolymères parents des trois copolymères, en particulier; par ailleurs, les différences dans les paramètres thermodynamiques et, en particulier, le glissement de la température θ des chaînes cycliques vers une valeur plus faible que celle de leurs homologues linéaires, affectent fortement le rayon de giration apparent.

En substance, le travail entrepris procure un support théorique à même de permettre une étude des propriétés statiques de diffusion de copolymères cycliques en solution et une comparaison avec les données se rapportant au cas des copolymères linéaires correspondants. Cette étude a été suscitée par les expériences relativement récentes de diffusion de lumière réalisées par Amis et autres¹¹ sur le copolymère linéaire PDMS-PS-PDMS en solution diluée dans le cyclohexane et son homologue cyclique dans les mêmes

conditions de composition, de température, de concentration et de poids moléculaire. Le formalisme théorique présenté, à cet effet, nous a permis de faire un certain nombre de suggestions concernant le traitement des données. Nous avons discuté, en termes de propriétés thermodynamiques et structurales, les différences relevées entre le copolymère cyclique et ses deux homologues linéaires. La température critique du copolymère triséquencé linéaire semble se situer à 20°C et probablement en-dessous de 12°C pour son homologue cyclique. Une telle transition de phases n'est pas prise en compte dans les calculs effectués dans le cadre du présent modèle basé sur une approximation de champ moyen.

Une analyse quantitative plus détaillée des résultats s'est révélée très utile conjointement à l'examen des données de diffusion de lumière quasi-élastique et aux prédictions du présent modèle pour les propriétés dynamiques. Cette dernière étude a fait l'objet d'une autre communication.²⁷

Références Bibliographiques

1. Leibler, L. *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
2. De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press: Ithaca, N. Y, 1979; *J. Phys. (Paris)* 1970, 31, 235.
3. Balsara, N. P.; Stepanek, P.; Lodge, T. P.; Tirrell, M. *Macromolecules* 1991, 24, 6227.
4. Borsali, R.; Benoît, H.; Legrand, J. F.; Duval, M.; Picot, C.; Benmouna, M.; Farago, B. *Macromolecules* 1989, 22, 4119.
5. Benmouna, M.; Benoît, H.; Borsali, R.; Duval, M. *Macromolecules* 1987, 20, 2620.
6. Hammouda, B. *Adv. Polym. Sci.* 1993, 106, 87.
7. Duval, M.; Picot, C.; Benmouna, M.; Benoît, H. *J. Phys. France* 1988, 49, 1963.
8. Akcasu, Z. *Dynamic Light Scattering*, Wyn Brown (ed.), Oxford University Press, Oxford, 1994.
9. Ionesco, I.; Picot, C.; Dupplexis, R.; Duval, M.; Benoît, H.; Lingelser, J. P.; Gallot, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 1033.
10. Amis, E. J.; Hodgson, D. F. *Polym. Prep.* 1991, 32, 617.
11. Amis, E. J.; Hodgson, D. F.; Wu, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 2049.
12. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II, France* 1993, 3, 1041.
13. Rabin, I.; Marko, J. F. *Macromolecules* 1992, 25, 1503.
14. Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A)* 1963, 50, 730.
15. Candau, F.; Rempp, P.; Benoît, H. *Macromolecules* 1972, 5, 627.
16. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 493.
17. Burchard, W. *Cyclic Polymers*, Chapter 2, Semlyen, J. A. Editor, Elsevier, London, 1986.
18. Higgins, J. S.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1979, 20, 553.
19. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T. *Cyclic Polymers*, Chapter 4, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
20. McKenna, G. B.; Hadziioannou, G.; Lutz, P.; Hild, G.; Strazielle, C.; Straupe, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 498.
21. Yin, R.; Hogen-Esch, T. E. *Polym. Prep.* 1992, 33, 239.
22. Strazielle, C.; Benoît, H. *Macromolecules* 1975, 8, 203.

23. Higgins, J. S.; Benoît, H. *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
24. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
25. Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*, AMS 555, NBS. Also, Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. W. *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1965.
26. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* 1965, 3, 605.
27. Benmouna, M.; Benoît, H., Khaldi, S.; Bensafi, A. *Macromolecules* 1996, 29, 8101.

CHAPITRE 3

Comportement Thermodynamique et
Propriétés de Diffusion des Mélanges de
Copolymères Biséquencés Cycliques et
d'Homopolymères Parents

3.1. Introduction

Il y a environ deux décennies, Hashimoto et al.² ont fait état d'une étude théorique des propriétés de diffusion et du comportement de phases de mélanges de copolymères biséquencés linéaires et d'homopolymères parents de différentes compositions. Ils ont observé que, dans le cas d'un copolymère linéaire pur A-B, l'intensité lumineuse diffusée présente un pic à une certaine valeur q_m de l'amplitude du vecteur d'onde; cependant, si les espèces monomériques A et B sont incompatibles, une diminution de la température, par exemple, entraîne une augmentation du paramètre d'interaction χ mais la position de ce pic n'est pratiquement pas modifiée; en revanche, le maximum d'intensité diffusée croît de façon drastique jusqu'à ce qu'il diverge lorsque ce paramètre atteint sa valeur critique χ_s , indiquant que le copolymère est le siège d'une transition de séparation microphase. Cette transition est suivie par l'apparition, au sein de ce système, d'une microstructure dont la taille caractéristique est définie suivant la relation $\lambda^* = 2\pi/q^*$, dans laquelle λ^* désigne la longueur d'onde du mode des fluctuations critiques de composition, tandis que q^* représente l'amplitude du vecteur d'onde à laquelle l'intensité diffusée présente un pic dans la région monophasée; cependant, l'ajout d'une certaine quantité d'homopolymères parents A et/ou B au copolymère biséquencé provoque un changement dans le signal de diffusion et la fusion de la structure microphase; ce comportement prend son origine dans l'accroissement substantiel de la longueur d'onde λ^* qui tend éventuellement vers l'infini lorsque q^* tend vers 0. S'agissant du mélange d'homopolymères A/B, la séparation de phases se produit à une certaine température T_s , appelée température de séparation macrophase, via un mécanisme de décomposition spinodale; cependant, l'adjonction d'une certaine quantité de copolymère biséquencé, constitué de séquences similaires aux homopolymères en présence, induit un effet compatibilisant et une homogénéisation du mélange; ce résultat peut être mis en évidence par diffusion de radiations (lumière, neutrons,...) à travers une réduction de l'intensité diffusée dans la direction incidente, à mesure que la concentration en copolymère augmente. Un tel comportement, bien connu dans la littérature, a été observé antérieurement par d'autres auteurs.³⁻⁵ Par ailleurs, jusqu'à une date relativement récente, très peu de travaux ont été consacrés aux polymères de structures non linéaires, quand on les compare à la littérature abondante inhérente aux polymères linéaires; en particulier, il y a à peine une décennie, on disposait de peu d'informations sur le comportement thermodynamique et les propriétés de diffusion

d'homopolymères et de copolymères cycliques; pour pallier quelque peu cette insuffisance et eu égard à l'étude menée par Hashimoto et ses collaborateurs,^{1, 2} aussi avons-nous destiné le présent chapitre à l'étude de telles propriétés pour un mélange formé des chaînes cycliques correspondantes et à la confrontation de nos résultats à ceux rapportés par ces auteurs.

3.2. L'Intensité Diffusée et l'Équation de la Spinodale

Avant de décrire le formalisme théorique préconisé, à titre d'illustration, pour le calcul de l'intensité lumineuse, $I(q)$, diffusée par de tels systèmes polymériques, il est important de rappeler que celle-ci s'exprime aisément dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire (R.P.A).³⁻⁶ En effet, en considérant que les monomères A et B ont un paramètre d'interaction χ et un facteur de contraste $(v_a - v_b)^2$, l'intensité du signal de diffusion correspondant est donnée par l'équation (1.49a), dans laquelle les quantités $S(q)$ et $W(q)$ dépendent évidemment de la nature des systèmes considérés; du fait que ces derniers font intervenir seules deux espèces de monomères, il convient de considérer une matrice de structure carrée, d'ordre 2, dont les éléments s'identifient aux facteurs de structure partiels intramoléculaires $S_{0aa}(q)$, $S_{0bb}(q)$ et $S_{0ab}(q)=S_{0ba}(q)$. Dans ces conditions, les quantités $S(q)$ et $W(q)$, représentant respectivement la somme des quatre facteurs de structure partiels $S_{0ij}(q)$ et le déterminant de la matrice de structure sans interaction, sont définies suivant les équations (1.49b) et (1.49c), indifféremment de l'architecture des chaînes impliquées dans les systèmes considérés.

Préalablement à une discussion détaillée des prédictions de l'équation (1.49a), il est utile de rappeler que celle-ci, correspondant à un résultat bien connu dans la littérature, a été établie, pour la première fois, par Leibler³ pour un copolymère biséquenté linéaire, en recourant à l'approximation de la phase aléatoire (R.P.A). Elle a été généralisée plus tard aux copolymères en solution,⁶ aux mélanges d'homopolymères et de copolymères,^{1, 2, 5, 7} aux copolymères rigides,⁸ etc. Dans le cadre de cette approximation, il est aisé de montrer que cette équation demeure applicable à des mélanges de chaînes flexibles, indépendamment de leur structure.^{5, 9, 10} Dans ce qui suit, nous ferons usage de cette observation et supposerons qu'une équation similaire tient pour les systèmes constitués de chaînes cycliques; cependant, il ne faut pas perdre de vue que nous nous intéressons

aux systèmes formés d'un copolymère biséquencé cyclique et d'homopolymères parents, en présence de contraintes topologiques (dues éventuellement à l'absence d'effets de bouts de chaîne et d'extrémités pendantes ainsi qu'à la présence d'anneaux noués et/ou attachés,...). En principe, le paramètre d'interaction χ , entre monomères d'espèces A et B, devrait aussi inclure les effets de ces contraintes topologiques; à notre connaissance, ces effets ne sont pas bien connus, quoique des études éparses aient été menées pour tenter de mieux comprendre les cas d'homopolymères cycliques^{11, 12} et de polymères ramifiés.¹³

Pour des raisons de simplicité, nous admettrons aussi que toutes les contraintes topologiques et les propriétés architecturales interviennent implicitement dans les expressions des facteurs de forme figurant dans les définitions des quantités $S(q)$ et $W(q)$ (voir Eq. (1.49a)); dans ce cas, les facteurs de structure partiels $S_{0ij}(q)$, résultant de la somme des contributions des homopolymères et du copolymère dans le mélange, sont donnés par les équations (1.50a) à (1.50c). Ces dernières tiennent à la fois pour les polymères linéaires et leurs homologues cycliques. En rappelant au préalable que $P_{abc}(q)$, représentant la contribution au facteur de forme du copolymère, résulte des interférences entre les espèces monomériques A et B d'une même chaîne de copolymère (voir Eqs. (1.51d) et (1.52e)); la différence entre ces deux architectures n'est perceptible qu'au niveau des expressions des facteurs de forme $P_{ij}(q)$, avec $i, j = a, b$. Nous négligerons, par ailleurs, les interactions de volume exclu et admettrons que les chaînes, indépendamment de leur structure, obéissent à une statistique Gaussienne; de ce fait, on peut employer respectivement les fonctions de Debye et de Casassa pour exprimer les facteurs de forme d'homopolymères linéaires Gaussiens non perturbés par les interactions de volume exclu et de leurs homologues cycliques placés dans des conditions similaires. Par souci de clarté, nous distinguons les cas suivants:

Cas d'un Homopolymère Linéaire

S'agissant d'homopolymères linéaires, leur facteur de forme $P_{ih}(q)$, avec $i = a, b$, est défini par l'équation (1.51a), dans laquelle la quantité u_{ih} s'exprime suivant la relation (1.52b).

Cas d'un Copolymère Biséquence Linéaire

Dans ce cas, les facteurs de forme intramoléculaires $P_{ac}(q)$, $P_{bc}(q)$ et $P_{abc}(q)$ sont définis successivement par les équations (1.51b) à (1.51d). Dans celles-ci, les quantités $H(x)$ et u_{ac} sont données par les relations respectives (1.52g) et (2.20b), avec:

$$u_{bc} = (1 - f) u_c \quad (3.1)$$

où la relation (1.47b) tient pour la quantité u_c , tandis que la composition en monomères A est définie par le rapport:

$$f = \frac{N_{ac}}{N_c} \quad (43.2)$$

dans lequel la quantité N_c , exprimée à l'aide de la relation (1.52f), désigne le degré de polymérisation du copolymère biséquence quelle que soit son architecture, tandis que N_{ac} correspond à celui de la séquence A; en outre, il convient de noter que, dans l'équation (1.47b), on admet l'hypothèse simplificatrice que les monomères A et B sont caractérisés par la même longueur statistique l .

Cas d'un Homopolymère Cyclique

Quant aux homopolymères cycliques, leur facteur de forme est décrit par la fonction de Casassa¹⁴ (voir Eq. (1.52a)).

Cas d'un Copolymère Biséquence Cyclique

En ce qui concerne le présent système, les facteurs de forme intramoléculaires $P_{ac}(q)$, $P_{bc}(q)$ et $P_{abc}(q)$ s'expriment respectivement suivant les équations (1.52c) à (1.52e).^{10, 15}

En définitive, les facteurs de forme d'homopolymères et de copolymères cycliques sont exposés en détails dans la littérature.^{5, 8, 10, 14-17} Cependant, on devrait souligner que les expressions correspondantes ne conviennent que si les chaînes obéissent à une distribution Gaussienne; en effet, l'hypothèse de départ, qui est toujours employée pour parvenir à ces résultats, consiste à exprimer l'écart quadratique moyen de la distance, entre deux points i et j séparés par n monomères le long d'une chaîne cyclique donnée, suivant l'équation (1.33), en prenant la précaution de poser $|i - j| = n$. Tout comme pour

les polymères linéaires, l'approximation Gaussienne, appliquée à leurs homologues cycliques, conduit à la même loi de puissance du rayon de giration R_g en fonction de N , avec un exposant critique égal à 0.5, soit:

$$R_g \approx N^{0.5} \quad (3.3)$$

La différence entre les rayons de giration d'une chaîne cyclique et de son homologue linéaire se situe seulement au niveau du préfacteur. Comme il a été précisé plus haut, cette description ne tient pas compte des effets de contraintes topologiques imposées aux polymères en anneaux; cependant, il est solidement établi que les conformations de chaînes cycliques en phase fondue, dues aux interactions topologiques, sont plus compactes que celles prédites par l'approximation Gaussienne et ont pour effet de modifier la loi de puissance du rayon de giration; cette dernière indique un comportement statistique intermédiaire entre ceux de chaînes Gaussiennes ($\nu=0.5$) et de chaînes "collapsées", pour lesquelles l'exposant ν est égal à 0.33. Des modèles grossiers de type Flory¹⁸ et des calculs de simulation sur ordinateur¹⁹ révèlent que, dans le cas d'homopolymères cycliques en phase fondue, l'exposant critique ν devrait être égal à 0.4. De telles améliorations de la conformation statistique des chaînes cycliques, résultant d'interactions topologiques, ne sont pas prises en considération dans le cadre du présent travail; d'autre part, bien que l'approximation de la phase aléatoire soit une approximation de champ moyen et ne permette pas de décrire le comportement physique des systèmes en présence de fortes fluctuations, on peut néanmoins en tirer parti pour faire certaines prédictions. En particulier, l'équation de la spinodale s'obtient en posant que l'inverse de l'intensité diffusée est nulle à $q=q^*$; cette équation définit le paramètre d'interaction à la spinodale χ_s qui s'exprime suivant la relation (1.53), dans laquelle la longueur d'onde du mode, responsable de l'évolution du système vers son état critique, s'écrit comme suit:

$$\lambda^* = \frac{2\pi}{q^*} \quad (3.4)$$

où l'amplitude du vecteur d'onde critique q^* est aisément accessible en exprimant que la dérivée de la quantité $\frac{(v_a - v_b)^2}{I(q)}$ par rapport à q est nulle. Suivant la concentration du copolymère ϕ_c , on observe que q^* diffère de zéro dans le cas d'une transition de

séparation microphase; si la fraction volumique ϕ_c est faible, q^* s'annule et, dans ces conditions, on traite une transition de séparation macrophase (voir Fig. 3.3).

3.3. Discussion des Résultats

Tout comme Hashimoto et al., l'idée d'illustrer la dépendance angulaire de l'intensité, diffusée par les systèmes polymériques considérés, nous a suggéré de représenter, sur la figure 3.1, les variations de la quantité $N_c \frac{S(q)}{W(q)}$, en fonction de qR_{gc} , avec

$R_{gc} = \left(N_c \frac{l^2}{6} \right)^{1/2}$, pour différentes fractions volumiques ϕ_c du copolymère. Les courbes

en traits continus représentent les chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus correspondent à leurs homologues linéaires placées dans des conditions similaires. Les facteurs constants de normalisation, R_{gc} sur l'axe des abscisses et N_c sur celui des ordonnées, sont introduits uniquement pour des raisons de commodité; en effet, cette normalisation n'a aucune signification physique.

Il y a lieu de noter également que les paramètres numériques, caractérisant les systèmes formés de chaînes cycliques, sont identiques à ceux utilisés par Hashimoto et coll.^{1, 2} et, par suite, les courbes en traits discontinus sont similaires à celles rapportées dans la référence 2. Le mode de représentation, adopté sur la figure 3.1, convient très bien du fait qu'il reflète des résultats qui peuvent être analysés de diverses manières et, par conséquent, il devrait permettre de mieux cerner leur signification physique. A titre d'exemple, ces courbes représentent l'inverse de l'intensité diffusée dans la limite idéale où l'interaction entre les monomères A et B est nulle; c'est le cas d'expériences de diffusion de neutrons, où A et B, qui sont de même nature chimique, représentent respectivement des monomères ordinaire (c'est-à-dire hydrogéné) et deutérié, en admettant que le paramètre χ entre ces monomères est nul. Un exemple de telles expériences a été rapporté par Maschke et ses collaborateurs⁷ qui ont réalisé des mesures de diffusion neutronique sur des systèmes formés de PDMS linéaire deutérié et d'un copolymère triséquencé linéaire constitué de séquences deutériée et hydrogénée similaires chimiquement à l'homopolymère en présence.

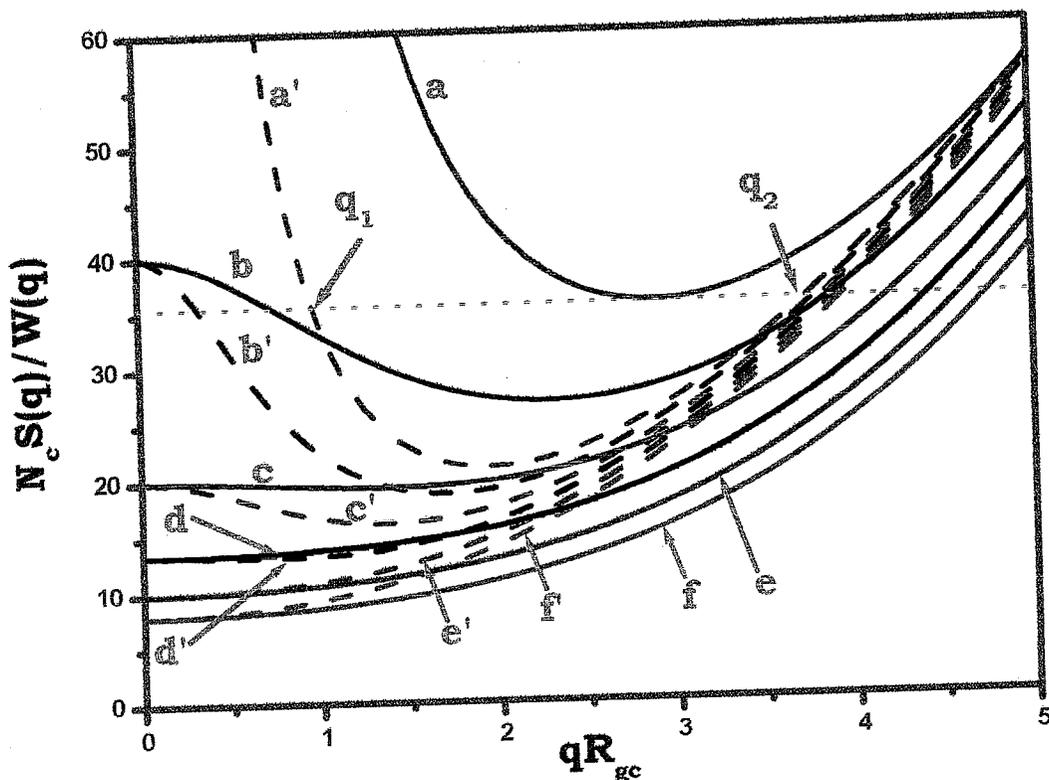


Fig. 3.1. Variations de la quantité $N_c \frac{S(q)}{W(q)}$, en fonction de qR_{gc} , dans le cas de mélanges ternaires d'homopolymères A/B et de copolymères biséquencés A-B, pour différentes valeurs de ϕ_c . Les courbes en traits continus représentent les chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus correspondent à leurs homologues linéaires. Les couples de courbes (a, a'), (b, b'), (c, c'), (d, d'), (e, e') et (f, f') se rapportent respectivement à $\phi_c = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ et 0.0 . Lors du tracé de celles-ci (voir Eq. (1.49a)), nous avons employé les paramètres suivants: $N_{ha} = N_{hb} = \frac{N_c}{2}$

$$\text{et } R_{gha}^2 = R_{ghb}^2 = \frac{R_{gc}^2}{2}.$$

Par ailleurs, les résultats, illustrés sur la figure 3.1, peuvent être analysés comme suit: en effet, à titre d'exemple, considérons la courbe (a) représentant le copolymère cyclique pur A-B ($\phi_c = 1$); la droite horizontale en pointillés, passant par le minimum de cette courbe,

définit la valeur du paramètre critique $\left(\chi_s \approx \frac{18}{N_c}\right)$ donnant lieu à une transition de séparation microphase (TSM). Ce paramètre correspond à une température T_s à laquelle ce système subit de fortes fluctuations de composition. Le mode critique, qui est principalement à l'origine du passage du système en dehors de sa limite de stabilité, est celui dont la longueur d'onde est $\lambda^* = \frac{2\pi}{q^*}$. A toute température correspondant au domaine $\chi < \chi_s$, le système est stable et présente un état monophasé. L'observation digne d'intérêt réside dans le fait que le copolymère linéaire, représenté par la courbe (a'), est le siège d'une TSM qui se produit pour un paramètre d'interaction beaucoup plus faible, soit $\chi'_s \approx \frac{10}{N_c}$. Cette droite horizontale montre que tous les modes, dont les longueurs d'onde sont comprises entre $\lambda_1 = \frac{2\pi}{q_1}$ et $\lambda_2 = \frac{2\pi}{q_2}$, sont instables à la température correspondant à $\chi_s \approx \frac{18}{N_c}$ et contribuent à la séparation microphase du copolymère linéaire; ce dernier système présente des structures ordonnées caractérisées par des longueurs d'onde comprises entre λ_1 et λ_2 . La stabilité vis-à-vis de la TSM est substantiellement accrue par le simple fait de l'existence d'une liaison chimique entre les deux extrémités du copolymère. En considérant les deux séries de courbes (b)-(f) et (b')-(f'), on observe que, dans le domaine des faibles valeurs de q ($q < q^*$) où l'effet copolymère est prépondérant, l'écart entre les courbes de diffusion, relatives aux chaînes linéaires et leurs homologues cycliques, est d'autant plus réduit que la fraction volumique du copolymère est plus faible; en revanche, pour les fortes valeurs de q ($q > q^*$), la présence de l'homopolymère est prédominante et l'écart s'élargit à mesure que la concentration en copolymère ϕ_c augmente; pour se fixer les idées, l'analyse des courbes (b) et (b'), obtenues pour $\phi_c = 0.8$ ou, encore, pour $\phi_{ah} + \phi_{bh} = 0.2$, montre clairement que cet écart s'accroît à l'intérieur du régime instable à $\chi_s \approx \frac{18}{N_c}$. En effet, les paramètres critiques, correspondant aux TSM des chaînes cycliques et de leurs homologues linéaires, (voir courbes respectives (b) et (b')), sont estimés successivement à $\chi_s \approx \frac{13}{N_c}$ et $\chi'_s \approx \frac{9.3}{N_c}$; comme il a été mis en évidence par la courbe (a'), ce dernier paramètre est légèrement

plus faible que celui caractérisant le copolymère linéaire pur A-B $\left(\chi'_s \approx \frac{10.5}{N_c}\right)$. Quant à la nature des transitions de phases, il apparaît clairement que, comme attendu, le copolymère pur n'est pas le siège d'une transition macrophase à une température quelconque du fait de la liaison chimique qui relie les séquences A et B; cependant, en présence d'une quantité d'homopolymères A et/ou B, même de l'ordre d'une trace, le mélange peut aussi présenter une transition macrophase qui est observée à $q=0$ si la température est suffisamment élevée. En effet, s'agissant du second mélange, pour lequel $\varphi_c = 0.8$, si la température est abaissée de telle manière que le paramètre d'interaction atteigne la valeur $\chi_s \approx \frac{20}{N_c}$, la séparation microphase, observée alors pour les chaînes cycliques à $\chi_s \approx \frac{13}{N_c}$, devrait être suivie par une transition macrophase. Par ailleurs, une augmentation de la fraction volumique en homopolymères donne lieu à un paramètre d'interaction critique, relatif à la transition macrophase, qui décroît plus rapidement, quand on le compare à celui pour lequel on observe une TSM. Lorsque $\varphi_c = 0.6$, ces paramètres deviennent égaux et la transition de séparation microphase disparaît finalement si la fraction volumique du copolymère est suffisamment basse (i. e., $\varphi_c \leq 0.2$). Ces caractéristiques sont illustrées en partie sur le diagramme de phases de la figure 3.2 qui représente l'évolution du paramètre d'interaction critique normalisé, $2\chi_s N_c$, en fonction de la composition relative en homopolymère A dans le mélange A/B, soit $\varphi = \frac{\varphi_{ha}}{\varphi_{ha} + \varphi_{hb}}$, pour les transitions de séparations macrophase et microphase et différentes concentrations φ_c . En faisant usage des mêmes conventions que celles adoptées, dans le tracé de la figure 3.1, les courbes en traits continus représentent les résultats obtenus pour les polymères cycliques, tandis que celles, en traits discontinus, correspondent au cas de leurs homologues linéaires. Il convient de préciser que les paires de courbes (a, a'), (b, b') et (c, c') sont calculées en employant respectivement $\varphi_c=0.8, 0.4$ et 0.2 . Le rapprochement des deux courbes supérieures (a) et (a') révèle un écart substantiel de miscibilité entre chaînes cycliques et leurs homologues linéaires. La présence du copolymère est déterminante dans le comportement thermodynamique des systèmes considérés; quant aux courbes de transition,

représentées ici, elles correspondent aux spinodales généralisées pour la transition de séparation microphase.

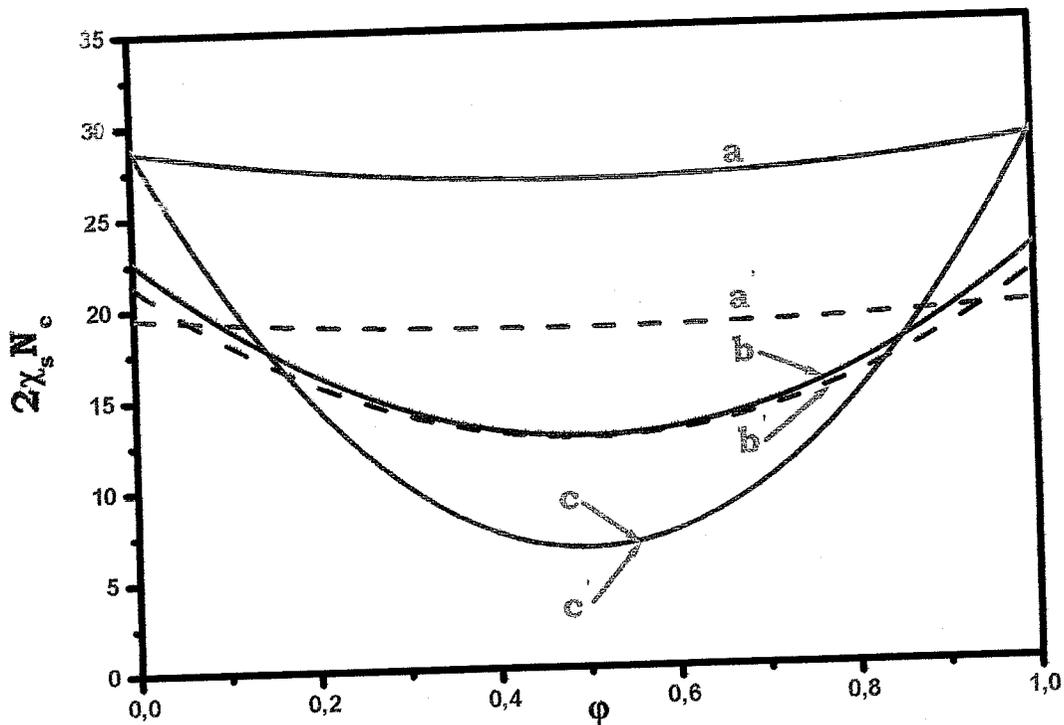


Fig. 3.2. Variations du paramètre d'interaction critique normalisé, $2\chi_s N_c$, en fonction de la composition $\phi = \frac{\phi_{ha}}{\phi_{ha} + \phi_{hb}}$, dans le cas d'un mélange ternaire formé d'un copolymère A-B et des homopolymères correspondants A/B à différentes concentrations ϕ_c . Les séries de courbes en traits continus et discontinus représentent respectivement les chaînes cycliques et leurs homologues linéaires. Dans l'ordre ascendant, les courbes de chaque série correspondent à $\phi_c = 0.2, 0.4$ et 0.8 .

En revanche, les courbes intermédiaires (b) et (b'), correspondant à $\phi_c = 0.4$, montrent une différence relativement faible entre les deux espèces de systèmes. S'agissant de mélanges d'homopolymères symétriques ($\phi = 0.5$), il n'existe pratiquement aucune différence entre les paramètres critiques correspondants, quelle que soit l'architecture des chaînes. La courbe inférieure, calculée pour $\phi_c = 0.2$, résulte de la superposition des courbes (c) et (c'). Dans ce cas, on observe uniquement une transition de séparation

macrophase au cours de laquelle le copolymère linéaire et son homologue cyclique présentent le même comportement thermodynamique. Ce résultat s'interprète directement du fait que nous ayons considéré que, d'une part, tous les facteurs de forme soient normés à 1 pour $q=0$ et, d'autre part, le paramètre d'interaction $\chi(T)$ soit identique pour les deux architectures.^{11, 12}

Pour suivre l'évolution de la transition microphase vers la transition macrophase, en fonction de la concentration du copolymère, il est judicieux d'examiner les variations de l'amplitude du vecteur d'onde critique q^* , à laquelle les courbes de diffusion de la figure 3.1 admettent un minimum, en fonction de ϕ_c . Cette représentation, illustrée sur la figure 3.3, fait ressortir que, dans le cas des chaînes cycliques, la transition de séparation microphase apparaît à une concentration ϕ_c beaucoup plus faible. L'analyse de cette figure montre, d'autre part, que seule une concentration inférieure à 0.3 donne lieu à une transition de séparation macrophase, dans les deux systèmes, indiquant que le comportement de phases est dominé par le mélange d'homopolymères. Quand ϕ_c excède 0.3, la transition macrophase se transforme en une transition microphase et c'est l'effet copolymère qui prédomine sur le comportement de phases du mélange formé de chaînes linéaires. Par ailleurs, à mesure que ϕ_c augmente, la caractéristique q^* croît rapidement jusqu'à ce que son amplitude atteigne approximativement $\frac{1.9}{R_{gc}}$, comme il a

été déjà rapporté dans la littérature,^{3, 10, 20} pour un copolymère linéaire. Dans le cas du système formé de chaînes cycliques, l'apparition d'une transition microphase nécessite une concentration plus élevée en copolymère cyclique puisqu'elle n'est observable qu'à partir de $\phi_c \approx 0.5$, laquelle valeur est supérieure à celle requise ($\phi_c=0.3$) pour observer une transition de même nature dans le cas d'un copolymère linéaire; dans le cas d'un système ternaire formé de chaînes cycliques, la mise en évidence d'une transition de séparation microphase (TSM) requiert impérativement une composition ϕ_c supérieure à 0.50; en effet, quand la fraction volumique ϕ_c croît au-dessus de cette valeur, la caractéristique q^* croît aussi mais beaucoup plus rapidement, quand on la compare à celle rapportée pour des mélanges de chaînes linéaires. Cependant, si ϕ_c tend vers 1,

q^* est de l'ordre de $\frac{2.9}{R_{gc}}$, pour des chaînes cycliques, tandis que, pour leurs homologues

linéaires, le maximum de q^* se situe approximativement à $\frac{1.9}{R_{gc}}$.

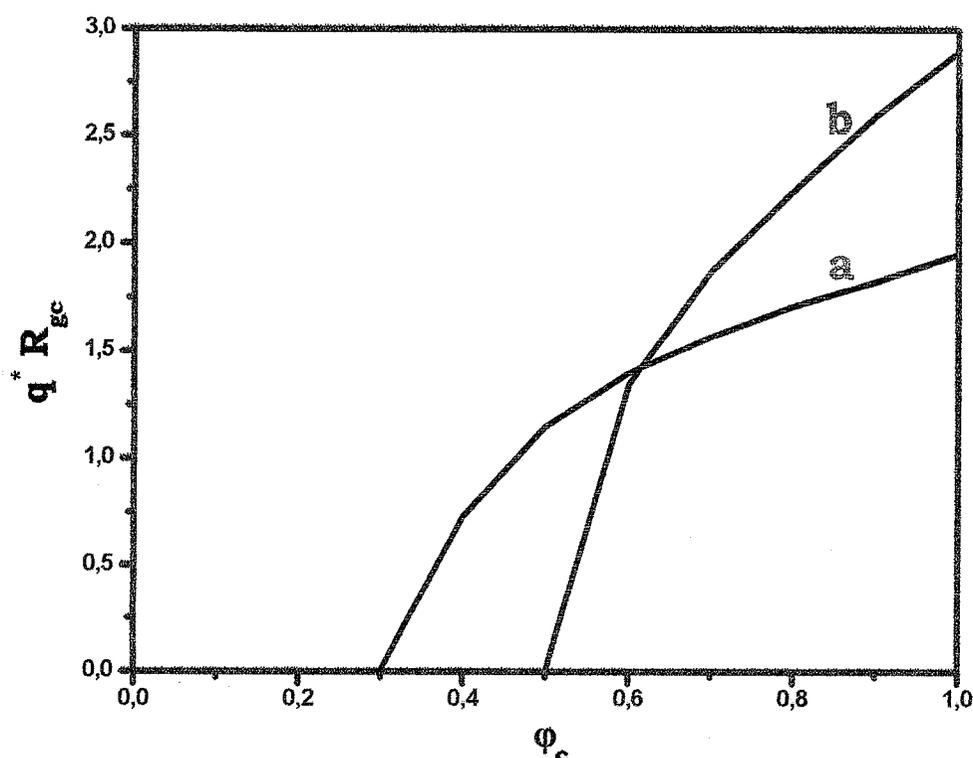


Fig. 3.3. Variations de l'amplitude du vecteur d'onde critique normalisée q^*R_{gc} , en fonction de la fraction volumique ϕ_c du copolymère, pour les deux espèces de mélanges ternaires considérés. La courbe (a) correspond au cas où toutes les chaînes sont linéaires, tandis que celle, indiquée par la lettre b, représente celui de leurs homologues cycliques.

3.4. Conclusions

Les observations précédentes révèlent clairement que les propriétés de diffusion et le comportement thermodynamique des mélanges ternaires de copolymères biséquencés cycliques et d'homopolymères parents sont nettement différenciés de ceux des systèmes constitués de leurs homologues linéaires; en effet, l'effet combiné des transitions de

séparations macrophase et microphase dépend non seulement de la concentration du copolymère mais aussi et fortement de son architecture. En présence d'un copolymère cyclique, ces mélanges sont caractérisés par une compatibilité beaucoup plus importante quand on la compare à celle observée dans le cas de leurs homologues linéaires. Il y a lieu de noter que l'effet compatibilisant, vis-à-vis de la séparation macrophase, présenté par les mélanges binaires d'homopolymères cycliques, a déjà été observé expérimentalement;²¹ cependant, s'agissant d'un copolymère séquencé cyclique, à notre connaissance et jusqu'à une date relativement récente, très peu d'observations expérimentales ont été faites quant à l'appréciation de l'effet compatibilisant vis-à-vis de la transition de séparation microphase (TSM). A cet effet, nous avons présenté un formalisme simple, basé sur la R.P.A, qui fournit certaines indications précieuses sur la diffusion et le comportement thermodynamique des mélanges ternaires de copolymères biséquencés cycliques et d'homopolymères parents. Le mérite de ce formalisme se situe dans le fait qu'il peut être employé dans la caractérisation de systèmes polymériques d'architectures arbitraires.

En outre, d'autres propriétés, telles que celles accessibles par diffusion élastique de neutrons ou de rayons X, dans le domaine des valeurs élevées de q , et par diffusion quasi-élastique²² ou neutronique (utilisant la technique du spin écho), ont été aussi examinées dans le même cadre. En particulier, les propriétés dynamiques de tels systèmes ont fait l'objet d'un autre article.²³

Références Bibliographiques

1. Ijichi, Y.; Hashimoto, T. *Polym. Commun.* 1988, 29, 135.
2. Tanaka, H.; Hashimoto, T. *Polym. Commun.* 1988, 29, 212.
3. Leibler, L. *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
4. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, N. Y., 1979; *J. Phys. (Paris)* 1970, 31, 235.
5. Higgins, J. S.; Benoît, H. *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
6. Benoît, H.; Wu, W.; Benmouna, M.; Mozer, B.; Bauer, B.; Lapp, A. *Macromolecules* 1985, 18, 986.
7. Maschke, U.; Ewen, B.; Benmouna, M.; Meier, G.; Benoît, H. *Macromolecules* 1993, 26, 6197.
8. Hammouda, B. *Adv. Polym. Sci.* 1992, 106, 89.
9. Olvera de la Cruz, M.; Sanchez, I. *Macromolecules* 1986, 19, 2501.
10. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II, France* 1993, 3, 1041.
11. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4346.
12. Léonard, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1993, 31, 1496.
13. Fredrickson, G. H. *Macromolecules* 1994, 27, 7382.
14. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* 1965, 3, 605.
15. Benmouna, M.; Fischer, E. W.; Bensafi, A.; Khaldi, S. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1996, 34, 1629.
16. Burchard, W. *Cyclic Polymers*, Chapter 2, Semlyen, J. A. Editor, Elsevier, London, 1986.
17. Kosmas, M.; Benoît, H.; Hadziioannou, G. *Colloid Polym. Sci.* 1994, 9, 272.
18. Cates, M. E.; Deutsch, J. M. *J. Phys. (Paris)* 1986, 47, 2121.
19. Müller, M.; Wittmer, J. P.; Cates, M. E. *Phys. Rev. E* 1996, 53, 5063.
20. Benoît, H.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1988, 21, 1449.
21. Santore, M. M.; Han, C. C.; McKenna, G. B. *Macromolecules* 1992, 25, 3416.
22. Amis, E. J.; Hodgson, D. F.; Wu, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 2049.
23. Benmouna, M.; Benoît, H.; Khaldi, S.; Bensafi, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1997, 35, 1191-1200.

CHAPITRE 4

Effets de Volume Exclu sur les Propriétés
Thermodynamiques et Structurales des
Polymères Cycliques en Bon Solvant

4.1. Introduction

Contrairement à la statistique conformationnelle des polymères linéaires qui induit d'importantes perturbations au voisinage des bouts de chaîne, celle de leurs homologues cycliques est caractérisée partout par une invariance translationnelle; en effet, les défauts statistiques, qui sont à l'origine de l'interruption de cette dernière propriété au voisinage des extrémités des chaînes linéaires, devraient conduire à des propriétés physiques entachées d'importantes incertitudes qui sont difficiles à évaluer avec précision.

De tous les polymères cycliques, l'acide désoxyribonucléique (ADN) est celui qui suscite un intérêt particulier dans la communauté scientifique, tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué, en raison de son existence en l'état dans la nature. Compte tenu du rôle vital joué, par ailleurs, par cette molécule dans l'organisation des cellules vivantes,^{1, 2} l'évaluation de ses changements en taille et en conformation, engendrés par les interactions de volume exclu en bon solvant, s'avère d'une importance cruciale; en effet, la présence de celles-ci conjointement à la fermeture de la chaîne confèrent à la molécule d'ADN des caractéristiques particulières qui devraient être élucidées; ceci permettra de résoudre de multiples problèmes assez complexes qui demeurent ouverts en biologie moléculaire. Pour appréhender ces caractéristiques spécifiques aux polymères cycliques, tel l'ADN, il apparaît alors judicieux d'envisager une analyse comparative des lois de gonflement des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques placés dans des conditions similaires de bon solvant.

Par ailleurs, parmi les quantités susceptibles de décrire le gonflement d'une chaîne macromoléculaire de structure quelconque et sa conformation en bon solvant, celle incontestablement la plus importante est l'exposant critique ν . L'examen de la loi d'échelle du rayon de giration R_{gr} , en fonction du degré de polymérisation N , représentée comme suit:

$$R_{gr} \sim N^{\nu} l \quad (4.1)$$

permet d'atteindre expérimentalement cet exposant. Dans cette équation, l désigne la longueur d'une unité statistique et l'indice inférieur r est employé pour distinguer les propriétés des chaînes cycliques de celles de leurs homologues linéaires qui sont indiquées par l'indice inférieur l ; pour tenir compte du fait que la loi d'échelle des chaînes cycliques diffère de celle de leurs homologues linéaires, il est possible d'introduire deux exposants critiques distincts. Mais, dans une expérience réelle, il va sans dire que

l'exposant mesuré ν devrait dépendre du degré de polymérisation N , tandis que sa valeur théorique convient uniquement pour une chaîne de longueur infinie, où $N \rightarrow \infty$. Cependant, dans cette limite, la circularité de la chaîne devient sans intérêt et ν_r devrait être alors numériquement identique à ν_l .

Il convient de souligner que très peu d'études ont été menées pour tenter de comprendre les lois d'échelle régissant le comportement des polymères cycliques isolés en bon solvant. A cet égard, les résultats de calculs théoriques de champ, rapportés par Prentis,³ suggèrent qu'une telle loi n'est pas affectée par la condition de circularité et devrait être alors similaire à celle caractérisant leurs homologues linéaires, avec:

$$\nu_r \approx \nu_l \approx 0.6 \quad (4.2)$$

Récemment, des simulations sur ordinateur et des calculs théoriques de champ, effectués par Jagodzinski et coll.,⁴ ont confirmé ce résultat en montrant que la valeur de l'exposant critique ν est proche de 0.6 pour les deux structures polymériques en bon solvant. Une observation similaire, basée sur des calculs de simulation sur ordinateur, a été faite par Pakula et ses collaborateurs;⁵ cependant, tous ces résultats sont en contradiction avec une masse importante d'informations, concernant l'exposant ν en l'absence de solvant, obtenues essentiellement par simulation sur ordinateur. Il a été observé, en général, que les chaînes linéaires, en l'absence de solvant, obéissent à une statistique Gaussienne et, par suite, le rayon de giration varie avec le degré de polymérisation N suivant une loi de puissance de champ moyen définie comme suit:

$$R_{gl} \sim N^{1/2} l \quad (4.3)$$

De la même manière, il est généralement admis que leurs homologues cycliques, en l'absence de solvant, suivent une loi d'échelle, beaucoup plus subtile, représentée par l'équation (4.1) dans laquelle l'exposant critique ν_r prend des valeurs situées dans l'intervalle:

$$0.4 < \nu_r < 0.45 \quad (4.4)$$

Ce résultat indique que le comportement des polymères cycliques, en l'absence de solvant, s'écarte substantiellement d'une statistique Gaussienne.

S'agissant de mélanges de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, ils ont aussi fait l'objet d'une attention particulière.^{7-9, 16-18} Les résultats y afférents révèlent que la

présence de chaînes cycliques affecte très peu la loi d'échelle de leurs homologues linéaires; en revanche, celle de ces dernières modifie fortement le comportement d'échelle des chaînes cycliques. En effet, en l'absence de solvant, un polymère cyclique présente une conformation compacte caractérisée par un exposant v_r compris entre 0.4 et 0.45, tandis que, dans une matrice de chaînes linéaires, il subit un gonflement substantiel avec un exposant v_r proche de 0.5.

4.2. La Température Thêta et le Second Coefficient du Viriel

La statistique des chaînes linéaires est relativement bien élucidée en solution et en l'absence de solvant, quand on la compare à celle de leurs correspondantes cycliques placées dans un environnement similaire; en effet, diluées dans un bon solvant, les chaînes sont le siège d'un gonflement, alors qu'en régime concentré, elles obéissent à une statistique Gaussienne. Ces caractéristiques ne peuvent pas être élargies aux polymères cycliques sans que des précautions particulières soit prises. Par ailleurs, il y a lieu de rappeler que les propriétés thermodynamiques des polymères cycliques, en solution et en l'absence de solvant, sont nettement différenciées de celles de leurs homologues linéaires placés dans des conditions similaires.

A titre d'exemple, la réduction entropique, due à la circularité de la chaîne, engendre un volume exclu intramoléculaire qui induit un second coefficient du viriel positif et une diminution substantielle de la température θ (de l'ordre de 6°C). Une description théorique détaillée de telles différences fait encore défaut et seules quelques tentatives ont été faites sur la base de modèles simples. Parmi celles-ci, il y a lieu de citer notamment la contribution de Léonard,^{19, 20} basée sur une extension du modèle de réseau de Flory-Huggins,²¹ qui a établi l'expression de l'entropie de mélange associée au processus de mélange de chaînes linéaires et/ou de leurs homologues cycliques en solution et en l'absence de solvant. Cette propriété de mélange est amplement discutée pour divers systèmes polymériques dans les références 20 à 22.

Expérimentalement, Candau et ses collaborateurs²³ ont été les premiers à mesurer par diffusion de lumière le décalage de la température thêta du PS cyclique en solution par rapport à celle de son homologue linéaire. Des observations similaires ont été faites, plus tard, par d'autres auteurs.²⁴⁻³³ Ces derniers ont particulièrement mis en évidence que la température thêta du PS cyclique dans la décaline est égale à 15°C, tandis que, pour son

homologue linéaire, elle se situe à 19°C. En solution dans le cyclohexane, ces températures atteignent respectivement 28°C et 34.5°C, alors que, dans le même solvant deutérié, elles s'élèvent respectivement à 33°C et 40°C; cependant, la relation, qui lie la température θ au second coefficient du viriel d'un polymère cyclique, et la loi d'échelle correspondante en bon solvant ne sont pas totalement élucidées. A la température θ ordinaire, on observe simultanément des dimensions non perturbées, un second coefficient du viriel nul et une loi de puissance de champ moyen. Au-dessous de cette température, ce coefficient peut devenir négatif; dans ces conditions, la chaîne se contracte et adopte une structure globulaire.³³ En revanche, pour $T > \theta$, ce paramètre thermodynamique croît avec la température et les dimensions de la chaîne augmentent substantiellement.

Dans ce qui va suivre, nous examinerons les effets de volume exclu sur les propriétés structurales des polymères cycliques, en admettant que les observations précédentes, inhérentes aux chaînes ouvertes, demeurent envisageables pour leurs homologues fermées.

4.3. Gonflement des Polymères Cycliques en Bon Solvant

4.3.1. Modèle de Flory

L'un des premiers modèles, utilisé pour décrire à la fois le gonflement des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques en bon solvant, au-delà de la limite de perturbation, est celui exprimé par la célèbre équation de Flory.^{21, 33} D'après celle-ci, le

facteur de gonflement statique des chaînes linéaires, défini par $\alpha_l \equiv \frac{R_{gl}(T > \theta)}{R_{gl}(T = \theta)}$, augmente avec le paramètre de volume exclu z comme suit:

$$\alpha_l^5 - \alpha_l^3 \equiv 1.276z \quad (4.5)$$

De la même manière, celui des chaînes cycliques, exprimé par le rapport $\alpha_r \equiv \frac{R_{gr}(T > \theta)}{R_{gr}(T = \theta)}$, croît avec le paramètre z conformément à une équation de la même forme:

$$\alpha_r^5 - \alpha_r^3 \equiv \frac{\pi}{2} z \quad (4.6)$$

Ces deux équations supposent implicitement que le paramètre de volume exclu renormalisé z est identique pour les deux architectures. Si on désire faire une distinction entre ces deux paramètres, il suffit d'indexer z avec les lettres l et r . En gardant cette indexation présente à l'esprit, ce paramètre est lié, par définition, à l'intégrale de volume exclu v et au degré de polymérisation N d'après l'équation:³

$$z = \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2} v \sqrt{N} \quad (4.7)$$

dans laquelle la quantité v s'exprime en fonction du second coefficient du viriel A_2 suivant la relation:

$$A_2 = \frac{v N_{Av}}{2 m_0^2} \quad (4.8)$$

où N_{Av} et m_0 désignent respectivement le nombre d'Avogadro et la masse moléculaire d'un monomère donné.

En combinant les équations (4.6) à (4.8), on obtient l'expression suivante:

$$A_{2r} = \frac{8\sqrt{\pi} N_{Av} R_{g0}^2}{M^2} (\alpha_r^5 - \alpha_r^3) \quad (4.9)$$

dans laquelle $R_{g0}^2 = R_{gl}^2(T = \theta) = \frac{Nl^2}{6}$ et $M = Nm_0$. Si on remplace la quantité entre parenthèses par sa forme approchée dans le domaine des faibles valeurs de z , on retrouve le résultat obtenu par Zimm et al.³⁴ en se basant sur la théorie dite des perturbations:

$$A_{2r} = \frac{8\sqrt{\pi} N_{Av} R_{g0}^2}{M^2} (\alpha_r^2 - 1) \quad (4.10)$$

Une équation similaire tient pour les propriétés, A_{2l} et α_l , caractérisant les chaînes linéaires, à un facteur numérique près. Connaissant les facteurs de gonflement, ce résultat a été employé en tant que méthode de distinction entre le second coefficient du viriel d'un

polymère linéaire et celui de son homologue cyclique. Pour illustrer les effets de volume exclu sur le gonflement des deux espèces polymériques en bon solvant, nous représentons, sur la figure 4.1, les variations des carrés des quantités α_l et α_r , définies par les équations respectives (4.5) et (4.6), en fonction du paramètre z .

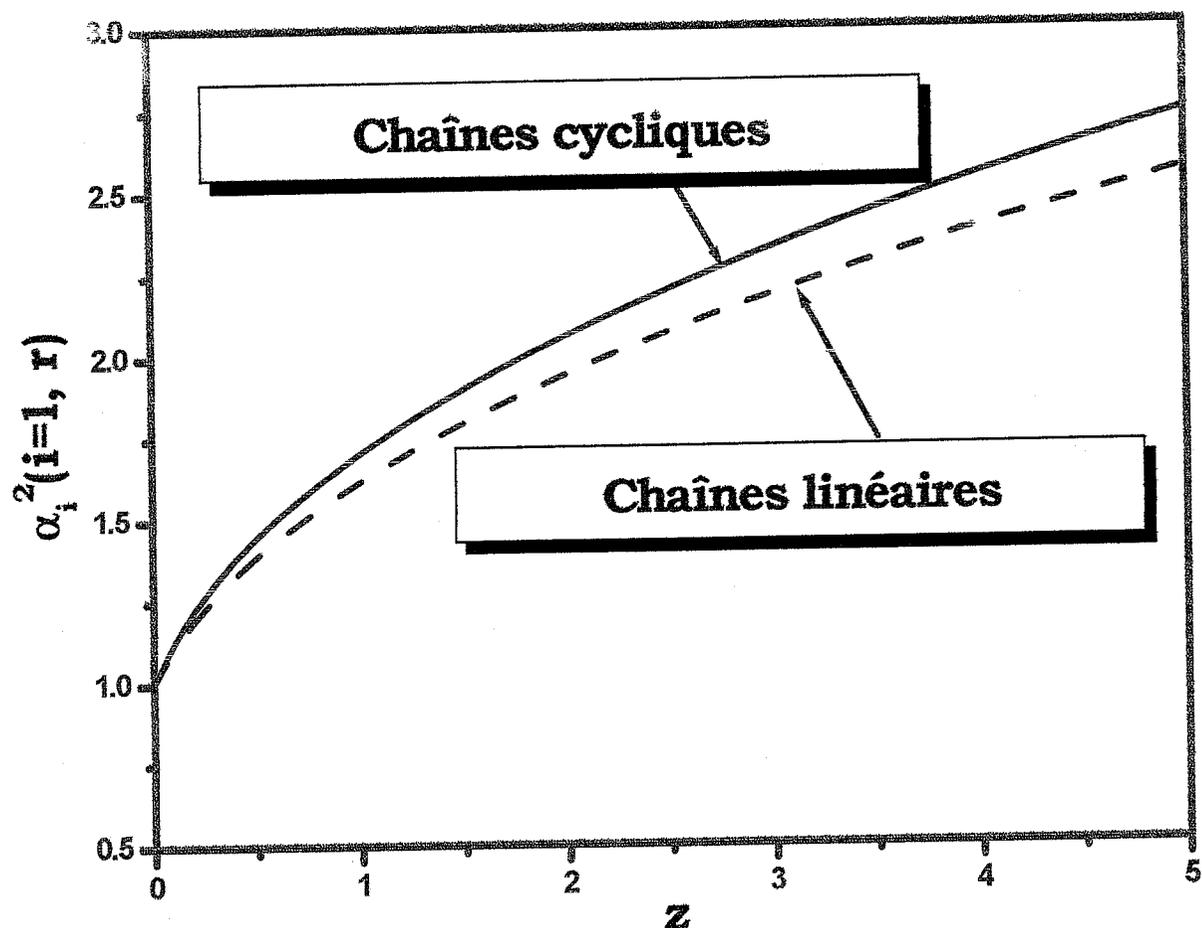


Fig. 4.1. Variations du carré des facteurs de gonflement statique de chaînes linéaires (α_l^2) et cycliques (α_r^2), en fonction du paramètre de volume exclu renormalisé z , définies respectivement suivant les équations de Flory (4.5) et (4.6).

L'analyse de cette figure montre qu'au voisinage de $z=0$, les pentes à l'origine s'accordent avec les résultats obtenus par la méthode des perturbations, tandis que, dans le domaine des valeurs élevées de z , les limites asymptotiques sont rapidement atteintes du fait que les facteurs de gonflement respectifs α_l et α_r soient proportionnels à $z^{1/5}$. La courbe

supérieure, correspondant aux chaînes cycliques, indique que ces dernières sont plus sensibles aux interactions de volume exclu que leurs homologues linéaires.

Pour comparer autrement le gonflement des chaînes linéaires à celui de leurs homologues cycliques en présence de volume exclu, il est d'usage de recourir à la quantité β définie par le rapport:

$$\beta = \frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2} = 2 \frac{\alpha_l^2}{\alpha_r^2} \quad (4.11)$$

dont la dépendance avec le paramètre z est illustrée sur la figure 4.2.

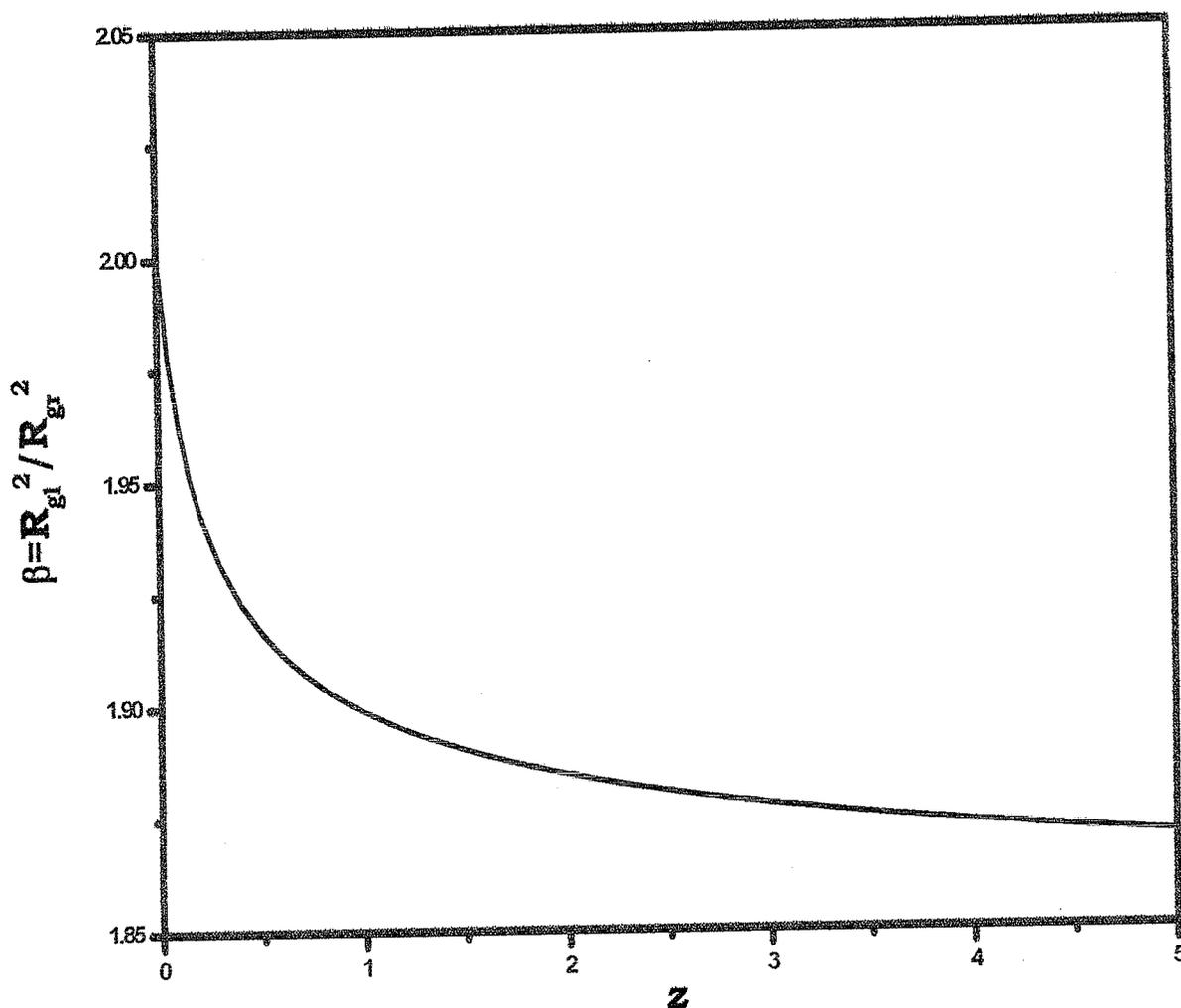


Fig. 4.2. Variations du rapport $\beta = \frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$, défini suivant les équations de Flory (4.5) et (4.6), en fonction du paramètre de volume exclu renormalisé z .

Cette figure montre que la quantité β décroît rapidement de 2 à 1.867 à mesure que le paramètre z augmente; ce dernier résultat est légèrement supérieur à la prédiction théorique de champ faite par Prentis selon laquelle $\beta = 1.76$.³ Ces deux méthodes de calcul prédisent que le gonflement des chaînes cycliques est plus important que celui de leurs homologues linéaires. Dans la limite d'un solvant thêta, on obtient $\beta = 2$, laquelle valeur confirme celles provenant de la simulation sur ordinateur, de la théorie et de l'expérience.

Le rayon de giration R_g peut être calculé analytiquement en partant de la définition générale y afférente (voir Eq. 1.31). En transformant les doubles sommes en simples sommes et en remplaçant ces dernières par des intégrales, on obtient l'équation:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn (N-n) \langle r_n^2 \rangle \quad (4.12)$$

dans laquelle, si l'on suppose que N est grand, on néglige les termes d'ordre $\frac{1}{N}$ devant 1.

Cas des Chaînes Linéaires

Il convient de rappeler que la distance quadratique moyenne entre deux points i et j , séparés par n monomères, le long d'une chaîne linéaire en solvant thêta, est donnée par l'équation (1.32).

Dans les conditions de bon solvant, la loi d'échelle n'étant pas décrite par des exposants de champ moyen, il a été suggéré que cette équation soit modifiée comme suit:

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = |i-j|^{1+\varepsilon} l^2 \quad (4.13)$$

où le paramètre ε désigne un incrément de l'exposant effectif.^{33, 35, 36} Il est utile de souligner, par ailleurs, que les équations (1.32) et (4.13) négligent les effets de bouts de chaîne.

En effectuant quelques transformations mathématiques et en combinant les équations (4.12) et (4.13), on obtient:

$$R_{gl}^2 = \frac{N^{1+\varepsilon} l^2}{(\varepsilon + 2)(\varepsilon + 3)} \quad (4.14)$$

En solvant thêta ($\varepsilon = 0$), on retrouve le résultat bien connu $R_{gl}^2(T = \theta) = \frac{Nl^2}{6}$. En exprimant le rapport de l'équation (4.14) à celle exprimant $R_{gl}^2(T = \theta)$, il vient:

$$\alpha_l^2 = \frac{6 N^\varepsilon}{(\varepsilon + 2)(\varepsilon + 3)} \quad (4.15)$$

Si $\varepsilon=0$, comme attendu, on obtient $\alpha_l^2 = 1$.

Cas des Chaînes Cycliques

S'agissant de polymères cycliques, la situation est plus subtile et différents modèles peuvent être utilisés pour exprimer la distance quadratique moyenne, $\langle r_n^2 \rangle_r$, en présence des interactions de volume exclu.

Dans ce qui suit, nous passons en revue deux modèles existants dans la littérature et suggérons un nouveau. Il convient de rappeler, par ailleurs, que la distance quadratique moyenne, $\langle r_{ij}^2 \rangle_r$, dans le cas d'une chaîne cyclique Gaussienne en solvant thêta, est définie par l'équation (1.33), dans laquelle le facteur entre parenthèses est introduit pour remplir la condition de cyclisation de la chaîne. Le rapprochement des équations (4.12) et (1.33), conjugué à quelques transformations mathématiques préalables, conduit au résultat, bien connu, exprimé par l'équation (1.35).

Comme nous le verrons dans ce qui suit, pour tenir compte du gonflement de la chaîne, engendré par les interactions de volume exclu en bon solvant, divers auteurs ont modifié l'équation (1.33) de manières différentes.

4.3.2. Modèle de Bloomfield-Zimm

Pour examiner les effets d'interactions de volume exclu sur le rayon de giration des chaînes cycliques, Bloomfield et Zimm³⁷ ont suggéré d'exprimer la distance quadratique moyenne, $\langle r_{ij}^2 \rangle_r$, d'après l'équation (1.37), dans laquelle nous avons fait l'hypothèse

simplificatrice que le paramètre ε conserve la même valeur que celle adoptée dans le cas des chaînes linéaires; d'autre part, pour abrégier la notation, nous avons convenu de poser $|i - j| = n$.

Le calcul du rayon de giration, basé sur la combinaison des équations (4.12) et (1.37), conduit au résultat:

$$R_{gr}^2 = K_{BZ} N^{1+\varepsilon} l^2 \quad (4.16)$$

où la constante K_{BZ} est donnée par l'intégrale:

$$K_{BZ} = \int_0^1 dx \frac{X^{1+\varepsilon} (1-X)^{2+\varepsilon}}{X^{1+\varepsilon} + (1-X)^{1+\varepsilon}} \quad (4.17)$$

L'intégration numérique de la relation précédente, pour $\varepsilon = 0.2$, donne $K_{BZ} = 0.067$, laquelle valeur est plus faible que celle obtenue, en l'absence de volume exclu, avec $\varepsilon=0$,³⁸ soit $K_{BZ} = 0.083$.

Le rapport de l'équation (4.16) à celle exprimant, $R_{gr}^2(T = \theta)$, montre que le facteur de gonflement α_r croît suivant la loi de puissance:

$$\alpha_r^2 = 12 N^\varepsilon K_{BZ} \quad (4.18)$$

L'accroissement de la quantité α_r^2 , par rapport à l'unité, est illustré en bon solvant en posant $\varepsilon = 0.2$ et $N = 10^3$. Le résultat obtenu, soit $\alpha_r \approx 1.8$, montre en effet que le facteur de gonflement est approximativement le double de celui obtenu en solvant thêta. En présence de volume exclu, la quantité β , définie précédemment, peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\beta = \frac{1}{(\varepsilon + 2)(\varepsilon + 3) K_{BZ}} \quad (4.19)$$

Il est intéressant de noter que le modèle de Bloomfield-Zimm prédit un accroissement de ce rapport en présence de volume exclu; en effet, en posant $\varepsilon = 0.2$, le résultat obtenu, ($\beta = 2.112$), indique une augmentation de l'ordre de 5%.

Dans le but de mieux rendre compte des effets de volume exclu sur les propriétés structurales des polymères cycliques, l'accroissement du facteur de gonflement et celui du rapport β , en bon solvant, font l'objet d'une discussion ultérieure dans ce chapitre.

4.3.3. Modèle de Yu-Fujita

Pour décrire les effets de volume exclu sur les propriétés structurales des polymères cycliques, Yu et Fujita³⁹ ont suggéré un modèle, exprimant $\langle r_n^2 \rangle$, défini par relation (1.39); malheureusement, cette équation montre que $\langle r_n^2 \rangle_r \neq \langle r_{N-n}^2 \rangle_r$ et, par conséquent, la condition de circularité n'est pas remplie lorsque ε diffère de zéro. En suivant la même procédure que celle adoptée dans le cas du précédent modèle, on peut montrer que celui de Yu-Fujita prédit aussi un gonflement supérieur à celui caractérisant leurs homologues linéaires en bon solvant et, par suite, la quantité β devrait décroître avec z . Cependant, l'équation (1.39) ne peut pas être considérée comme un modèle susceptible de décrire fidèlement le gonflement des polymères cycliques.

C'est pourquoi, nous n'insisterons pas plus sur ce modèle mais suggérons plutôt une version modifiée de ce dernier pour remédier, en conséquence, à cette insuffisance de telle manière que la condition de circularité soit remplie.

4.3.4. Modèle Proposé

Pour tenir compte de la condition de circularité, l'équation de Yu-Fujita est légèrement modifiée en déplaçant l'exposant du facteur $\frac{n}{N}$ à l'extérieur de la parenthèse comme suit:

$$\langle r_n^2 \rangle_r = l^2 n^{1+\varepsilon} \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{1+\varepsilon} \quad (4.20)$$

Pour mettre en évidence l'effet de taille d'une portion de chaîne gonflée sur la distance quadratique moyenne $\langle r_n^2 \rangle_r$, en présence de volume exclu, nous avons représenté, sur la

figure 4.3, les variations de la quantité $\frac{\langle r_n^2 \rangle_r}{N^{1+\varepsilon} l^2}$ en fonction du rapport $\frac{n}{N}$, prédites par les

modèles définis par les équations (1.37) et (4.20) ainsi que par celle représentant le cas des chaînes linéaires, pour deux valeurs du paramètre ε ($\varepsilon=0.1$ et $\varepsilon=0.2$).

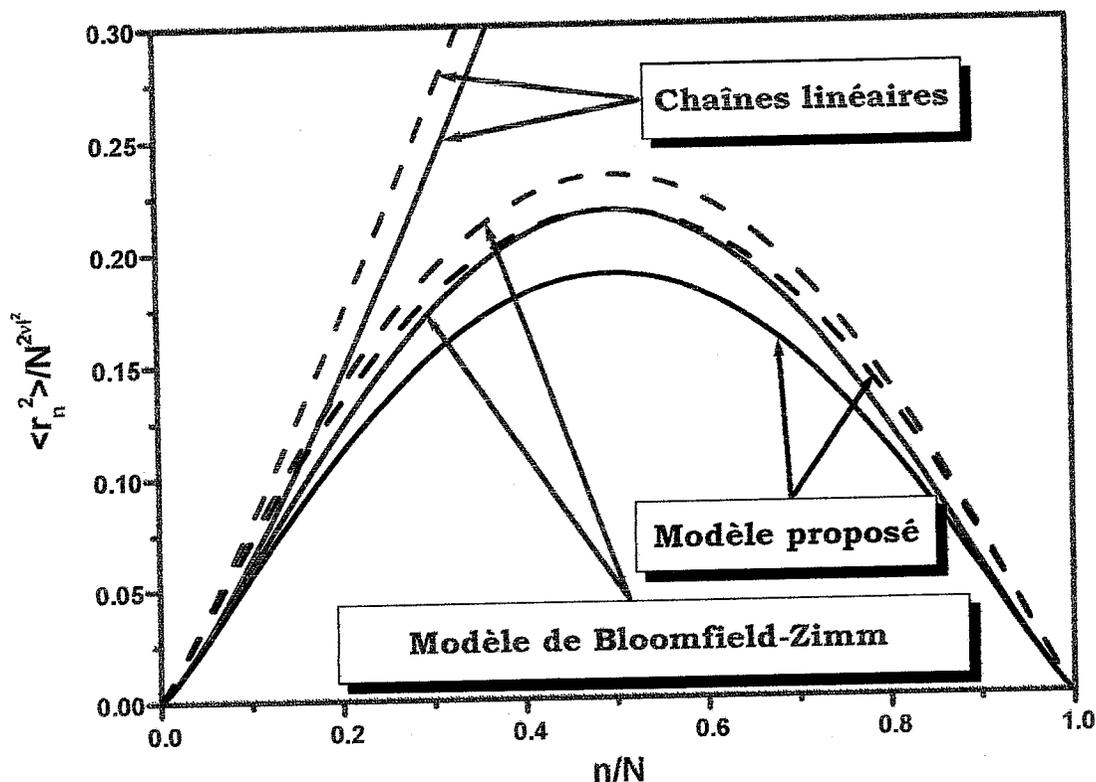


Fig. 4.3. Variations de la distance quadratique moyenne normalisée $\frac{\langle r_n^2 \rangle}{N^{1+\varepsilon} l^2}$ en fonction du rapport $\frac{n}{N}$. La série de courbes en traits discontinus et celle de courbes en traits pleins correspondent respectivement à $\varepsilon=0.1$ et $\varepsilon=0.2$. En parcourant chaque série de bas en haut, les courbes représentent respectivement le modèle proposé, celui de Bloomfield-Zimm et le cas des chaînes linéaires.

L'analyse de cette figure montre clairement que l'écart, observé entre les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques, augmente avec le rapport $\frac{n}{N}$. Dans cette représentation, le modèle proposé prédit des valeurs légèrement inférieures à celles obtenues sur la base de celui de Bloomfield-Zimm. La différence est maximale à $n = \frac{N}{2}$.

Il est indéniable que l'équation (4.20) constitue un modèle empirique qui, pour être fiable, nécessite une justification fondée sur une base physique solide. Malheureusement, une telle justification n'est disponible pour aucun des modèles évoqués précédemment. Compte tenu de l'absence d'une théorie solide susceptible de décrire le gonflement d'une portion finie de chaîne cyclique, en présence de volume exclu, nous nous sommes contentés de rechercher les possibilités offertes par le modèle proposé.

Dans ce qui suit, une tentative est faite pour comparer les prédictions de ce modèle à celles des équations (4.6) et (1.37), ainsi qu'aux données de diffusion de lumière et de simulation sur ordinateur rapportées dans la littérature.

En rapprochant les équations (1.31) et (4.20), il vient:

$$R_{gr}^2 = K_\varepsilon N^{1+\varepsilon} l^2 \quad (4.21)$$

où le facteur K_ε est donné par:

$$K_\varepsilon = \int_0^1 dX X^{1+\varepsilon} (1-X)^{2+\varepsilon} \quad (4.22)$$

Pour $\varepsilon = 0.2$, l'intégration numérique conduit au résultat ($K_\varepsilon = 0.0598$), laquelle valeur est légèrement inférieure à celle calculée sur la base du modèle de Bloomfield-Zimm; ce résultat indique ainsi un gonflement plus modéré.

Les quantités α_r et β sont régies respectivement par des lois d'échelle similaires aux équations (4.18) et (4.19), à un facteur numérique près, soit:

$$\alpha_r^2 = 12 N^\varepsilon K_\varepsilon \quad (4.23)$$

et

$$\beta = \frac{1}{(\varepsilon + 2)(\varepsilon + 3) K_\varepsilon} \quad (4.24)$$

En posant $\varepsilon = 0.2$ et $N = 10^3$, on obtient successivement $\alpha_r = 1.69$ et $\beta = 2.372$; ce dernier résultat, supérieur à celui obtenu en appliquant le modèle de Bloomfield-Zimm, révèle ainsi un accroissement de 20% mais il est en opposition à la fois avec le calcul théorique de champ effectué par Prentis et le modèle de Flory.

Par ailleurs, pour illustrer autrement les effets d'interactions de volume exclu sur le gonflement des deux espèces de chaînes, nous représentons, sur la figure 4.4, les variations de la quantité α_i^2 ($i = l, r$) en fonction du paramètre ε .

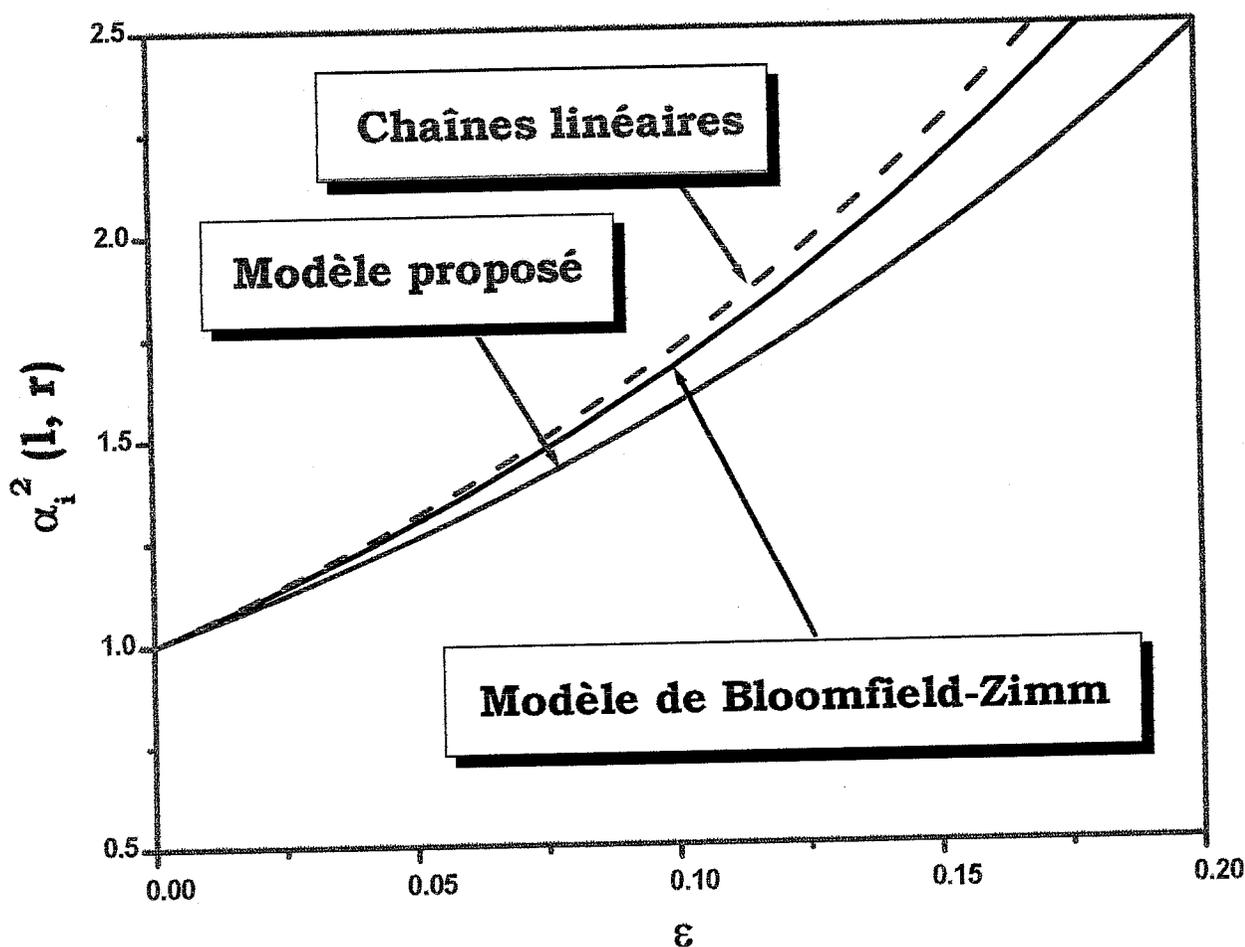


Fig. 4.4. Variations du carré du facteur de gonflement statique α_i^2 ($i = l, r$), en fonction du paramètre de gonflement ϵ , pour $N=10^3$. En parcourant la figure de bas en haut, les courbes en traits continus correspondent au présent modèle (voir Eq. 4.23) et à celui de Bloomfield-Zimm (voir Eq. 4.18). Celle en traits discontinus, représentant le cas des chaînes linéaires en solution, est ajoutée à titre de comparaison.

A la lumière de cette figure, il apparaît que le modèle de Bloomfield-Zimm prédit un gonflement supérieur quand on le compare à celui proposé. Parmi les trois cas représentés sur cette figure, on observe que les chaînes linéaires sont les plus sensibles aux répulsions de volume exclu et l'équation de Bloomfield-Zimm surestime le gonflement des chaînes cycliques. Ce comportement est confirmé par la figure 4.5 qui met en évidence les variations de la quantité β en fonction du paramètre ϵ .

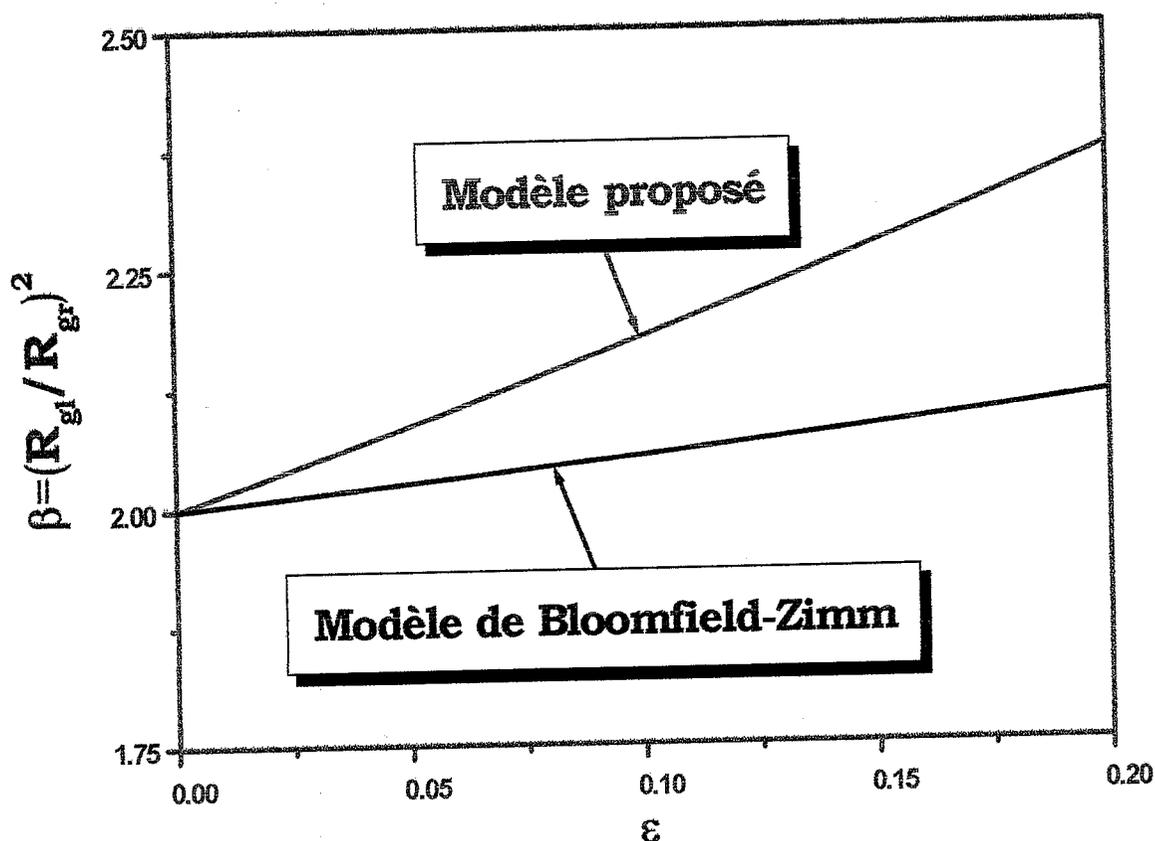


Fig. 4.5. Variations du rapport $\beta = \frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ en fonction du paramètre de gonflement ϵ .

Dans l'ordre ascendant, les deux droites correspondent respectivement au modèle de Bloomfield-Zimm et à celui proposé.

Conformément à la figure 4.4, le modèle de Bloomfield-Zimm prédit que le rapport β croît de pas moins de 5% quand les interactions de volume exclu se développent jusqu'à $\epsilon = 0.2$, valeur pour laquelle le nôtre présente une forte augmentation.

Il est intéressant de confronter nos résultats théoriques à l'expérience et aux données de simulation sur ordinateur; pour ce faire, nous reproduisons, sur la figure 4.6, une représentation logarithmique des prédictions théoriques de la quantité $\frac{R_{gr}^2}{l^2}$, en fonction du degré de polymérisation N , conjointement aux données disponibles dans la littérature.^{7-9, 11-13, 25, 28}

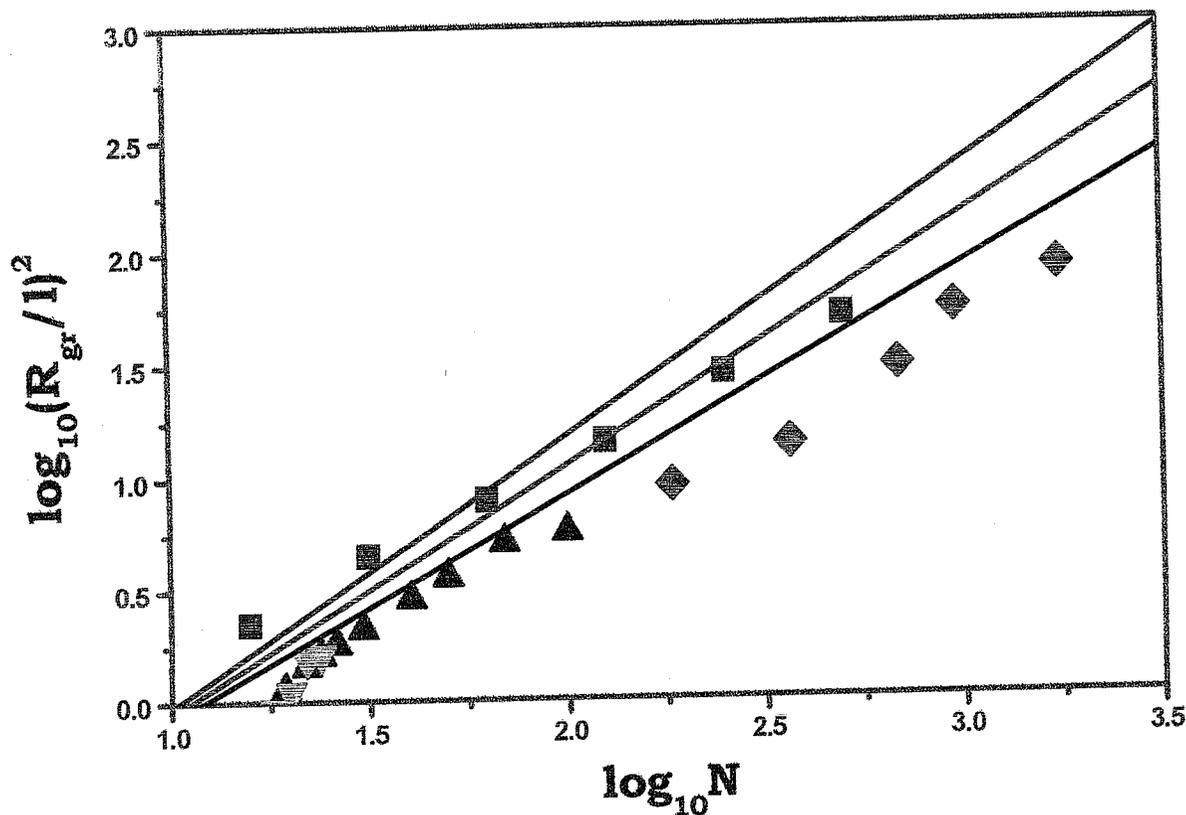


Fig. 4.6. Variations du rapport $\frac{R_{gr}^2}{l^2}$, en fonction du degré de polymérisation N , en coordonnées logarithmiques. Les droites en traits continus représentent les prédictions théoriques basées sur le modèle proposé. En parcourant la figure de bas en haut, elles correspondent respectivement à $\varepsilon = 0, 0.1$ et 0.2 . Les symboles représentent les données prises de la littérature:

◆ PS cyclique/cyclohexane deutérié, données de diffusion de lumière à 34.5°C (voir Réfs. 25 et 28).

■ Chaîne cyclique à l'état fondu, données obtenues par la méthode de Monté Carlo (voir Réfs. 7-9).

▲ PDMS cyclique en l'absence de solvant à 25°C , données obtenues par la méthode de Monté Carlo (voir Réfs. 7-9 et 11-13).

▼ PDMS cyclique en l'absence de solvant à 25°C , données obtenues en utilisant la méthode d'énumération complète (voir Réfs. 11-13).

Cette figure montre que les données de simulation apparaissent dans le domaine des prédictions théoriques, tandis que les mesures de diffusion de lumière se situent légèrement en-dessous. Il est possible d'améliorer l'accord avec ces données en admettant que le polymère cyclique reconnaît plutôt les conditions de mauvais solvant; pour qu'il en soit ainsi, il suffit de choisir une valeur négative de ϵ de l'ordre de -0.1. Il est intéressant de noter que, puisque le modèle de Bloomfield-Zimm prédit un gonflement plus important, il devrait conduire à des droites situées au-dessus de celles montrées sur cette figure. L'écart, observé entre la théorie (cas du modèle de Bloomfield-Zimm) et l'expérience, étant plus important quand on le compare à celui relevé dans le cas du modèle proposé, favorise ce dernier. Par ailleurs, l'idée d'une analyse comparative détaillée, entre l'expérience et le modèle proposé, nous a suggéré d'illustrer, sur la figure 4.7, une compilation de résultats rapportant l'effet de taille de chaîne sur le rapport R_g^2/l^2 en coordonnées logarithmiques.^{7-9, 11-13, 25, 28} Cette figure révèle que les résultats théoriques et expérimentaux, relatifs aux chaînes linéaires, sont systématiquement décalés vers le haut, indiquant ainsi une augmentation des dimensions des chaînes correspondantes; d'autre part, à l'exception des mesures de diffusion de lumière, réalisées avec des fractions de PS en solution diluée dans le cyclohexane deutérié,^{25, 28} qui se situent légèrement en-dessous, les données, représentant les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques, pour $\epsilon=0, 0.1$ et 0.2 , sont localisées à l'intérieur du domaine des prédictions théoriques. Une flexibilité supplémentaire existe dans le cadre de la modélisation théorique en ce sens qu'il est possible d'attribuer à ϵ des valeurs différentes suivant qu'on traite des chaînes linéaires ou leurs homologues cycliques. Mais, puisque les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement similaires à celles de la modélisation théorique, nous nous contenterons, ici, de la qualité acceptable de l'accord observé entre l'expérience, la simulation et la théorie.

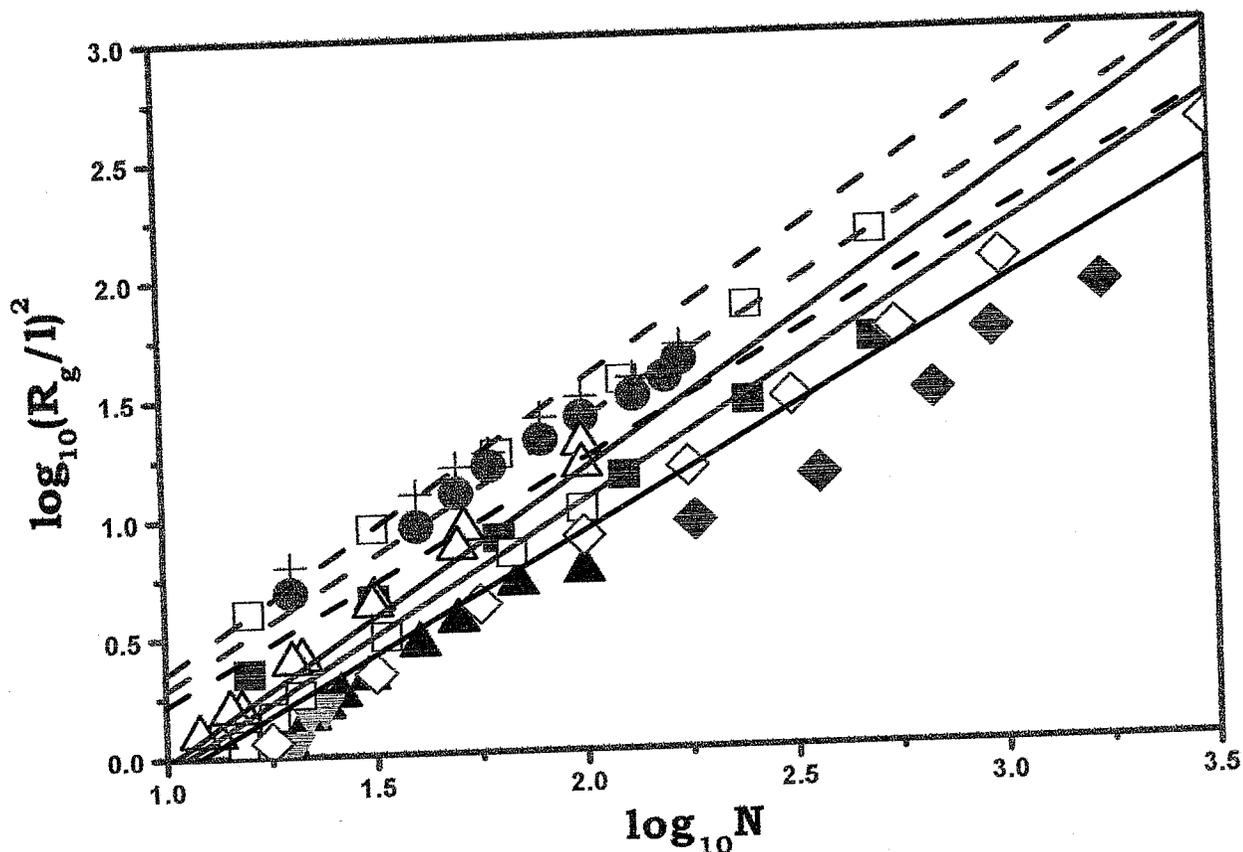


Fig. 4.7. Représentation logarithmique des variations du rapport $\frac{R_g^2}{l^2}$ en fonction du degré de polymérisation N . Dans l'ordre ascendant, les droites en traits pleins (chaînes cycliques) correspondent aux prédictions théoriques basées sur le modèle proposé pour $\varepsilon = 0.0, 0.1$ et 0.2 . Celles en traits discontinus se rapportent à des résultats similaires correspondant aux chaînes linéaires. Les symboles creux et pleins, correspondant à des données expérimentales et de simulation rapportées dans la littérature, représentent respectivement des chaînes linéaires et leurs homologues cycliques.

◆, ◇ PS/cyclohexane deutérié à 34.5°C, mesures de diffusion de lumière (voir Réfs. 25 et 28).

■, □ Chaînes à l'état fondu, données obtenues par la méthode de Monté Carlo (voir Réfs. 7-9).

▲, △ PDMS en l'absence de solvant, données obtenues respectivement par le modèle RISM et la méthode de Monté Carlo (voir Réfs. 7-9 et 11-13).

▼ PDMS en l'absence de solvant, données obtenues en utilisant la méthode d'énumération complète (voir Réfs. 11-13).

●, + Ces deux symboles correspondent respectivement aux anneaux sans nœuds et à un mélange d'anneaux noués et/ou ceux à trois nœuds; données obtenues par la méthode de Monté Carlo (voir Réfs. 28, 29 et 32).

△, □ Ces deux symboles représentent respectivement le polyméthylène (PM) et le polyoxyéthylène (POE) en l'absence de solvant; données obtenues sur la base du modèle RISM (voir Réfs. 11-13).

Dans le but de mettre en évidence l'effet de taille sur le rapport $\beta = \frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$, exprimant le

gonflement d'un polymère linéaire par rapport à celui de son homologue cyclique, nous regroupons les résultats de simulation sur ordinateur, concernant le PDMS en l'absence de solvant et à 25°C,¹³ sur la figure 4.8. L'analyse de cette figure montre que, si N est supérieur à 30, le rapport β tend vers 2 tandis que, pour $N < 30$, il s'écarte nettement de cette valeur. Les modèles théoriques, appliqués à des chaînes isolées en solution, prédisent des valeurs constantes qui dépendent exclusivement du modèle choisi et de la valeur de ϵ . En appliquant celui de Bloomfield-Zimm, pour $\epsilon=0.1$ et $\epsilon=0.2$, on obtient respectivement $\beta=2.053$ et $\beta=2.112$, tandis que le nôtre fournit des valeurs supérieures. En effet, conformément au résultat précédent, les valeurs de β atteignent respectivement 2.176 et 2.372 pour les mêmes valeurs de ϵ mais ces résultats sont à l'opposé de celui rapporté par Prentis, selon lequel $\beta=1.76$.

4.4. Le Facteur de Forme

Le facteur de forme d'une chaîne cyclique en solvant thêta a été calculé, pour la première fois, par Casassa en faisant usage de l'approximation Gaussienne et en choisissant $\epsilon = 0$.⁴⁰⁻⁴² Le résultat obtenu correspond à la fonction de Casassa, bien connue, définie par l'équation (1.45c). Pour traiter le problème des chaînes linéaires correspondantes, on a recours à la fonction classique de Debye³³ exprimée par l'équation (1.45d). Ces résultats

révèlent que, même dans les conditions de solvant thêta, le facteur de forme est fortement influencé par l'architecture de la chaîne.

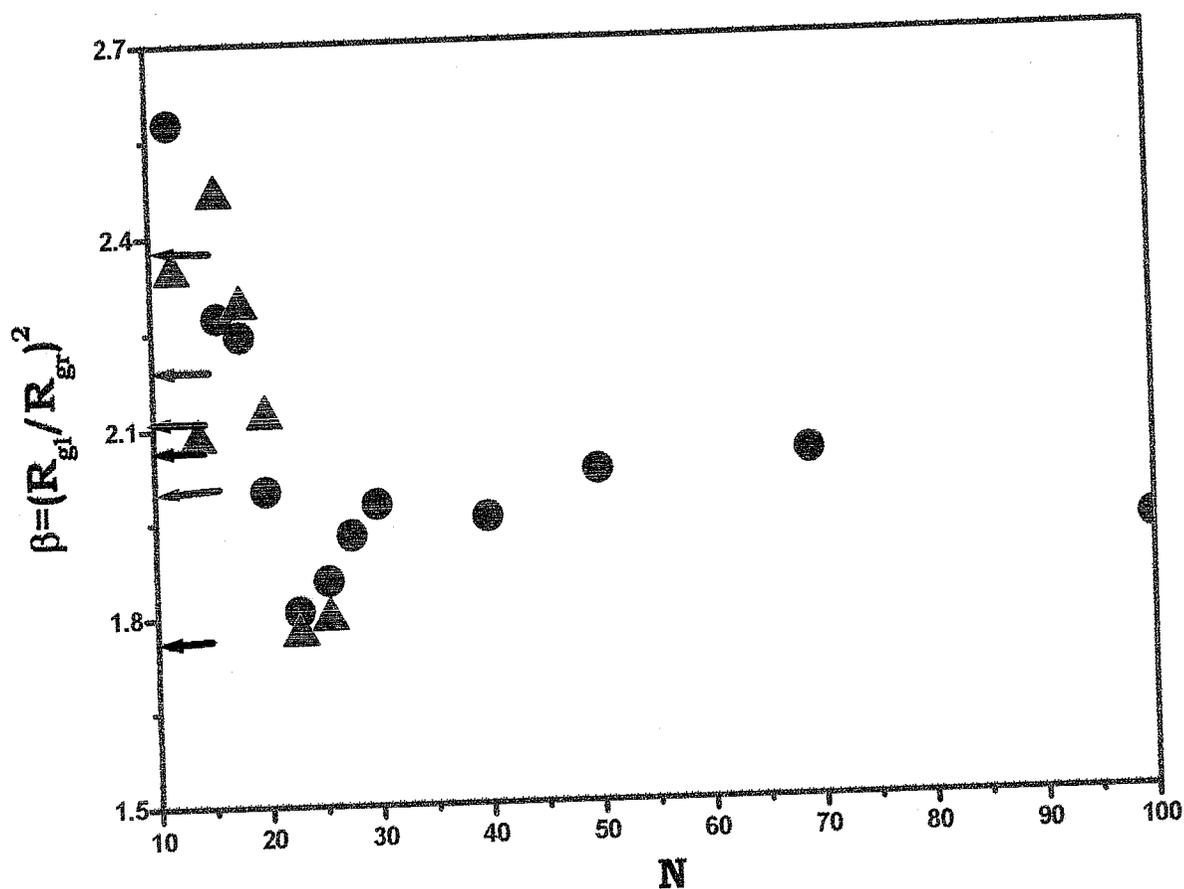


Fig. 4.8. Variations du rapport $\beta = \frac{R_{gl}^2}{R_{gr}^2}$ en fonction du degré de polymérisation N .

Les symboles signifient ce qui suit:

▲ PDMS en l'absence de solvant à 25°C, méthode d'énumération complète (voir Réf. 13).

● PDMS en l'absence de solvant à 25°C, données de simulation de Monté Carlo (voir Réf. 13).

Les flèches indiquent les résultats suivants:

$\beta = 1.76$; cette valeur a été obtenue par Prentis sur la base de calculs théoriques de champ (voir Réf. 3).

$\beta = 2$ solvant thêta.

$\beta = 2.053$ et 2.112 ; ces deux résultats, obtenus dans le cas du modèle de Bloomfield-Zimm, correspondent respectivement à $\varepsilon = 0.1$ et 0.2 .

$\beta = 2.176$ et 2.372 ; ces deux valeurs, calculées en appliquant celui proposé, se rapportent respectivement aux mêmes valeurs de ε .

En présence d'interactions de volume exclu, le facteur de forme peut être aisément calculé dans le cadre du modèle considéré, ici, en posant $\varepsilon \neq 0$. D'une façon générale, le facteur de forme, exprimé en termes de la distance quadratique moyenne $\langle r_n^2 \rangle$, est donné par la relation fondamentale:

$$P_r(q) = 2 \int_0^1 dx (1-x) e^{-\frac{q^2}{6} \langle r_n^2 \rangle x} \quad (4.25)$$

où le rapport $x = \frac{n}{N}$ représente la fraction de longueur (comptée le long de la chaîne) d'un élément de chaîne et $P_r(q = 0) = 1$.

En adoptant le modèle de Bloomfield-Zimm, on obtient:

$$P_r(q) = 2 \int_0^1 dx (1-x) e^{-\mu \frac{(1-x)^{1+\varepsilon} x^{1+\varepsilon}}{(1-x)^{1+\varepsilon} + x^{1+\varepsilon}}} \quad (4.26)$$

où l'exposant μ dépend du paramètre de gonflement ε comme suit:

$$\mu = q^2 \frac{N^{1+\varepsilon} l^2}{6} \quad (4.27)$$

Le calcul du facteur de forme $P_r(q)$ d'une chaîne cyclique, basé sur le modèle proposé, conduit au résultat suivant:

$$P_r(q) = 2 \int_0^1 dx (1-x) e^{-\mu x^{1+\varepsilon} (1-x)^{1+\varepsilon}} \quad (4.28)$$

Pour des raisons de commodité, dans le but d'illustrer l'influence de l'amplitude du vecteur d'onde normalisée sur le facteur de forme des chaînes cycliques dans la représentation de

Kratky, nous avons mis en évidence, sur la figure 4.9, les variations théoriques de $uP(q)$ en fonction de $\sqrt{u} = qR_{gr}$.

Le modèle proposé prédit un pic net et un renversement prononcé des courbes dans le domaine des valeurs élevées de q , quand on le compare à celui de Bloomfield-Zimm. Il est intéressant de noter que de telles caractéristiques, observées également par diffusion de lumière, ont été cependant attribuées au cas de chaînes rigides et courtes.^{41, 42}

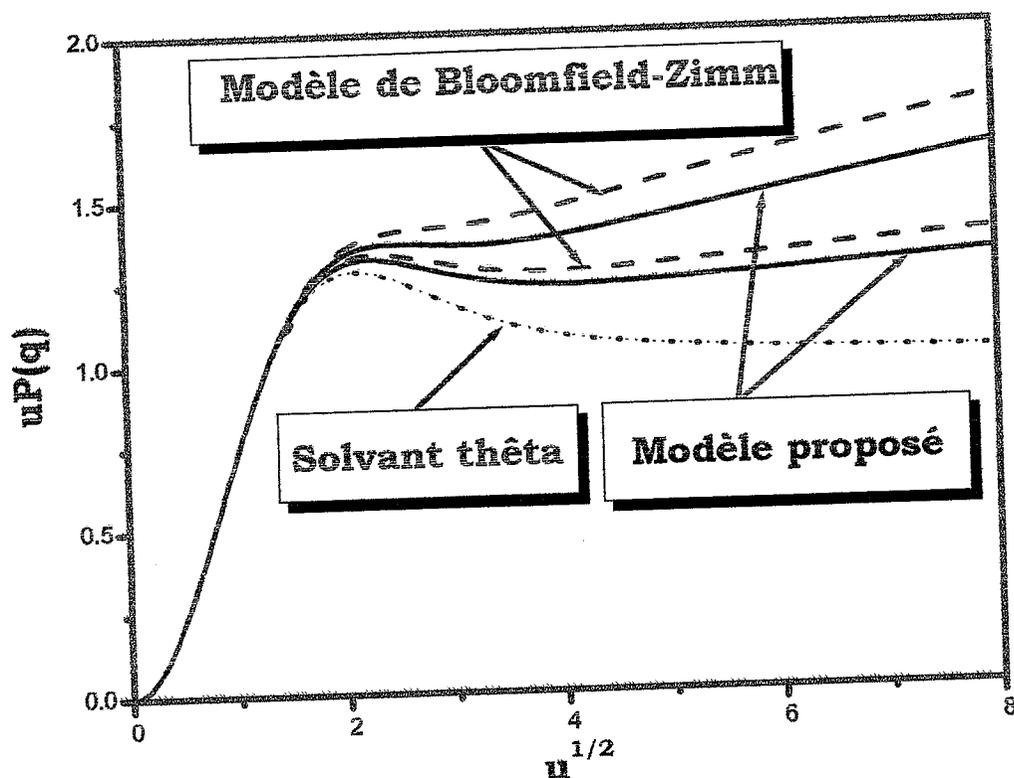


Fig. 4.9. Représentation de Kratky montrant les variations de $u P_r(q)$ en fonction de $\sqrt{u} = qR_{gr}$. En parcourant la figure de bas en haut, la courbe en pointillés se rapporte à la fonction de Casassa ($\epsilon = 0$). Les courbes en traits continus représentent le modèle proposé pour $\epsilon = 0.1$ et 0.2 , tandis que celles en traits discontinus correspondent à celui de Bloomfield-Zimm pour les mêmes valeurs de ϵ .

Pour vérifier l'accord entre notre modèle et les données disponibles dans la littérature, nous représentons, sur la figure 4.10, les résultats théoriques et les données expérimentales dans la représentation de Kratky, pour des polymères linéaires et cycliques en solution.

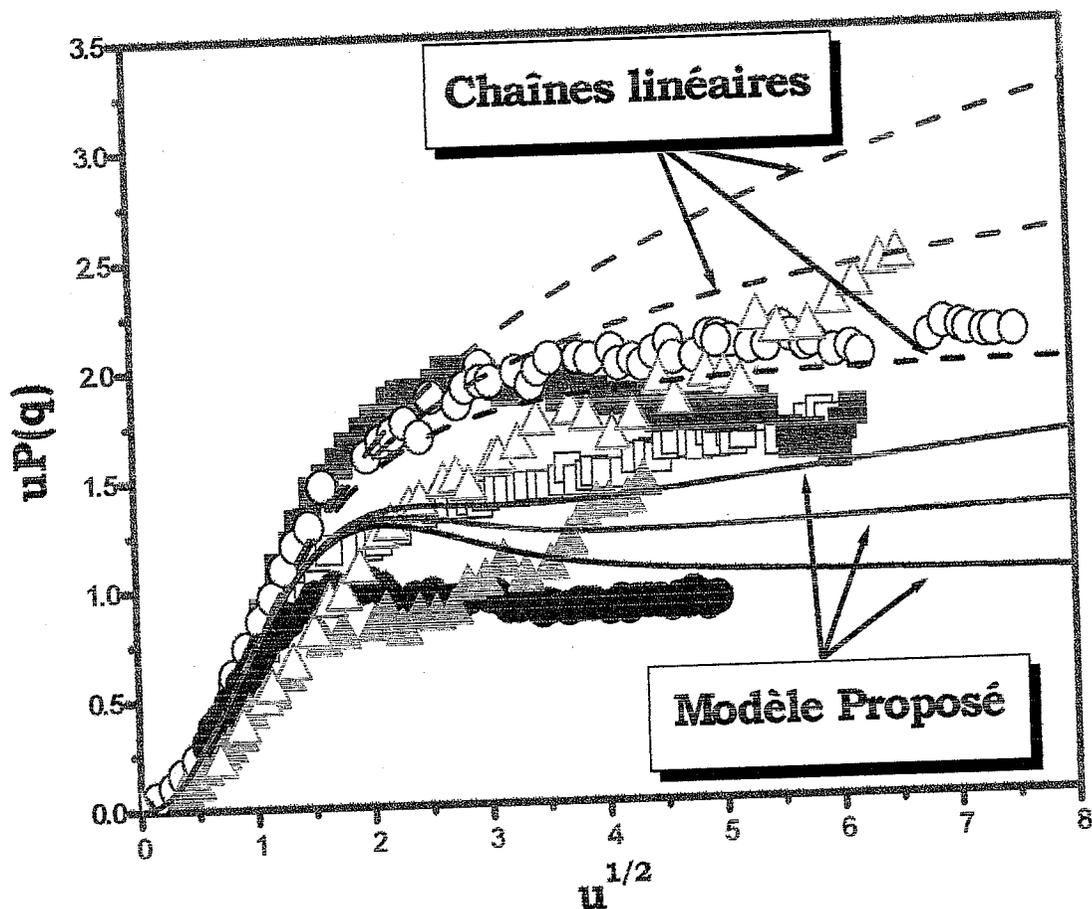


Fig. 4.10. Tracé de Kratky représentant les variations de $uP(q)$ en fonction de $u^{1/2}$. Dans l'ordre ascendant, les courbes en traits continus représentent le modèle proposé pour $\varepsilon = 0, 0.1$ et 0.2 , tandis que celles en traits discontinus se rapportent au cas des chaînes linéaires pour les mêmes valeurs de ε . Les symboles creux et pleins représentent respectivement les mesures de diffusion de neutrons rapportées dans la littérature pour des chaînes linéaires et leurs homologues cycliques en solution:

□, ■ PS/cyclohexane deutérié, données de diffusion de neutrons à 20°C (voir Réfs. 28, 29 et 32).

\triangle , \blacktriangle PPMS/ benzene deutérié, données de diffusion de neutrons à 20°C (voir Réfs. 28, 29 et 32).

\circ , \bullet PDMS/ benzene deutérié, données de diffusion de neutrons à 20°C (voir Réfs. 2 et 13).

L'analyse de cette figure montre que, dans le cas des polymères cycliques, les courbes se situent en-dessous de celles représentant leurs homologues linéaires. Cette observation, valable pour les prédictions théoriques, demeure aussi vraie pour les données expérimentales. Par conséquent, nous pouvons conclure que le modèle proposé prédit des résultats qui s'accordent avec les données expérimentales.^{2, 13, 28-32} Comme il a été souligné précédemment, celui de Bloomfield-Zimm devrait conduire à des courbes situées légèrement en-dessus des nôtres et, par suite, s'accorde probablement moins bien avec les données expérimentales montrées sur cette figure.

4.5. Le Facteur de Structure

Il est utile de préciser que, si la concentration en polymère est suffisamment élevée, les interférences entre chaînes différentes affectent fortement le signal de diffusion. Une masse importante d'informations, concernant les effets de concentration sur les propriétés structurales des chaînes linéaires en solution, existe dans la littérature par opposition au cas de leurs homologues cycliques pour lesquels les effets conjugués de concentration et de volume exclu sur le facteur de structure ne sont pas connus.

Dans ce qui suit, nous tenterons d'examiner ce problème, pour un système particulier, en appliquant le modèle de gonflement, d'une portion finie de chaîne cyclique, exprimé par l'équation (4.20). Il a été suggéré^{29, 30} qu'en choisissant convenablement les conditions θ optiques, il est possible d'exprimer directement les interférences interchaînes en termes du facteur de forme d'une chaîne isolée. Cette méthode a été mise en œuvre en faisant usage soit de la condition θ optique, quand on réalise des mesures de diffusion de lumière, soit de celle de contraste moyen nul, quand on traite des données de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

D'un point de vue théorique, ces deux méthodes sont équivalentes. Puisque ces dernières sont exposées en détails dans la littérature,⁴³⁻⁴⁶ nous donnons directement le résultat final du signal de diffusion, correspondant à un mélange symétrique de deux polymères (l'un est deutérié et l'autre est ordinaire) en solution:

$$\frac{(a_H - a_D)^2}{S_r(q)} = \frac{4}{\phi_r N_r P_r(q)} - 2\chi_{HD} \quad (4.29)$$

où a_H et a_D désignent respectivement les longueurs de diffusion des monomères hydrogéné et deutérié, tandis que la quantité χ_{HD} représente leur paramètre d'interaction de Flory-Huggins. S'agissant de la quantité ϕ_r , elle désigne la fraction volumique totale en cycles. Il est intéressant de noter que ce résultat est similaire à celui obtenu dans le cas de mélanges symétriques d'homopolymères. Comparativement à ces derniers, on a prêté peu d'attention aux copolymères biséquencés symétriques, pour lesquels le signal de diffusion $S_{c1/2}(q)$, satisfaisant à la condition thêta optique, s'écrit comme suit:

$$\frac{(a_H - a_D)^2}{S_{c1/2}(q)} = \frac{4}{\phi_c N_c [P_{c1/2}(q) - P_c(q)]} - 2\chi_{HD} \quad (4.30)$$

où $P_c(q)$ et $P_{c1/2}(q)$ représentent les facteurs de forme respectifs de la chaîne totale de copolymère et d'une séquence isolée (correspondant à la moitié de la chaîne). Pour illustrer les effets de volume exclu sur le facteur de forme du système considéré, nous avons représenté, sur la figure 4.11a, les variations de la quantité $P_{c1/2}(q)$, en présence et en l'absence des interactions de volume exclu. En présence de celles-ci, les interférences des ondes diffusées sont plus fortes et le signal de diffusion est plus faible.

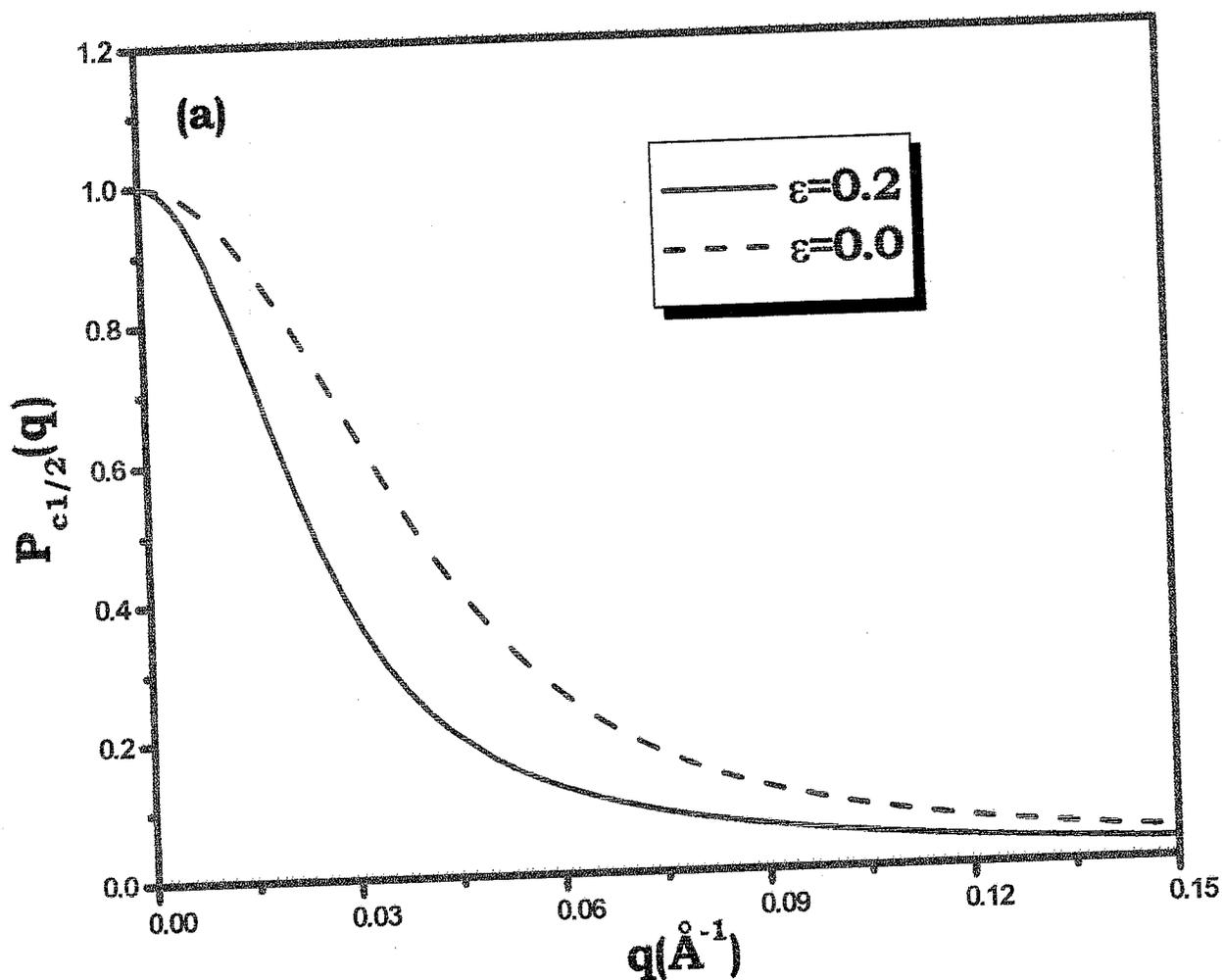


Fig. 4.11a. Variations du facteur de forme $P_{c1/2}(q)$ de la moitié d'un copolymère biséquencé cyclique symétrique (l'une des séquences est ordinaire, c'est-à-dire hydrogénée, et l'autre est deutériée) en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion q . Sur cette figure, les courbes en traits continus et discontinus correspondent respectivement à $\epsilon = 0.2$ (en bon solvant) et à $\epsilon = 0$ (en solvant thêta).

Quant à la figure 4.11b, elle représente les variations du facteur de structure du même système polymérique en fonction de q , en admettant que les deux séquences, formant le copolymère correspondant, sont compatibles et $\chi_{HD} = 0$.

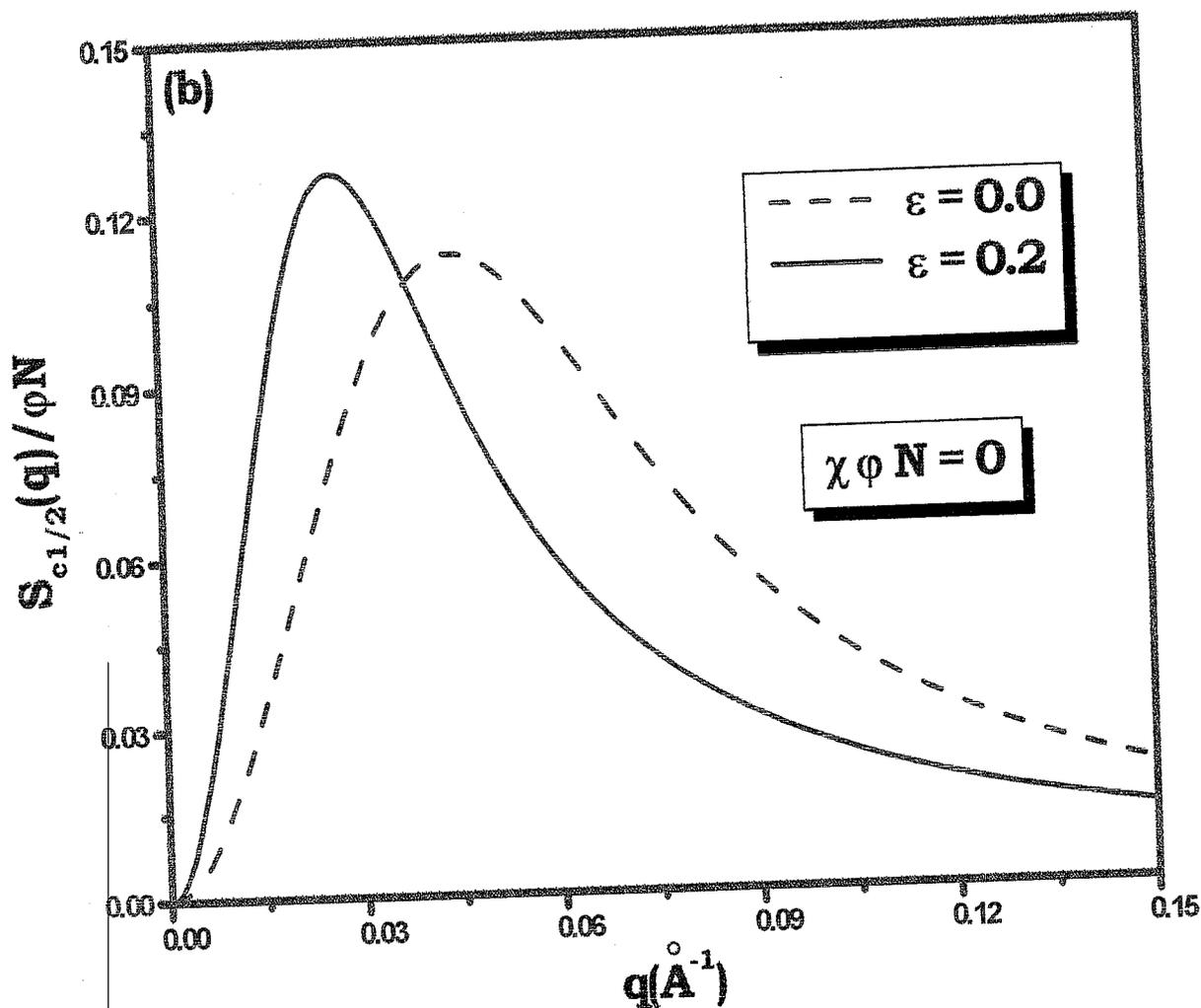


Fig. 4.11b. Variations du facteur de structure du même système en fonction de q , dans le cas de séquences incompatibles ($\chi_{HD} = 0$) et dans les conditions θ optiques. La courbe en traits continus correspond à $\epsilon = 0.2$ (bon solvant), tandis que celle en traits discontinus se rapporte à $\epsilon = 0$ (solvant θ).

L'analyse de cette figure révèle que le pic, mis en évidence par la courbe en traits discontinus, est déplacé vers la droite et indique que la longueur d'onde des fluctuations du mode fondamental croît avec les interactions de volume exclu. En outre, l'intersection des deux courbes montre que, dans le domaine des faibles valeurs de q , le signal de diffusion est plus important en bon solvant. Le volume exclu engendre ainsi une interaction à longue portée qui est mieux identifiée aux petites valeurs de q .

4.6. Conclusions

Nous avons examiné les propriétés thermodynamiques et structurales des polymères cycliques dans les conditions de bon solvant. Deux modèles, décrivant le gonflement d'une portion de chaîne cyclique en bon solvant, sont utilisés pour calculer les propriétés des chaînes inhérentes à leur taille, leur conformation et leur structure. Le premier a été suggéré, dans les années 1970, par Bloomfield et Zimm, tandis que le second correspond à une version modifiée de celui de Yu-Fujita (introduit en 1966) qui satisfait à la condition de circularité. Cette modification, introduite dans le cadre du modèle proposé, décrit le gonflement des polymères cycliques en bon solvant, en supposant que la distance quadratique moyenne entre deux points quelconques i et j de la chaîne, séparés par n monomères, est proportionnelle à la quantité $n \left(1 - \frac{n}{N}\right)$ suivant une loi de puissance gouvernée par l'exposant $1 + \varepsilon$, où les valeurs permises de ε varient de 0 à 0.2. Les prédictions de ces deux modèles sont comparées et les différences, par rapport au cas des chaînes linéaires, sont mises en lumière via quelques propriétés thermodynamiques et structurales. Les résultats sont aussi confrontés aux données de simulation sur ordinateur et à celles issues de techniques de diffusion de lumière et de neutrons. L'élucidation des propriétés physiques des polymères cycliques demeure encore une question sujette à des controverses. La difficulté est essentiellement liée à la chimie des polymères cycliques et au problème de la synthèse des chaînes macrocycliques de poids moléculaires bien définis avec des rendements élevés. De plus, quand on opère en bon solvant, une difficulté supplémentaire s'ajoute puisqu'on devrait rechercher un compromis entre les faibles interactions de volume exclu aux bas poids moléculaires et les effets décroissants des bouts de chaîne à mesure que la masse moléculaire augmente. Comparativement au comportement des chaînes linéaires en solvant thêta, on devrait trouver le domaine de masse moléculaire approprié, favorable aux conditions de synthèse de leurs homologues cycliques et à l'intensité des interactions de volume exclu, qui conduirait à des propriétés physiques distinctes. Une fois ce compromis atteint, les calculs théoriques, basés sur le modèle proposé, devraient alors fournir un cadre approprié pour l'analyse des propriétés thermodynamiques, structurales et conformationnelles des polymères cycliques en solution.

Il est clair que le modèle de Yu-Fujita ne peut pas être retenu pour rendre compte du gonflement d'une chaîne cyclique dans les conditions de bon solvant. En prédisant un

gonflement de la chaîne proche de celui de son homologue linéaire placée dans les mêmes conditions, celui de Bloomfield-Zimm a tendance à surestimer les effets de volume exclu; par conséquent, ce dernier modèle ne peut pas être appliqué aux chaînes cycliques en bon solvant car il ne décrit pas fidèlement leur gonflement en présence de volume exclu. Par ailleurs, la comparaison entre les résultats expérimentaux et les données de simulation sur ordinateur semble favoriser notre modèle qui conduit, en effet, à des résultats qui s'accordent relativement bien avec ces données. Une analyse quantitative approfondie des résultats a été très utile conjointement à l'examen des données de diffusion de lumière quasi-élastique et aux prédictions du présent modèle pour les propriétés dynamiques. Cette dernière analyse a fait l'objet d'un manuscrit en préparation.⁴⁷

Références Bibliographiques

1. Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A)* 1963, 50, 730.
2. Semlyen, J. A. *Cyclic Polymers*, Chapter 1, Semlyen, J.A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
3. Prentis, J. J. *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1574.
4. Jagodzinski, O.; Eisenriegler, E.; Kremer, K. *J. Phys. I, France* 1992, 2, 2243.
5. Pakula, T.; Jeszka, K. *Macromolecules* 1999, 32, 6821.
6. Flory, P. J.; Jernigan, R. L. *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 3509.
7. Pakula, T. *Macromolecules* 1987, 20, 679 and 2909.
8. Pakula, T.; Geyley, S. *Macromolecules* 1987, 20, 2909.
9. Geyley, S.; Pakula, T. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988, 9, 617.
10. Croxton, C. A. *Macromolecules* 1992, 25, 4352.
11. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1982, 23, 869.
12. Edwards, C. J. C.; Rigby, D.; Stepto, R. F. T.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 391 and 395.
13. Edwards, C. J. C.; Stepto, R. F. T. *Cyclic Polymers*, Chapter 4, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
14. Cates, M. E.; Deutsch, J. M. *J. Phys. (Paris)* 1986, 47, 2121.
15. Müller, M.; Wittmer, J. P.; Cates, M. E. *Phys. Rev. E* 1996, 53, 5063.
16. Santore, M. M.; Han, C. C.; McKenna, G. B. *Macromolecules* 1992, 25, 3416.
17. Kholkhov, A. R.; Nechaev, S. K. *J. Phys. II, France* 1996, 6, 1547.
18. Benmouna, M.; Khaldi, S.; Bensafi, A.; Maschke, U. *Macromolecules* 1997, 30, 1168.
19. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4346.
20. Léonard, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1993, 31, 1496.
21. Flory, P. J. *Introduction of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1956.
22. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen., B. *Recent Res. Dev. in Polymer Science* 1997, 1, 175.
23. Candau, F.; Rempp, P.; Benoît, H. *Macromolecules* 1972, 5, 627.
24. Hild, G.; Strazielle, C.; Rempp, P. *Eur. Polym. J.* 1983, 16, 843.
25. Lutz, P.; McKenna, G.B.; Rempp, P.; Strazielle, C. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1986, 7, 599.

26. McKenna, G. B.; Hadziioannou, G.; Lutz, P.; Hild, G.; Strazielle, C.; Straupe, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 498.
27. Higgins, J. S.; Ma, K.; Nicholson, L. K.; Hayter, J. B.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1983, 24, 793.
28. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 493.
29. ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1987, 20, 3.
30. Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromolecules* 1983, 16, 843.
31. Roovers, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983, 23, 1117.
32. ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* 1987, 20, 480.
33. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971.
34. Zimm, B.H.; Stockmayer, W. H.; Fixmann, M. *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1716.
35. Loucheux, C.; Weill, G.; Benoît, H. *J. Chim. Phys.* 1958, 55, 540.
36. Peterlin, A. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 2462.
37. Bloomfield, V. A.; Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* 1966, 41, 315.
38. Weill, G.; des Cloizeaux, G. *J. Physique* 1979, 40, 99.
39. Yu, H., Fujita, H. *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 1115.
40. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* 1965, 3, 605.
41. Burchard, W., Schmidt, M. *Polymer* 1980, 21, 745.
42. Burchard, W. *Cyclic Polymers*, Chapter 2, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
43. Higgins, J., Benoît, H. *Neutron Scattering and Polymers*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
44. Benmouna, M.; Hammouda, B. *Prog. Polym. Sci.* 1997, 22, 49.
45. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II, France* 1993, 3, 1041.
46. Borsali, R.; Benoît, H.; Legrand, J. F.; Duval, M., Picot, C.; Benmouna, M.; Farago, B. *Macromolecules* 1989, 22, 4119.
47. Bensafi, A. et al. "On the Dynamic Properties of Linear and Ring Polymers in Good Solvents", *Manuscript in Preparation*.

CHAPITRE 5

DISCUSSION DES RESULTATS, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Préalablement à la discussion des résultats dignes d'intérêt, auxquels nous sommes parvenus, il convient de souligner que les thèmes, abordés dans le cadre de cette thèse, s'insèrent bien parmi les travaux consacrés aux mélanges de polymères cycliques en solution et à l'état fondu. Ces thèmes, suscitant de l'intérêt tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué, sont à l'origine d'un certain nombre d'investigations initiées pour mieux cerner les propriétés thermodynamiques et structurales de tels systèmes polymériques; ces travaux devraient permettre de mettre au point des matériaux dotés de propriétés physiques spécifiques et de caractéristiques technologiques extrêmement variées.

Eu égard aux résultats obtenus, nous pensons avoir apporté notre contribution à l'étude de telles propriétés pour les systèmes considérés. En effet, en nous appuyant sur le modèle de la RPA, nous avons, en particulier, développé divers formalismes théoriques permettant d'analyser les effets d'amplitude du vecteur d'onde q , d'architecture, de taille, de concentration, de composition et de température sur les propriétés accessibles expérimentalement. En outre, nous avons examiné les effets de volume exclu sur les propriétés pertinentes, en rapport avec la thermodynamique et la structure, de polymères cycliques et de leurs correspondants linéaires placés dans les conditions de bon solvant.

La confrontation de nos résultats à ceux observés, pour les systèmes formés des chaînes linéaires correspondantes, révéla que, dans certains cas, le comportement de polymères linéaires est comparable à celui de leurs homologues cycliques et, de fait, les effets de bouts de chaîne peuvent être négligés. Cependant, dans d'autres cas, nous avons relevé des différences dont l'interprétation est bien élucidée; en revanche, nous avons traité des exemples de systèmes où les différences sont significatives, mais leur interprétation est encore sujette à des discussions controversées dans la littérature. Nous avons tenté de mettre la lumière sur les conditions sous lesquelles les effets de bouts de chaîne sont tantôt faibles tantôt significatifs. Nous avons discuté, en particulier, certains des arguments avancés pour expliquer les différences résultant de la fermeture de la chaîne. Les exemples de systèmes polymériques retenus ont montré, à différents points de vue, que le comportement des polymères cycliques se différencie sensiblement de celui de leurs homologues linéaires placés dans des conditions similaires. Nous avons concentré, par ailleurs, notre attention sur les propriétés thermodynamiques, telles que l'entropie de mélange, le second coefficient du viriel, la compressibilité osmotique et la température de transition vitreuse, et structurales, tels le rayon de giration, le facteur de forme et celui de structure, de divers systèmes polymériques en solution et à l'état fondu.

Nous avons présenté, à cet effet, une revue qui n'a pas bien évidemment la prétention d'être exhaustive, mais elle est suffisamment représentative des travaux les plus récents; dans le même ordre d'idées, nous avons procédé à une analyse comparative de résultats analytiques, numériques et expérimentaux et mis en évidence, en particulier, les effets d'architecture, de taille, de concentration et d'amplitude du vecteur d'onde sur les propriétés énumérées plus haut. A la lumière de cette revue bibliographique, il apparaît que, dans divers cas, le comportement des polymères cycliques s'écarte substantiellement de celui de leurs homologues linéaires de même masse moléculaire; c'est pourquoi, nous avons tenté de mettre en lumière certaines de ces différences et montré la nécessité d'approfondir nos investigations en vue de cerner leur origine et d'élucider les propriétés statistiques des chaînes de polymère, en général, et celles des polymères cycliques, en particulier, qui continuent de susciter un intérêt grandissant et de révéler des singularités.

Ce travail, effectué en collaboration avec le Professeur Vilgis au Max-Planck Institut für Polymerforschung, Mainz (Deutschland) et le Docteur Ulrich Maschke du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille (France), a fait l'objet de deux publications dans des journaux internationaux^{1,2} et de trois communications.¹³⁻¹⁵

En second lieu, nous avons mené une étude théorique des propriétés statiques de diffusion de solutions diluées de copolymères séquencés linéaires et cycliques. Motivée autant par le fait que les études relatives aux copolymères cycliques sont extrêmement rares que par les récentes mesures de diffusion de lumière élastique réalisées, par Amis et ses collaborateurs,^{26,27} sur le copolymère triséquencé linéaire PDMS-PS-PDMS et son homologue cyclique PDMS-PS en solution diluée dans le cyclohexane, cette investigation nous a permis d'examiner les effets angulaire, d'architecture, de concentration et de température sur l'intensité diffusée par les copolymères considérés. Nous avons également tenté de mieux comprendre les dépendances du second coefficient du viriel apparent des copolymères, examinés par Amis et al.,^{26,27} et de leur rayon de giration avec l'architecture, la température et la concentration.

Parmi les observations très intéressantes déduites par Amis et al.^{26,27} à partir du diagramme de Zimm, celle, selon laquelle la masse apparente du copolymère correspond à la masse totale, et non pas uniquement à celle de sa partie visible, a été corroborée par

le formalisme théorique préconisé; en effet, la quantité $\frac{Kf^2C}{I(q=0)}$, extrapolée à dilution

infinie, donne directement accès à la masse moléculaire qui est identique pour les deux copolymères, quelle que soit la température située dans le domaine exploré par Amis et coll.^{26, 27} Ce résultat confirme l'observation expérimentale, faite par ces auteurs, selon laquelle la masse moléculaire est indépendante de la température. D'autre part, il convient de relever que la température affecte sensiblement et différemment le second coefficient du viriel apparent selon qu'il s'agisse du copolymère linéaire ou de son homologue cyclique.

Dans le but d'appréhender l'effet de température qui affecte différemment la variation du coefficient A_2 , suivant l'architecture du copolymère, nous avons suggéré un formalisme théorique qui introduit cet écart de comportement à travers l'effet d'architecture de chaîne sur les paramètres d'interaction via uniquement les effets entropiques; cependant, si nous avons été en mesure d'expliquer théoriquement celui du copolymère cyclique, l'équation (2.18) est mise en échec dans l'interprétation de la dépendance du second coefficient du viriel de son précurseur linéaire avec la température; la raison d'ordre expérimental, qui peut être invoquée à priori pour expliquer cette insuffisance, est liée probablement au fait que la formation d'agrégats micellaires (correspondant à une chute drastique du second coefficient de viriel de ce système), n'a pas été prise en considération. C'est pourquoi, dans le but d'assurer un bon accord avec les données rapportées par Amis et d'interpréter un tel comportement, nous suggérons de tenir compte impérativement de cette transition de phases singulière, observée expérimentalement par Amis, et de surmonter cette difficulté en recherchant une forme fonctionnelle plus élaborée qui puisse refléter la différence qui se situe essentiellement au niveau des paramètres entropiques. Par ailleurs, l'effet d'architecture sur l'intensité lumineuse diffusée par les systèmes considérés est mieux identifié dans le régime dilué; en effet, les résultats obtenus révèlent que ce domaine de concentration favorise la mise en évidence de cet effet qui ne peut être perceptible au-delà de la concentration de recouvrement et suggèrent qu'il n'est pas nécessaire d'opérer au-delà de celle-ci estimée à 0.125 g/cm^3 . De plus, contrairement à ce qui a été affirmé par Amis et al.^{26, 27} le formalisme théorique mis en œuvre a révélé une différence significative entre les rayons de giration des copolymères étudiés et, de ce fait, il devrait permettre d'observer cet écart par diffusion de lumière; en somme, en l'absence d'un modèle susceptible de rendre compte fidèlement de cette différence, les effets d'architecture, qui sont à l'origine de ces comportements, n'ont pas été analysés d'une façon satisfaisante par Amis et coll.^{26, 27} pour remédier à cet inconvénient, nous

avons proposé un modèle théorique, basé sur l'approximation de la phase aléatoire introduite par Pierre Gilles de Gennes (lauréat du prix Nobel de physique en 1991), qui a donné satisfaction; en effet, pour limité qu'il soit, ce modèle a toutefois permis d'interpréter dans bien des cas certaines observations et bon nombre de comportements expérimentaux relevés par Amis et ses collaborateurs.^{26, 27} Ce travail, réalisé avec la collaboration de Messieurs Fischer et Benoît, respectivement professeurs émérites au Max-Planck Institut für Polymerforschung, Mainz (Deutschland) et à l'Institut Charles Sadron de l'Université de Strasbourg (France), a été sanctionné par trois publications, dont deux dans des journaux internationaux,³⁻⁵ et deux (02) communications.^{16, 17}

En troisième lieu, nous avons abordé les propriétés de diffusion et le comportement de phases de mélanges ternaires d'homopolymères et de copolymères biséquencés cycliques. Cette étude s'inscrit bien dans la même optique que celle réalisée par l'équipe du professeur Hashimoto (Université de Kyoto, Japon) avec des polymères linéaires; en particulier, les résultats, obtenus dans le cadre de l'étude élargie aux chaînes cycliques, sont confrontés à ceux rapportés pour des systèmes formés de leurs homologues linéaires. Suivant la concentration du copolymère, l'effet combiné des transitions de séparations macrophase et microphase est observable quelle que soit l'architecture des chaînes impliquées dans les espèces de systèmes considérés. Les résultats obtenus montrent que la présence d'un copolymère cyclique, dans de tels mélanges, contribue à accroître la compatibilité vis-à-vis de la séparation de phases. A cet effet, nous avons tracé des diagrammes de phases pour mettre en évidence la compatibilisation. Bien que les effets de contraintes topologiques sur l'architecture des chaînes et les interactions n'aient pas été pris en considération dans le cas des systèmes formés de chaînes cycliques, cette étude nous a permis néanmoins de proposer, outre les diverses voies employées pour améliorer la miscibilité d'un mélange d'homopolymères, un autre procédé qui consiste tout simplement à substituer, dans le mélange ternaire étudié, le copolymère linéaire à son homologue cyclique; en effet, depuis longtemps, il est solidement établi que l'addition d'un copolymère séquencé, constitué de séquences de même espèce que les homopolymères en présence, accroît substantiellement leur compatibilité; l'analyse des résultats, représentés sur les différentes figures, illustre de façon très significative que cet effet compatibilisant du copolymère s'accroît davantage si, outre ce dernier, les homopolymères parents sont également cycliques. Cette partie de notre travail, réalisée conjointement avec le docteur Ulrich Maschke, a fait l'objet de trois publications, dont deux dans des revues internationales,⁶⁻⁸ et de quatre communications.¹⁸⁻²¹

En dernier lieu, pour remédier à l'insuffisance d'études détaillées consacrées aux effets de volume exclu sur diverses propriétés de polymères cycliques, nous avons apporté notre contribution à l'approche de diverses propriétés thermodynamiques en mettant un accent particulier sur les interactions de volume exclu et leurs effets sur le rayon de giration, le facteur de forme et celui de structure. Pour ce faire, nous avons préconisé un modèle empirique décrivant l'écart quadratique moyen de la distance entre deux points, séparés par n monomères le long de la chaîne, et comparé ses prédictions à celles d'autres modèles rapportés dans la littérature. La comparaison entre les propriétés des chaînes linéaires et celles de leurs correspondantes cycliques a mis en lumière l'effet de cyclisation dans les conditions de bon solvant. A la lumière de cette investigation, il ressort clairement que le modèle de Yu-Fujita ne peut être retenu pour décrire le gonflement des chaînes cycliques en bon solvant et celui de Bloomfield-Zimm conduit en fait à une surestimation du gonflement de celles-ci; en effet, selon ce dernier modèle, le gonflement prédit est proche de celui des chaînes linéaires placées dans des conditions similaires. En outre, une analyse comparative entre les données expérimentales, celles de simulation sur ordinateur et les prédictions, basées sur le modèle proposé, plaide nettement en faveur de ce dernier qui donne lieu, en effet, à des résultats qui s'accordent relativement bien avec les données de la littérature.

En substance, les points dignes d'intérêt de cette étude résident dans le fait d'avoir proposé un nouveau modèle qui présente l'avantage de satisfaire à la condition de circularité, de retrouver l'hypothèse faite sur la distance quadratique moyenne en solvant θ en posant $\epsilon=0$, de confirmer le fait expérimental selon lequel le rayon de giration croît avec le paramètre de gonflement ϵ et de prédire des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience et la simulation.

Cette étude, menée conjointement avec le Docteur Ulrich Maschke du laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille (France), a été sanctionnée par deux publications dans des revues internationales,^{9, 10} deux manuscrits^{11, 12} (le premier a été soumis au Journal «Physical and Chemical News (PCN)» pour publication, tandis que le second est en préparation) et quatre communications.²²⁻²⁵

En dépit des hypothèses simplificatrices mises en œuvre dans l'approche théorique des comportements thermodynamique et structural des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, les résultats obtenus ouvrent de larges perspectives, eu égard aux directions que prendra ultérieurement le thème des polymères cycliques. Nous espérons que ces résultats nouveaux et encourageants susciteront de nouvelles vocations de

recherche dans ce domaine dont les perspectives sont à la fois prometteuses et exaltantes. A cet effet, nous préconisons de traiter ultérieurement divers thèmes qui nous permettront de mieux comprendre beaucoup de phénomènes liés au comportement de phases et aux propriétés de diffusion des polymères cycliques en solution et à l'état fondu, notamment:

-l'élargissement des travaux, entrepris dans le cadre de cette thèse, en attribuant des paramètres d'interaction de Flory différents suivant qu'on traite des chaînes linéaires ou cycliques; en effet, selon les travaux de Léonard et al.²⁹⁻³⁵ et des simulations de Monté Carlo effectuées par Pakula,³⁶ les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques se caractérisent par des paramètres d'interaction différents; c'est pourquoi, nous envisageons d'appréhender ce problème de plus près et d'étudier la compatibilité des mélanges de polymères linéaires et/ou cycliques et de l'étendre aux polymères de structure ramifiée de complexité croissante (étoilée, en forme de peigne, en H, en T, en échelle, dendritique, etc...).

- d'établir des diagrammes de phases de PDLC, préparés à partir de cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymère neutre ou chargée en étudiant l'influence de la composition, de la nature des cristaux liquides, de l'architecture de la matrice sur les propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques de tels systèmes composites (PDLC) et de confronter les résultats théoriques aux données expérimentales éparses rapportées dans la littérature.

Le thème des polymères hydrosolubles neutres ou chargés fait actuellement l'objet de nombreux travaux tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué.^{28a-e} En effet, ces polymères, en développement rapide au cours des deux dernières décennies, trouvent surtout des applications dans le traitement des suspensions colloïdales (industrie des peintures et des encres, fabrication du papier, mise en œuvre des céramiques, additifs pour ciment, traitement des eaux usées,...) et dans le développement des produits épaississants et gélifiants (apprêts textiles, peintures, agro-alimentaire, cosmétiques, fluides pétroliers).

Dans ces applications, ce sont les propriétés épaississantes, absorbantes et floculantes, particulièrement marquées dans le cas des polyélectrolytes en solution aqueuse, qui sont utilisées. Cette classe de polymères pose des problèmes thermodynamiques complexes que nous nous efforcerons de résoudre en établissant les relations "structure chimique/propriété macroscopique" à partir de polymères modèles bien caractérisés. Les polyélectrolytes doivent leurs propriétés singulières à la longue portée des interactions

électrostatiques. Un grand nombre de paramètres tels que la charge, la nature, la concentration du polyion, la nature du groupe ionisable, la nature et la valence du contreion et la force ionique, ont une influence sur les propriétés de structure, thermodynamiques et dynamiques de ces systèmes. C'est pourquoi, nous envisageons d'initier une étude de conformation et de structure des polyélectrolytes (interactions intra et interchaînes), qui seraient éventuellement marquées pour les expériences de diffusion de neutrons, de l'interaction polyélectrolyte/contreions et de celle entre polyions.

Notre Laboratoire a déjà examiné les propriétés statiques et dynamiques de systèmes de polyélectrolytes. Les résultats théoriques ont été utilisés dans l'interprétation des mesures de diffusion de neutrons réalisées sur des solutions aqueuses contenant un mélange de polystyrène deutérié et de tétraméthylammonium (TMA) et d'ADN dans les mêmes conditions. L'analyse des résultats obtenus a montré un bon accord entre la théorie et l'expérience dans tout le domaine de vecteur d'onde couvert par les expériences pour deux concentrations différentes de PS et d'ADN.

Dans le cas d'un mélange de polyélectrolytes de charges opposées, on observe la formation de complexes qui n'avait pas été abordé dans les études précédentes. De façon plus systématique, l'étude des systèmes sans contreions est aussi intéressante. Récemment, une étude théorique de polymères polyampholytes, portant des charges opposées aux deux extrémités, a été entamée.³⁷ Ces systèmes, où toutes les charges sont liées au polymère, se comportent localement à la fois comme des solutions salines et des diélectriques à l'échelle macroscopique.

Pour l'étude dynamique, nous avons eu recours au modèle de Rouse qui limite la validité de nos résultats au régime dilué dans lequel l'interaction hydrodynamique est fortement écrantée. Très récemment, l'étude de la dynamique des polyélectrolytes a été élargie aux effets hydrodynamiques et à celle des petits ions. Nous préconisons également d'utiliser les modèles qui permettent d'expliquer l'activité des contreions, la diffusion du rayonnement, la viscosité des solutions de polyélectrolytes et d'examiner également les propriétés de viscosité attribuées aux effets intra et intermoléculaires.

Par ailleurs, l'étude des solutions de polymère au voisinage des surfaces solides est importante pour de nombreuses applications (lubrification, stabilisation colloïdale, etc...). Le comportement des systèmes sans contreions à l'interface eau/huile sera aussi étudié: on pourrait imaginer l'action simultanée de polyanions solubles dans l'eau et de polycations solubles dans l'eau à l'interface. Nous aborderons aussi les copolymères en étoile mixte, à branches adsorbantes et non adsorbantes.

Un autre thème non des moindres est celui des effets de contraintes extérieures, telles que les forces de pression, sur la cinétique de séparation de phases dans un mélange de polymères en écoulement.³⁸ En effet, l'amélioration des performances des alliages de polymères dépend en grande partie des conditions à travers toutes les étapes du procédé de fabrication de ces alliages. En particulier, la connaissance des effets de contraintes extérieures, telle la pression, agissant sur les chaînes de polymère en solution ou à l'état fondu est très importante et donne actuellement lieu à des controverses dans la littérature. Par analogie à celles de cisaillement, la question qui se pose est de savoir si les forces de pression favorisent la miscibilité ou, au contraire, elles induisent une séparation de phases dans les mélanges considérés. Ce problème, dont la double importance technologique et fondamentale n'est plus à démontrer, demeure ouvert et notre laboratoire envisage d'inclure cet axe dans ses activités de recherche.

Un autre thème d'actualité de par le monde concerne les polymères associatifs qui présentent des interactions spécifiques qui les rend capables de s'associer pour former des agrégats de type micellaire. Un exemple de ces derniers est celui des molécules amphiphiles qui renferment des groupes ioniques comme dans les surfactants. Ces agrégats micellaires se présentent sous la forme d'un noyau compact entouré d'une couronne molle formée par des chaînes flexibles. Le comportement de ces molécules ressemble beaucoup à celui des polymères étoilés. Ce problème, présentant un double intérêt fondamental et appliqué, nous suggère d'inscrire cet axe dans nos orientations de recherche ultérieures.

Références Bibliographiques

1. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen, B. *Recent Res. Devel. Polym. Sci.* 1997, 1, 175-204.
2. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Bensafi, A.; Larabi, L. *Rev. Mar. Sci. Phys.* 2002, 2(1), 127-148.
3. Benmouna, M.; Fischer, E. W.; Bensafi, A.; Khaldi, S. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1996, 34, 1629-1636.
4. Bensafi, A.; Khaldi, S.; Bouzina, L.; Benmouna, M. *Courrier du Savoir* 2003, N°3, 103-107.
5. Benmouna, M.; Benoît, H.; Khaldi, S.; Bensafi, A. *Macromolecules*, 1996, 29, 8101 - 8108.
6. Benmouna, M.; Khaldi, S.; Bensafi, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1997, 34, 1191-1200.
7. Bensafi, A.; Benhamou, M.; Bouzina, L.; Khaldi, S.; Boussaïd, A.; *Courrier du Savoir* 2003, N°3, 93-98.
8. Benmouna, M.; Khaldi, S.; Bensafi, A.; Maschke, U. *Macromolecules*, 1997, 30, 1168 - 1172.
9. Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* 2000, 49, 175-183.
10. Bensafi, A.; Benahmed, H.; Kodad, H.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Rev. Mar. Sci. Phys.* 2002, 2(1), 59-69.
11. Bensafi, A. et al. "Scattered Intensity from Weakly Charged Cyclic Polymers Blends in Solution", Submitted to *Eur. Phys. Journal*, 2007.
12. Bensafi, A. et al. "On the Dynamic Properties of Linear and Ring Polymers in Good Solvents", Manuscript in Preparation.
13. Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U. and Benmouna, M. "Scattering Properties and Phase Behavior of Linear and Cyclic Polymers in Solution and in the Melt", Communication par Affiche Présentée aux III^{èmes} Journées Nationales sur les Polymères Organiques et leurs Applications (JPOA III), 26 et 27 Avril 2001, Marrakech, Maroc.
14. Bensafi, A.; Khaldi, S.; Benachenhou, N.; Yagoubi, L.; Maschke, U.; Benmouna, M. "Comparative Study of Thermodynamic Properties of Linear and Cyclic Oligomers in Organic Solvents", Communication par Affiche Présentée aux III^{èmes} Journées

- Nationales sur les Polymères Organiques et leurs Applications (JPOA III), 26 et 27 Avril 2001, Marrakech, Maroc.
15. Bensafi, A. et al. "*On the Microphase Separation from Ring and Comb Copolymers in the Melt*", Communication par Affiche Présentée à la 2^{ème} Rencontre Nationale de la Physique des Polymères (RNPP 2001), 1 et 2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.
 16. Bensafi, A. et al. "*On the Structural Properties of a Ring Diblock Copolymer and Linear Counterparts in Dilute Solution*", Communication Orale Présentée à la 2^{ème} Rencontre Nationale de la Physique des Polymères (RNPP 2001), 1 et 2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.
 17. Bensafi, A. et al. "*Diffusion de Lumière Quasi-Elastique et Viscosité des Polymères Cycliques*", Communication Orale Présentée au 5^{ème} Congrès de la SAC, 11-13 mai 1999, Bejaïa, Algérie.
 18. Chiboub Fellah, F.-Z.; Bensafi, A.; Benmouna, M. "*Effets d'Architecture de Chaîne sur les Propriétés Dynamiques des Mélanges Ternaires d'Homopolymères et de Copolymères*" Communication par Affiche Présentée aux Journées Nationales sur la Valorisation des Energies Renouvelables (JNVER), 23 et 24 novembre 1999, Tlemcen, Algérie.
 19. Bensafi, A.; Khaldi, S.; Benahmed, H.; Benmouna, M. "*On Phase Separation from Mixtures of Ring Weakly Charged Polymers*" Communication par Affiche Présentée au Congrès Euro-Méditerranéen de la Matière Condensée (CEMMC 2001), 4-6 juin 2001, Tlemcen, Algérie.
 20. Bensafi, A. et al. "*Phase Behavior of a Mixture of Ring Diblock Copolymer and Corresponding Homopolymers in the Melt*", Communication Orale Présentée à la 2^{ème} Rencontre Nationale de la Physique des Polymères (RNPP 2001), 1 et 2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.
 21. Benahmed, H.; Boubris, H.; Bensafi, A.; and Benmouna, M. "*Static Scattering from Multicomponent Ring Weakly Charged Polymer Solutions*", Communication par Affiche présentée au Congrès Euro-Méditerranéen de la Matière Condensée (CEMMC 2001), 4-6 juin 2000, Tlemcen, Algérie.
 22. Bensafi, A. et al. "*Effect of the Solvent Quality on the Structural Properties of Linear and Ring Polymers in Solution: Approach by a New Model*", Communication par Affiche Présentée à la 2^{ème} Rencontre Nationale de la Physique des Polymères (RNPP 2001), 1 et 2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.

23. Bensafi, A. et al. "Structural Properties of Linear and Ring Polymers under Excluded Volume Interactions: Approach by the Blobs Model" Communication par Affiche Présentée à la 2^{ème} Rencontre Nationale de la Physique des Polymères (RNPP 2001), 1 et 2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.
24. Bensafi, A. et al. "Some Dynamic Properties of Linear and Ring Polymers in Good Solvents"; Communication par Affiche Présentée à la 2^{ème} Rencontre Nationale de la Physique des Polymères (RNPP 2001), 1 et 2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.
25. Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, S. "Effects of Excluded Volume on Thermodynamic and Structural Properties of Cyclic Polymers"; Communication Orale Présentée à la Conférence Nationale sur les Sciences des Matériaux et leurs Applications (CNSMA), 4-6 Octobre 1999, Oran, Algérie.
26. Amis, E. J.; Hodgson, D. F. *Polym. Prep.* 1991, 32, 617.
27. Amis, E. J.; Hodgson, D. F.; Wu, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 2049.
28. (a) Medjadi, *Ph. D. Thesis*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1989. (b) Moussaïd, A. *Ph. D. Thesis*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1993. (c) Boudenne, N. *Ph. D. Thesis*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1994. (d) Heitz, G. *Ph. D. Thesis*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1996.
29. Léonard, J. *J. Phys. Chem* 1989, 93, 4346-4351.
30. Léonard, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1993, 31, 1496.
31. Bui, V. T.; Hamdouni, A.; Léonard, J. *Can J. Chem Eng.* 1992, 70, 153.
32. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 2797.
33. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 681.
34. Xu, R. *Ph. D. Thesis*, Laval University: Quebec, Canada, 1996.
35. Léonard et al. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 443-455.
36. Pakula, T. *Unpublished Notes*.
37. Hakem, I. F. et al. unpublished results.
38. Hammouda, B.; Benmouna, M.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* 1996, 33, 2359-2364.