

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN-

MEMOIRE Présenté

Devant de la Faculté des Sciences

Par

SOUALI Samir

Pour Obtenir le Diplôme de Magister en Physique

OPTION "Physique des Polymères"

Portant sur le Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES DE
DIFFUSION DYNAMIQUE DE POLYMERES NEUTRES ET FAIBLEMENT
CHARGES EN SOLUTION: CAS DES POLYMERES LINEAIRES ET
CYCLIQUES**

Soutenu en Juillet 2003 devant le jury composé de:

M ^R B. Benyoucef	Professeur	Président
M ^{lle} A. Négadi	Maître de Conférences	Examineur
M ^R S. Khaldi	Maître de Conférences	Examineur
M ^R L. Méchernène	Maître de Conférences	Examineur
M ^R A. Boussaïd	M-A, Chargé de Cours	Examineur
M ^R M. Benmouna	Professeur	Directeur de thèse
M ^R A. Bensafi	M-A, Chargé de Cours	Co-Directeur de thèse

Année Universitaire 2002-2003

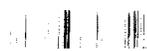


TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	
TABLE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	4
Références.....	10
CHAPITRE 1. DIFFUSION DYNAMIQUE PAR DES MELANGES DE POLYMERES CYCLIQUES FAIBLEMENT CHARGES EN SOLUTION.....	12
1.1. Introduction.....	12
1.2. Formalisme Général.....	12
1.3. Applications.....	19
1.3.1. Cas d'un polyion isolé en solution.....	19
1.3.2. Cas d'un mélange ternaire de deux polymères en solution.....	23
1.3.2.1. Fréquences des modes propres Γ et Γ'	23
1.3.2.2. Pente initiale du facteur de structure dynamique $S_T(Q, t)$	25
1.3.2.3. Pente initiale du facteur de structure dynamique $S_i(Q, t)$	30
1.4. Conclusions.....	32
Références.....	37
CHAPITRE 2. EFFETS DE VOLUME EXCLU SUR LES PROPRIETES DYNAMIQUES DE DIFFUSION DES POLYMERES CYCLIQUES EN BON SOLVANT.....	39
2.1. Introduction.....	39
2.2. Formalisme général.....	40
2.2.1. Fréquences de relaxation.....	40
2.2.2. Effets de concentration sur la dynamique des polymères cycliques en bon solvant.....	52
2.3. Application: cas d'un copolymère biséquencé cyclique en bon solvant.....	53
2.4. Conclusions.....	61
Références.....	64
CHAPITRE 3. DISCUSSION DES RESULTATS, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	66
Références.....	71
ANNEXES.....	74

AVANT-PROPOS

Le présent mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (UABBT) sous la direction conjointe de Messieurs M. Benmouna et A. Bensafi, respectivement Professeur et Maître-assistant, Chargé de Cours au sein de la même Faculté. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur suivi, leurs conseils et leurs encouragements qui m'ont été précieux pour mener à terme le présent travail.

Je suis très obligé à Monsieur le Professeur B. Benyoucef, Doyen de la Faculté des Sciences et Directeur du Laboratoire Energétique et Matériaux Renouvelables à l'UABBT, qui, malgré ses multiples obligations, a accepté d'examiner le présent travail et de me faire l'honneur en présidant le jury de ce mémoire.

Mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance vont également à Mademoiselle A. Négadi ainsi qu'à Messieurs S. Khaldi et L. Méchernène, Maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences de l'UABBT, pour avoir eu l'amabilité de porter un regard critique sur le présent travail et d'accepter de faire partie du jury.

Je sais également gré à Monsieur A. Boussaïd, Maître-assistant, Chargé de Cours au sein de la même Faculté, qui a eu la gentillesse d'examiner le présent mémoire et d'accepter de siéger en qualité de membre du jury.

Enfin, je tiens à associer à mes vifs remerciements Messieurs les Professeurs M. Benhamou, Président de la Société Marocaine de la Physique des polymères et Directeur du Laboratoire de Physique des Polymères et Phénomènes critiques à la Faculté des Sciences Ben M'sik (Université Hassan II), Casablanca (Maroc) pour ses discussions fructueuses et orientations pertinentes avec mon encadreur en marge de la Deuxième Rencontre de la Physique des Polymères qui s'est tenue les 1 et 2 Novembre 2001 à Marrakech (Maroc) et B. Ewen de l'Institut Max-Planck für Polymerforschung, Mainz (Deutschland) ainsi que Messieurs A. Rey et J. J. Freire, Professeurs au Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid (España), pour leur aide précieuse sans laquelle nous n'aurions pas pris connaissance d'une littérature abondante ayant trait au thème abordé dans le cadre de ce modeste travail, sans toutefois omettre d'exprimer ma profonde reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué de près ou de loin à ma formation en graduation et en première post-graduation.

**TABLE DES SYMBOLES
ET ABEVIATIONS**



Lettres Latines Majuscules

\underline{I}	Matrice identité.
M	Masse molaire.
\underline{M}	Matrice mobilité généralisée.
$M_i(Q)$	Élément i de la matrice mobilité généralisée.
N_A	Nombre d'Avogadro.
$P_i(Q)$	Facteur de forme d'un polymère i donné.
$P_{1/2i}$	Facteur de forme de la moitié d'une chaîne polymérique d'espèce i .
Q	Amplitude du vecteur d'onde de diffusion.
QR_g	Amplitude du vecteur d'onde de diffusion normalisée.
R_{gi}	Rayon de giration d'un polymère d'espèce i .
R_{hi}	Rayon hydrodynamique d'un polymère d'espèce i .
$S(Q)$	Facteur de structure statique total.
$\underline{S}(Q, t)$	Matrice de diffusion dynamique.
$\underline{S}_0(Q)$	Matrice de structure statique d'un système idéal sans interaction.
$S_i(Q, t)$	Fonction de corrélation dynamique intermédiaire.
$S_T(Q, t)$	Fonction de corrélation dynamique totale.
T	Température absolue.
\underline{T}	Tenseur d'Oseen.
$\underline{U}(Q)$	Matrice d'interaction totale.
U_{ij}	Éléments de la matrice d'interaction totale, avec $i, j=1, 2$.
\underline{V}	Matrice ordinaire de volume exclu.
Z_i	Degré de polymérisation du polymère i .

Lettres Latines Minuscules

a_i	Longueur de diffusion d'un monomère d'espèce i .
a_i, a_i'	Amplitudes de la fonction de diffusion intermédiaire $S_i(Q, t)$.
a_T, a_T'	Amplitudes de la fonction de diffusion totale $S_T(Q, t)$.
e	Amplitude de la charge de l'électron.
f_i	Valence apparente d'un monomère d'espèce i ou sa fraction de charge.
k_B	Constante de Boltzmann.
l_B	Longueur de Bjerrum.
l_i	Longueur statistique d'un monomère d'espèce i .

n	Indice de réfraction du milieu.
$\langle r_z^2 \rangle$	Distance quadratique moyenne entre deux points i et j , le long d'une chaîne, séparés par z monomères.
s	Longueur de diffusion du solvant.
t	Temps.
v	Paramètre de volume exclu.
v_s	Volume d'une molécule de solvant (ou celui d'un site dans le réseau de Flory).
x	Composition du mélange polymérique en monomères d'espèce 1.
$\left. \frac{\partial n}{\partial c} \right)_i$	Incrément d'indice de réfraction.

Lettres Grecques Majuscules

Φ	Concentration totale en polymère.
Φ_s	Concentration en solvant.
Φ_i	Concentration en polymère d'espèce i .
Φ_{sel}	Concentration en sel ajouté.
Φ^*	Concentration de recouvrement.
$\Gamma(x)$	Fonction Gamma.
Γ, Γ'	Fréquences de relaxation de la fonction de diffusion intermédiaire.
Γ_T	Fréquence de relaxation de la fonction de diffusion dynamique totale $S_T(Q, t)$.
Γ_i	Fréquence de relaxation de la fonction de diffusion dynamique intermédiaire $S_i(Q, t)$.
κ^{-1}	Longueur d'écran de Debye-Hückel.
$\underline{\underline{\Omega}}$	Matrice du premier cumulant.
$\Omega_i(Q)$	Premier cumulant ou fréquence de relaxation de la fonction de diffusion $S_i(Q, t)$.

Lettres Grecques Minuscules

χ_{ij}	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre monomères d'espèces i et j .
$\chi_{P/S}$	Paramètre d'interaction polymère-solvant.

ε	<i>Incrément de l'exposant effectif ou paramètre de gonflement d'une portion de chaîne polymérique en présence de volume exclu.</i>
η_s	<i>Viscosité du solvant.</i>
λ	<i>Longueur d'onde du rayonnement incident.</i>
ν	<i>Exposant de volume exclu.</i>
θ	<i>Angle de diffusion, température thêta.</i>
ξ_h	<i>Longueur d'écrantage hydrodynamique.</i>
ζ	<i>Coefficient de frottement par monomère.</i>

Symboles

\oplus	<i>Produit tensoriel.</i>
*	<i>Complexe conjugué.</i>
$\langle \dots \rangle$	<i>Moyenne thermique.</i>

Abréviations

ADN	<i>Acide Désoxyribonucléique.</i>
ARN	<i>Acide Ribonucléique.</i>
DDL	<i>Diffusion de la lumière.</i>
MFA	<i>Mean Field Approximation (Approximation de Champ Moyen).</i>
NSE	<i>Neutron Spin Echo.</i>
PDMS	<i>Poly(diméthylsiloxane).</i>
QENS	<i>Quasi-elastic Neutron Scattering (Diffusion Quasi-élastique de Neutrons).</i>
QELS	<i>Quasi-elastic Light Scattering (Diffusion Quasi-élastique de la Lumière).</i>
RPA	<i>Random Phase Approximation (Approximation de la Phase Aléatoire).</i>
SANS	<i>Small Angle Neutron Scattering (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles).</i>
SCA	<i>Simple Contact Approximation (Approximation de Simple Contact).</i>

INTRODUCTION GENERALE

A la lumière de la recherche bibliographique effectuée sur le sujet abordé dans le cadre du présent mémoire, il apparaît clairement que l'étude des polymères non linéaires, en général, et celle des polymères cycliques, en particulier, n'est pas autant développée que celle de leurs homologues linéaires. A cet égard, il convient de souligner que les polymères cycliques peuvent contribuer substantiellement au développement de la théorie des polymères linéaires, en effet, à l'opposé de ces derniers, la symétrie translationnelle et l'absence de groupements terminaux, propres aux chaînes cycliques, engendrent des simplifications importantes dans le traitement de certains problèmes dont la résolution s'avère plus aisée; cependant, jusqu'à une date relativement récente, les insuffisances des techniques expérimentales classiques, liées à leur synthèse, atténuait quelque peu l'intérêt pratique des approches théoriques qui étaient même considérées juste comme des exercices mathématiques dont les applications demeuraient limitées. Récemment, cette situation a considérablement changé du fait des progrès réalisés dans ces techniques qui permettent actuellement la préparation et la caractérisation précise de différentes classes de polymères cycliques;¹ d'où la nécessité de consentir davantage d'efforts à même de développer des théories complémentaires pour tenter d'expliquer les réactions, donnant lieu à la formation de structures cycliques à l'équilibre, et le comportement dynamique des polymères cycliques dont les caractéristiques se distinguent, à différents points de vue, quand on les compare à celles de leurs homologues linéaires de même poids moléculaire.

Il y a lieu de préciser, par ailleurs, que la plupart des expressions analytiques, déduites du calcul des propriétés dynamiques des chaînes cycliques flexibles, sont basées sur le modèle de Zimm-Rouse, selon lequel une chaîne est assimilée à une suite de perles liées entre elles à l'image d'un ressort, qui inclut un équilibre pré-moyenné des interactions hydrodynamiques. Aussi, même les derniers développements, ayant trait aux modèles généraux, et les améliorations apportées au modèle de chaîne Gaussienne reposent sur cette dernière approximation.²

La dynamique des chaînes polymériques flexibles en solution constitue un problème théorique qui a été en partie résolu et la description la plus répandue de la dynamique à basse fréquence s'appuie sur la théorie de Rouse-Zimm;² cependant, celle-ci est basée sur l'approximation de pré-moyennement des interactions hydrodynamiques dont la justification est sujette à des controverses.

Des traitements plus rigoureux, reposant sur la théorie de Kirkwood généralisée, peuvent être seulement approchés au moyen de techniques de perturbation² ou de la théorie du groupe de renormalization.²

Eu égard aux données de simulation rapportées dans la littérature, les propriétés dynamiques des polymères cycliques en solution se différencient sensiblement de celles de leurs homologues linéaires.^{3-8, 10, 12} Ces écarts prennent origine, en particulier, dans la différence de leur comportement thermodynamique, de leurs caractéristiques conformationnelles et de l'évolution temporelle de telles propriétés.⁹ A titre d'exemple, ces faits sont illustrés à travers l'abaissement de la température θ de polymères cycliques en solution diluée dans divers solvants, tels le cyclohexane, le cyclohexane deutérié et la décaline.² En outre, s'agissant d'un polymère cyclique, son coefficient de diffusion est plus grand, indiquant ainsi que les cycles diffusent plus rapidement que leurs homologues linéaires.¹² Ces propriétés ont été examinées récemment pour les homopolymères et les copolymères cycliques au voisinage de la température θ où de tels systèmes ne sont pas perturbés par les interactions de volume exclu.

Il y a environ une décennie, seules certaines caractéristiques des propriétés de diffusion dynamique de polyélectrolytes en solution étaient raisonnablement bien élucidées. Néanmoins, s'agissant des polyions sphériques¹³⁻¹⁶ et des pelotes statistiques semi-flexibles chargées,¹⁷⁻¹⁹ des progrès ont été réalisés en élaborant les modèles théoriques y afférents. Certaines prédictions, basées sur ces théories, ont été confirmées par diverses expériences de diffusion de lumière quasiélastique (QELS)^{20, 21} ou de neutrons utilisant la technique du spin echo (Neutron Spin Echo ou NSE).^{17, 22} Naturellement, de nombreux aspects restent posés et demeurent sans réponse probante parmi lesquels, il y a lieu de citer notamment la transition ordinaire-extraordinaire,²³ le phénomène de frottement dû à la présence d'un électrolyte, l'effet des interactions polyion-polyion sur les forces de frottement, la condensation des contreions dans le cas de systèmes de polymères fortement chargés, etc...; cependant, toutes ces questions ne seront pas abordées dans le cadre du présent travail où nous nous intéressons à un problème quelque peu différent, à savoir la dynamique des mélanges de polymères faiblement chargés en solution suivant qu'ils soient linéaires ou cycliques.

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

Par ailleurs, durant les trois dernières décennies, les propriétés structurales des systèmes polymériques ont fait l'objet d'une grande attention tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. En pratique, afin de mieux cerner l'évolution de telles propriétés, des études actives, en rapport avec leurs comportements statique et dynamique, ont été menées aussi bien en solution qu'à l'état fondu.²⁴ Cependant, le peu de travaux, réalisés sur divers systèmes polymériques de différentes architectures, révèlent notamment que, s'agissant des polymères cycliques en solution, de telles propriétés présentent des écarts par rapport à celles de leurs homologues linéaires.²⁵⁻³⁰

La simulation sur ordinateur³¹ fournit également un excellent moyen pour étudier le comportement physique des matériaux polymériques. Il est impossible de modéliser explicitement le polymère et tous ses atomes. Du fait que la chaîne renferme en moyenne environ 300 millions d'atomes ou même plus, les molécules sont par suite modélisées par une séquence d'unités statistiques appelées perles.

Les simulations sur ordinateur peuvent aider à l'extension de l'intervalle des expériences possibles sur les polymères.³² Il est possible de recourir à des modèles bien conçus dont le traitement expérimental s'avère très complexe. Plus souvent, les données, inaccessibles par les expériences de spectroscopie ou de diffusion, peuvent être analysées, avec une précision satisfaisante, par voie numérique. En particulier, le mouvement des chaînes isolées peut être étudié en l'absence de contraintes.

Les simulations, utilisant des modèles polymériques simplifiés, ont montré clairement la validité du modèle de Rouse pour des chaînes flexibles courtes à l'état fondu et de celui de Zimm pour des chaînes neutres en solution diluée. En d'autres termes, l'effet des chaînes environnantes peut être remplacé par un réseau visqueux,³³ tandis que celui de solvant est reflété par un réseau en présence de

corrélations hydrodynamiques. Pour des chaînes longues en phase fondue,³⁵ l'effet de contraintes topologiques est raisonnablement bien décrit en termes du modèle de reptation (qui, cependant, reste controversé) alors que celui de tube est convenablement confirmé pour les réseaux polymériques. D'autres phénomènes sont, cependant, moins compris. Dans les conditions selon lesquelles (i) la dynamique d'une chaîne subit un effondrement couplé au mouvement du fluide environnant, (ii) il se produit un écrantage hydrodynamique en solution semi-diluée et concentrée et la transition du comportement de Zimm vers celui de Rouse, (iii) la dynamique des chaînes semi-flexibles, (iv) la dynamique et la conformation morphologique dans les mélanges de polymères et (v) le couplage entre le mouvement de la chaîne "freezing" et la transition vitreuse.

A ce égard, il convient de préciser que les petits ions, tels les contreions et les coions, résultant soit de l'ionisation des polymères soit, éventuellement, du sel ajouté, sont assimilés à des particules ponctuelles sans structure et leur dynamique est, par suite, totalement négligée. C'est pourquoi, dans ce qui va suivre, nous concentrons notre attention sur la dynamique effective ou apparente des polyions et examinons la dépendance angulaire de diverses fréquences de relaxation qui gouvernent l'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique mesurables dans différentes conditions de distribution de charge. Il est, par ailleurs, solidement établi que, dans le cas d'un mélange ternaire de deux polymères en solution, les fonctions de corrélation dynamique évoluent au cours du temps suivant un comportement à double exponentielle¹³ et les fréquences de relaxation des modes correspondants sont données par les valeurs propres de la matrice premier cumulant $\underline{\Omega}$. D'autres fréquences, qui revêtent une importance particulière, correspondent aux moyennes pondérées de celles-ci. En outre, en nous appuyant sur des travaux publiés, il y a quelques années, par Akcasu,^{34, 35} et mis à profit par Benmouna et al.³⁶ dans le traitement des propriétés structurales de polyions linéaires, certaines de ces fréquences seront examinées et leurs implications physiques feront l'objet d'une ample discussion.

A la différence des polymères linéaires faiblement chargés qui ont fait l'objet d'études relativement actives, à notre connaissance, seul un nombre relativement restreint de travaux a été dévolu aux propriétés dynamiques des systèmes polymériques non linéaires, tels les polymères cycliques faiblement chargés. Aussi

avons-nous destiné le premier volet de notre travail à l'étude comparative des propriétés de diffusion dynamique de systèmes ternaires d'homopolymères linéaires faiblement chargés et de celles de leurs homologues impliquant les chaînes cycliques correspondantes en solution dans la limite de Rouse et en faisant usage de deux hypothèses selon lesquelles les facteurs de forme des chaînes linéaires et de leurs homologues cycliques sont décrits par les fonctions respectives de Debye et de Casassa, tandis que les rayons de giration sont gouvernés par les interactions de volume exclu.

Par ailleurs, à la différence de Benmouna et al.³⁷ qui ont examiné la dynamique des polymères cycliques en bon solvant en recourant au modèle de Yui-Fujita, nous avons tenté d'élargir une telle étude au cas de systèmes polymériques similaires placés dans les mêmes conditions de solvant en mettant un accent particulier sur les effets de volume exclu sur les propriétés de relaxation dynamique mais en faisant usage du modèle de Bensafi-Benmouna,³⁸ lequel modèle s'accorde relativement bien aussi bien avec les données théoriques et de simulation qu'avec les mesures de diffusion de lumière et de neutrons disponibles dans la littérature consultée.³⁸ Aussi, avons-nous consacré le second volet de notre travail à une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés dynamiques d'homopolymères et de copolymères neutres linéaires et cycliques en bon solvant.

Pour ce faire, nous avons élargi le formalisme théorique, utilisé par Benmouna et al.³⁹ et Bensafi et al.⁴⁰ dans le traitement des propriétés statiques de systèmes ternaires de polymères linéaire et cyclique faiblement chargés en solution, aux propriétés dynamiques de systèmes similaires. Ensuite, nous avons traité des applications de ce formalisme à divers systèmes polymériques placés dans différentes conditions de distribution de charges et comparé nos résultats à ceux rapportés par Joanny et al.,⁴¹ Benoît et al.,⁴² Vilgis et al.¹⁷ et Borsali et al.⁴³

Partant des considérations qui vient d'être exposées plus haut, il y a lieu de rappeler que, d'une part, seul un nombre relativement limité de travaux a été consacré au comportement de diffusion de mélanges de polymères non linéaires faiblement chargés en solution et, d'autre part, une étude détaillée des effets de volume exclu sur les propriétés thermodynamiques et structurales des polymères cycliques en bon solvant et, à fortiori, sur leurs propriétés dynamiques fait défaut. Partant du souci de ne pas gonfler démesurément le présent mémoire, nous n'avons

pas cru utile de reprendre l'exposé de certaines notions théoriques et bases de la physique des polymères en solution et à l'état fondu qui, depuis quelques années, sont largement répandues dans la littérature en langue française; cependant, pour combler quelque peu les lacunes évoquées plus haut, ce mémoire, organisé en trois chapitres, constitue néanmoins une contribution à l'étude comparative des propriétés dynamiques des systèmes polymériques, tels les polymères linéaires et cycliques, placés dans différentes conditions de distribution de charges et de solvant.

Après cette **introduction générale** passant brièvement en revue l'intérêt d'étudier les polymères cycliques, quelques exemples de ces derniers et quelques applications parmi celles qui suscitent le plus d'engouement parmi les chercheurs ainsi que les motivations ayant présidé au choix de ce sujet, **le premier chapitre** traite de la dynamique de mélanges ternaires d'homopolymères cycliques faiblement chargés, en solution, placés dans différentes conditions de distribution de charges.

Cette étude a été motivée autant par le fait que très peu de travaux ont été dévolus à la dynamique de tels systèmes polymériques que par la série d'articles publiés, au cours de la dernière décennie, par Joanny et al.,⁴¹ Vilgis et al.,¹⁷ Borsali et al.,⁴³ Benmouna et coll.³⁷ et par divers auteurs sur ce sujet.

Quant au second chapitre, il est consacré à une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés de diffusion dynamique de polymères linéaires et de leurs homologues cycliques en bon solvant.

Le troisième et dernier chapitre est réservé naturellement à la discussion des résultats, aux conclusions et aux perspectives.



Références

1. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper and Row: New York, 1971.
2. de Gennes, P-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, 1979.
3. Doi, M.; Edwards, S. F. *Dynamics Theory of Polymer Solutions*; Oxford University Press: Oxford, 1986.
4. Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, A. Z. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107.
5. Ewen, B.; Rechter, D. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 1, 134.
6. Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1977**, 18, 1265.
7. Dodgson, K.; Bannister, D. J.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1980**, 21, 663.
8. Higgins, J. S.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* **1979**, 20, 553.
9. Fixman, M. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1954.
10. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, London, 1953.
11. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons: New York-Chichester-Brisbane-Toronto, 1980.
12. Masaco, L.; Zhu, X. X. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 731.
13. Belloni, L.; Drifford, M.; Turq, P. *J. Phys. Lett.* **1985**, L46, 207.
14. Hess, W.; Klein, R. *Adv. Phys.* **1983**, 32, 173.
15. Martenot, J. P.; Galin, J. C.; Picot, C.; Weill, G. *J. Phys.* **1989**, 50, 493.
16. Nallet, F.; Jannink, G.; Hayter, J.; Oberthür, R.; Picot, C. *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, 87.
17. Vilgis, T. A.; Borsali, R. *Phys. Rev.* **1991**, 43, 6857.
18. Genz, U. *Ph.D. Thesis*; University of Konstanz: Germany, 1989.
19. Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5368.
20. Förster, S.; Schmidt, M.; Antonietti, M. *Polymer* **1990**, 31, 781.
21. Sedlacèk, M.; Konak, C.; Stepanek, P.; Jakes, J. *Polymer* **1990**, 31, 253.
22. Schurr, J. M.; Schmitz, K. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 271.
23. Manning, G. S. *Q. Rev. Biophys.* **1978**, 11, 179.
24. Rey, A.; Freire, J. J. and de la Torre, J. G. *Macromolecules* **1990**, 23(17), 3948.

25. Borsali, R. *Light Scattering: Principles & Development*, chap. 8, 255, Ed. Wyn Brown; Oxford University Press: Oxford, 1996.
26. (a) Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **1965**, 50, 730; (b) Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromolecules* **1983**, 16, 813.
27. (a) Roovers, J. *Macromolecules* **1985**, 18, 1359; (b) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1946**, 17, 130.
28. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci.* **1965**, Part A, 3, 605.
29. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II (France)* **1993**, 3, 1041.
30. Burchard, W.; Schmidt, M. *Polymer* **1980**, 21, 745.
31. Leclerc, E. Ph. D Thesis; Université Paris VI: France, 1997.
32. Moe, N. E.; Ediger, M. D. *Macromolecules* **1995**, 28, 2329.
33. Ediger, M. D.; Adolf, D. B. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 116, 73.
34. (a) Borsali, R.; Duval, M.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 816. (b) Borsali, R.; Duval, M.; Benmouna, M. *Polymer* **1989**, 30, 611.
35. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408. (b) Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
36. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F.; Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
37. Benmouna, M.; Borsali, R.; Rinaudo, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1994**, Part B, 32, 985.
38. Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175-183.
39. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen, B. *Recent Devel. in Polymer Science* **1997**, 1, 175.
40. Bensafi, A.; Abdellaoui, I.; Souali, S.; Benahmed, H.; Soulimane, S.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "On the Structural Properties of a Diblock Ring Copolymer and Linear Counterparts in Dilute Solution", Communication Présentée à la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
41. Joanny, J. F.; Leibler, L. *J. Phys. (France)* **1990**, 51, 547.
42. Benoît, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535.
43. Borsali, R.; Duval, M.; Benoît, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1987**, 20, 1112.

CHAPITRE 1

DIFFUSION DYNAMIQUE PAR DES MELANGES DE POLYMERES CYCLIQUES FAIBLEMENT CHARGES EN SOLUTION



1.1. Introduction

Comme cela a été souligné en introduction générale, contrairement aux polymères linéaires faiblement chargés qui ont fait l'objet d'études intensives, la recherche bibliographique réalisée sur le présent thème a révélé que peu de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés dynamiques des systèmes polymériques non linéaires, tels les polymères cycliques faiblement chargés. Pour remédier à cette insuffisance, aussi avons-nous consacré ce chapitre à l'étude comparative de certaines propriétés de diffusion dynamique de systèmes ternaires d'homopolymères cycliques faiblement chargés en solution et de celles des systèmes constitués de leurs homologues linéaires. Pour ce faire, nous avons étendu le formalisme théorique, employé par Benmouna et ses collaborateurs¹ et Bensafi et autres²⁻⁴ dans bon nombre d'études antérieures réalisées sur le comportement de diffusion de systèmes ternaires d'homopolymères linéaire et cyclique faiblement chargés en solution, aux propriétés dynamiques de systèmes similaires. Ensuite, nous avons traité des applications de ce formalisme à divers systèmes polymériques placés dans différentes conditions de distribution de charges et comparé nos résultats à ceux rapportés dans la littérature.

1.2. Formalisme général

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

$$\underline{\underline{S}}(Q,t) = \underline{\underline{S}}(Q) e^{-\underline{\underline{\Omega}}t} \quad (1.1)$$

où $\underline{\underline{S}}(Q) = \underline{\underline{S}}(Q, t = 0)$ représente la matrice de structure statique de l'entité diffusante, tandis que la matrice premier cumulant $\underline{\underline{\Omega}}$ est définie en fonction de cette dernière et de la matrice mobilité généralisée $\underline{\underline{M}}$ comme suit:

$$\underline{\underline{\Omega}}(Q) = Q^2 k_B T \frac{\underline{\underline{M}}(Q)}{\underline{\underline{S}}(Q)} \quad (1.2)$$

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

$$M_i^0 = \frac{\Phi_i}{\xi_i} \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.3)$$

dans laquelle Φ_i et ξ_i désignent respectivement la concentration du polymère i et le coefficient de frottement d'un monomère d'espèce i ($i=1, 2, \dots$).

Le calcul de la matrice $\underline{\underline{\Omega}}(Q)$, via $\underline{\underline{S}}(Q, t)$, se réduit à celui de la matrice de structure statique $\underline{\underline{S}}(Q)$. Dans un travail antérieur, Benmouna et al.¹ ont rapporté l'expression de $\underline{\underline{S}}(Q)$ obtenue en recourant à la formule générale de Zimm:

$$\underline{\underline{S}}^{-1}(Q) = \underline{\underline{S}}_0^{-1}(Q) + \underline{\underline{U}}(Q) \quad (1.4)$$

dans laquelle $\underline{\underline{S}}_0(Q)$ représente la matrice de structure d'un système idéal, sans interaction, dont les éléments sont définis suivant l'équation:⁵

$$S_i^0(Q) = \Phi_i Z_i P_i(Q) \quad (i = 1, 2) \quad (1.5a)$$

où les quantités respectives Z_i et $P_i(Q)$ désignent le degré de polymérisation du polymère i et son facteur de forme, avec:

$$\Phi_1 = x \Phi \quad (1.5b)$$

et

$$\Phi_2 = (1 - x) \Phi \quad (1.5c)$$

où x et Φ correspondent respectivement à la composition du mélange en monomères d'espèce 1 et à la concentration totale en polymère, Φ_1 et Φ_2 étant les fractions volumiques respectives des polymères 1 et 2.

Nous avons admis, par ailleurs, que les polyions cycliques se comportent comme des polymères flexibles et leur facteur de forme est alors décrit par la fonction de Casassa:⁶

$$P_i(Q) = \frac{2}{\sqrt{u_i}} e^{-u_i} \int_0^{\sqrt{u_i}} t^2 dt e^{t^2} \quad (1.6a)$$

S'agissant de leurs homologues linéaires, il est donné par celle de Debye:⁷

$$P_i(Q) = \frac{2}{u_i^2} (e^{-u_i} + u_i - 1) \quad (1.6b)$$

dans laquelle la quantité u_i s'exprime comme suit:

$$u_i = Q^2 R_{gii}^2 = Q^2 \frac{Z_i l^2}{6} \quad (1.7a)$$

Outre ces hypothèses, tout comme dans le cas des chaînes linéaires, nous avons eu recours à celle qui admet que le rayon de giration R_{gii} ($i=1,2$) des chaînes cycliques est entièrement gouverné par les interactions de volume exclu. S'agissant du calcul de leur rayon de giration en bon solvant, il repose sur le modèle, proposé récemment par Bensafi et Benmouna,⁸ selon lequel la distance quadratique moyenne entre deux points i et j , séparés par z monomères le long d'une portion de chaîne gonflée, est définie suivant la relation:

$$\langle r_z^2 \rangle = z^{1+\varepsilon} \left(1 - \frac{z}{Z}\right)^{1+\varepsilon} l^2 \quad (1.7b)$$

En combinant l'expression définissant le rayon de giration d'un polymère de structure quelconque:

$$R_g^2 = \frac{1}{Z^2} \int_0^Z dz (Z-z) \langle r_z^2 \rangle \quad (1.7c)$$

et l'équation (1.7b), il vient:

$$R_{g\text{ir}}^2 = Z^{1+\varepsilon} l_i^2 \int_0^1 dx (1-x)^{2+\varepsilon} x^{1+\varepsilon} \quad (1.7d)$$

où $\varepsilon = 0.066$ et l_i représentent respectivement l'incrément de l'exposant effectif et la longueur statistique d'un monomère d'espèce i . Il y a lieu de préciser à ce stade que la valeur choisie de ε est celle qui a été retenue antérieurement par Benmouna et al.⁹

Pour donner une représentation raisonnable des polymères faiblement chargés, nous avons fait usage des dernières hypothèses pour signifier que les propriétés conformationnelles des chaînes de polymère, indépendamment de leur architecture, sont dominées par les interactions thermodynamiques (ou de volume exclu) et que la rigidité locale, probablement due au potentiel électrostatique, est négligée. Naturellement, si le besoin d'introduire l'effet de rigidité électrostatique locale dans les expressions de $P_i(Q)$ et de $R_{g\text{ir}}$ s'avérait nécessaire, il conviendrait de recourir à l'un des nombreux modèles, disponibles dans la littérature, basés sur le concept de la longueur de persistance.¹⁰

Quant à la matrice d'interaction \underline{U} , elle est donnée par la somme de la matrice ordinaire de volume exclu \underline{V} et de celle d'interaction électrostatique:

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{V}} + \alpha(Q) \underline{\underline{f}} \underline{\underline{f}}^T \quad (1.8a)$$

Les éléments de la matrice $\underline{\underline{V}}$ sont les paramètres usuels de volume exclu v_{ij} qui peuvent être écrits, en fonction des paramètres d'interaction de Flory-Huggins χ_{is} et de la concentration du solvant Φ_s , conformément aux deux équations respectives:¹¹

$$i=j \quad v_{ii} = \frac{1}{\Phi_s} - 2\chi_{is} \quad (1.8b)$$

et

$$i \neq j \quad v_{ij} = \frac{1}{\Phi_s} - \chi_{is} - \chi_{js} + \chi_{ij} \quad (1.8c)$$

La quantité $\alpha(Q)$, décrivant l'interaction électrostatique, est définie par:

$$\alpha(Q) \underline{\underline{f}} \underline{\underline{f}}^T = \alpha(Q) \begin{pmatrix} f_1^2 & \mu_{12} f_1 f_2 \\ \mu_{12} f_1 f_2 & f_2^2 \end{pmatrix} \quad (1.9a)$$

avec:

$$\alpha(Q) = \frac{4\pi l_B}{Q^2 + \kappa^2} \quad (1.9b)$$

où $\underline{\underline{f}}$ est un vecteur colonne dont les éléments f_i représentent les valences apparentes des monomères i , appelées communément fractions de charge ($0 < f_i < 1$), $\underline{\underline{f}}^T$ étant le vecteur transposé de $\underline{\underline{f}}$. Quant à longueur de Bjerrum, qui, dans le cas de l'eau, est de l'ordre de 7Å, elle s'exprime suivant la relation:

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \quad (1.9c)$$



dans laquelle e , ϵ et k_B représentent respectivement l'amplitude de la charge de l'électron, la permittivité diélectrique du solvant et la constante de Boltzmann, tandis que la quantité κ^{-1} , désignant la longueur d'écran de Debye-Hückel, s'écrit comme suit:

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left[\sum_i (f_i \Phi_i) + \Phi_{\text{sel}} \right] \quad (1.9d)$$

où $\Phi_{ci} = f_i \Phi_i$ et Φ_{sel} représentent les concentrations respectives en contreions d'espèce i et en sel ajouté.

Pour des raisons de simplicité, nous avons admis, par ailleurs, que la charge des petits ions (contreions et coions), résultant de l'ionisation des polymères et, éventuellement, du sel ajouté, est égale en valeur absolue à celle de l'électron.

Il y a lieu de rappeler que le présent formalisme, applicable à un nombre arbitraire de constituants polymériques, sera limité ici aux mélanges ternaires de deux polymères en solution quelle que soit l'architecture des chaînes. Dans ce cas, l'ordre des matrices sera égal à deux et la matrice $\underline{\underline{\Omega}}$ aura deux valeurs propres Γ et Γ' .

En résolvant l'équation (1.1), il apparaît que toutes les fonctions de corrélation dynamique partielles se développent suivant deux formes exponentielles:^{12, 13}

$$S_{ij}(Q, t) = a_{ij} e^{-\Gamma t} + a'_{ij} e^{-\Gamma' t} \quad (i, j = 1, 2) \quad (1.10a)$$

où les amplitudes a_{ij} et a'_{ij} peuvent être aisément exprimées en fonction des éléments S_{ij} et Ω_{ij} ,¹ tandis que les deux fréquences respectives Γ et Γ' sont données successivement par:

$$\Gamma = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{11} S_{22} + M_{22} S_{11} + \left[(M_{11} S_{22} - M_{22} S_{11})^2 + 4M_{11} M_{22} S_{12}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1.10b)$$

et

$$\Gamma' = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{11} S_{22} + M_{22} S_{11} - \left[(M_{11} S_{22} - M_{22} S_{11})^2 + 4M_{11} M_{22} S_{12}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1.10c)$$

avec:

$$\Delta S = S_{11}S_{22} - S_{12}^2 \quad (1.10d)$$

Il va sans dire que les grandeurs Γ et Γ' ne sont pas les seules fréquences qui gouvernent l'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique. D'autres fréquences, comme celles correspondant aux moyennes pondérées de Γ et Γ' ,⁹ revêtent aussi une importance en raison de leur sens physique particulier. Nous examinerons, par conséquent, deux fréquences: la première, Γ_1 , correspondant à la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique totale $S_T(Q, t)$, est donnée par:

$$S_T(Q, t) = S_{11}(Q, t) + S_{22}(Q, t) + S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t) \quad (1.11a)$$

S'agissant de la seconde, Γ_1 , qui reflète la relaxation initiale de la fonction de corrélation dynamique intermédiaire, elle s'exprime comme suit:

$$\Phi^2 S_1(Q, t) = \frac{S_{11}(Q, t)}{x^2} + \frac{S_{22}(Q, t)}{(1-x)^2} - \frac{S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t)}{x(1-x)} \quad (1.11b)$$

où $x = \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2}$ est la composition du mélange en polymère 1.

Il y a lieu de noter que ces fonctions de corrélation dynamique sont directement mesurables par les techniques de diffusion de lumière quasi-élastique ou de neutrons. Pour situer les conditions dans lesquelles elles sont accessibles, il convient de rappeler qu'elles peuvent être exprimées, en termes des facteurs $S_{ij}(Q, t)$ et de ceux de contraste $(a_i - s)$ (quand on a recours aux neutrons), ou des incréments d'indice de réfraction $\left(\frac{\partial n}{\partial \Phi} \right)_i$, (quand la lumière est utilisée), suivant la relation:

$$S(Q, t) = (a_1 - s)^2 S_{11}(Q, t) + (a_2 - s)^2 S_{22}(Q, t) + (a_1 - s)(a_2 - s)[S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t)] \quad (1.12)$$

Cependant, si les longueurs de diffusion des deux espèces de monomères sont égales ($a_1 = a_2$), la quantité $S(Q, t)$ sera alors proportionnelle à $S_1(Q, t)$; dans le cas contraire et si les grandeurs a_1 , a_2 et x sont choisies de telle manière que le contraste moyen soit nul, il vient:

$$(a_1 - s)x + (a_2 - s)(1 - x) = 0 \quad (1.13)$$

La fonction $S(Q, t)$ est alors reliée à $S_1(Q, t)$ suivant l'expression:

$$S(Q, t) = (a_1 - s)^2 x^2 \Phi^2 S_1(Q, t) \quad (1.14)$$

dans laquelle la fonction de diffusion intermédiaire, $S_1(Q, t)$ est définie par l'équation (1.11b).

Avant d'entamer l'analyse détaillée de telles fonctions de corrélation et de leurs fréquences de relaxation, à l'exception du rayon de giration R_{gr} des chaînes cycliques en bon solvant qui est de l'ordre de 93Å, les paramètres numériques, choisis dans le cadre du présent travail ($Z = 10^4$, $l_B = 7 \text{Å}$, $R_{g1} = 135 \text{Å}$, $v = 30 \text{Å}^3$, $\chi/v = 0.1$ et $v\Phi Z = 1$) sont similaires à ceux employés antérieurement par Benmouna et al.⁹ dans le traitement des propriétés statiques et dynamiques des mélanges ternaires de polymères linéaires faiblement chargés en solution; dans le même ordre d'idées, nous rappelons, ci-après, quelques résultats importants en rapport avec la dynamique d'un polyion isolé en solution.

1.3. Applications

1.3.1. Cas d'un polyion isolé en solution

Dans ce cas, les équations matricielles se réduisent à des équations scalaires et la fonction de corrélation dynamique $S(Q, t)$ varie suivant une exponentielle simple avec un taux de décroissance (ou de relaxation) $\Omega(Q)$. Cette description suggère que les contreions ne contribuent pas au signal de diffusion (contraste nul par rapport au

solvant) et leur dynamique est totalement omise. Par conséquent, il vient:

$$S(Q, t) = S(Q) e^{-\Omega t} \quad (1.15a)$$

où, dans la limite de Rouse, la grandeur Ω est donnée par:

$$\Omega = \frac{kT}{\xi} Q^2 \frac{\Phi}{S(Q)} \quad (1.15b)$$

et l'expression de $S(Q)$, rapportée dans la référence 14, s'écrit comme suit:

$$S(Q) = \frac{\Phi Z P(Q)}{1 + [v + \alpha(Q) f^2] \Phi Z P(Q)} \quad (1.15c)$$

où v représente le paramètre de volume exclu du polymère.

La combinaison des expressions (1.15b) et (1.15c) conduit à celle de Ω qui peut se mettre sous la forme:

$$\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = \frac{1 + [v + \alpha(Q) f^2] \Phi Z P(Q)}{P(Q)} \quad (1.16a)$$

où D_0 , désignant le coefficient de diffusion d'une chaîne isolée, s'exprime suivant la relation:

$$D_0 = \frac{k_B T}{Z \xi} \quad (1.16b)$$

dans laquelle ξ représente le coefficient de frottement monomérique.

Par ailleurs, l'équation (1.16a) peut s'écrire sous la forme simple suivante:

$$\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = \left[\frac{\Omega}{D_0 Q^2} \right]_{\text{neutre}} + \alpha(Q) f^2 \Phi Z \quad (1.16c)$$

avec:

$$\left[\frac{\Omega}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutre}} = \frac{1 + v\Phi Z P(Q)}{P(Q)} \quad (1.16d)$$

Les variations de la grandeur $\Omega/D_0 Q^2$, en fonction de QR_g , sont illustrées sur la figure 1.1 pour diverses valeurs du paramètre de charge f . Dans la limite d'une chaîne neutre ($f=0$), on observe une variation angulaire de Ω , bien connue dans la littérature, indépendamment de l'architecture du polymère; en effet, lorsque $Q \rightarrow 0$, la quantité $\frac{\Omega}{D_0 Q^2} = 1 + v\Phi Z$ prend, dans les conditions numériques de la figure 1.1, la valeur 2 puisque $v\Phi Z = 1$. Il y a lieu de noter, par ailleurs, que, dans la limite thermodynamique (i.e. à $Q = 0$) et pour toutes les valeurs de f , le rapport $\Omega/D_0 Q^2$ reste fini.

A mesure que l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion Q augmente, le comportement asymptotique, dans l'intervalle de Q où $QR_g \gg 1$, conduit à la loi classique de diffusion de Rouse $\Omega \approx Q^4$. S'agissant d'un polymère chargé, le rapport $\Omega/D_0 Q^2$ croît quand Q tend vers 0. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que la valeur de f est plus grande. Il y a lieu de préciser que, dans le cadre du présent modèle, $\Omega/D_0 Q^2$ tend vers une valeur constante quand $Q \rightarrow 0$, impliquant ainsi que la dynamique des polyions est de nature diffusive, à l'opposé des conclusions précédentes qui, dans le domaine des petites valeurs de Q , attribuaient l'accroissement de $\Omega/D_0 Q^2$ au mode plasmon.

Ce comportement résulte du fait que nous ayons négligé la dynamique des petits ions. Si ces derniers contribuent comme des constituants à part entière dans le mélange et leur dynamique est explicitement prise en compte, on obtient un mode qui s'apparente à la relaxation des fluctuations de concentration du polyion et un autre mode plasmon chargé dont la fréquence tend vers une valeur constante quand $Q \rightarrow 0$.

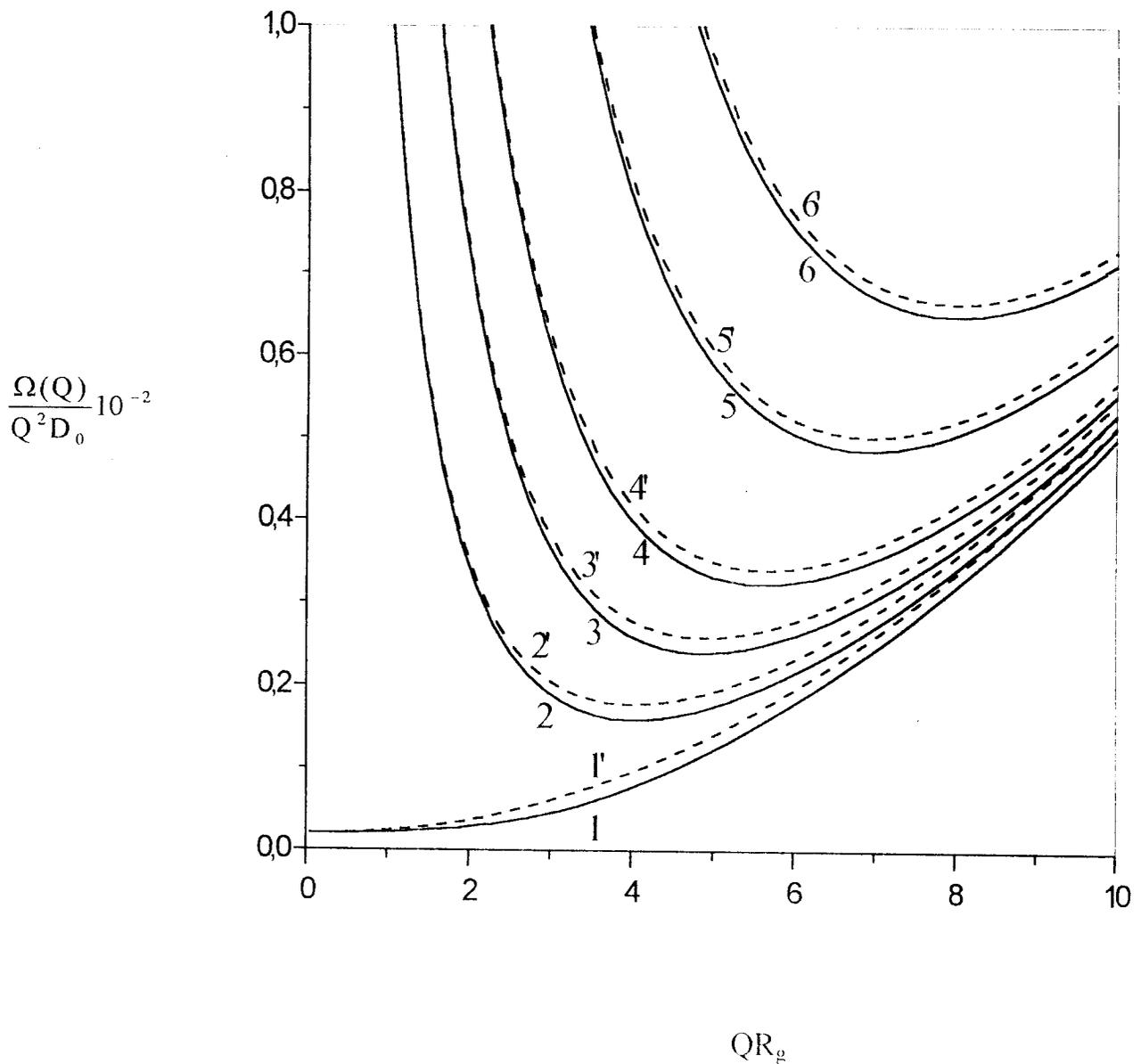


Fig. 1.1. Variations de la quantité $\Omega(Q)/Q^2D$, en fonction de QR_g , dans le cas de polyions isolés en solution, pour différentes valeurs du paramètre de charge f . Les courbes en traits continus représentent les chaînes cycliques, tandis que celles en traits discontinus correspondent à leurs homologues linéaires. Les courbes (1 à 6) et (1' à 6') correspondent respectivement à $f=0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$ et 0.2 .

Tous ces aspects ont été discutés antérieurement par plusieurs auteurs.^{15-21,13, 14, 22} Dans ce qui suit, on peut aisément mettre en évidence, dans le cadre du présent modèle, les effets de concentration du polymère et de sel ajouté sur la dépendance angulaire de la grandeur $\Omega/D_0 Q^2$. Mais, ces effets étant suffisamment traités dans la littérature, il n'est, par conséquent, pas nécessaire d'y revenir encore.

La question qui se pose est de savoir comment ce comportement est modifié lorsqu'on ajoute, à la solution, un second polymère chargé ou neutre, suivant que les chaînes soient linéaires ou cycliques. Pour tenter de répondre à cette question, la première observation, digne d'être relevée ici, réside dans l'apparition d'un second mode.

Dans ce qui va suivre, nous examinerons les variations des deux modes pour différentes conditions de distributions de charge.

1.3.2. Cas d'un mélange ternaire de deux polymères en solution

1.3.2.1. Fréquences des modes propres Γ et Γ'

On peut aisément vérifier que les fréquences propres Γ et Γ' prennent les formes:

$$\Gamma = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{11} S_{22} + M_{22} S_{11} + \left[(M_{11} S_{22} - M_{22} S_{11})^2 + 4M_{11} M_{22} S_{12}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1.17a)$$

et

$$\Gamma' = Q^2 \frac{k_B T}{2\Delta S} \left\{ M_{11} S_{22} + M_{22} S_{11} - \left[(M_{11} S_{22} - M_{22} S_{11})^2 + 4M_{11} M_{22} S_{12}^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1.17b)$$

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

$$M_{11} = \frac{x\Phi}{\xi_1} \quad (1.17d)$$

$$M_{22} = \frac{(1-x)\Phi}{\xi_2} \quad (1.17e)$$

$$M_{12} = M_{21} = 0 \quad (1.17f)$$

Le rapprochement des équations (1.4), (1.5) et (1.8) permet d'accéder aux expressions des facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$. En adoptant la simplification décrite dans la référence 14(b) qui suggère, sans perdre de généralité, que les paramètres thermodynamiques v_{ij} satisfont aux conditions suivantes:

$$\begin{aligned} v_{11} &= v_{22} = v \\ v_{12} &= v + \chi \\ \chi &= \chi_{12} \end{aligned} \quad (1.18a)$$

et les paramètres de taille sont choisis de telle sorte que:

$$Z_1 = Z_2 = Z \quad (1.18b)$$

$$P_1(Q) = P_2(Q) = P(Q) \quad (1.18c)$$



Les facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$ deviennent alors:

$$S_{11}(Q) = \frac{x\Phi Z P(Q) \left\{ 1 + \left[v + \alpha(Q) f_2^2 \right] (1-x)\Phi Z P(Q) \right\}}{D(Q)} \quad (1.19a)$$

$$S_{22}(Q) = \frac{(1-x)\Phi Z P(Q) \left\{ 1 + \left[v + \alpha(Q) f_1^2 \right] x\Phi Z P(Q) \right\}}{D(Q)} \quad (1.19b)$$

$$S_{21}(Q) = S_{12}(Q) = - \frac{x(1-x) \left[v + \chi + \alpha(Q) \mu f_1 f_2 \right] \Phi^2 Z^2 P^2(Q)}{D(Q)} \quad (1.19c)$$

où le dénominateur $D(Q)$ est donné par la relation:

$$D(Q) = D_{\text{neutre}} + \alpha(Q) \left\{ x f_1^2 + (1-x) f_2^2 + v_c x(1-x)\Phi Z P(Q) \right\} \Phi Z P(Q) \quad (1.19d)$$

dans laquelle, dans la limite neutre, le dénominateur $D(Q)$ s'exprime comme suit:



$$D_{\text{neutre}} = 1 + \left\{ v\Phi ZP(Q) - \chi(2v + \chi)x(1-x)\Phi^2 Z^2 P^2(Q) \right\} \quad (1.19e)$$

et

$$v_c = v(f_1 - \mu f_2)^2 - 2\chi\mu f_1 f_2 \quad (1.19f)$$

où le paramètre de signe $\mu = +1$ si les charges des polyions sont de même signe et dans le cas contraire, $\mu = -1$.

Si on admet que les coefficients de frottement sont égaux, soit $\xi_1 = \xi_2 = \xi$, Γ et Γ' peuvent s'exprimer alors sous les formes simples suivantes:

$$\frac{\Gamma}{Q^2 D_0} = \frac{1}{P(Q)} \left\{ 1 + \frac{\Phi Z P(Q)}{2} [xU_{11} + (1-x)U_{22} + \left[(xU_{11} - (1-x)U_{22})^2 + 4x(1-x)U_{12}^2 \right]^{1/2}] \right\} \quad (1.20a)$$

et

$$\frac{\Gamma'}{Q^2 D_0} = \frac{1}{P(Q)} \left\{ 1 + \frac{\Phi Z P(Q)}{2} [xU_{11} + (1-x)U_{22} - \left[(xU_{11} - (1-x)U_{22})^2 + 4x(1-x)U_{12}^2 \right]^{1/2}] \right\} \quad (1.20b)$$

dans lesquelles les éléments de la matrice d'interaction totale U_{ij} s'écrivent comme suit:

$$U_{11} = v + \alpha(Q)f_1^2 \quad (1.20c)$$

$$U_{22} = v + \alpha(Q)f_2^2 \quad (1.20d)$$

$$U_{12} = U_{21} = v + \chi + \alpha(Q)\varepsilon f_1 f_2 \quad (1.20e)$$

1.3.2.2. Pente initiale de $S_T(Q,t)$

L'évolution temporelle du facteur de structure dynamique total $S_T(Q,t)$ est aussi gouvernée par les deux fréquences Γ et Γ' suivant l'équation:

$$S_T(Q,t) = a_T e^{-\Gamma t} + a'_T e^{-\Gamma' t} \quad (1.21)$$

où les amplitudes a_{τ} et a'_{τ} peuvent être aisément exprimées en termes des éléments Ω_{ij} et S_{ij} . Cependant, nous nous bornerons ici à examiner la fréquence Γ_{τ} , correspondant à la moyenne pondérée par rapport à ces amplitudes, qui coïncide avec la fréquence de relaxation initiale du facteur de structure dynamique $S_{\tau}(Q, t)$, soit:

$$\Gamma_{\tau} = - \left. \frac{\partial}{\partial t} \ln S_{\tau}(Q, t) \right|_{t=0} = \frac{a_{\tau} \Gamma + a'_{\tau} \Gamma'}{a_{\tau} + a'_{\tau}} \quad (1.22a)$$

ou encore:

$$\Gamma_{\tau} = k_B T Q^2 \frac{M_{\tau}(Q)}{S_{\tau}(Q)} \quad (1.22b)$$

Dans la limite de Rouse, la mobilité totale M_{τ} est donnée par:

$$M_{\tau}(Q) = \frac{\Phi}{\xi} \quad (1.22c)$$

Le facteur de structure total $S_{\tau}(Q)$, déduit à partir des équations (1.19a) à (1.19c), s'écrit sous la forme:

$$S_{\tau}(Q) = \frac{\Phi Z P(Q) \left\{ 1 - 2x(1-x) \Phi Z P(Q) \left[x - \frac{1}{2} \alpha(Q) (f_1 - \mu f_2)^2 \right] \right\}}{D(Q)} \quad (1.23)$$

dans laquelle la quantité $D(Q)$ est donnée par les équations (1.19d) à (1.19f).

La substitution des équations (1.22c) et (1.23) dans l'équation (1.22b) conduit au résultat suivant:

$$\frac{\Gamma_{\tau}}{Q^2 D_0} = \frac{D(Q)}{P(Q) \left\{ 1 - 2 \left[\chi - \frac{1}{2} \alpha(Q) (f_1 - \omega f_2)^2 \right] x(1-x) \Phi Z P(Q) \right\}} \quad (1.24)$$

Dans le cas d'un mélange de deux polymères en solution, dont seul le premier est chargé ($f_1 \neq 0$ et $f_2 = 0$), en rapprochant les équations (1.19) et (1.24), on obtient:

$$\frac{\Gamma_T}{D_0 Q^2} = \frac{D_{\text{neutre}} + \alpha(Q) x f^2 [1 + v(1-x)\Phi Z P(Q)] \Phi Z P(Q)}{P(Q) \left\{ 1 + 2 \left[\frac{\alpha(Q) f^2}{2} - \chi \right] x(1-x)\Phi Z P(Q) \right\}} \quad (1.25)$$

Du fait que, dans l'équation (1.25), les termes électrostatiques prédominent à la fois dans le numérateur et le dénominateur, comme attendu, ces deux contributions se compensent dans le domaine des faibles valeurs de Q , à l'intérieur duquel l'augmentation de la quantité $\Gamma_T/Q^2 D_0$ devrait être alors moindre. C'est, en effet, le cas, comme il a été montré sur la figure 1.2a qui révèle qu'une teneur en polymère neutre égale à 20% suffit pour abaisser significativement la valeur de $\Gamma_T/Q^2 D_0$, dans ce domaine de Q , par opposition au comportement mis en évidence sur la figure 1.1. Si les charges des polymères sont de mêmes signes, l'expression de Γ_T prend une forme particulièrement simple. En substituant $f_1 = f_2 = f$ et $\mu = +1$ dans les équations (1.19f) et (1.24), il vient:

$$\frac{\Gamma_T}{D_0 Q^2} = \frac{D_{\text{neutre}} + \alpha(Q) f^2 [1 - 2\chi(1-x)x\Phi Z P(Q)] \Phi Z P(Q)}{P(Q) \{1 - 2\chi x(1-x)\Phi Z P(Q)\}} \quad (1.26a)$$

soit:

$$\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} = \left[\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutre}} + \alpha(Q) f^2 \Phi Z \quad (1.26b)$$

avec:

$$\left[\frac{\Gamma_T}{Q^2 D_0} \right]_{\text{neutre}} = \frac{D_{\text{neutre}}}{P(Q) \{1 - 2\chi x(1-x)\Phi Z P(Q)\}} \quad (1.26c)$$

L'équation (1.26b), ayant une forme similaire à celle de l'équation (1.16c) établie dans le cas d'un polyion isolé, devrait conduire à des courbes équivalentes à celles représentées sur la figure 1.1. La figure 1.2b représente les variations de $\Gamma_T/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour des polyélectrolytes dont les charges sont de mêmes signes ($f_1 = f_2 = f$ et $\mu = +1$) et pour différentes valeurs de f .

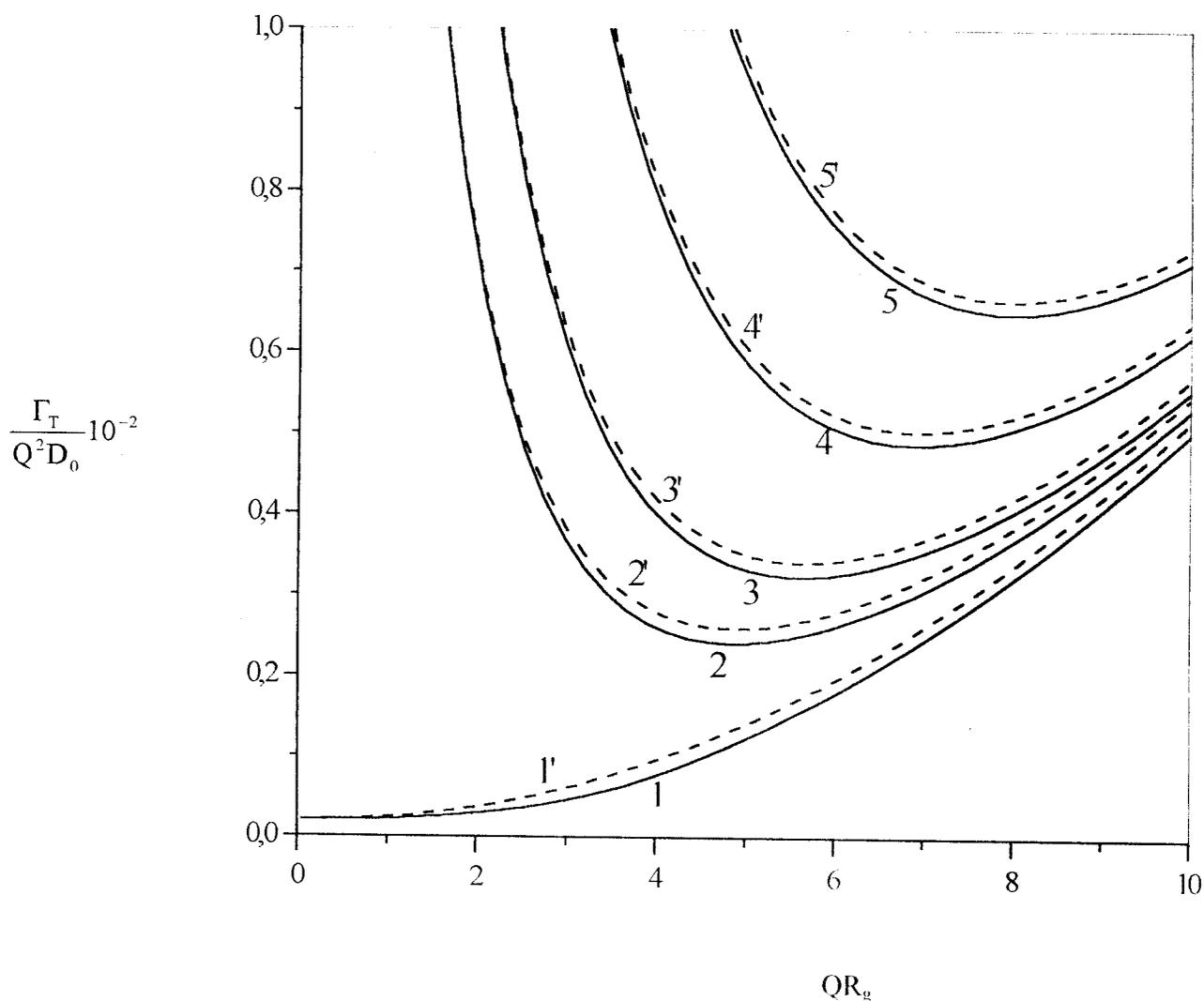


Fig. 1.2a. Variations de la quantité $\Gamma_T(Q)/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour un mélange de deux homopolymères en solution dont seul le premier est chargé ($f_1 \neq 0$, $f_2 = 0$) et différentes valeurs du paramètre de charge f_1 . Les courbes (1 à 6) et (1' à 6') correspondent respectivement à $f_1 = 0$ (mélange de polymères neutres), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.3.

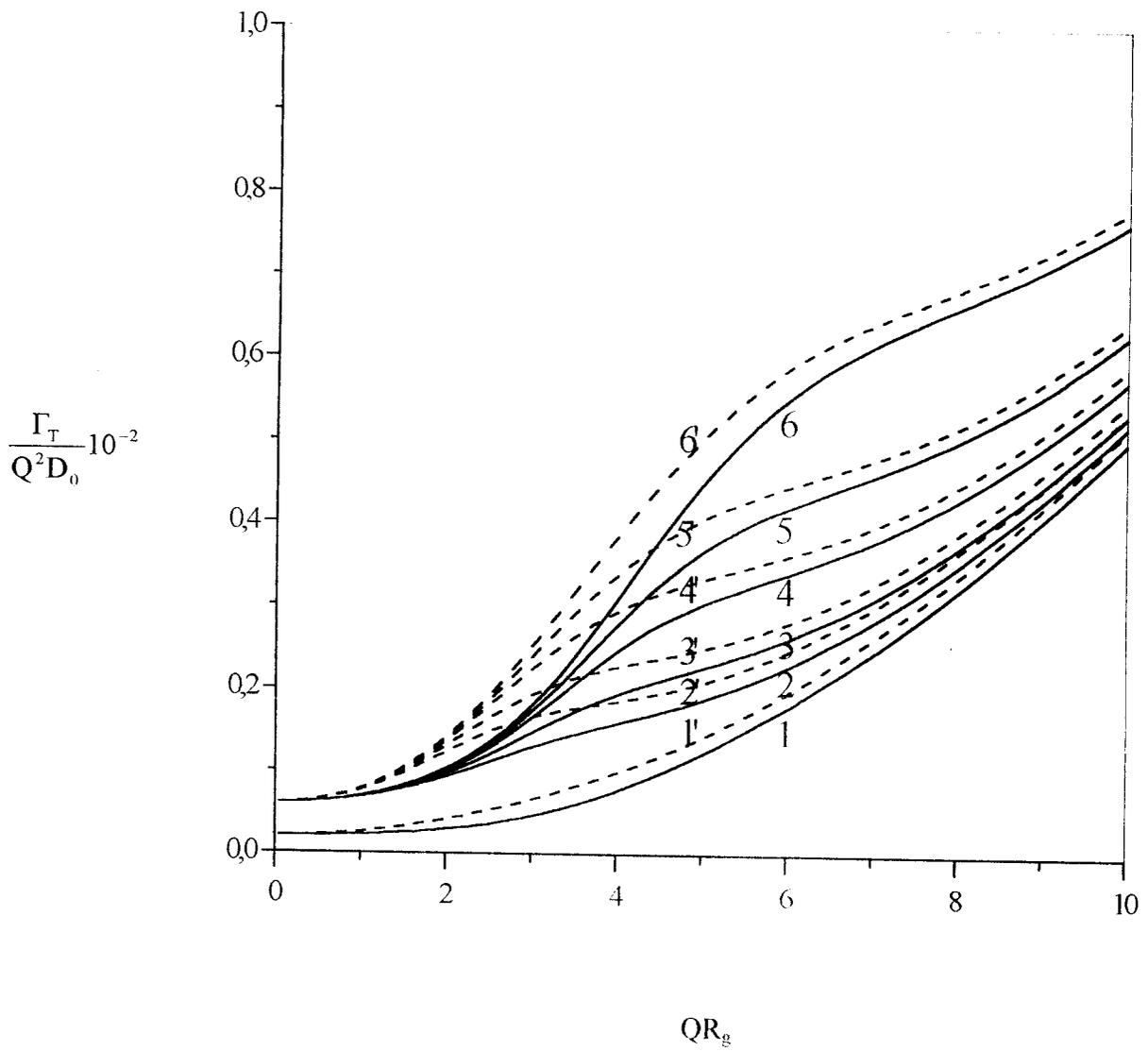


Fig. 1.2b. Variations de la quantité $\Gamma_T(Q)/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour un mélange de deux polyions en solution ayant des charges de même signe ($f_1=f_2=f$, $\mu=+1$) et différentes valeurs du paramètres de charge f . Les courbes (1 à 5) et (1' à 5') correspondent respectivement à $f=0$ (mélange de polymères neutres), 0.075, 0.1, 0.15 et 0.2.

A la lumière de cette figure, il apparaît un accroissement substantiel de Γ_T/Q^2D_0 dans le domaine des faibles valeurs de Q , indiquant un effet polyélectrolyte significatif, comme le montre également l'une ou l'autre des équations (1.26a) ou (1.26b). Notons que les courbes, correspondant aux cycles, se situent en-dessous de celles de leurs homologues linéaires, ce qui signifie que ces derniers diffusent mieux que les premiers.

1.3.2.3. Pente initiale de $S_1(Q, t)$

La quantité $S_1(Q, t)$ est une fonction de corrélation intéressante car elle est directement mesurable par des expériences de diffusion de lumière ou de neutrons, dans les conditions de contraste moyen nul:

$$(a_1 - s)x + (a_2 - s)(1-x) = 0 \quad (1.27)$$

Dans ce cas, le facteur de structure dynamique $S(Q, t)$ devient proportionnel à $S_1(Q, t)$ comme suit:

$$S(Q, t) = (a_1 - s)^2 x^2 \Phi^2 S_1(Q, t) \quad (1.28a)$$

où la fonction $S_1(Q, t)$ est définie par l'équation (1.11b), soit:

$$\Phi^2 S_1(Q, t) = \frac{S_{11}(Q, t)}{x^2} + \frac{S_{22}(Q, t)}{(1-x)^2} - \frac{S_{12}(Q, t) + S_{21}(Q, t)}{x(1-x)} \quad (1.28b)$$

Il est aisé de montrer que $S_1(Q, t)$ décroît au cours du temps suivant la fonction bimodale:^{12, 13}

$$S_1(Q, t) = a_1 e^{-\Gamma_1 t} + a_1' e^{-\Gamma_1' t} \quad (1.29)$$

et sa relaxation initiale est gouvernée par la fréquence, Γ_1' , conformément à la relation:

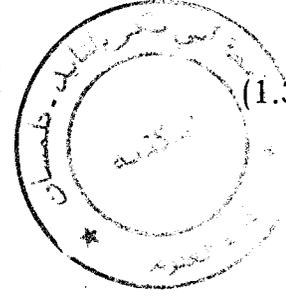
$$\Gamma_1 = - \left. \frac{\partial}{\partial t} \ln S_1(Q, t) \right|_{t=0} = \frac{a_1 \Gamma + a_1' \Gamma'}{a_1 + a_1'} \quad (1.30a)$$

En combinant les équations générales, exprimant a_1 , a_1' , Γ et Γ' en fonction des éléments Ω_{ij} et S_{ij} , on obtient:

$$\Gamma_1 = k_B \Gamma Q^2 \frac{M_1(Q)}{S_1(Q)} \quad (1.30b)$$

où la mobilité intermédiaire $M_1(Q)$ est donnée par:

$$\Phi^2 M_1(Q) = \frac{M_{11}(Q)}{x^2} + \frac{M_{22}(Q)}{(1-x)^2} - \frac{M_{12}(Q) + M_{21}(Q)}{x(1-x)} \quad (1.30c)$$



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

$$\Phi^2 M_1 = \frac{1}{\xi x(1-x)} \quad (1.30d)$$

En outre, le calcul de $S_1(Q) = S_1(Q, t=0)$, basé sur les éléments $S_{ij}(Q)$ donnés par les équations (1.19a) à (1.19c), conduit au résultat suivant:

$$\Phi^2 S_1(Q) = \frac{ZP(Q)[1 + \vartheta \Phi ZP(Q)]}{x(1-x)D(Q)} \quad (1.30e)$$

où la quantité $D(Q)$ est définie par les équations (1.19d) et (1.19e), tandis que la quantité ϑ est donnée par:

$$\vartheta = x^2 U_{11} + (1-x)^2 U_{22} + 2x(1-x)U_{12} \quad (1.30f)$$

En substituant les équations (1.20c) à (1.20e) dans l'équation (1.30f), on obtient:

$$\vartheta = v + 2x(1-x)\chi + \alpha(Q) [x f_1 + \varepsilon(1-x) f_2] \quad (1.30g)$$



tandis que le rapprochement des équations (1.30d) à (1.30g) avec l'équation (1.30b) fournit la relation exprimant Γ_1 :

$$\frac{\Gamma_1}{Q^2 D_0} = \frac{D(Q)}{P(Q) \left\{ 1 + [v + 2x(1-x)\chi + \alpha(Q)(xf_1 + (1-x)\varepsilon f_2)]^2 [\Phi Z P(Q)] \right\}} \quad (1.31)$$

Sur la figure 1.3a, nous avons représenté les variations de $\Gamma_1/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour un mélange de deux polymères en solution, dont un seul est chargé ($f_1 \neq 0$ et $f_2 = 0$), et différentes valeurs de f_1 . Cette figure fait apparaître un comportement similaire à celui mis en évidence sur la figure 1.1 et une sensibilité relativement faible au paramètre de charge f_1 . La figure 1.3b confirme ce comportement puisqu'elle illustre le cas d'un mélange de deux polymères chargés pour une valeur donnée de f_1 ($f_1 = 0.1$) et différentes valeurs de f_2 variant de 0 à 0.1. Les courbes sont pratiquement similaires pour toutes les valeurs de f_2 et sont très peu affectées par le paramètre de charge. Un léger écart entre les courbes correspondantes aux deux espèces cycliques et linéaires est observé du fait que nous avons probablement considéré que la qualité du solvant vis-à-vis de celles-ci était identique. Il y a lieu de préciser aussi que ces courbes peuvent être reproduites dans d'autres conditions de distribution de charges avec des conclusions similaires.

1.4. Conclusions

Nous avons décrit la dynamique des mélanges de polymères cycliques faiblement chargés en solution. Nous avons cependant considéré en détails le cas des mélanges ternaires de deux polymères en solution, bien que le formalisme général adopté soit applicable à un nombre arbitraire de constituants polymériques.^{1, 13} La solution considérée comprend aussi, outre le solvant ordinaire, tous les petits ions, tels les contreions provenant de l'ionisation des polymères et, éventuellement, du sel ajouté. Nous avons supposé que les petits ions sont ponctuels, sans structure et ne contribuent pas au signal de diffusion ou aux propriétés d'interaction, à l'exception de l'écrantage de l'interaction électrostatique et de la condition de neutralité électrique globale où leur présence se manifeste.

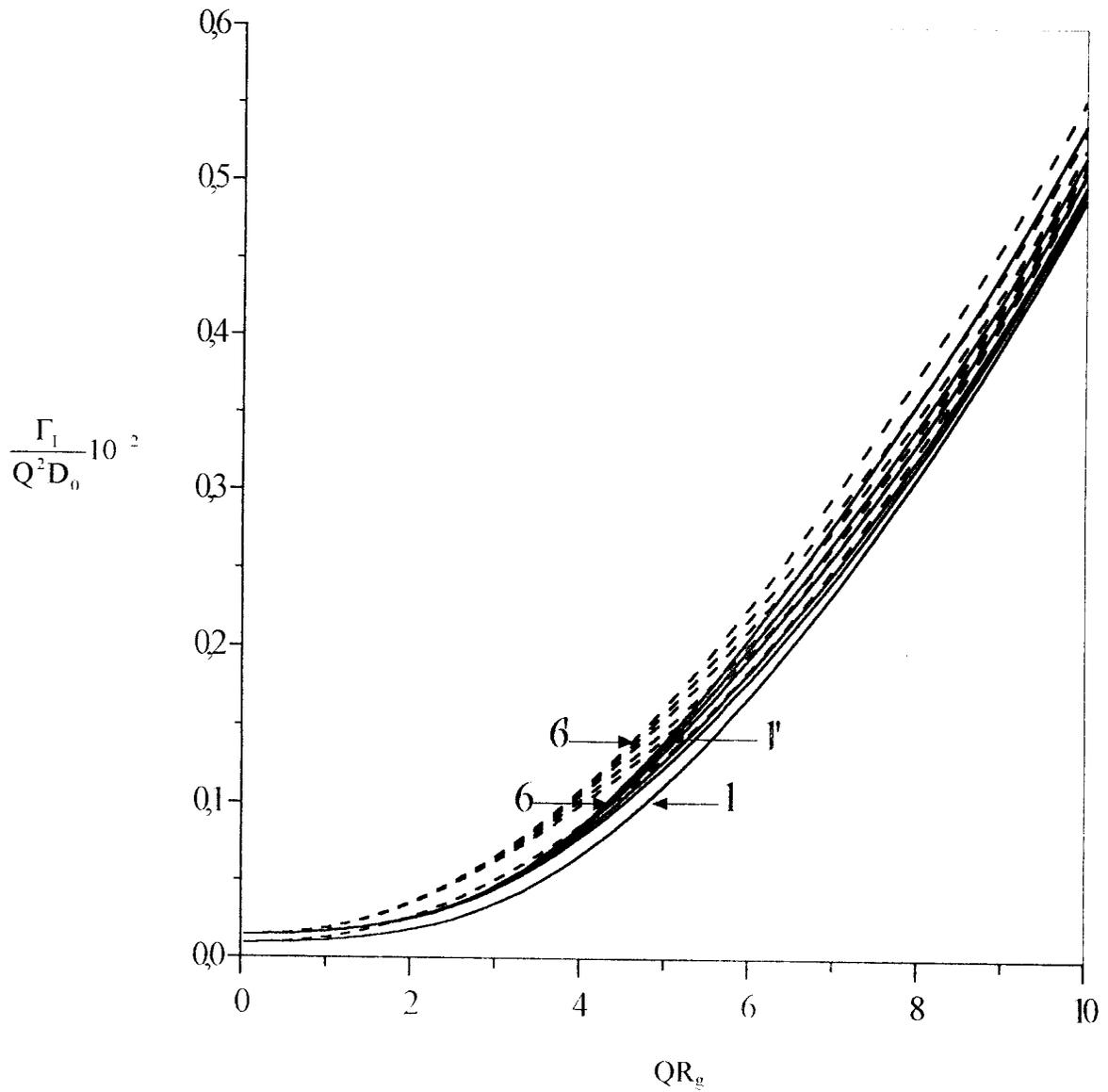


Fig. 1.3a. Variations de la quantité $\Gamma_1(Q)/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour une solution de deux polymères dont un seul est chargé ($f_1 \neq 0$, $f_2 = 0$) et différentes valeurs du paramètre de charge f_1 . En parcourant les deux séries de courbes, de bas en haut, celles-ci correspondent à $f_1 = 0$ (mélange de polymères neutres), 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.3.

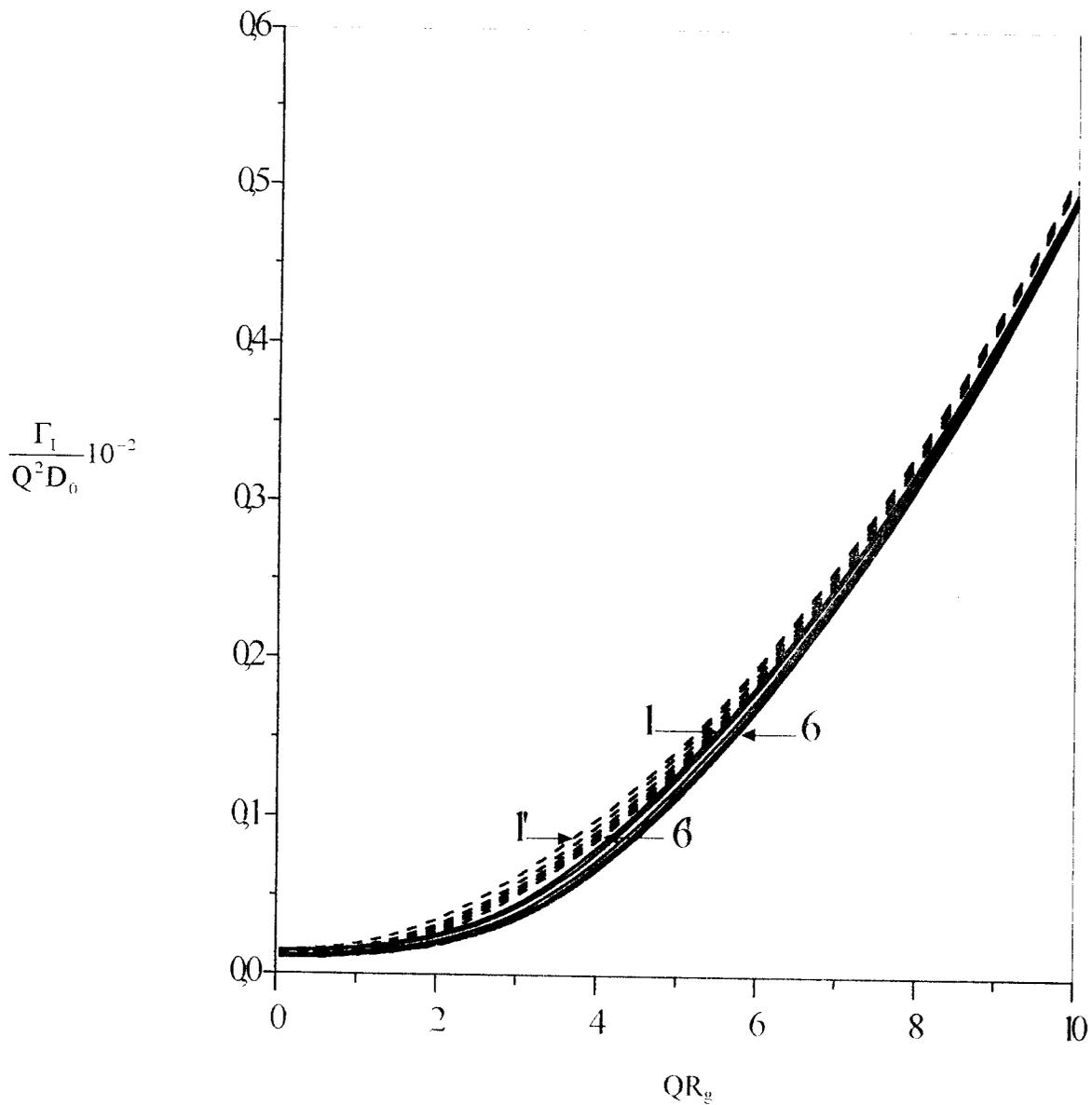


Fig. 1.3b. Variations de la quantité $\Gamma_1(Q)/Q^2 D_0$, en fonction de QR_g , pour un mélange de deux polyions ayant des charges de même signe ($\mu=+1$), avec $f_1=0.1$ et différentes valeurs de f_2 . Les courbes (1 à 6) et (1' à 6') correspondent respectivement à $f_2=0$ (polymère 2 est neutre), 0.1, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1.

Par ailleurs, du fait que la dynamique des petits ions ait été totalement négligée, nous nous sommes intéressés exclusivement à celle des polyions; cependant, si le besoin d'introduire explicitement leur dynamique dans le cadre du présent modèle est envisagé, on devrait les assimiler à des constituants à part entière, ce qui ferait accroître l'ordre des matrices d'une unité pour chaque espèce. La présente description ne signifie pas que le couplage entre contreions et polyions est complètement négligé. Celui-ci est reflété non seulement à travers la condition d'électroneutralité globale mais aussi via l'écrantage de l'interaction électrostatique décrite par la quantité $\alpha(Q)$ qui apparaît dans les expressions des fréquences de relaxation. De plus, l'interaction électrostatique entre les monomères, décrite par le modèle de Debye-Hückel, est introduite dans le cadre du présent travail en admettant que l'interaction totale est la somme de celles de volume exclu et électrostatique (voir équation 1.4). Cette hypothèse, employée dans le calcul des facteurs de structure statique dans la limite de Rouse, est suffisante pour décrire la dynamique des systèmes étudiés pour des temps courts. Dans cette description, la structure interne de la chaîne et sa dynamique (modes internes) sont complètement exprimées pour des temps courts via le premier cumulatif Ω , les valeurs propres Γ et Γ' et, par suite, les fréquences de relaxation moyennes Γ_{\uparrow} et Γ_{\downarrow} . Les variations correspondantes, en fonction du vecteur d'onde normalisé $QR_{\frac{1}{2}}$, illustrées sur différentes figures, montrent clairement que les modes internes se manifestent pour $QR_{\frac{1}{2}} > 1$. Dans la limite des faibles valeurs de Q , la forme du polyion est sans intérêt puisque $P(Q) \sim 1$ et on retrouve les résultats bien connus pour des particules ponctuelles. En particulier, les résultats de la théorie des modes couplés, négligeant la dynamique des contreions, sont obtenus. La présente étude constitue une généralisation des travaux antérieurs,^{15, 22, 23} en prenant en considération les effets d'interactions de volume exclu et la déformation de la chaîne bien que la dynamique des petits ions ait été omise.

Les hypothèses fondamentales, sur lesquelles repose ce modèle, se résument notamment en l'approximation de la phase aléatoire pour le calcul de la matrice de structure statique (voir équation 1.4), en celle de Debye-Hückel pour la description de l'interaction coulombienne entre monomères chargés (équations 1.8) et en le recours au

modèle de Rouse qui néglige les interactions hydrodynamiques (voir équations 1.2, 1.16c, 1.22c et 1.30b). Il y a lieu de souligner que, dans le domaine de concentration situé au-dessus de la concentration de recouvrement Φ^* , correspondant approximativement à $v\Phi^*Z=1$, ces approximations sont raisonnables. En effet, au-dessus de celle-ci, on peut admettre qu'en l'absence de fortes fluctuations de concentration, la RPA décrit assez bien les propriétés structurales du mélange. De plus, la condition d'électroneutralité globale nécessite que la concentration des petites ions, assurant l'écrantage de l'interaction électrostatique, croît proportionnellement avec la concentration des polyions. Par conséquent, l'écrantage devient plus effectif et l'approximation de Debye-Hückel introduit une interaction supplémentaire qui s'ajoute à celle de volume exclu.

En substance, il y a lieu de relever qu'au-dessus de Φ^* , l'interaction hydrodynamique est écrantée et le modèle de Rouse convient pour décrire la dynamique du mélange. Il apparaît, par ailleurs, que si les polymères demeurent faiblement chargés en maintenant un degré d'ionisation faible (c'est-à-dire, $f \ll 1$), on peut encore définir une transition, du régime dilué vers celui semi-dilué, qui n'est pas significativement différente de celle observée dans la limite neutre.⁹

En outre, s'agissant des polymères neutres, le calcul de $S(Q)$, basé sur la RPA, conduit à des résultats cohérents dans le régime dilué, malgré la présence de fortes fluctuations de concentration; en effet, on retrouve les résultats de l'approximation de simple contact, comme cela a été établi, pour la première fois, par Zimm²⁴ pour un mélange binaire polymère/solvant.

L'approximation de Debye-Hückel est toujours employée tant que la description reste limitée aux polymères faiblement chargés.

Un autre aspect négligé dans le présent travail est en relation avec l'effet de mémoire dans la description de l'évolution temporelle de $S(Q, t)$; en effet, le point de départ du formalisme consiste à admettre que la matrice de structure dynamique évolue suivant une exponentielle simple. L'introduction des effets de mémoire est un problème plus difficile à traiter et nécessite plus d'attention si une amélioration supplémentaire de la description dynamique s'avérait nécessaire.

Références

1. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F.; Négadi, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6418.
2. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Bensafi, A.; Larabi, L. *Rev. Mar. Sci. Phys.* **2002**, 2(1), 127-144.
3. Bensafi, A.; Benhamou, M.; Bouzina, L.; Khaldi, S.; Boussaïd, A. *Courrier du Savoir* **2003**, N°3, 93-98.
4. Bensafi, A.; Khaldi, S.; Bouzina, L.; Benmouna, M. *Courrier du Savoir* **2003**, N°3, 103-107.
5. (a) Hakem, F. I. *Thèse de Magister*, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1991. (b) Hakem, F. I. *Thèse de Doctorat d'état*, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1997. (c) Benahmed, H. *Thèse de Magister*, Université de Tlemcen (Algérie) 2002.
6. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci., Part A*, **1965**, 3, 604.
7. Debye, P. *J. Phys. and Colloid Chem.* **1947**, 51, 18.
8. Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175-183.
9. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1144.
10. Odjik, T. J. *Polym. Sci.* **1977**, 15, 477.
11. (a) Khaldi, S. *Thèse de Doctorat d'état*, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1997. (b) Négadi, A. *Thèse de Magister*, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 1995. (c) Négadi, A. F. I. *Thèse de Doctorat d'état*, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (Algérie) 2000 ; (d) Souali et al. *Total Structure Factor of Ternary Mixtures of Cyclic Weakly Charged Homopolymers in Solution*, Submitted to European Physical Journal for publication; (e) Benmouna, M. and Maschke, U. in *Cyclic Polymers: Theoretical Aspects of Cyclic Polymers: Effects of Excluded Volume Interactions*, Ed. Semlyen, J. A., Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, Chapter 16, 2000, 741-790.
12. (a) Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, Z. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107. (b) Borsali, R.; Duval, M.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 816. (c) Borsali, R.; Duval, M.; Benmouna, M. *Polymer* **1989**, 30, 611.
13. (a) Akcasu, Z.; Nägele, G.; Klein, R. *Macromolecules* **1991**, 24, 4408. (b)

- Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*; Brown W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
14. (a) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hammouda, B. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2762; (b) Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hamouda, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1921.
 15. Nallet, F.; Jannink, G.; Hayter, J.; Oberthür, R.; Picot, C. *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, 87.
 16. Vilgis, T. A.; Borsali, R. *Phys. Rev.* **1991**, 43, 6857.
 17. Genz, U. *Ph.D. Thesis*; University of Konstanz: Germany, 1989.
 18. Drifford, M.; Dalbiez, J. P. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5368.
 19. Förster, S.; Schmidt, M.; Antonietti, M. *Polymer* **1990**, 31, 781.
 20. Sedlacèk, M.; Konak, C.; Stepanek, P.; Jakes, J. *Polymer* **1990**, 31, 253.
 21. Schurr, J. M.; Schmitz, K. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 271.
 22. Odijk, T. *Macromolecules* **1979**, 12, 688.
 23. Belloni, L.; Drifford, M.; Turq, P. *J. Phys. Lett.* **1985**, L46, 207.
 24. Zimm, B. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.

CHAPITRE 2

EFFETS DE VOLUME EXCLU SUR LES PROPRIETES DYNAMIQUES DE DIFFUSION DES POLYMERES CYCLIQUES EN BON SOLVANT



2.1. Introduction

A la différence de Benmouna et al.¹ qui ont examiné la dynamique des polymères cycliques en bon solvant en recourant au modèle de Yu-Fujita, nous avons tenté d'élargir une telle étude au cas de systèmes polymériques similaires placés dans les mêmes conditions de solvant en mettant un accent particulier sur les effets de volume exclu sur les propriétés de relaxation dynamique mais en faisant usage du modèle proposé récemment par Bensafi et Benmouna.² qui, relativement à ceux de Yu-Fujita, de Bloomfield-Zimm et de Flory, s'est révélé en meilleur accord avec les données de simulation et une compilation de mesures de diffusion de lumière et de neutrons réalisées par Semlyen et al. et d'autres auteurs sur diverses fractions de polymères linéaires et cycliques en solution dans divers solvants.

Il est intéressant de rappeler que, parmi les grandeurs, susceptibles de permettre la compréhension du comportement dynamique et accessibles via les techniques de diffusion quasi-élastique, le premier cumulant $\Omega_r(Q)$ de la fonction de diffusion intermédiaire $S_r(Q)$ est incontestablement celle qui joue un rôle important. Le point digne d'intérêt réside essentiellement dans le fait que, pour recueillir des informations utiles sur la dynamique de ces systèmes, il n'est pas nécessaire de connaître la forme entière de la dernière fonction, du fait que le taux de relaxation initial, $\Omega_r^{-1}(Q)$, soit largement suffisant.

Par ailleurs, durant les trois dernières décennies, les propriétés structurales des systèmes polymériques ont fait l'objet d'une grande attention tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. En pratique, afin de mieux cerner l'évolution de telles propriétés, des études actives, en rapport avec leurs comportements statique et dynamique, ont été menées aussi bien en solution qu'à l'état fondu.¹ Cependant, les travaux, réalisés sur divers systèmes polymériques de différentes architectures, révèlent notamment que, s'agissant des polymères cycliques en solution, de telles propriétés présentent des écarts par rapport à celles de leurs homologues linéaires.³⁻⁹ Aussi, avons-nous consacré le présent chapitre à une étude comparative des effets de volume exclu sur les propriétés dynamiques d'homopolymères et de copolymères neutres linéaires et cycliques en bon solvant.

2.2. Formalisme général**2.2.1. Fréquence de relaxation**

Il convient de rappeler que, de toutes les propriétés qui jouent un rôle capital dans l'étude de la dynamique des systèmes polymériques, le premier cumulant, $\Omega_i(Q)$, est incontestablement la plus importante. Cette grandeur, accessible par les techniques expérimentales de diffusion quasiélastique, représente la fréquence de relaxation de la fonction de diffusion intermédiaire $S_i(Q, t)$ qui décroît avec le temps suivant une exponentielle simple comme suit:

$$S_i(Q, t) = S_i(Q) e^{-\Omega_i(Q)t}; \quad i=1, r \quad (2.1)$$

dans laquelle les indices inférieurs l et r caractérisent les propriétés respectives des polymères linéaires et de leurs homologues cycliques, tandis que le facteur de structure statique, $S_i(Q)$, s'exprime selon l'équation (1.5a).

Le facteur de forme, $P_i(Q)$, décrivant la configuration interne du polymère, est donnée, en général, par la relation suivante:

$$P_i(Q) = \frac{2}{Z_i^2} \int_0^{Z_i} (Z_i - z) e^{-\frac{Q^2}{6} \langle r_z^2 \rangle_i} dz \quad (2.2)$$

où l'amplitude du vecteur d'onde de diffusion Q est définie par l'équation:

$$Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3)$$

dans laquelle n , λ et θ représentent respectivement l'indice de réfraction du milieu, la longueur d'onde de la radiation incidente et l'angle de diffusion, tandis que la quantité $\langle r_z^2 \rangle_i$, désignant la distance quadratique moyenne entre deux points i et j , séparés par z monomères, le long de la chaîne du polymère i , est donnée, dans le cas d'une portion de chaîne cyclique gonflée, par le modèle de Bensafi- Benmouna,² suivant l'équation (1.7a).

Dans ce qui suit, nous admettrons que les chaînes, indépendamment de leur architecture, ont des longueurs (ou des poids moléculaires) et des fractions volumiques identiques, soit $Z_r=Z_l=Z$ et $\phi_r=\phi_l=\phi$.

Récemment, les propriétés, évoquées plus haut, ont fait l'objet d'études actives, tant pour les homopolymères que pour les copolymères cycliques, dans les conditions de solvant θ où de tels systèmes ne sont pas perturbés par les interactions de volume exclu.^{7-9, 10, 11}

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'examiner séparément les propriétés de diffusion dynamique d'homopolymères et de copolymères biséquenceés cycliques dans les conditions de bon solvant en faisant usage du modèle exprimé par l'équation (1.7a).

Le calcul du facteur de forme, basé sur la substitution de l'équation (1.7a) dans l'équation (1.5a), conduit à l'expression:

$$P_r(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{1+\varepsilon-1} (1-x^{1+\varepsilon}) e^{-u_\varepsilon x(1-x^{1+\varepsilon})^{1+\varepsilon}} dx \quad (2.4a)$$

dans laquelle:

$$u_\varepsilon = Z^{1+\varepsilon} l^2 Q^2 / 6 \quad (2.4b)$$

Dans le cas où le paramètre de gonflement ε nul (c'est-à-dire, en solvant θ), nous retrouvons la fonction de Casassa,⁶ bien connue dans la littérature, qui s'exprime suivant l'équation (1.6a); il y a lieu de noter, par ailleurs, que cette fonction a été confirmée expérimentalement par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering ou SANS) réalisées par Hadziioannou et al.¹¹ avec des fractions de polystyrène cyclique en solution diluée dans le cyclohexane.

Quant au facteur de forme des chaînes linéaires en présence de volume exclu, il est donné par la relation:

$$P_l(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{1+\varepsilon-1} (1-x^{1+\varepsilon}) e^{-u_\varepsilon x} dx \quad (2.5)$$

Dans les conditions de solvant θ , cette équation se réduit à la fonction classique de Debye¹² qui est définie suivant l'équation (1.6b).

Cependant, lorsque $\varepsilon=0.2$ (c'est-à-dire, en bon solvant), les intégrales sont résolues numériquement.

En termes du facteur de structure statique $S_i(Q)$ et de la mobilité généralisée $M_i(Q)$, la fréquence de relaxation $\Omega_i(Q)$ est définie par la relation classique donnée par l'équation (1.2).

S'agissant de la mobilité généralisée exprimée dans le cadre du modèle de Zimm¹³ (qui tient compte des interactions hydrodynamiques), il est possible de recourir au modèle hydrodynamique;¹⁴ toutefois, ces interactions peuvent être modélisées par le tenseur d'Oseen classique⁷ $T(R)$ qui s'écrit, en fonction des coordonnées de l'espace réel, comme suit:

$$T(R) = \frac{1}{8\pi\eta_0 R} \left[I + \frac{R \otimes R}{R^2} \right] \quad (2.6)$$

où η_0 , I et R représentent respectivement la viscosité du solvant, le tenseur unité et la distance entre deux monomères présents dans la solution, tandis que le symbole \otimes indique un produit tensoriel.

En termes des variables de l'espace réciproque k , la transformée de Fourier de l'équation (2.6) peut se mettre sous la forme:

$$T(k) = \frac{1}{\eta_0 k^2} \left[I - \frac{k \cdot k}{k^2} \right] \quad (2.7)$$

En particulier, sa composante, le long de la direction du vecteur d'onde, est donnée par l'équation suivante:

$$\langle T(r_{ij}) \rangle = \frac{1}{\eta_0 \pi \sqrt{6\pi} \langle r_{ij} \rangle} \quad (2.8)$$

où r_{ij} représente la distance séparant deux monomères i et j présents dans la solution.

Lorsque la concentration en polymère croît, la viscosité du solvant η_s doit être remplacée par celle dite généralisée, $\eta(k)$, qui est reliée aux coordonnées de l'espace réciproque suivant la relation:

$$\eta(k) = \eta_s \left(1 + \frac{1}{\xi_h^2 k^2} \right) \quad (2.9)$$

où ξ_h désigne la longueur d'écrantage hydrodynamique.

Il est aisé de montrer qu'en présence de fortes interactions hydrodynamiques (i.e. pour des valeurs suffisamment grandes du produit $\xi_h^2 k^2$), $\eta(k)$ coïncide avec η_s et la viscosité $\eta(k)$ est d'autant plus importante que ce produit est plus faible; cependant, dans la limite des valeurs finies du produit $\xi_h k$, il se produit un écrantage partiel des interactions hydrodynamiques.

Le calcul de la mobilité généralisée $M_i(Q)$, basé sur la version pré-moyennée du tenseur d'Oseen (voir équation 1.2) et le modèle exprimé par l'équation (1.7a), conduit au résultat suivant:

$$M_i(Q) = \frac{\Phi}{\zeta} + \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \int_0^\infty (z - z) \frac{e^{-Q^2 \langle r_z^2 \rangle / 6}}{\sqrt{\langle r_z^2 \rangle}} dz \quad (2.10)$$

où l'on admet que la grandeur ζ , désignant le coefficient de frottement monomérique, est identique pour les deux espèces polymériques. Dans cette équation, le premier terme du membre droit correspond à la contribution de Rouse, tandis que le second se rapporte à celle de Zimm (effets des interactions hydrodynamiques).

S'agissant d'un polymère cyclique dans les conditions de bon solvant, la combinaison conjointe des équations (1.2), (1.5a), (1.7a), (2.10) et de celles exprimant les facteurs de forme, donne accès à l'expression de la fréquence de relaxation normalisée:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z\zeta P_r(Q)} + \frac{Q}{\sqrt{u_e} P_r(Q)} \frac{k_B T}{(1+\varepsilon)\eta_0 3\pi\sqrt{\pi}} \int_0^1 x^{\frac{1}{1+\varepsilon}-1} (1-x)^{\frac{1}{1+\varepsilon}} \frac{e^{-u_e x(1-x)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}}}{\sqrt{x(1-x)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}}} dx \quad (2.11)$$

Quant à son homologue linéaire placé dans des conditions de solvant similaires, il est aisé de montrer que:

$$\frac{\Omega_l(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z\zeta P_l(Q)} + \frac{Q}{\sqrt{u_e} P_l(Q)} \frac{k_B T}{(1+\varepsilon)\eta_0 3\pi\sqrt{\pi}} \int_0^1 x^{\frac{1}{1+\varepsilon}-1} (1-x)^{\frac{1}{1+\varepsilon}} \frac{e^{-u_e x}}{\sqrt{x}} dx \quad (2.12)$$

Pour illustrer la dépendance angulaire de la fréquence de relaxation normalisée, nous avons représenté, sur la figure 2.1, les variations de la quantité $\Omega_i(Q)/(Q^2 k_B T / Z\zeta)$, en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde Q , dans la limite de Rouse, pour des homopolymères linéaire et cyclique placés dans les conditions de solvant θ et de bon solvant.

Cette figure illustre clairement les effets de volume exclu sur la dynamique des homopolymères linéaires et de leurs homologues cycliques, en l'absence d'interactions hydrodynamiques. Quant au traitement des homopolymères cycliques en bon solvant, outre le modèle de Yu-Fujita appliqué par Benmouna et al. dans la référence 1 et par d'autres auteurs qui sont parvenus à décrire avec succès la dynamique d'une chaîne isolée de copolymère cyclique, nous avons eu recours au modèle proposé par Bensafi et Benmouna.²

Dans cette limite et dans les deux conditions de solvant, il apparaît, d'autre part, que la dynamique des polymères cycliques est plus lente que celle de leurs homologues linéaires.

La figure 2.1. montre clairement que, dans la limite de Rouse et pour des valeurs de $Q < 0.05$, les résultats, obtenus sur la base du modèle de Yu-Fujita, sont légèrement différents de ceux obtenus dans le cas des chaînes linéaires en bon solvant, tandis que, pour $Q > 0.05$, ils se superposent. Contrairement à ce modèle qui surestime ainsi la relaxation des chaînes cycliques, l'analyse des résultats obtenus sur la base de celui proposé par Bensafi et al. milite en faveur de ce dernier.

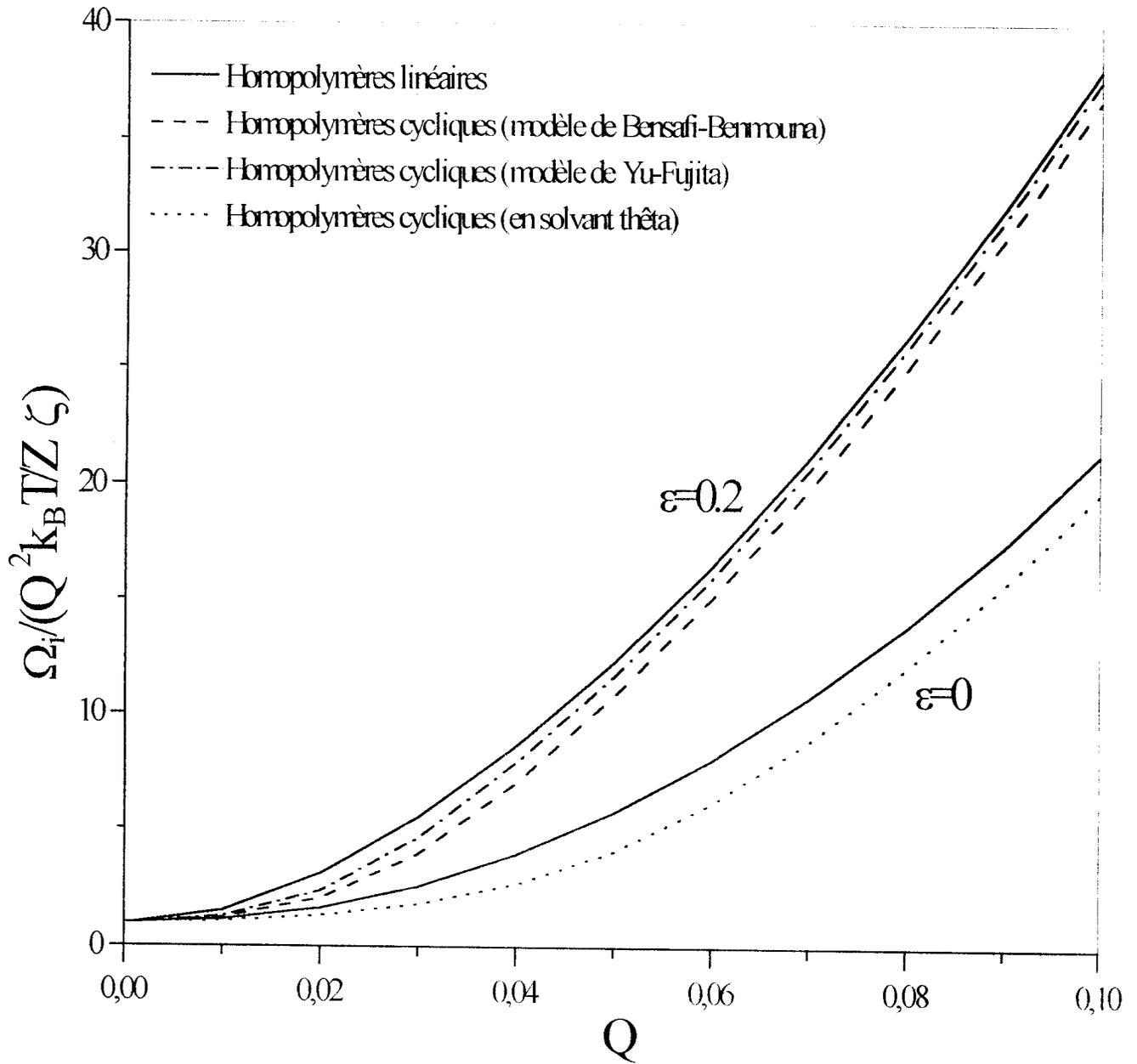


Fig. 2.1. Variations de la fréquence de relaxation normalisée, $\Omega_i(Q) / (Q^2 k_B T / Z \zeta)$, en fonction de Q , dans la limite de Rouse, pour des homopolymères linéaires et cycliques dans les conditions de solvant thêta ($\epsilon=0$) et de bon solvant ($\epsilon=0.2$).

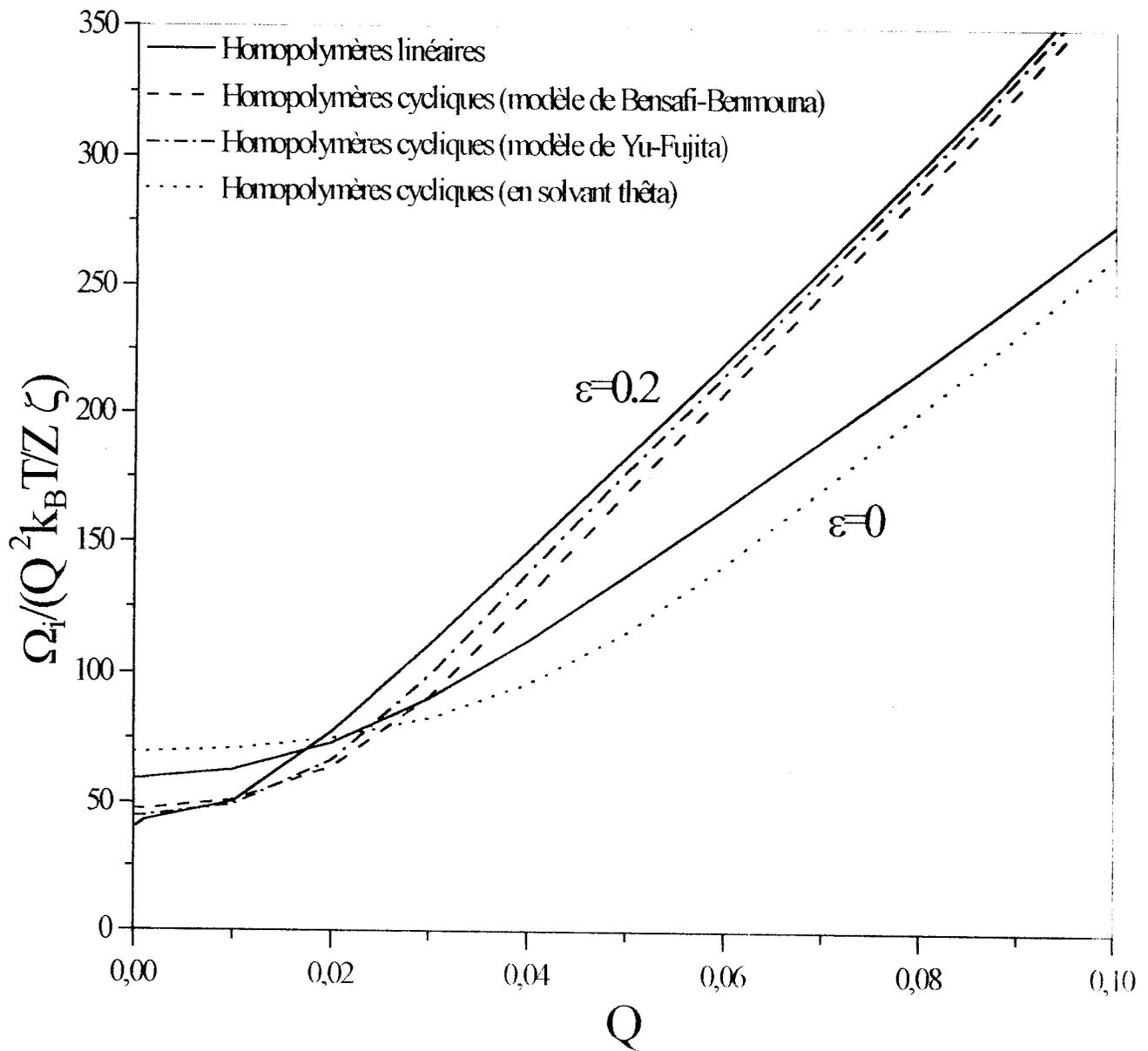


Fig. 2.2. Variations de la fréquence de relaxation $\Omega_i(Q)/(Q^2 k_B T / Z \zeta)$, en fonction de Q , dans la limite de Zimm, pour des homopolymères linéaires et cycliques dans les conditions de solvant thêta ($\epsilon=0$) et de bon solvant ($\epsilon=0.2$).

Outre les effets de volume exclu, l'idée, d'illustrer ceux des interactions hydrodynamiques sur la dynamique des homopolymères linéaires et cycliques, nous a suggéré de représenter, sur la figure 2.2, les variations de la fréquence de relaxation normalisée $\Omega_i(Q)/(Q^2 k_B T / Z\zeta)$ en fonction de Q , dans la limite de Zimm, pour les systèmes polymériques sus-cités dans les conditions de solvant thêta et de bon solvant. Cette figure révèle que, dans le domaine des petites valeurs de Q , la diffusion par les homopolymères cycliques est plus rapide quand on la compare à celle par leurs homologues linéaires. Pour $Q > 0.02$ (en solvant thêta) et $Q > 0.01$ (en bon solvant), ce comportement est inversé. Il est clair que, quelle que soit la qualité du solvant, le comportement de diffusion pour une même espèce est inversé.

Dans le domaine des faibles valeurs de Q , nous pouvons accéder directement au coefficient de diffusion d'une chaîne isolée qui s'exprime suivant l'équation:

$$D_{0i} = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{\Omega_i(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z\zeta} + \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_{hi}} \quad (2.13)$$

tandis que le rayon hydrodynamique R_{hi} ($i=r, l$) est donné comme suit:

$$\frac{l}{R_{hi}} = 2 \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{l}{Z^{1+\epsilon_l}} I_l \quad (2.14a)$$

où, dans le cas des chaînes cycliques, l'intégrale I s'écrit:

$$I_r = \int_0^l \frac{l-x}{\sqrt{x^{1+\epsilon} (l-x)^{1+\epsilon}}} dx \quad (2.14b)$$

S'agissant de leurs homologues linéaires, il vient:

$$I_l = \int_0^l \frac{l-x}{x^{1+\epsilon}} dx \quad (2.14c)$$

Le calcul du rayon de giration d'un polymère cyclique en bon solvant, basé

sur le modèle exprimé par l'équation (1.7a), conduit au résultat suivant:

$$R_{gr}^2 = Z^{1+\varepsilon} l^2 \int_0^1 x^{1+\varepsilon} (1-x)^{2+\varepsilon} dx \quad (2.15a)$$

En solvant thêta ($\varepsilon=0$), on obtient:

$$R_{gr}^2 = 0.083 Z l^2 \quad (2.15b)$$

tandis que, pour $\varepsilon=0.2$, la résolution numérique de cette intégrale fournit l'expression correspondante dans les conditions de bon solvant:

$$R_{gr}^2 = 0.06 Z^{1.2} l^2 \quad (2.15c)$$

Par ailleurs, le rapprochement des équations (2.14a), (2.14b) et (2.15a) permet d'établir l'équation qui relie R_{gr} à R_{hr} :

$$R_{gr}^2 = \frac{36 I_r^2}{\pi^2} \left[\int_0^1 x^{1+\varepsilon} (1-x)^{2+\varepsilon} dx \right] R_{hr}^2 \quad (2.16)$$

Pour les chaînes linéaires correspondantes,¹⁵ l'écart quadratique moyen du rayon de giration s'exprime sous la forme simple suivante:

$$R_{gl}^2 = \frac{Z^{1+\varepsilon} l^2}{(2+\varepsilon)(3+\varepsilon)} \quad (2.17a)$$

où, pour $\varepsilon=0$, on obtient:

$$R_{gl}^2 \approx 0.166 Z l^2 \quad (2.17b)$$

tandis que, pour $\varepsilon=0.2$, il vient:

$$R_{gl}^2 \approx 0.142 Z^{1.2} l^2 \quad (2.17c)$$

Il y a lieu de noter que, quelle que soit la qualité du solvant vis-à-vis des chaînes linéaires ou de leurs homologues cycliques, le carré du rayon de giration croît avec le degré de polymérisation Z ; cependant, les dimensions des chaînes linéaires demeurent toujours plus grandes que celles de leurs correspondantes cycliques.

S'agissant du rayon de giration quadratique moyen, R_{gr}^2 , d'un polymère cyclique en bon solvant, il est relié à celui de son homologue linéaire de même degré de polymérisation suivant l'équation:

$$R_{gr}^2 = \left[(2 + \varepsilon)(3 + \varepsilon) \left(\int_0^1 x^{1+\varepsilon} (1-x)^{2+\varepsilon} dx \right) \right] R_{gl}^2 \quad (2.18a)$$

où, en solvant thêta, on parvient au résultat suivant:

$$R_{gr}^2 = 0.50 R_{gl}^2 \quad (2.18b)$$

En revanche, dans les conditions de bon solvant ($\varepsilon=0.2$), le résultat correspondant s'écrit comme suit:

$$R_{gr}^2 \approx 0.42 R_{gl}^2 \quad (2.18c)$$

Ces résultats montrent clairement que les chaînes cycliques sont moins compactes que leurs homologues linéaires dans les deux conditions de solvant.

Quant au calcul du rapport R_{hr}/R_{gr} , basé sur l'équation (2.16), il fournit, pour $\varepsilon=0$ et $\varepsilon=0.2$, des valeurs respectivement égales à 0.797 et 0.570, tandis que, pour des chaînes linéaires, les valeurs correspondantes du même rapport deviennent 0.665 et 0.537.

S'agissant de la viscosité intrinsèque, elle peut être exprimée, en fonction des

rayons hydrodynamique et de giration, comme suit:

$$[\eta]_i = \frac{R_{hi} R_{gi}^2}{Z} \quad (2.19a)$$

En substituant les équations (2.14) et (2.16) dans l'équation précédente, on obtient pour $\varepsilon=0$ et $\varepsilon=0.2$, les résultats respectifs suivants:

$$[\eta]_i \approx 0.020 Z^{0.5} \quad (2.19b)$$

$$[\eta]_i \approx 0.014 Z^{0.6} \quad (2.19c)$$

A titre comparatif, les préfacteurs respectifs des lois d'échelle, correspondant au cas des chaînes linéaires, s'élèvent respectivement à 0.04 et 0.03, lesquelles valeurs représentent le double de celles observées dans le cas de leurs homologues cycliques.

Partant de ces résultats, on peut déduire les effets de gonflement de la chaîne, dû aux interactions de volume exclu et à la condition de circularité imposée aux bouts de chaîne, sur la taille et la viscosité des polymères cycliques dans les conditions de bon solvant.

Il convient de rappeler que, dans l'intervalle des valeurs intermédiaires de Q , le facteur de forme est approximativement égal à:

$$P_r(Q) = \frac{\Gamma(\sigma)}{2\sigma u_r^\sigma} \quad (2.20a)$$

avec

$$\sigma = \frac{1 + \varepsilon}{4} \quad (2.20b)$$

où Γ représente la fonction Gamma.

Dans ce domaine de Q , la limite asymptotique du premier cumulant $\Omega_r(Q)$ est très utile et peut être aisément déduite à partir de l'équation (2.11) comme suit:

pour $\varepsilon=0$, il s'ensuit que:

$$\Omega_r(Q) = 0.083 \frac{k_B T}{l^2 \zeta} (lQ)^4 + 0.053 \frac{k_B T}{\eta_0} Q^3 \quad (2.21a)$$

tandis que, pour $\varepsilon=0.2$, on obtient:

$$\Omega_r(Q) = 0.119 \frac{k_B T}{l^2 \zeta} (lQ)^{3.66} + 0.071 \frac{k_B T}{\eta_0} Q^3 \quad (2.21b)$$

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas des chaînes linéaires, indiquant ainsi que la dynamique interne des chaînes cycliques n'est pas affectée par la condition de circularité; cependant, en négligeant l'approximation pré-moyennée du tenseur d'Oseen, le premier cumulant est donné par:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z \zeta P_r(Q)} + \frac{Q k_B T}{4\pi \eta_0 \sqrt{\pi} P_r(Q)} \int_0^1 (1-x) F[y(x)] dx \quad (2.22a)$$

où

$$F[y] = y^{-2} \left[-y^{-1} + (2 + y^2) e^{-u_c^2} \int_0^y e^{t^2} dt \right] \quad (2.22b)$$

avec

$$y(x) = u_c x^{1+\varepsilon} (1-x)^{1+\varepsilon} \quad (2.22c)$$

Il y a lieu de souligner que seule la contribution de Zimm se trouve modifiée. En effet, dans ce domaine de Q , les valeurs du rayon hydrodynamique et de la viscosité intrinsèque, rapportées plus haut, n'en sont pas affectées; en revanche, les coefficients numériques, figurant dans les termes hydrodynamiques des équations (2.21), deviennent respectivement 0.071 et 0.079.¹⁶

2.2.2. Effets de concentration sur la dynamique des polymères cycliques en solution

Ces effets peuvent être introduits à travers les interactions intermoléculaires qui se reflètent à travers le changement du facteur de structure statique, impliqué dans l'équation (1.5a), dont l'expression est la suivante:

$$S_r(Q) = \frac{\Phi Z P_r(Q)}{1 + v \Phi Z P_r(Q)} \quad (2.23)$$

où Φ représente la fraction volumique tandis que v désigne le paramètre de volume exclu. Ce dernier peut être exprimé, en termes du paramètre d'interaction polymère-solvant (χ_0), suivant la relation:¹⁷

$$v = v_s \left(\frac{1}{\Phi_s} - 2\chi_0 \right); \quad \chi_0 = \chi_{P/S} \quad (2.24)$$

dans laquelle v_s , Φ_s et $\chi_{P/S}$ représentent respectivement le volume d'une molécule de solvant (c'est-à-dire, le volume d'un site dans le réseau de Flory), sa fraction volumique et le paramètre d'interaction polymère-solvant.

Dans le cas d'un mélange de deux polymères, la différence dans leur nature chimique est décrite par le paramètre d'interaction χ . Dans ce cas, le facteur de structure d'un tel système polymérique est bien exprimé dans de nombreux travaux.^{8, 16, 18}

D'autre part, dans le cadre du modèle hydrodynamique, l'approximation pré-moyennée se révèle utile et la viscosité η_s , impliquée dans l'expression de la transformée de Fourier du tenseur d'Oseen (voir équation 2.7), doit être remplacée par la viscosité effective $\eta(k)$ donnée par l'équation (2.9).

Tenant compte de ces arguments, l'expression du premier cumulant $\Omega_1(Q)$ (voir équation 2.11) devient alors:

$$\frac{\Omega_1(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{\zeta S_r(Q)} + \frac{Q^2 k_B T}{(Q^2) \eta_s} \int_0^\infty G \left[\frac{k}{Q}, Q \xi_h \right] \frac{S_r(k)}{S_r(Q)} dk \quad (2.25a)$$

avec:

$$G[u, v] = u^2 \left[\frac{u^2 + 1 + v^2}{4u} \log \frac{(u+1)^2 + v^2}{(1-u)^2 + v^2} - 1 \right] \quad (2.25b)$$

où ξ_h est la longueur d'écrantage hydrodynamique qui peut être ajustée suivant la concentration.

Il existe différentes expressions du premier cumulant; la plus simple, qui est familière dans les théories des modes couplés,¹⁹⁻²¹ s'écrit comme suit:

$$\frac{\Omega_r(Q)}{Q^2} = \frac{k_B T}{Z\zeta} \left[\frac{R_{gr}^2}{\xi_{0r}^2} \right] \left[1 + Q^2 \xi_{0r}^2 \right] + \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 \xi_{0r}} F(Q\xi_{0r}) \quad (2.26a)$$

où la fonction $F(u)$, dite de Kawasaki,²⁰ est définie par la relation:

$$F(u) = u^2 \left[\frac{u^2 + 1}{2u} \log \left| \frac{1+u}{1-u} \right| - 1 \right] \quad (2.26b)$$

Dans l'équation (2.26a), la grandeur ξ_{0r} , représentant une autre longueur de corrélation, est reliée au rayon de giration suivant l'équation:

$$\xi_{0r}^2 = \frac{R_{gr}^2}{1 + v\Phi Z} \quad (2.27)$$

2.3. Application au cas d'un copolymère biséquencé cyclique en bon solvant

Bien que les propriétés des systèmes de copolymères linéaires fassent encore le sujet d'investigations tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental,²² dans ce qui suit, nous présenterons quelques résultats, inhérents aux propriétés dynamiques de chaînes de copolymères biséquencés cycliques, qui feront l'objet d'une discussion. Dans le cas de leurs homologues linéaires, si les deux espèces de monomères ont des densités d'énergie de cohésion différentes, elles donnent lieu à

une séparation de phases. La réunion des deux extrémités des séquences A et B conduit à la formation d'une structure cyclique notée $(A-B)_r$. De ce fait, à l'opposé du cas des chaînes linéaires, des changements spectaculaires se manifestent dans les propriétés dynamiques de diffusion de tels systèmes.³

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un copolymère biséquencé cyclique symétrique. En d'autres termes, les deux séquences ont le même degré de polymérisation ($Z_A=Z_B=Z/2$), le même rayon de giration ($R_{ga}=R_{gb}=R_g$), le même paramètre de volume exclu ($v_{AA}=v_{BB}=v$) et présentent une légère compatibilité introduite via le paramètre d'interaction $\chi=v_{AB}-v \neq 0$.

Compte tenu de ces hypothèses simplificatrices et en limitant l'intégration à $Z/2$ monomères, le facteur de forme d'une séquence isolée d'une chaîne donnée peut être aisément déduit à partir des équations (1.7a) et (2.4a) comme suit:

$$P_{1/2r}(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{1+\varepsilon} (2-x^{1+\varepsilon})^{-1} e^{-u_\varepsilon x \left(\frac{1-x^{1+\varepsilon}}{2} \right)^{1+\varepsilon}} 2^{1+\varepsilon} dx \quad (2.28a)$$

Dans les conditions de solvant θ ($\varepsilon=0$), la résolution analytique de cette intégrale conduit au résultat suivant:

$$P_{1/2r}(Q) = \frac{1-e^{-u/4}}{u/4} \quad (2.28b)$$

où la quantité u est donnée par la relation (1.7b); cependant, pour $\varepsilon=0.2$, l'intégrale est résolue numériquement.

S'agissant d'un copolymère biséquencé linéaire, le facteur de forme d'une moitié de chaîne s'exprime suivant la relation:

$$P_{1/2l}(Q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \int_0^1 x^{1+\varepsilon} (2-x^{1+\varepsilon})^{-1} e^{-u_\varepsilon x} 2^{1+\varepsilon} dx \quad (2.29)$$

Dans le cas des mélanges ternaires de deux homopolymères ou d'un copolymère biséquenté en solution, le premier cumulant $\Omega(Q)$ correspond à une matrice carrée diagonale dont les éléments sont définis par la relation:²³

$$\Gamma(Q) = k_B T Q^2 \frac{M(Q) + M'(Q)}{S(Q) + S'(Q)} \quad (2.30a)$$

$$\Gamma'(Q) = k_B T Q^2 \frac{M(Q) - M'(Q)}{S(Q) - S'(Q)} \quad (2.30b)$$

où les quantités respectives $M(Q)$ et $M'(Q)$ représentent les éléments de la matrice mobilité généralisée $\underline{M}(Q)$, tandis que celles, notées $S(Q)$ et $S'(Q)$, désignent ceux de la matrice de structure statique $\underline{S}(Q)$. Dans ce cas, il vient:

$$S(Q) = \frac{(\phi Z/4)\{P_{1/2r}(Q) + v\phi Z P_r(Q)[P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)]\}}{\{1 + (v + \chi/2)\phi Z P_r(Q)\}\{1 - \chi\phi Z [P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)]/2\}} \quad (2.31a)$$

$$S'(Q) = \frac{(\phi Z/4)\{2P_r(Q) - P_{1/2r}(Q) - (v + \chi)\phi Z P_r(Q)[P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)]\}}{\{1 + (v + \chi/2)\phi Z P_r(Q)\}\{1 - \chi\phi Z [P_{1/2r}(Q) - P_r(Q)]/2\}} \quad (2.31b)$$

où les facteurs de forme de la chaîne totale et de sa moitié sont donnés par les équations respectives (2.4a) et (2.28a), tandis que les éléments de la matrice mobilité sont définis ci-après:^{7, 13(b), 19}

$$M(Q) = \frac{\Phi}{2\zeta} + \frac{1}{(2\pi)^2 \eta_0} \int_0^\infty \left[F\left(\frac{k}{Q}\right) S(k) \right] dk \quad (2.32a)$$

$$M'(Q) = \frac{2}{(2\pi)^2 \eta_0} \int_0^\infty \left[F\left(\frac{k}{Q}\right) S'(k) \right] dk \quad (2.32b)$$

où la fonction $F(x)$ est représentée par l'équation (2.26b).

Les deux fréquences Γ et Γ' caractérisent le comportement dynamique du système

étudié. Le sens physique de celles-ci a été discuté antérieurement dans divers travaux.²⁴⁻²⁸ Dans le cas d'un copolymère biséquence symétrique en solution, ces deux fréquences, notées Γ_c et Γ_l , qui s'identifient respectivement aux modes coopératif (fluctuations de la concentration totale en polymère) et interdiffusif (fluctuations de la composition), s'écrivent comme suit:

$$\Gamma_c(Q) = Q^2 \left(\frac{k_B T}{Z \zeta} \right) \frac{1}{P_r(Q)} \left[1 + (v + \chi/2) \Phi Z P_r(Q) \right] \quad (2.33a)$$

$$\left\{ 1 + \frac{Z}{(2\pi)^2} \left(\frac{\zeta}{\eta_0} \right) \int_0^\infty dk F\left(\frac{k}{Q}\right) \frac{P_r(k)}{1 + (v + \chi/2) \Phi Z P_r(k)} \right\}$$

et

$$\Gamma_l(Q) = Q^2 \left(\frac{k_B T}{Z \zeta} \right) \frac{1}{P_r(Q)} \left[\frac{1}{P_{l/2r}(Q) - P_r(Q)} - \frac{\chi \Phi Z}{2} \right] \quad (2.33b)$$

$$\left\{ 1 + \frac{Z}{(2\pi)^2} \left(\frac{\zeta}{\eta_0} \right) \int_0^\infty dk F\left(\frac{k}{Q}\right) \frac{P_{l/2r}(k) - P_r(k)}{1 - \chi \Phi Z [P_{l/2r}(k) - P_r(k)]/2} \right\}$$

Dans la limite de Rouse, les variations angulaires de la dernière quantité, dans les conditions de solvant thêta ($\varepsilon=0$) et de bon solvant ($\varepsilon=0.2$), sont représentées, sur les figures respectives 2.3 et 2.4, pour des copolymères biséquence linéaire et cyclique.

Du fait que $R_{gr} < R_{gl}$, et, par suite, $Q_{mr} > Q_{ml}$, l'observation, relevée plus haut, est pleinement justifiée.

La figure 2.3 fait apparaître que les copolymères cycliques, dans les conditions de solvant thêta, diffusent plus rapidement que leurs homologues linéaires placés dans les mêmes conditions; en revanche, à la lumière de la figure 2.4, il y a lieu de noter que le comportement de diffusion des copolymères cycliques est inversé pour les grandes valeurs de Q . Indépendamment de l'architecture des deux espèces de copolymères, le comportement de diffusion est d'autant plus lent que la concentration est plus élevée. Par ailleurs, l'efficacité du modèle, proposé par Bensafi et Benmouna, devient perceptible particulièrement dans l'intervalle des petites valeurs de Q .

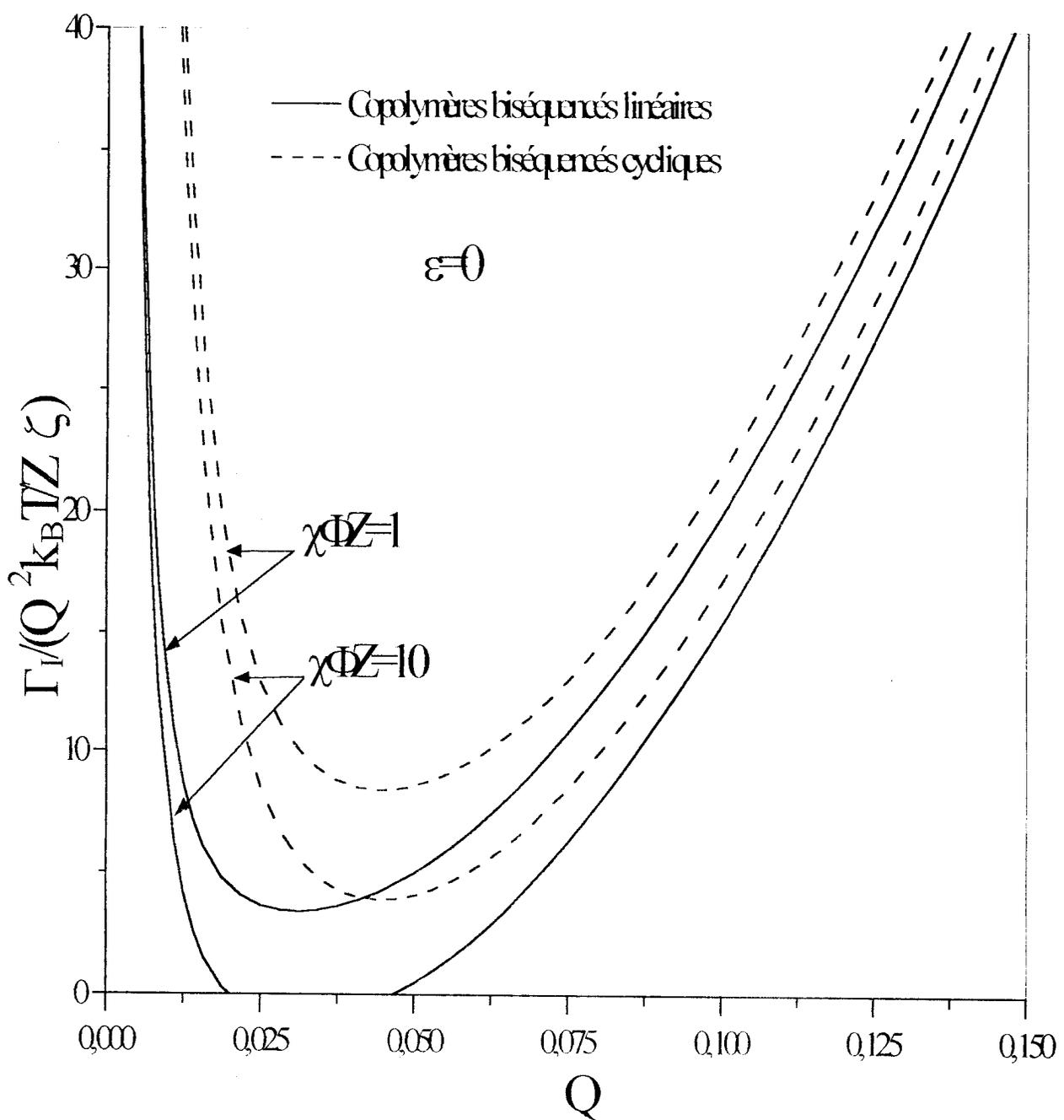


Fig. 2.3. Variations de la fréquence de relaxation $\Gamma_1(Q)/(Q^2 k_B T/Z \zeta)$, en fonction de Q , dans la limite de Rouse, pour des copolymères biséquentés linéaires et cycliques symétriques dans les conditions de solvant thêta ($\epsilon=0$) et pour deux valeurs de la concentration $\chi \Phi Z=1$ et 10.

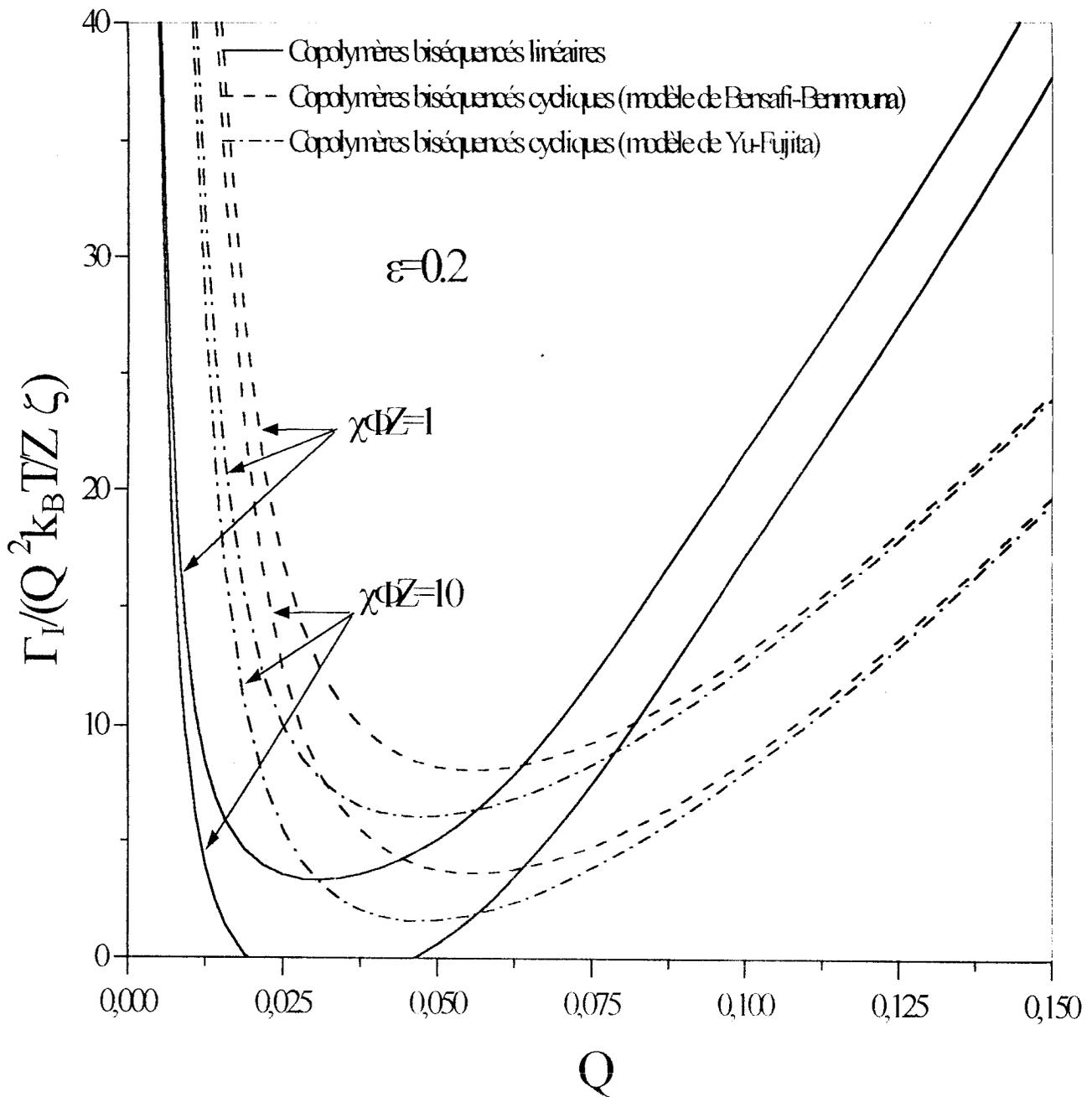


Fig. 2.4. Variations de la fréquence de relaxation $\Gamma_I(Q)/(Q^2 k_B T / Z \zeta)$, en fonction de Q , dans la limite de Rouse, pour des copolymères biséquences linéaires et cycliques symétriques dans les conditions de bon solvant ($\varepsilon=0.2$) et pour deux valeurs de la concentration $\chi\phi Z=1$ et 10.

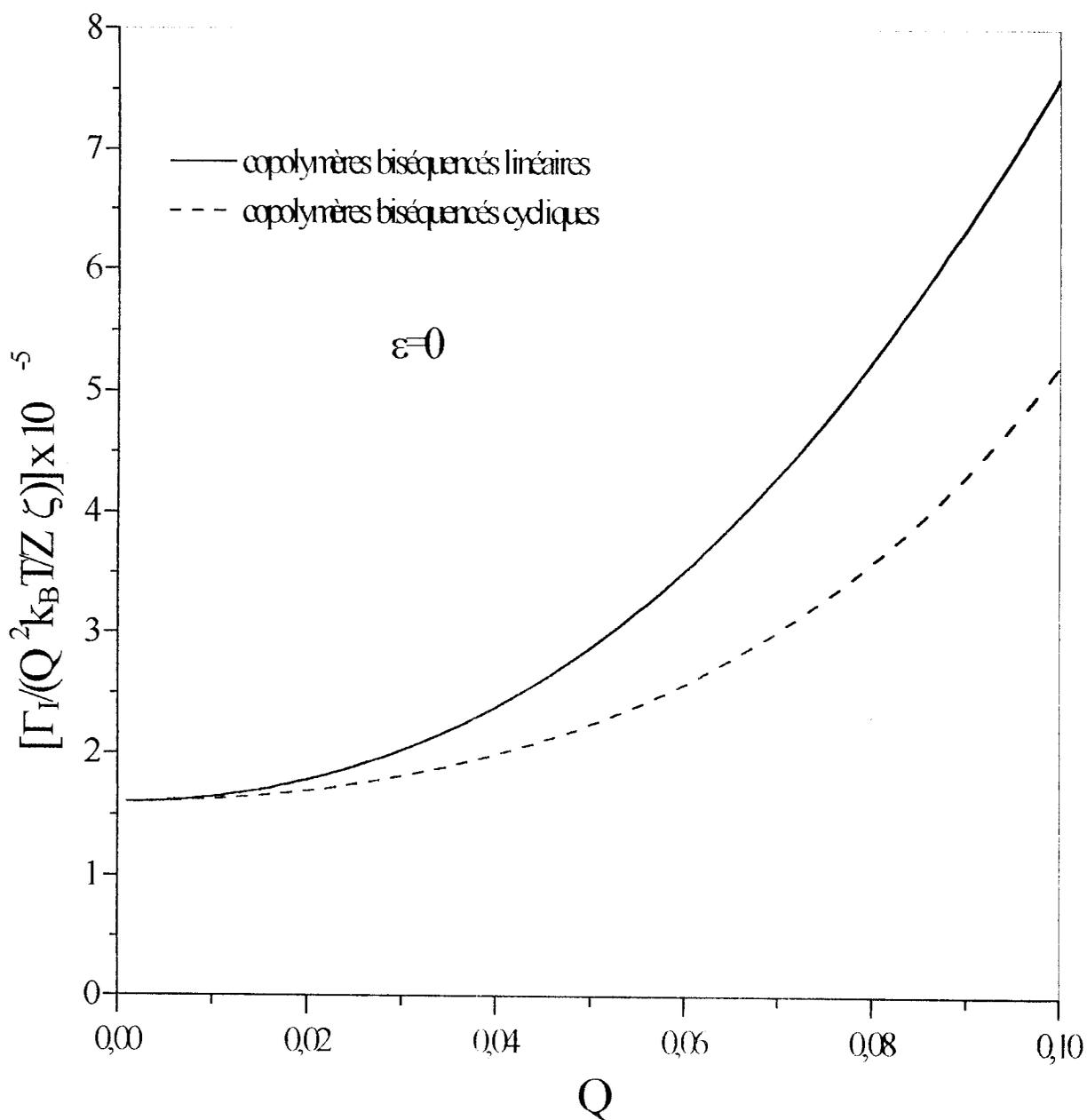


Fig. 2.5. Variations de la fréquence de relaxation $\Gamma_1(Q)/(Q^2 k_B T/Z \zeta)$, en fonction de Q , dans la limite de Zimm, pour des copolymères biséquences linéaires et cycliques symétriques dans les conditions de solvant thêta ($\epsilon=0$) et pour la concentration $\chi \Phi Z=1$.

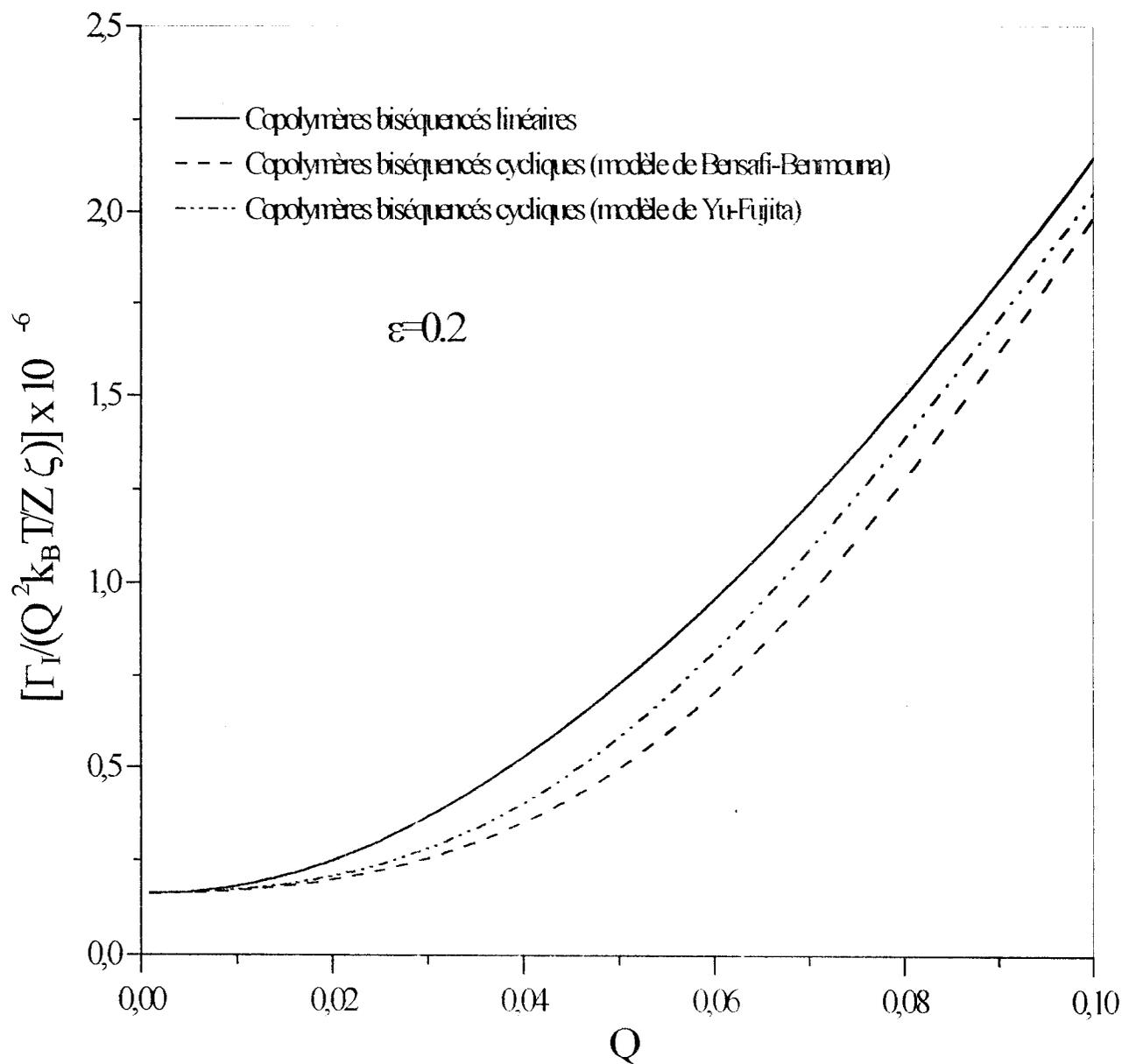


Fig. 2.6. Variations de la fréquence de relaxation $\Gamma_1(Q)/(Q^2 k_B T/Z\zeta)$, en fonction de Q , dans la limite de Zimm, pour des copolymères biséquences linéaires et cycliques symétriques dans les conditions de bon solvant ($\varepsilon=0.2$) et pour une concentration fixée à $\chi\phi Z=1$.

Les figures 2.5 et 2.6 confirment la validité du modèle de Bensafi et Benmouna même pour les copolymères biséquencés cycliques.

2.4. Conclusions

En substance, ce chapitre a été consacré à une analyse comparative des propriétés dynamiques de diffusion d'homopolymères et de copolymères linéaires et cycliques en bon solvant en s'appuyant, d'une part, sur le tenseur d'Oseen qui donne une description du couplage de longue portée entre les monomères présents dans la solution et, d'autre part, en faisant usage du modèle de Bensafi-Benmouna.

Cette étude a été motivée autant par le fait qu'une description détaillée des effets de volume exclu sur les propriétés dynamiques de diffusion fait défaut que par celle effectuée antérieurement par Benmouna et al. en s'appuyant sur le modèle de Yu-Fujita. Le choix du modèle de Bensafi-Benmouna se justifie par le fait que, dans un travail antérieur,² ces auteurs ont montré que, relativement aux modèles de Yu-Fujita et Bloomfield-Zimm, une comparaison entre la théorie et l'expérience milite en faveur de celui de Bensafi-Benmouna; en effet, ce dernier s'est révélé relativement plus approprié pour décrire les effets de volume exclu sur les propriétés thermodynamiques et structurales des polymères cycliques en bon solvant.

A la lumière des résultats obtenus, il apparaît des écarts numériques entre les chaînes linéaires et leurs homologues cycliques, plus particulièrement, dans le domaine des petites valeurs de Q ; ces différences résultent essentiellement des différences dans les dimensions statiques et hydrodynamiques des cycles quand on les compare à celles de leurs homologues linéaires.

En outre, il est clair que, dans le domaine des faibles valeurs de Q , celui de Yu-Fujita surestime le gonflement des chaînes cycliques tant pour les homopolymères que pour les copolymères de même degré de polymérisation.

La présente analyse fait apparaître qu'au-dessus de la concentration de recouvrement, l'interaction hydrodynamique est essentiellement écrantée et le modèle de Rouse suffit pour décrire le comportement dynamique des deux espèces de systèmes; il y a lieu de préciser que, dans la limite de Rouse, l'évolution angulaire du mode coopératif, aussi bien pour les copolymères linéaires que pour

leurs homologues cycliques, ne présente aucune caractéristique spécifique de la dynamique qui permettrait de distinguer les chaînes cycliques de leurs homologues linéaires, excepté probablement dans le domaine des valeurs élevées de Q où la dynamique reflète les facteurs de forme intramoléculaires $P_r(Q)$ et $P_l(Q)$. Le résultat digne d'intérêt, qui se dégage de cette étude, se résume dans le fait que le mode coopératif n'est pas important pour les valeurs de concentration largement supérieures à celle de recouvrement et sa contribution s'annule dans la limite du bulk. En revanche, le mode interdiffusif, qui joue un rôle capital dans la dynamique des systèmes polymériques étudiés, est illustré sur les figures 3.3 et 3.4 qui représentent les dépendances angulaires respectives de la fréquence normalisée correspondante, pour $\chi\phi Z=1$ et $\chi\phi Z=10$, dans les limites de Rouse et de Zimm.

L'analyse de ces deux figures révèle que, s'agissant des copolymères linéaires, cette fréquence est pratiquement nulle à $Q=Q_m$ dans les deux limites pour $\chi\phi Z=10$, tandis qu'elle demeure positive et assez élevée pour leurs homologues cycliques; en fait, pour ces derniers, la fréquence normalisée, correspondant au mode interdiffusif tend vers 0 à $\chi\phi Z \gg 10$ (i.e., pour un paramètre d'interaction dont la valeur est approximativement le double de celle observée dans le cas des chaînes linéaires à la même concentration).

Par ailleurs, un examen minutieux de ces deux figures montre que, dans le cas du copolymère cyclique, la position du minimum Q_m , dans les limites de Rouse et de Zimm, est décalée vers les valeurs élevées de Q ; ce glissement s'accroît davantage lorsqu'on a recours au modèle de Bensafi-Benmouna. Ces observations confirment encore une fois la fiabilité relative de ce dernier car celui de Yu-Fujita surestime les effets de volume exclu sur la dynamique des polymères cycliques. D'autre part, elles mettent en exergue qu'il existe des différences substantielles, entre les comportements dynamiques des deux types de copolymères, qui devraient être mises en évidence soit par diffusion de lumière élastique soit par diffusion de lumière quasiélastique.

Au-dessous de la concentration de recouvrement, i.e. en régime dilué, les effets des interactions hydrodynamiques deviennent importants et, de ce fait, les modes coopératif et interdiffusif sont d'un intérêt et présentent des écarts importants entre le copolymère linéaire et son homologue cyclique; à cet égard, il

aurait été, par exemple, intéressant d'illustrer graphiquement, sur une autre figure, les variations de $\Gamma_c / \{Q^2(k_B T / Z \xi)\}$ en fonction de Q pour $v\Phi Z=1$ et 10 pour les deux systèmes. Cette figure devrait montrer que, dans le domaine des faibles valeurs de Q , les coefficients de diffusion ($D_{cr} > D_d$) remplissent la condition qui s'accorde avec les observations expérimentales;²⁸ en revanche, au voisinage de $QR_g=2$, le comportement de diffusion est inversé et au-dessus de la valeur de Q correspondante, la dynamique des modes internes, qui s'avère plus lente pour les copolymères cycliques, n'a pas, à notre connaissance, encore été observée expérimentalement.

Il a été mentionné antérieurement que, dans le cadre du modèle de Rouse, la cinétique de la séparation microphase se produit pour un paramètre d'interaction qui est environ le double dans le cas d'un copolymère cyclique. En présence d'interactions hydrodynamiques, outre la valeur critique de ce paramètre qui est même supérieure, la forme des courbes représentatives de la fonction $\Gamma(Q)/Q^2=f(Q)$ est substantiellement modifiée; d'autre part, lorsque les interactions hydrodynamiques sont prises en considération, on observe un minimum profond dont la position Q_m est fortement décalée. Ces résultats montrent clairement que le domaine de validité du formalisme utilisé est plus large pour les copolymères cycliques. Pour cette raison, nous avons concentré notre attention sur ce dernier mode.

Références

1. Benmouna, M.; Borsali, R.; Rinaudo, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1994**, Part B, 32, 985.
2. Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175-183.
3. Borsali, R. *Light Scattering: Principles & Development*, chap. 8, 255, Ed. Wyn Brown; Oxford University Press: Oxford, 1996.
4. (a) Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **1965**, 50, 730; (b) Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromolecules* **1983**, 16, 813.
5. (a) Roovers, J. *Macromolecules* **1985**, 18, 1359; (b) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1946**, 17, 130.
6. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci.* **1965**, Part A, 3, 605.
7. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper and Row: New York, 1971.
8. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II (France)* **1993**, 3, 1041.
9. Burchard, W.; Schmidt, M. *Polymer* **1980**, 21, 745.
10. Huber, K. *Macromolecules* **1988**, 21, 1305.
11. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; Brinke, G. ten; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* **1987**, 20, 493.
12. Debye, P. *J. Phys. and Colloid Chem.* **1947**, 51, 18.
13. (a) Daoud, M.; Cotton, J. P.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Sarma, G.; Benoît, H.; Duplessix, R.; Picot, C.; de Gennes, P-G. *Macromolecules* **1975**, 8, 804; (b) de Gennes, P-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, 1979.
14. Ewen, B.; Richter, D. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 1, 134.
15. Weill, G.; des Cloizeaux, J. *J. Phys. (Paris)* **1979**, 40, 99.
16. Roby, F.; Joanny, J. F. *Macromolecules* **1992**, 25, 4612.
17. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, 1953.
18. Borsali, R.; Benmouna, M. *Euro. Phys. Lett.* **1993**, 23 (4), 263.
19. Doi, M.; Edwards, S. F. *Dynamic Theory of Polymer Solutions*; Oxford University Press: New York, 1986.
20. Kawasaki, K. *J. Phys. Soc. Jap.* **1969**, 26, 160.
21. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.

22. Leclerc, E. *Ph. D Thesis*; Université Paris VI: France, 1997.
23. Benoît, H.; Benmouna, M. *Macromolecules* **1984**, 17, 535.
24. Akcasu, A. Z.; Hammouda, B.; Lodge, T.; Han, C. C. *Macromolecules* **1984**, 17, 759.
25. Benmouna, M.; Benoît, H.; Duval, M.; Akcasu, A. Z. *Macromolecules* **1987**, 20, 1107.
26. Borsali, R.; Vilgis, T. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3610.
27. Borsali, R.; Benmouna, M.; Fisher, E. W. *Phys. Rev.* **1991**, Part A, 43, 5732.
28. Akcasu, A. Z. *In Dynamic Light Scattering*; Ed. W. Brown, Oxford University Press: Oxford, 1992.

CHAPITRE 3
DISCUSSION DES RESULTATS,
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le présent mémoire s'insère bien dans la série de travaux relativement restreints qui traitent de la dynamique d'homopolymères et de copolymères cycliques neutres et faiblement chargés en solution.

Outre la revue bibliographique, volontairement omise dans le souci de ne pas gonfler démesurément le contenu du présent mémoire, qui nous a permis de prendre connaissance de divers aspects fondamentaux de la dynamique des polymères linéaires et non linéaires placés dans divers environnements, nous pensons avoir contribué à combler en partie la lacune selon laquelle les travaux, inhérents à la dynamique de polymères non linéaires faiblement chargés, sont extrêmement rares et les études détaillées des effets de volume exclu, tant sur les propriétés thermodynamiques, que sur celles structurales et dynamiques, sont peu répandues dans la littérature.

Pour ce faire, en premier lieu, nous avons concentré notre attention sur la dynamique des polymères cycliques faiblement chargés en solution. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux rapportés par Benmouna et al.¹ pour le cas de leurs homologues linéaires; cependant, la dynamique des petits ions a été volontairement omise et seule la dynamique apparente des polyions a été prise en considération.

A cet effet, nous nous sommes appuyés sur la formule généralisée de Zimm,² basée sur l'équation de Benoît,^{3, 4} qui conduit à l'équation matricielle selon laquelle la matrice de structure statique résulte de la somme de la matrice correspondante du système idéal sans interaction et de celle d'interaction totale qui, outre la matrice ordinaire de volume exclu, décrit l'interaction électrostatique.

La dynamique des solutions polymériques est caractérisée par les fréquences de relaxation des fonctions de diffusion dynamique qui correspondent aux valeurs propres de la matrice premier cumulant.⁵

Bien que le formalisme, présenté dans ce travail, soit applicable à un nombre arbitraire de constituants polymériques, nous nous sommes néanmoins limités aux mélanges ternaires de deux polyélectrolytes en solution. Dans ce cas, les matrices sont carrées d'ordre deux et la matrice premier cumulant aura deux valeurs propres correspondant aux fréquences gouvernant l'évolution temporelle des fonctions de corrélation dynamique. Outre ces deux fréquences, il y a lieu de préciser que deux autres importantes se rapportent respectivement aux relaxations initiales des

fonctions de corrélation dynamique totale et intermédiaire. La fonction de diffusion sera alors proportionnelle à l'une des deux dernières dans différentes conditions de contraste.

Dans le premier volet de notre travail, nous nous sommes bornés à la dynamique de Rouse où les interactions hydrodynamiques sont négligées. Nous avons appliqué le formalisme théorique présenté pour le cas d'un polyion isolé en solution. Dans ce cas, les matrices seront des scalaires. Pour comparer les chaînes cycliques à celles linéaires, nous avons représenté les variations du taux de relaxation normalisé Ω/Q^2D_0 (où D_0 est le coefficient de diffusion d'une chaîne isolée) en fonction du vecteur d'onde normalisé QR_g pour des polyions linéaires et cycliques placés dans différentes conditions de distribution de charge.

Pour les deux types de polymères, l'allure des courbes est similaire. Pour les faibles valeurs de Q , Ω/Q^2D_0 a une valeur finie pour toutes les valeurs du paramètre de charge. Lorsque Q augmente, nous obtenons le comportement asymptotique en Q^1 caractéristique de la diffusion classique de Rouse.

S'agissant du processus de diffusion, il y a lieu de faire remarquer qu'il est plus rapide dans le cas des chaînes linéaires par rapport à celle de leurs homologues cycliques.

Pour le cas des mélanges ternaires de deux polymères en solution, nous avons examiné l'effet de l'ajout d'un polymère neutre ou chargé sur la dynamique des chaînes isolées en solution. L'ajout d'un polymère neutre au mélange n'affecte pas la diffusion du mélange et les courbes, représentant la fréquence de relaxation initiale de la fonction de diffusion totale, sont similaires à celles observées dans le cas d'un système de polyion isolé en solution, tandis que, suite à l'adjonction d'une certaine quantité de polymère chargé, l'allure des courbes change considérablement et, de ce fait, dans le domaine de Guinier et celui des valeurs intermédiaires de Q , on observe un accroissement substantiel de la fréquence caractéristique.

Dans les conditions de contraste moyen nul, il apparaît que le facteur de structure dynamique est proportionnel à la fonction de diffusion dynamique intermédiaire dont la relaxation initiale est gouvernée par la moyenne pondérée des fréquences de relaxation Γ et Γ' . D'autre part, dans les conditions où l'un des polymères est neutre ou les deux polymères sont chargés, avec une valeur fixe du paramètre de charge pour l'un des polyions, les dépendances angulaires de la

fréquence normalisée, Γ_1/Q^2D_0 , présentent une grande similitude. Outre cette dernière observation, il y a lieu de noter que la fréquence de relaxation est très peu affectée par un changement du paramètre de charge quelle que soit l'architecture des polyions.

Outre cette observation, il y a lieu de préciser que le couplage entre polyions et contreions se reflète à travers la condition d'électroneutralité globale et l'écrantage électrostatique, via la quantité $\alpha(Q)$. Dans la limite des faibles valeurs de Q , la forme du polyion devient sans intérêt car le facteur de forme correspondant est normé à 1 pour Q tendant vers 0.

Le travail entrepris, dans le cadre du premier volet de notre travail, constitue une généralisation de quelques travaux réalisés antérieurement,⁶⁻⁸ en incluant l'effet des interactions de volume exclu bien que nous ayons négligé la dynamique des petits ions et l'effet de mémoire, apparaissant dans l'équation de Langevin, dans la description de l'évolution temporelle du facteur de structure dynamique pour simplifier le traitement du problème envisagé.

Quant au second volet, il a été consacré à l'étude comparative des effets de volume exclu⁹⁻¹² sur les propriétés de diffusion dynamique d'homopolymères et de copolymères linéaires et cycliques dans les limites de Rouse et de Zimm.

Les différences entre les polymères cycliques et leurs homologues linéaires sont attribuées, essentiellement, aux différences dans leur comportement thermodynamique et la connectivité des chaînes de première espèce.

Le comportement dynamique est caractérisé par la fréquence de relaxation de la fonction de diffusion dynamique qui correspond au premier cumulant dont l'expression est donnée en termes de la mobilité généralisée et du facteur de structure statique.

La configuration interne du polymère, suivant que les chaînes soient linéaires ou cycliques, est caractérisée en solvant θ par les facteurs de forme exprimés par les fonction respectives de Debye¹³ et de Casassa.¹⁴ Dans les conditions de bon solvant, nous avons fait usage du modèle proposé récemment par Bensafi et Benmouna¹⁶ donnant l'expression de la distance quadratique moyenne entre deux points i et j séparés par z monomères d'une portion de chaîne cyclique gonflée.

S'agissant des interactions hydrodynamiques, elles ont été modélisées par le

tenseur d'Oseen classique.¹⁷ Après avoir calculé la mobilité généralisée et le facteur de structure statique, il est aisé de déduire les fréquences de relaxation qui s'expriment en fonction des deux dernières quantités (voir équations (2.12) et (2.13)). Les variations de la fréquence de relaxation normalisée, en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde Q , sont montrées sur les figures (2.1) et (2.2) pour des homopolymères linéaire et cyclique en solvant thêta et en bon solvant dans la limite de Rouse¹⁸ et celle de Zimm.¹⁹

S'agissant des homopolymères cycliques en bon solvant, nous avons confronté le modèle proposé par Bensafi et Benmouna à celui de Yu-Fujita appliqué antérieurement par Benmouna et al.²⁰

Dans la limite de Rouse, il est clair que, dans les deux conditions de solvant, la relaxation dynamique des chaînes linéaires est plus rapide que celle de leurs homologues cycliques. Les courbes, correspondant au modèle de Yu-Fujita, sont plus proches de celles des chaînes linéaires, quand on les compare à celles obtenues en recourant à ce nouveau modèle.

En tenant compte des effets d'interactions hydrodynamiques sur la dynamique des polymères, nous avons obtenu des résultats totalement différents de ceux obtenus dans la limite de Rouse. Dans ce cas, les courbes, représentant les deux structures polymériques tendent vers des valeurs plus élevées lorsque Q tend vers 0 et on observe une intersection entre elles à $Q=0.1$ pour $\varepsilon=0$ et à $Q=0.2$ pour $\varepsilon=0.2$. En-dessous de ces deux valeurs de Q , il apparaît que les polymères cycliques diffusent plus rapidement.

Les effets de concentration sur la dynamique des polymères cycliques en solution peuvent être mis en évidence en introduisant la dépendance de la longueur de corrélation avec la concentration.

Dans le cas de copolymères biséquencés symétriques en solution, les deux fréquences caractéristiques s'identifient aux modes coopératif et interdiffusif. Les variations du dernier mode, qui reflète les fluctuations de la composition du mélange, en fonction de Q , sont représentées, dans la limite de Rouse et dans les conditions respectives de solvant thêta et de bon solvant, sur les figures 2.3 et 2.4. S'agissant du copolymère linéaire, les minima, observés à $Q_{mi} R_{gi} \approx 1$, sont décalés vers les petites valeurs de Q . Ceci est dû au fait que le rayon de giration des chaînes linéaires soit plus grand que celui de leurs homologues cycliques ayant la même

longueur, conduisant ainsi à une valeur de Q_{ml} relativement plus faible que Q_{mr} .

Outre cette dernière observation, il est utile de mettre en exergue que, dans les deux conditions de solvant, la relaxation dynamique est inversement proportionnelle à la concentration.

Dans les conditions de bon solvant, les résultats obtenus militent clairement en faveur du modèle de Bensafi et Benmouna pour les polymères cycliques particulièrement dans le domaine des faibles valeurs de Q .

Le présent travail, sanctionné par un manuscrit soumis au *Journal International Physical and Chemical News (PCN)* pour publication,²¹ deux actes^{22, 23} de la RNPP 2001 et sept communications dont cinq internationales ont été présentées à la RNPP 2001 qui s'est tenue les 1 et 2 Novembre 2001 à Marrakech (Maroc) et deux nationales soumises au Comité Scientifique du Congrès International sur les Energies Photovoltaïque et Eolienne (ICPWE) qui se tiendra à Tlemcen du 28-30 Novembre 2003,²⁴⁻³⁰ demeure un vaste champ d'investigation qui ouvre de larges perspectives en ce sens que nos résultats peuvent être confrontés ultérieurement aux données expérimentales et/ou de simulation qui, malheureusement, sont extrêmement rares. Toutefois, ce travail peut être élargi en attribuant au paramètre d'interaction des valeurs différentes suivant que les chaînes soient linéaires ou cycliques, en assimilant les contreions à des constituants à part entière et en tenant compte de la condensation de ces derniers selon le modèle de Manning et, éventuellement, à d'autres polymères d'architectures arbitraires et plus complexes, tels les polymères ramifiés. D'autres questions restent posées, telle notamment l'introduction des effets des petits ions sur la dynamique de solutions d'homopolymères et de copolymères biséquencés non symétriques faiblement et fortement chargés.

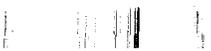
Référence

1. Benmouna, M.; Vilgis, T. A.; Hakem, F. *Macromolecules* **1992**, 25, 1144.
2. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.
3. Benoît, H; Benmouna, M.; Wu, W. L. *Macromolecules* **1990**, 23, 1511.
4. Benmouna, M.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 3866.
5. Akcasu, Z. in *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*: Brown, W. Ed., Oxford University Press: Oxford (UK), 1992.
6. Belloni, L.; Drifford, M.; Turq, P. *J. Phys. Lett.* **1985**, L46, 207.
7. Nallet, F.; Jannink, G.; Hayter, J.; Oberthür, R.; Picot, C. *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, 87.
8. Akcasu, Z.; Benmouna, M.; Hamouda, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1921.
9. Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II (France)* **1993**, 3, 1041.
10. Burchard, W.; Schmidt, M. *Polymer* **1980**, 21, 745.
11. Huber, K. *Macromolecules* **1988**, 21, 1305.
12. Borsali, R.; Benmouna, M. *Euro. Phys. Lett.* **1993**, 23 (4), 263.
13. Debye, P. *J. Phys. and Colloid Chem.* **1947**, 51, 18.
14. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci.* **1965**, Part A, 3, 605.
15. Benmouna, M.; Bensafi, A.; Vilgis, T. A.; Maschke, U.; Ewen, B. *Recent Devel. in Polymer Science* **1997**, 1, 175.
16. (a) Bensafi, A.; Maschke, U.; Benmouna, M. *Polym. Int.* **2000**, 49, 175-183;
(b) Benmouna, M. and Maschke, U. in *Cyclic Polymers: Theoretical Aspects of Cyclic Polymers: Effects of Excluded Volume Interactions*, Ed. Semlyen, J. A., Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, Chapter 16, 2000, 741-790.
17. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*; Harper and Row: New York, 1971.
18. Rouse, P. R. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1272.
19. de Gennes, P-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, 1979.
20. Benmouna, M.; Borsali, R.; Rinaudo, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1994**, Part B, 32, 985.
21. Souali et al. *On the Dynamic Scattering of Mixtures of Ring Polymers in Good Solvents*, Manuscript Submitted in Phys. Chem. News for Publication.

22. Bensafi, A.; Souali, S.; Abdellaoui, I.; Benahmed, H.; Benachenhou, N.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "Phase Behavior of a Mixture of Ring Diblock Copolymer and Corresponding Homopolymers in the Melt", Actes de la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
23. Bensafi, A.; Abdellaoui, I.; Souali, S.; Benahmed, H.; Soulimane, S.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "On the Structural Properties of a Diblock Ring Copolymer and Linear Counterparts in Dilute Solution", Actes de la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
24. Bensafi, A.; Souali, S.; Abdellaoui, I.; Benahmed, H.; Benachenhou, N.; Soulimane, S.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "Structural Properties of Linear and Ring Polymers under Excluded Volume Interactions: Approach by the Blobs Model", Communication Présentée à la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP **2001**), 1-2 Novembre 2001, Marrakech, Maroc.
25. Bensafi, A.; Souali, S.; Abdellaoui, I.; Benahmed, H.; Benachenhou, N.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "Phase Behavior of a Mixture of Ring Diblock Copolymer and Corresponding Homopolymers in the Melt", Communication Présentée à la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
26. Bensafi, A.; Abdellaoui, I.; Souali, S.; Benahmed, H.; Soulimane, S.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "On the Structural Properties of a Diblock Ring Copolymer and Linear Counterparts in Dilute Solution", Communication Présentée à la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
27. Bensafi, A.; Souali, S.; Abdellaoui, I.; Benahmed, H.; Soulimane, S.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "Some Dynamic Properties of Linear and Ring Polymers in Good Solvents", Communication Présentée à la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
28. Bensafi, A.; Soulimane, S.; Abdellaoui, I.; Souali, S.; Benahmed, H.; Benachenhou, N.; Kodad, H.; Maschke, U. and Benmouna, M. "On the

- Microphase Separation from Ring and Comb Copolymers in the Melt*", Communication Présentée à la Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères (RNPP 2001), 1-2 Novembre **2001**, Marrakech, Maroc.
29. Souali, S.; Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. "*Dynamics of Polymers in Different Environments: Review of Some Dynamical Models*" Communication Soumise au Comité Scientifique du Congrès International Sur les Energies Photovoltaïque et Eolienne (ICPWE 2003), 28-30 Novembre **2003**, Tlemcen, Algérie.
30. Souali, S.; Bensafi, A.; Maschke, U. and Benmouna, M. "*Diffusion Coefficient of Polymeric Systems in the Melt: Comparison Between Results From Different Sources*" Communication Soumise au Comité Scientifique du Congrès International Sur les Energies Photovoltaïque et Eolienne (ICPWE 2003), 28-30 Novembre **2003**, Tlemcen, Algérie.

ANNEXES



Structural properties of linear and ring polymers under excluded volume interactions : Approach by the blobs model

A. Bensafi^{1*}, S. Souali¹, I. Abdellaoui¹, H. Benahmed¹
N. Benachenhou¹, S. Soulmane¹, H. Kodad², Ulrich Maschke³
M. Benmouna⁴

¹Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules
Faculté des Sciences, Université Aboubakr Belkaid
B.P 119, 13000, Tlemcen, Algérie

²Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia
B.P 2390, Marrakech, Maroc

³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
UA-CNRS N° 351, Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59665, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

⁴Max Planck Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-5502, Mainz, Germany

Abstract

More recently, Bensafi et al. have previously suggested a new model which describes quite well the effects of the swelling of cyclic polymers on their thermodynamic and structural properties. In the present report, we investigate some thermodynamic properties of cyclic polymers and focus particularly our attention on the structural properties dependence with the excluded volume in the framework of a combination of the blobs model and that proposed by Bensafi et al. In the light of the comparative analysis made between the theoretical results, some experimental data, carried out by either light diffusion or neutrons diffusion, and simulation data, it appears that the theory quite well agrees with experiments and simulation. © *Société Marocaine de Physique des Polymères; Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Marrakech, 1-2 Novembre, 2001.*

*E-mail : bensafi@mail.univ-tlemcen.dz

Phase behavior of a mixture of ring diblock copolymer and corresponding homopolymers in melt

A. Bensafi^{1*}, S. Souali¹, I. Abdellaoui¹, H. Benahmed¹
N. Benachenhou¹, H. Kodad², Ulrich Maschke³
M. Benmouna⁴

¹Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules
Faculté des Sciences, Université Aboubakr Belkaid
B.P 119, 13000, Tlemcen, Algérie

²Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia
B.P 2390, Marrakech, Maroc

³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
UA-CNRS 351, Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59665, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

⁴Max Planck Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-5502, Mainz, Germany

Abstract

We focus in this paper on the phase behavior and scattering properties from ternary mixtures of ring and linear homopolymers A and B and corresponding diblock copolymer $A-B$. This study has been prompted by that carried out by Hashimoto et al., on similar properties of corresponding linear systems. In particular, the effects of architecture on such properties are investigated. A comparative analysis of the obtained results reveals that the scattering properties and phase behavior differ clearly from those of their linear counterparts. Moreover, the interplay between macro- and microphase separations transitions depends, in addition to the concentration of copolymers, also on their architecture. Elsewhere, the mixtures containing cyclic copolymers exhibit a compatibility enhancement higher than that of linear counterparts. In this work, we attempt to present a simple formalism based upon the random phase approximation, which provides some hints on the scattering and the phase behavior of ternary systems containing cyclic homopolymers and copolymers. This formalism can also be used for characterizing polymeric systems with different architectures. © *Société Marocaine de Physique des Polymères; Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Marrakech, 1-2 Novembre, 2001.*

*E-mail : a_bensaf@mail.univ-tlemcen.dz

On the structural properties of a diblock ring copolymer and linear counterparts in dilute solution

A. Bensafi^{1*}, I. Abdellaoui¹, S. Souali¹, H. Benahmed¹
S. Soulimane¹, H. Kodad², Ulrich Maschke³, M. Benmouna⁴

¹Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules

Faculté des Sciences, B.P 119, 13000, Tlemcen, Algérie

²Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia

B.P 2390, Marrakech, Maroc

³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire

UA-CNRS 351, Université des Sciences et Technologies de Lille

F-59665, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

⁴Max Planck Institut für Polymerforschung

Postfach 3148, D-55021, Mainz, Germany

Abstract

The scattering properties of linear block copolymers in solution are extensively studied both from experimental and theoretical sides. However, their ring homologous have received only limited attention, because of the difficulty in the synthesis of high molecular weight monodisperse rings. This report has been prompted by the recent light scattering data reported by Amis et al. on PDMS-PS-PDMS triblock linear copolymer in cyclohexane and PS-PDMS diblock ring copolymer in similar conditions. Its main purpose is to provide a theoretical formalism which is useful for a systematic analysis of scattering data obtained from block copolymers of arbitrary architectures and some suggestions are made concerning data treatment. Discrepancies between ring and linear block copolymers are discussed in terms of the thermodynamic and structural properties. In particular, contrary to as proved by Amis et al., the present study has shown that these gaps, between ring diblock copolymer and linear triblock precursor, being enough large; it should be possible to detect them by light scattering measurements. © *Société Marocaine de Physique des Polymères; Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Marrakech, 1-2 Novembre, 2001.*

*E-mail : a_bensafi@mail.univ-tlemcen.dz

Some dynamic properties of linear and ring polymers in good solvents

A. Bensafi^{1*}, S. Souali¹, I. Abdellaoui¹, H. Benahmed¹
S. Soulimane¹, H. Kodad², Ulrich Maschke³
M. Benmouna⁴

¹Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, Faculté des Sciences
Université Aboubakr Belkaid, B.P 119, 13000, Tlemcen, Algérie

²Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia

B.P 2390, Marrakech, Maroc

³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire

UA-CNRS 351, Université des Sciences et Technologies de Lille

F-59665, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

⁴Max Planck Institut für Polymerforschung

Postfach 3148, D-5502, Mainz, Germany

Abstract

A few years ago, Benmouna et al. investigated the dynamical properties of ring polymers, using the Yu-Fujita model, which is able for describing the swelling of such polymers in good solvent. However, it is worthwhile to note that very few investigations have been devoted to the dynamic properties of cyclic homopolymers, and even fewer were made concerning ring copolymers in good solvents. In this work, we attempt to fill this gap by studying dynamic diffusion properties of ring polymers, such as relaxation frequencies and diffusion coefficients, using a model recently suggested by Benmouna and Bensafi, which describes quite well the effects of the excluded volume on thermodynamic and structural properties of cyclic polymers in good solvent, as compared to other models reported in the literature. Because of the success of the first ones for the previous purpose, the main aim of this report consists to investigate some dynamical properties of cyclic polymers and put a special accent on the effects of excluded volume on their dynamical properties within the framework of that model. The comparison between the theoretical results, obtained in the framework of the both models, some experimental measurements and simulation data available in the literature, pointed out: our model agrees quite well with dynamic diffusion measurements and simulation data. © *Société Marocaine de Physique des Polymères; Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Marrakech, 1-2 Novembre, 2001.*

*E-mail : bensafi@mail.univ-tlemcen.dz

On the microphase separation from ring and comb copolymers in melt

A. Bensafi^{1*}, S. Soulimane¹, I. Abdellaoui¹, S. Souali¹
H. Benahmed¹, N. Benachenhou¹, H. Kodad², Ulrich Maschke³
M. Benmouna⁴

¹Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules
Faculté des Sciences, Université Aboubakr Belkaid
B.P 119, 13000, Tlemcen, Algérie

²Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia
B.P 2390, Marrakech, Maroc

³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
UA-CNRS N° 351, Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59665, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

⁴Max Planck Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-5502, Mainz, Germany

Abstract

In recent years, the phase behavior of comb copolymers in melt has aroused a renewal of interest, because of they are made of a backbone and teeth (or branches), which arise from the latter. This is very crucial, because of the commercially synthesized copolymers are characterized by some degree of branching; for this purpose, the phase behavior of these melts has to be predicted by taking under consideration the effect of branches. In other part, since the comb-like copolymers comprise more junction points than their linear counterparts, studies concerning with the phase behavior of the former copolymers may be characterized by a novel and peculiar behavior. In this communication, we focus our attention on the diffusion properties and phase behavior of copolymers in melt characterized by various architectures and highlight the differences brought about by the structure of chains. In particular, the results obtained by Shinozaki et al. in the case of comb copolymers are compared to those reported by Benmouna et al. and Bensafi and others in the cases of linear and cyclic counterparts, respectively. © *Société Marocaine de Physique des Polymères; Deuxième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Marrakech, 1-2 Novembre, 2001.*

*E-mail : bensafi@mail.univ-tlemcen.dz

DYNAMICS OF POLYMERS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS: REVIEW OF SOME DYNAMICAL MODELS

by

Souali Samir,^{1,*} **Bensafi Abdelhamid**,^{1,**} **Maschke Ulrich**² and **Benmouna Mustapha**^{1,3}

¹Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, B.P. 119, Bel Horizon, 13000 Tlemcen, Algérie.

* **Corresponding Author.** E-mail: soualisamir@caramail.com

** E-mail: aeh.bensafi@eudoramail.com

²Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

³Max-Planck Institut für Polymerforschung, Postfach 3148, D-5502, Mainz, Deutschland.

Abstract

According to polymer connectivity, different polymer architectures may result. The study of polymers with non-linear structures is not much developed as that of linear chains. Although, the existence of branching points in the chemical sequence of a macromolecule is a usual consequence of certain polymerization techniques. In this work, one deals with some different models used in the characterization of dynamical properties of polymers in different environments. Translational symmetry and the lack of end groups for ring chains yield important simplifications when compared to their linear counterparts. Unlike in dense environments, the dynamics of polymer solutions are governed by the hydrodynamic interactions between moving segments mediated by the solvent. These interactions are of long range and couple the motions of the different segments strongly. The effects of the latter interactions are introduced in terms of the so-called Zimm model, which generalized the Rouse one for the presence of hydrodynamic coupling. Most of the analytical expressions derived for the calculation of dynamic and transport properties of flexible chains are based on the Rouse-Zimm bead-spring model, which includes an equilibrium preaveraging of hydrodynamic interactions.

Keywords: linear polymers• ring polymers• dynamic scattering• dynamic correlation functions• first cumulant• relaxation frequencies• Rouse model• Zimm model• hydrodynamic interactions.

DIFFUSION COEFFICIENT OF POLYMERIC SYSTEMS IN THE MELT: COMPARISON BETWEEN RESULTS FROM DIFFERENT SOURCES

by

Souali Samir,^{1,*} Bensafi Abdelhamid,^{1,**} Maschke Ulrich² and Benmouna Mustapha^{1,3}

¹Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, B.P. 119, Bel Horizon, 13000 Tlemcen, Algérie.

* **Corresponding Author.** E-mail: soualisamir@caramail.com

** E-mail: aeh.bensafi@eudoramail.com

²Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

³Max-Planck Institut für Polymerforschung, Postfach 3148, D-5502, Mainz, Deutschland.

Abstract

In the frame of this work, we present some results of dynamic properties, such as diffusion coefficient and characteristic diffusion times, of polymers in the melt. The topological constraints effects on the behaviors of these properties are considered for the case of ring polymers. Most of investigations show that rings, in the bulk state, are more compact than their linear counterparts. Their scaling behavior is significantly influenced by the presence of topological constraints, and a faster diffusion is observed for them, which persist for sizes larger ten times than that corresponding to crossover entanglements of linear chains. For the latter type, it exist two different regimes which are clear in the degree of polymerization dependence of the self-diffusion coefficient. Longer characteristic diffusion times are observed for cyclic chains. Then, we can conclude that faster dynamics of ring polymers in the melt is due to their smaller sizes.

Keywords: diffusion coefficient • polymers in the melt • characteristic diffusion times • topological effects • ring polymers.