



HAL
open science

Polymacromonomères. Synthèse-Diffusion de Neutrons aux Petits Angles- Rhéologie. De l'architecture ramifiée à la conformation: étoiles et cylindres chevelus au repos et sous écoulement.

Sandra Desvergne

► **To cite this version:**

Sandra Desvergne. Polymacromonomères. Synthèse-Diffusion de Neutrons aux Petits Angles- Rhéologie. De l'architecture ramifiée à la conformation: étoiles et cylindres chevelus au repos et sous écoulement.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00086252

HAL Id: tel-00086252

<https://theses.hal.science/tel-00086252>

Submitted on 18 Jul 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ORDRE : 2998

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ de BORDEAUX I
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Sandra DESVERGNE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : POLYMÈRES

POLYMACROMONOMÈRES

**Synthèse - Diffusion de Neutrons aux Petits Angles - Rhéologie.
De l'architecture ramifiée à la conformation : étoiles et cylindres
chevelus au repos et sous écoulement.**

Soutenue le 11 juillet 2005

Après avis de :

M. Tom MCLEISH	Professeur, Leeds University	Rapporteur
M. Manfred SCHMIDT	Professeur, Universität Mainz	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Frédéric NALLET	Professeur, Université de Bordeaux I	Président
M. Tom MCLEISH	Professeur, Leeds University	Rapporteur
M. Manfred SCHMIDT	Professeur, Universität Mainz	Rapporteur
M. François BOUÉ	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
M. Yves GNANOU	Professeur, Université de Bordeaux I	Directeur de thèse
MME Annie BRÛLET	Ingénieur de recherche, CEA	Examineur
MME. Valérie HÉROGUEZ	Directeur de recherche, CNRS	Invitée

À Bertrand
À Matthieu, Odile, Evelyne et Jean-Pierre
À ma famille toute entière

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques à Bordeaux et le Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay. Je tiens à remercier Yves Gnanou et Pierre Monceau, puis Philippe Mangin, de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans d'excellentes conditions.

Mes premiers remerciements s'adressent à mes co-directeurs de thèse pour le sujet qu'ils m'ont proposé, ayant ainsi su répondre à mes attentes et m'offrant l'opportunité de m'initier tant à la chimie qu'à la physique des polymères. Tout en me laissant une très grande liberté de travail, ils ont su m'aiguiller et m'encourager. Je tiens à remercier Yves Gnanou pour son soutien tout au long de ce travail et François Boué plus particulièrement pour les manips neutrons sur la démixtion (où j'ai vraiment pris plaisir à la DNPA), et nos discussions scientifiques tout au long de cette seconde partie de thèse au LLB.

L'encadrement qui m'a été fourni tant au LCPO qu'au LLB a été bien plus qu'une formation. Valérie Héroguez a su me faire bénéficier de son expérience et de ses nombreux conseils. J'ai rencontré chez elle beaucoup plus qu'une responsable et experte en ROMP, je tiens à la remercier pour sa joie de vivre et son élan inébranlable vers l'avenir, qu'elle sait communiquer à chacun.

Je n'oublie pas non plus le rôle joué par Annie Brûlet qui m'a initiée à l'utilisation des instruments comme au traitement des données, et qui m'a conseillée de façon judicieuse sur l'interprétation des résultats. Jean-Pierre Cotton a quant à lui été d'excellent conseil tout au long de ce travail et je l'en remercie.

Les participations de Tom McLeish (merci Maureen) et de Manfred Schmidt en tant que rapporteurs m'ont honorée et je les remercie de pour leur lecture détaillée du manuscrit et leur venue à ma soutenance. J'ai beaucoup apprécié les conversations téléphoniques avec M. Schmidt et ses nombreuses questions laissant deviner l'intérêt qu'il a porté à ce travail et le remercie pour la justesse de ses questions et remarques tout au long de sa lecture. Mes remerciements s'adressent aussi à Frédéric Nallet pour avoir accepté de lire mon manuscrit et de présider le jury de thèse.

Comme précisé plus haut, ce travail a été mené au sein de deux laboratoires et j'y ai à cette occasion rencontré de nombreuses personnes qui m'ont accompagnée tout au long des manips plus ou moins fructueuses et de mon humeur plus ou moins changeante.

Je tiens à remercier le personnel du LLB, et notamment Chantal Marais, Chantal Pommeau et Claude Rousse pour leur disponibilité, et leurs sourires. Je n'oublie pas Michel Alba pour, entre autres, ses visites matinales quotidiennes et son soutien constant et Alain Menelle pour son accueil. Mon plus grand plaisir et celui auquel je m'attendais le moins je crois a été de rencontrer de véritables amis, je parle bien sûr de mes deux petits gars Jérôme et Jérémie (Petit Prince). Rien n'aurait été pareil sans vous, et vous me manquez déjà tellement : sans vos petits mots, vos blagues, vos sourires, et j'en passe, qu'aurais-je fait ? Partager le bureau avec Géraldine a été pour moi un grand plaisir, d'avoir ce petit cocon et aussi pour les pommes dont nous avons fait réserve commune ☺. Je tiens aussi à remercier Abdes pour sa gentillesse et toutes ses attentions, Vania pour son regard objectif et son humour, et enfin Karine L., qui a enchanté beaucoup de mes journées par son envie de tout partager (je ne fais que regretter que tu ne sois pas arrivée plus tôt). Il m'est impossible d'avoir un mot pour chacun, cependant, je n'oublierai pas Odile pour sa bonne humeur constante, Hakima pour ses sourires et nos discussions, Damien pour son attention à chacune de ses venues, Karine et MS pour leur gentillesse, Gabriel pour son aide sur Matlab, Fabrice pour nos virées piscine, Jean-Marc et Stéphane pour leur humour incisif et Jacques pour les cafés pris ensemble. Je remercie aussi Juan et Lay-Theng pour leurs conseils et leurs sourires.

Ma période au LCPO n'a pas été moins riche en rencontres et petits bonheurs quotidiens grâce à Arnaud, Abraham et Damien, leur soutien lors de cette première partie de la thèse (tant du point de vue de la chimie

que du reste), leur amitié, leurs sourires, leur écoute, nos discussions. Il m'a été difficile de faire sans en arrivant au LLB, et c'est à chaque fois que j'ai de vos nouvelles un grand plaisir pour moi. Je sais que les prochains mois ont été et seront pour chacun de vous trois riches en émotions et pense bien à vous. La bonne humeur et l'aide de tous mes collègues du LCPO m'ont-elles aussi été précieuses, ainsi que l'accueil chaleureux qui m'a été fait à chacune de mes visites. Je tiens à remercier en particulier Nadine puis Catherine Roulinat pour leur immense disponibilité et gentillesse. Corinne a elle aussi toujours répondu au mieux à toutes mes questions d'ordre financier avec sourire et rapidité, je l'en remercie.

Mais surtout, j'ai pu bénéficier du soutien incontestable de tous mes amis, qui ont été une source de régénération pour moi constante, que ce soient Matthieu, Delphine, Pierre et Satya pour tous les moments que nous avons passé ensemble et qui ont laissé un grand vide quand il m'a fallu quitter Bordeaux ; Céline et Yves-Marie qui ont toujours été là pour m'écouter et m'encourager, ainsi que Sarah pour ses sourires ravageurs ; Fred pour son attention et son écoute lui aussi (bonne chance pour Boston); Angélique la new-yorkaise pour les anniversaires qu'elle n'oublie jamais, en espérant que nous lui rendrons visite très bientôt (ainsi qu'à Fred !); Matthieu et Wilfried pour, entre autres, les mails qui m'ont fait tant sourire quand j'étais plongée dans la rédaction... Merci aussi à Nathan et Béatrice pour leur gentillesse, leur accueil, leurs conseils, à Vincent pour son humour sans faille, son énergie et son dynamisme (nous attendons ta visite à Grenoble). Je n'oublie pas Nat et Fat pour leur attention et leur grande prévenance, Marianne et Nico pour leur présence et leur soutien.

Quant à Isa, elle sait toute l'amitié que je lui porte. Annie, Christian et Nicolas m'ont toujours accueillie les bras ouverts et constituent pour moi une famille de coeur.

Bien sûr, le chemin qui m'a conduit jusque là a été possible grâce à de nombreuses autres personnes, dont M. Henri Bouas-Laurent qui a su écouter mes attentes et me conseiller de la meilleure façon qui soit en temps voulu.

Ma famille toute entière m'a toujours supportée et encouragée, je profite de cette occasion pour les en remercier, et leur dire que leur soutien a été décisif. Je remercie mes parents pour leur patience et la confiance qu'ils ont toujours placée en moi, mon frère pour le fait que nous soyons si attachés l'un à l'autre, et Odile pour toute son affection, les discussions qu'elle a toujours établies, ses lettres, ses coup de fil. Je pense aussi à Evelyne qui a toujours veillé à mon bonheur et pris soin de moi, ainsi que les Ducs (Jacques, Jacqueline, Yves et Marielle et tous mes cousins, petits ou grands) pour tous les moments partagés et leur présence.

Je ne peux ici qu'avoir une pensée pour Julien, Michelle et Pierrot, dont le souvenir m'a guidée tout au long de ces années. Plus que tout, la fin de cette thèse constitue un aboutissement et une rupture définitive avec l'enfance, ce qui est pour moi un soulagement.

Enfin, mon cœur est tourné vers Bertrand pour sa patience, sa persévérance, son soutien constant et infailible, pour ne citer que cela. Finis les quais de gare ou d'aéroport, les lundi matin tristes, bonjour les joies de nous deux à temps complet !

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
I. TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES PEIGNES RÉGULIERS DE COPOLYMERES	5
I.1. Rappels sur les polymères linéaires	7
I.1.1. Statique des polymères linéaires	
I.1.2. Dynamique des polymères linéaires	
I.2. Mesures classiques de la structure des PMs en solution	15
I.2.1. Conformation globale des PMs	
I.2.2. Comportement proche des polymères à cristaux liquide	
I.3. Étude de fondus de PMs	23
I.3.1. Homogénéité des fondus de mélanges polymères ramifiés / polymères linéaires	
I.3.2. Comportement viscoélastique des polymères ramifiés	
I.4. Problèmes soulevés	30
I.4.1. Conformation en solution	
I.4.2. Démixtion des mélanges de PMs / polymère linéaire	
I.4.3. Comportement viscoélastique des PMs	
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PMs	35
II.1. Synthèse de copolymères greffés	37
II.1.1. Introduction	
II.1.2. Technique du macromonomère	
II.1.3. Polymérisation métalla-alkylidénique par ouverture de cycle	
II.2. Synthèse des macromonomères de polystyrène α -norbornényle	42
II.2.1. Expérience	
II.2.2. Difficultés rencontrées	
II.2.3. Résultats	
II.3. Homopolymérisation des macromonomères de PS par ROMP	47
II.3.1. Expérience	
II.3.2. Difficultés rencontrées	
II.3.3. Résultats	
II.3.4. Présence éventuelle d'agrégats	
II.4. Résumé	55

III. EXTRAPOLATION DES INTENSITÉS MESURÉES PAR DNPA	57
III.1. Extrapolation classique	59
III.1.1. Solvant thêta	
III.1.2. Bon solvant : Détermination des fonctions intra- et intermoléculaires	
III.1.3. Fondus de mélanges : Random Phase Approximation	
III.2. Modèles géométriques	63
III.2.1. Modèles simples	
III.2.2. Modèles de micelles de Pedersen	
III.2.3. Modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et branches étirées	
IV. STRUCTURE ET CONFORMATION DES PMs EN SOLUTION	77
IV.1. Représentation $q^{\alpha}I$	80
IV.1.1. Exemple des polymères linéaires	
IV.1.2. Application aux polymères ramifiés	
IV.2. Conformation des PMs en solvant Θ	81
IV.2.1. Étude préliminaire : choix de la concentration de mesure	
IV.2.2. Masse molaire et rayon de giration des PMs	
IV.2.3. Aspects caractéristiques du branchement	
IV.2.4. Conformation locale des PMs en solvant Θ	
IV.2.5. Ajustement de modèles géométriques	
IV.2.6. Bilan	
IV.3. Conformation des PMs en bon solvant	103
IV.3.1. Premières observations concernant l'effet de la concentration	
IV.3.2. $S_1(q)$: conformation globale des PMs en bon solvant	
IV.3.3. Influence de la concentration : fonction intermoléculaire $S_2(q,c)$	
IV.3.4. Conformation des branches (marquage partiel)	
IV.4. Résumé	115
V. STRUCTURE ET CONFORMATION DES PMs EN FONDU	117
V.1. Fondus de PMs dans PMs	119
V.1.1. Étude de la conformation globale	
V.1.2. Étude de la conformation locale	

TABLE DES MATIÈRES

V.2. Fondus de PMs / PS linéaire : influence sur la conformation	125
V.2.1. PM à branches "longues"	
V.2.2. PM à branches "courtes"	
V.2.3. Conformation des branches : PMs partiellement marquées	
V.3. Influence de l'environnement : démixtion entropique	135
V.3.1. Influence de la température	
V.3.2. Influence de la longueur des branches	
V.3.3. Influence de M_w PS linéaire	
V.3.4. Bilan	
V.4. Résumé	140
VI. ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE FONDUS DE PMs	141
VI.1. Déformation à l'échelle macroscopique	143
VI.1.1. Comportement viscoélastique : étude en rhéologie oscillatoire	
VI.1.2. Étirement et relaxation des films	
VI.2. Déformation microscopique à l'échelle des PMs (DNPA)	160
VI.2.1. Premiers résultats	
VI.2.2. Ajustement par un modèle de micelle	
VI.3. Résumé	180
VII. MAIN RESULTS	183
VII.1. Synthesis	185
VII.2. Conformation in Solution	186
VII.3. Investigation of the Melt	188
VII.3.1. Conformation in the melt	
VII.3.2. Phase separation	
VII.4. Dynamic behaviour of PMs	189
VII.4.1. Macroscopic deformation	
VII.4.2. Microscopic deformation (PM scale)	
VII.5. Summary	191
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES	193
ANNEXES	I - XVII

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (Bordeaux I), et le Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay). Le point de départ était de faire converger les compétences des deux laboratoires, à savoir, pour le LCPO, son savoir-faire en matière d'architectures polymères, et pour le LLB, ses compétences, dans le cadre de la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA), sur la question des conformations des polymères. L'intérêt pour les polymères en peigne se situe aussi de la part de l'équipe "Petits Angles" du LLB dans le cadre d'un travail mené sur des polymères en peigne de cristaux liquides : en particulier, des études de DNPA sur la rhéologie oscillatoire et la relaxation de la conformation après déformation de ces polymères¹ montre l'existence de temps caractéristiques de relaxation longs, suggérant d'éventuelles associations entre objets. Il s'agissait par ailleurs pour le LCPO d'un moyen efficace de valoriser leurs compétences en synthèse.

Par ailleurs, si les polymères ramifiés sont déjà largement utilisés dans le milieu industriel (peintures, adhésifs, émulsifiants, vectorisation de médicaments), de nombreuses questions quant à leurs propriétés physiques restent en suspens. L'étude d'objets modèles devrait donc permettre de combler ces lacunes et d'approfondir la compréhension de leur comportement. D'autre part, la synthèse industrielle peut aussi conduire à la formation de polymères ramifiés de façon aléatoire (non contrôlée) qui modifient ainsi les propriétés du polymère (^{ex} polyéthyléthylène (PEE) haute et basse densité). Ceci appelle à nous pencher sur les mélanges polymère linéaire – polymère ramifié d'architecture contrôlée.

La démarche de cette thèse est de préparer des polymères ramifiés de structure particulièrement bien définie, puis de les caractériser aux échelles pertinentes (moléculaire, nano- et mésoscopique). Il est donc indispensable d'utiliser un processus de polymérisation conduisant à un contrôle du nombre et de la répartition des branches. Nous nous sommes intéressé aux polymacromonomères (PMs), qui sont des polymères ramifiés bien définis issus de la polymérisation de macromonomères. Les macromonomères sont des oligomères (polymères de masse peu élevée) possédant une fonction polymérisable à l'une de leurs extrémités, dans notre cas le norbornène. Un PM est constitué de branches (les chaînes de macromonomères) et d'un tronc (polymère de la fonction terminale des macromonomères, ici le polynorbornène). Chaque unité répétitive du tronc est rattachée à une branche, ce qui assure leur distribution régulière et élevée. Le système que nous étudions consiste en un tronc de polynorbornène (PNB) et des branches de polystyrène (PS). La nature du tronc pourrait fortement influencer la conformation de nos objets comparée aux autres polymères en peigne déjà étudiés, dont la densité de greffage est supérieure à la notre.

Si les PMs et autres polymères en peigne réguliers ont déjà été étudiés par diffusion de lumière (statique et dynamique), seuls des résultats qualitatifs ont été obtenus. Il a été

ainsi établi qu'en fonction de la longueur des branches et du tronc, les PMs donnent accès à une large variété de conformations, allant d'une symétrie sphérique à celle d'un cylindre vermiculaire²⁻³⁻⁴⁻⁵⁻⁶. Selon les auteurs, les PMs peuvent adopter une forme de bâtonnet tout en étant constitués de polymères dits "communs" (tels que le styrène) et l'on peut s'attendre à ce que ces structures conduisent à un comportement lyotrope. D'ailleurs, des phases de type mésogène, comparables à celles obtenues pour les polymères à cristaux liquides, ont été observées en solutions semi-diluées⁴⁻⁵⁻⁷. L'idée est ici de définir de façon précise ces différentes tendances, ceci dans la mesure du domaine couvert par nos PMs. L'étape de synthèse doit en effet permettre d'obtenir une large gamme d'échantillons, aux branches de masse soit voisine, soit nettement inférieure à la masse entre enchevêtrement du PS linéaire ($M_e = 18\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ceci pour différents degrés de polymérisation du tronc.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les mélanges polymères linéaires – polymères ramifiés reçoivent une attention particulière, tant du point de vue théorique⁸ qu'expérimental⁹⁻¹⁰⁻¹¹⁻¹², en permettant d'appréhender les problèmes rencontrés en milieu industriel. Il semblerait ainsi qu'il soit possible de créer une séparation de phase purement entropique, ayant pour unique origine l'architecture ramifiée. Cependant, les expériences, si elles semblent confirmer cette hypothèse, n'ont pas encore démontré l'influence des différents paramètres (tels que la longueur des branches ou du taux de greffage). L'utilisation d'objets tels que les PMs nous a donc semblé adaptée.

Leur comportement viscoélastique a lui aussi déjà été étudié par rhéologie oscillatoire¹³⁻¹⁴. La présence des branches modifie la réponse viscoélastique et conduit à un mode de relaxation prédominant. De même, un tronc suffisamment long sera caractérisé par son propre temps de relaxation, découplé de celui des branches. Ajoutons que la faisabilité des films de PMs et leur tenue mécanique (à l'état vitreux) dépendent du taux d'enchevêtrement et peuvent donc être reliées aux mesures de rhéométrie.

La DNPA s'avère idéale pour notre étude, tant pour définir leur conformation qu'étudier ensuite l'évolution de cette dernière après déformation. Cette technique offre la possibilité de marquer nos polymères sans altérer leur architecture, en utilisant le marquage sélectif, ceci impliquant aussi une partie synthèse conséquente. Il nous a été possible de définir de façon détaillée et quantitative la conformation des PMs, selon la longueur des branches, tout d'abord dans les conditions non perturbées (solvant θ du PS), puis en fonction de l'environnement imposé à nos objets en modifiant la qualité du solvant dans le cas des solutions, ou en utilisant différents types de matrices pour les fondus de mélanges. Nous nommons "conformation au repos" la conformation d'un polymère n'ayant subi aucune déformation préalable ou ayant été recuit un temps suffisamment long pour recouvrer sa

conformation initiale. Dans cette partie définition de la conformation, nous nous sommes aidés de modèles géométriques simples (sphère, étoile, cylindre), puis plus complexes (modèles de micelles¹⁵ à cœur de géométrie variable et couronne de chaînes gaussiennes). L'utilisation de ces modèles nous a permis une interprétation plus complète des mesures expérimentales et nous verrons que l'architecture influence directement la conformation des PMs et leurs interactions avec le milieu environnant.

De même, les propriétés mécaniques et le comportement dynamique des PMs sont fortement modifiés par la structure ramifiée des PMs. Nous avons donc mené une étude en rhéologie oscillatoire et comparé la réponse viscoélastique (le degré d'enchevêtrement) des PMs à celle (celui) du PS linéaire. De plus, ces mesures vont nous permettre de définir les temps caractéristiques des PMs, permettant ainsi de contrôler l'étape suivante d'étirement des films. En effet, afin d'établir de façon précise la dynamique de relaxation des PMs, nous avons poursuivi ces travaux par des mesures de films étirés puis relaxés en utilisant à nouveau la DNPA. L'idée est ici de relier la déformation à l'échelle macroscopique à celle à l'échelle nanométrique des PMs. Nous avons ici observé un comportement complexe. Les modèles précédemment utilisés pour décrire la conformation au repos ont été ici adaptés et nous ont largement guidés dans la compréhension des phénomènes de déformation et de relaxation au sein même des PMs.

Le plan de travail de ce manuscrit se présente comme suit :

- le premier chapitre, après un bref rappel sur les notions classiques concernant les polymères linéaires, est consacré aux travaux déjà menés sur les PMs et les peignes réguliers de copolymères, tant du point de vue de l'étude structurale que du comportement dynamique ;
- le deuxième chapitre décrit la méthode de synthèse utilisée, les difficultés rencontrées et les PMs obtenus ;
- le troisième chapitre permet une approche des méthodes utilisées pour interpréter les mesures effectuées en DNPA et présente les différents modèles de conformation que nous appliquerons par la suite ;
- le quatrième chapitre présente l'étude de la structure et de la conformation des PMs en solution à l'aide de modèles géométriques précédemment cités, en conditions non perturbées du solvant thêta et en bon solvant ;
- le cinquième chapitre traite de la conformation et des interactions des PMs à l'état de solide, dans différentes matrices (PM, PS linéaires), en nous appuyant sur les modèles utilisés dans le chapitre précédent ;

- le sixième chapitre s'applique à définir le comportement dynamique des PMs, aux échelles les plus pertinentes : à l'échelle macroscopique et à l'échelle des PMs, en adaptant un modèle de micelle au cas anisotrope d'objets déformés ;
- enfin, le septième chapitre, rédigé en anglais, récapitule les principaux résultats obtenus.

En Annexes sont répertoriées et explicitées les techniques de déformation que nous avons utilisées (cisaillement, étirement), ainsi que la DNPA, pour ce qui touche au traitement des données comme au choix et à la mise en forme des échantillons.

-
- ¹ V. Fourmaux-Demange, *thèse LLB : Polymère nématique en peigne sous déformation : Synthèse, Rhéologie, Conformation*, **1998**
- ² M. Wintemantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 978
- ³ I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, M. Schmidt, M. Wintemantel, *Polymer International*, **1997**, *44*, 365-370
- ⁴ K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 787-791
- ⁵ S.S. Sheiko, M. Gerle, K. Fisher, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5368-5372
- ⁶ M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. Müller, M. Schmidt, S.S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2629-2637
- ⁷ Y. Tsukahara, M. Miyata, K. Senoo, N. Yoshimoto, K. Kaeriyama, *Polymer. Adv. Techno.*, **2000**, *11*, 210-218
- ⁸ G.H. Fredrickson, A.J. Liu, F.S. Bates, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2503
- ⁹ T.D. Martter, M.D. Foster, T. Yoo, S. Xu, G. Lizzaraga, R. P. Quirk, P.D. Butler, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9763-9772
- ¹⁰ C.C. Greenberg, M.D. Foster, C.M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, R.P. Quirk, P.D. Butler, C. Hawker, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2001**, *39*, 2549-2561
- ¹¹ R.G. Alamo, W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, D.J. Lohse, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling and G.D. Wignall, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 561-566
- ¹² Y.Y. Chen, T.P. Lodge, F.S. Bates, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2000**, *38*, 2965-2975
- ¹³ D. Vlassopoulos, G. Fytas, B. Loppinet, F. Isel, P. Lutz, H. Benoît, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5960
- ¹⁴ S. Namba, Y. Tsukahara, K. Kaeriyama, K. Okamoto, M. Takahashi, *Polymer*, **2000**, *41*, 5165 ; Y. Tsukahara, S. Namba, J. Iwasa, Y. Nakato, K. Kaeriyama, M. Takahashi, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2624
- ¹⁵ J.S. Pedersen, C. Svanborg, K. Almdal, S.W. Hamley, R.N. Young, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 416-433

I.	TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES PEIGNES REGULIERS DE COPOLYMERES	7
I.1.	RAPPELS SUR LES POLYMÈRES LINÉAIRES	7
I.1.1.	<i>Statique des polymères linéaires</i>	7
I.1.1.1.	Modèle de chaîne gaussienne	7
I.1.1.2.	Modèle de chaîne à longueur de persistance	8
I.1.1.3.	Polymère à volume exclu	9
I.1.2.	<i>Dynamique des polymères linéaires</i>	9
I.1.2.1.	Modèles proposés	9
I.1.2.2.	Relaxation dynamique	13
I.2.	MESURES CLASSIQUES DE LA STRUCTURE DES PMs EN SOLUTION	15
I.2.1.	<i>Conformation globale des PMs</i>	16
I.2.1.1.	Évolution de la forme globale de l'objet	16
I.2.1.2.	Compacité supérieure à celle d'un polymère linéaire de masse équivalente	17
I.2.1.3.	Extension locale du tronc : rigidité locale importante	19
I.2.2.	<i>Comportement proche des polymères cristaux liquides</i>	21
I.3.	ÉTUDE DE FONDUS DE PMs	23
I.3.1.	<i>Homogénéité des fondus de mélanges polymères ramifiés / polymères linéaires</i>	23
I.3.1.1.	Prédictions théoriques	23
I.3.1.2.	Comparaison théorie - expérience	24
I.3.2.	<i>Comportement viscoélastique des polymères ramifiés</i>	25
I.3.2.1.	Polymères ramifiés : prédictions théoriques et expériences	25
I.3.2.2.	Effet de l'architecture (expérimental) : approche générale	26
I.3.2.3.	Etude de PMs purs	28
I.4.	PROBLÈMES SOULEVÉS	30
I.4.1.	<i>Conformation en solution</i>	30
I.4.2.	<i>Démixtion des mélanges de PMs / polymère linéaire</i>	30
I.4.3.	<i>Comportement viscoélastique des PMs</i>	31

I. TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES PEIGNES REGULIERS DE COPOLYMERES

Ce chapitre est destiné à définir notre approche du sujet et mettre en place notre plan de travail. Un bref rappel est d'abord proposé sur les polymères linéaires, indiquant ainsi les grandes lignes sur lesquelles nous nous sommes appuyées pour notre étude. Ensuite, nous rendrons compte de l'état de l'art, tout d'abord en ce qui concerne la conformation de copolymères greffés en peigne. Puis sera abordé le comportement de ces objets en fondu.

I.1. Rappels sur les polymères linéaires

Cette première partie a pour objectif de rappeler la statique et la dynamique des polymères linéaires. Nous allons en effet utiliser le même type d'approche pour décrire tout d'abord la conformation, puis le comportement viscoélastique de nos polymacromonomères (PMs).

I.1.1. Statique des polymères linéaires

Nous rappelons ici la conformation d'un polymère linéaire flexible en solvant thêta (ou dans un fondu) et en bon solvant. Un solvant thêta se définit par une compensation de l'ensemble des forces exercées sur la chaîne linéaire. Ceci est différent du cas d'un fondu constitué d'un polymère unique où aucune interaction particulière n'existe, puisque toutes les unités monomères sont identiques. Enfin, en bon solvant, les interactions attractives entre molécules du solvant et unités monomères constituant le polymère prédominant, conduisant à une extension de la conformation de la chaîne de polymère.

I.1.1.1. Modèle de chaîne gaussienne

Ce modèle est utilisé pour décrire la conformation d'une chaîne en **solvant Θ** ou dans son propre fondu. Une chaîne linéaire flexible composée de N unités monomères se comporte comme une **pelote statistique**. Pour décrire un polymère linéaire on considère la chaîne comme une succession de N maillons orientés de façon aléatoire représentée sur le schéma I-1.

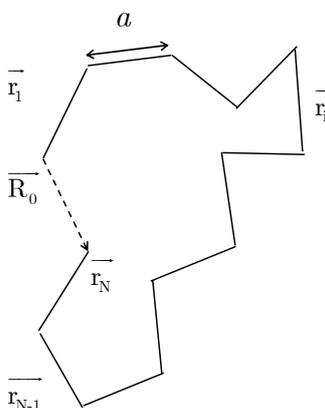


Schéma I-1 Chaîne gaussienne

Chaque maillon i de la chaîne gaussienne est représenté par un vecteur \vec{r}_i dont l'orientation est aléatoire et dont la longueur correspond à la taille a des unités monomères. Le vecteur qui joint les deux extrémités de la chaîne est :

$$\vec{R}_0 = \sum_i \vec{r}_i$$

La valeur moyenne de \vec{R}_0 est nulle, la chaîne pouvant adopter toutes les conformations. La taille de la chaîne peut être définie à partir de l'écart quadratique moyen entre les extrémités :

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

Seul le terme correspondant à $i = j$ subsiste dans la somme, et l'expression devient alors :

$$\langle R^2 \rangle = Na^2 \quad (1)$$

On définit le **rayon de giration** R_g du polymère par :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right\rangle$$

Pour une trajectoire gaussienne, on obtient : $R_g^2 = \frac{Na^2}{6}$ (2)

Le facteur de forme d'une chaîne gaussienne est la fonction de Debye¹ :

$$P(q) = \frac{2}{x^2} (e^x - 1 + x) \quad x = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{Na^2}{6} \quad (3)$$

1.1.1.2. Modèle de chaîne à longueur de persistance

Ce modèle correspond mieux à la réalité. La chaîne gaussienne évolue continûment vers un bâton lorsque la longueur est inférieure à la longueur de persistance ℓ_p . La longueur L de la chaîne étirée et ℓ_p caractérisent ce modèle. La plus simple expression de $P(q)$ est obtenue par la concaténation de trois fonctions^{2,3,4}. Elle est valable uniquement pour $L \geq 10\ell_p$. Ces fonctions sont :

$$P_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2 \ell_p L}; \quad q\ell_p \geq 4 \quad (4)$$

$$q^2 \ell_p L P_2(q) = 6 + 0.5470(q\ell_p)^2 - 0.01569(q\ell_p)^3 - 0.002816(q\ell_p)^4; \quad 2 < q\ell_p < 4 \quad (5)$$

$$P_3(q) = \frac{2}{x^2} (e^x - 1 + x) + \frac{2}{15u} \left[4 + \frac{7}{x} - \left(11 + \frac{7}{x} \right) e^{-x} \right]; \quad x = \frac{q^2 \ell_p L}{3}; \quad u = \frac{L}{\ell_p}; \quad q\ell_p \leq 2 \quad (6)$$

Le rayon de giration d'une telle chaîne est⁵ :

$$R_g^2 = b^2 \left(\frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2} (1 - e^{-u}) \right) \quad (7)$$

Quand u tend vers l'infini, R_g^2 tend vers $L\ell_p/3$, donc le pas de chaîne gaussienne est $\ell=2\ell_p$.

I.1.1.3. Polymère à volume exclu

Le polymère à volume exclu (c'est-à-dire en bon solvant) n'a pas de facteur de forme connu. Son rayon de giration R_g varie comme $N^{3/5}$ et $P(q)$ varie comme $q^{-5/3}$ dans le domaine intermédiaire⁶.

Néanmoins, en utilisant le modèle de chaîne à longueur de persistance, Pedersen⁷ a simulé par la méthode de Monte Carlo les effets des interactions de volume exclu dans la fonction de diffusion de polymères semi-flexibles. Des approximations numériques ont été déterminées et peuvent être utilisées pour analyser les données expérimentales. Le rayon de giration est ainsi défini de la façon suivante⁸ :

$$\langle R_g^2 \rangle = \alpha(L/b)^2 \langle R_g^2 \rangle_0 \quad (8)$$

où L est la longueur de la chaîne, b la longueur statistique du polymère et $\alpha(x)$ est le facteur d'expansion issu de l'expression empirique suivante :

$$\alpha(x)^2 = \left[1 + \left(\frac{x}{3.12} \right)^2 + \left(\frac{x}{8.67} \right)^3 \right]^{\varepsilon/3} \quad \text{avec } \varepsilon = 0.170. \quad (9)$$

I.1.2. Dynamique des polymères linéaires

La mise en forme des polymères se fait par un écoulement forcé du matériau fondu. De nombreuses études expérimentales ont montré que les fondus adoptent deux types de comportement suivant la longueur de leurs chaînes.

I.1.2.1. Modèles proposés

La viscosité des fondus de polymères dépend des forces intramoléculaires. De plus, deux phénomènes sont propres aux polymères fondus :

- pendant l'écoulement de la matière, les chaînes glissent les unes par rapport aux autres : la taille des unités de répétition et le taux de ramification vont modifier l'écoulement ;
- la masse molaire des chaînes M_w influence fortement le comportement viscoélastique du polymère fondu.

I.1.2.1.1. Notion d'enchevêtrement

Le tracé logarithmique de la viscosité η_0 en fonction de la masse molaire M_w met en évidence un changement de comportement dû à l'apparition d'**enchevêtrement**, ceci pour une masse molaire spécifique, la masse molaire critique M_c . Les propriétés mécaniques des

polymères sont fortement affectées suivant que la masse de la chaîne est supérieure ou inférieure à M_c . Ainsi, lorsque la masse molaire d'un polymère vitreux devient supérieure à M_c , il devient résistant. Des matériaux polymères semi-cristallins vont présenter un comportement de gel en dessous de M_c , et seront des thermoplastiques comparables au nylon ou au polyéthylène au dessus de M_c . Les propriétés viscoélastiques d'une chaîne vont donc être fortement modifiées par l'enchevêtrement. Mais celui-ci n'affecte pas les propriétés dépendant du mouvement local de la chaîne telles que la température de transition vitreuse et les relaxations α .

I.1.2.1.2. Modèle de Rouse

Dans le modèle de **Rouse**⁹, la chaîne de polymère est assimilée à une succession de N ressorts harmoniques reliant $(N+1)$ billes (cf. Schéma I-2).

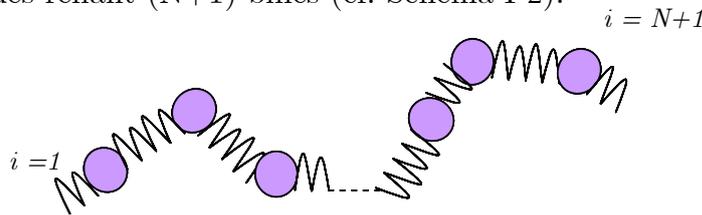


Schéma I-2 Chaîne de Rouse, constituée de N ressorts harmoniques et de $N+1$ billes

L'écoulement du fondu est alors assimilé à un **mouvement brownien**.

Les hypothèses suivantes sont utilisées :

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

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

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

$$\xi_0 \frac{d\vec{r}_i}{dt} = b_R (\vec{r}_{i+1} + \vec{r}_i) + b_R (\vec{r}_{i-1} - \vec{r}_i) \quad (10)$$

où b_R est la distance moyenne bout à bout pour une "sous-chaîne", ξ_0 est le coefficient de friction monomérique et \vec{r}_i définit la position d'une unité monomère.

La résolution de l'équation conduit à $\mathbf{p} = \mathbf{N}$ **modes de relaxation coopératifs** avec chacun un temps de relaxation τ_p :

$$\tau_p = \frac{\xi_0 a^3}{3p^2 k_B T} \times \frac{N^2}{p^2} \quad (11)$$

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

$$\begin{aligned} \xi_{\text{chaîne}} &= N\xi_0 \\ \Rightarrow D &\propto \frac{kT}{\xi_{\text{chaîne}}} \propto \frac{1}{N} \\ \Rightarrow \eta &\propto N \propto M_w \end{aligned} \quad (12)$$

Le coefficient de diffusion D est inversement proportionnel au coefficient de friction $\xi_{\text{chaîne}}$, et donc à N .

Le mode $p = 1$ correspond au temps de relaxation le plus long τ_{Rouse} . Ce dernier décrit le temps mis par la chaîne pour se déplacer de R_g . τ_{Rouse} est donc le temps de renouvellement de la chaîne et il est directement relié au coefficient de friction monomérique ξ_0 .

$$\begin{aligned} \tau_{\text{Rouse}} = \tau_1 &= \frac{\xi_0 a^2 N^2}{3\pi^2 k_B T} \\ \Rightarrow \tau_{\text{Rouse}} &\propto N^2 \end{aligned} \quad (13)$$

I.1.2.1.3. Modèle de reptation

I.1.2.1.3.1. Définition du tube

Pour tenir compte de l'impossibilité de la chaîne de traverser d'autres chaînes, cette dernière est décrite telle qu'enfermée dans un **tube** de diamètre constant d_{tube} , formé par les autres chaînes enchevêtrées (cf. Schéma I-3). d_{tube} correspond aussi à la distance moyenne entre enchevêtrements. La longueur du tube et le coefficient de friction de la chaîne sont proportionnels à sa masse molaire. La notion de tube a été introduite par Edwards¹⁰ pour étudier l'effet des enchevêtrements dans la théorie caoutchoutique.



Schéma I-3 Représentation simpliste de la notion de tube (chaîne linéaire au sein d'un réseau enchevêtré)

I.1.2.1.3.2. Reptation des polymères linéaires

Le modèle de reptation¹¹ tient compte des fluctuations limitées de position en direction latérale à la chaîne. L'axe qui passe par le centre du tube est appelé "chaîne primitive" et son rayon de giration est le même que celui du polymère confiné dans le tube. La longueur du tube est égale à la longueur de la chaîne et est donc proportionnelle à M_w .

Le déplacement du polymère peut être décrit par une diffusion longitudinale le long du tube. La chaîne peut sortir du tube, et son extrémité choisira au hasard la nouvelle portion du tube dans laquelle elle s'engage. En fait, la chaîne a en moyenne un mouvement de va et vient. Si son extrémité s'enfonce dans l'ancien tube puis revient, elle peut créer une nouvelle portion de tube sur la portion d'abscisse correspondant auparavant à l'ancien tube. Ainsi le tube se détruit par ses deux extrémités seulement, selon un mouvement de navette (cf. Schéma I-4).

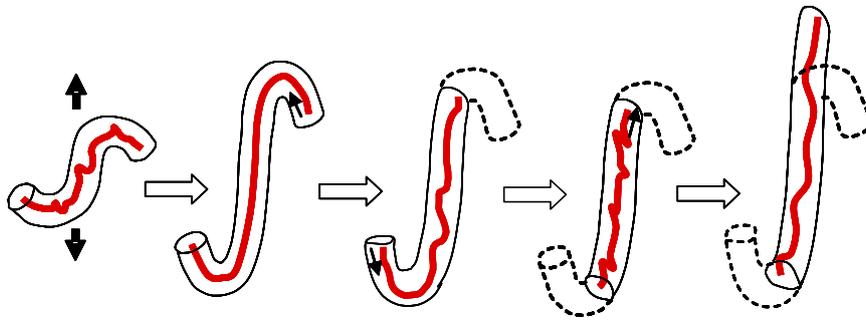


Schéma I-4 Déplacement longitudinal d'une chaîne le long du tube et création d'une nouvelle portion de tube

Le nombre d'unités monomères que contient la portion de tube inchangée détermine le comportement de beaucoup d'observables de la chaîne. Ainsi, on peut écrire :

$$\begin{aligned} N_{\text{ancien}} &= N \mu(t) \\ N_{\text{nouveau}} &= N (1 - \mu(t)) \end{aligned}$$

où la fonction $\mu(t)$, nommée fonction de mémoire, s'écrit :

$$\mu(t) = \sum_{p=1}^N \frac{1}{p} e^{-p^2 t / T_{\text{dis}}} \quad (14)$$

T_{dis} est le temps de désengagement de la chaîne hors du tube :

$$\begin{aligned} T_{\text{dis}} &= \frac{1}{p^2} \frac{\xi_0^2 N^3 b^4}{k_B T \Lambda_e^2} \\ \Rightarrow T_{\text{dis}} &\propto N^3 \end{aligned} \quad (15)$$

où Λ_e est le diamètre du tube.

Pertinence des 2 modèles :

Le modèle de Rouse est suffisant pour décrire le comportement viscoélastique des polymères dont la masse est inférieure à la masse d'enchevêtrement M_e , ou, pour les plus grandes masses, leur comportement aux temps courts ($t \ll \tau_{\text{Rouse}}$) (fréquences élevées).

Au-delà de la masse d'enchevêtrement et pour les systèmes semi-dilués à concentrés, le modèle de Rouse n'est plus valable et il est nécessaire d'utiliser une autre approche, celle du modèle de reptation. Nous distinguons les deux approches notamment par les temps caractéristiques τ_{Rouse} et T_{dis} qui sont différemment reliés à M_w .

1.1.2.2. Relaxation dynamique

Rappelons brièvement les deux types d'expériences de cisaillement les plus fréquemment appliquées :

- dans une expérience de relaxation, une déformation γ_0 est imposée brutalement au matériau, puis est maintenue constante. La contrainte subie par l'échantillon $\sigma(t)$ s'écrit alors :

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot G(t) \quad (16)$$

où $G(t)$ est le module de relaxation ;

- dans les techniques d'excitation **oscillatoire**, la déformation est sinusoïdale de fréquence angulaire ω (rad.s^{-1}) : $\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t}$. La contrainte subie par l'échantillon peut alors s'écrire :

$$\sigma^*(\omega) = \gamma_0 \cdot G^*(\omega) \quad (17)$$

où $G^*(\omega)$ est le module complexe, qui peut se décomposer en deux parties :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) \quad (18)$$

avec $G'(\omega)$ le module de conservation et $G''(\omega)$ le module de perte.

On peut aussi s'intéresser à $\tan \delta^*(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$.

Les expressions des modules dynamiques vont différer suivant le modèle utilisé :

- **modèle de Rouse :**

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N e^{-\frac{2p^2 t}{\tau_{\text{Rouse}}}} \quad (19)$$

$$G'(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\frac{\omega^2 \tau_{\text{R}}^2}{p^4}}{1 + \frac{\omega^2 \tau_{\text{R}}^2}{p^4}} \quad (20)$$

$$G''(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\frac{\omega \tau_{\text{R}}}{p^4}}{1 + \frac{\omega^2 \tau_{\text{R}}^2}{p^4}} \quad (21)$$

- **modèle de reptation :**

$$G(t) = G_N^0 \sum_{p \text{ impair}} \frac{8}{\pi^2 p^2} e^{-\frac{p^2 t}{\tau_{\text{dis}}}} \quad (22)$$

I.1.2.2.1. Chaînes courtes : modèle de Rouse

Dans le cas de chaînes de faible masse molaire, l'allure des courbes de modules G' et $G''(\omega)$ est représentée sur la figure I-1.

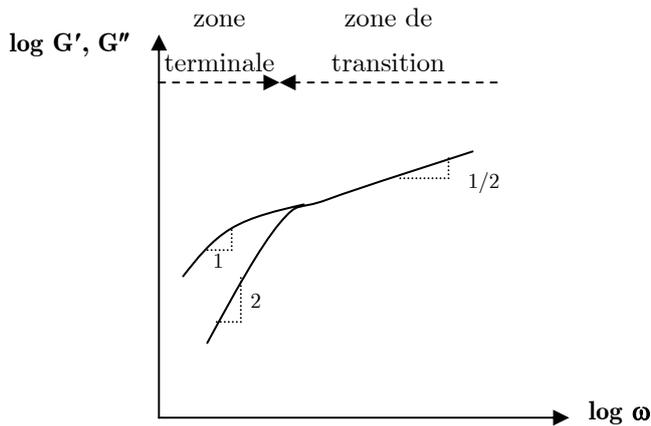


Figure I-1 Tracé de $\log G', G''$ en fonction de $\log \omega$ pour des chaînes courtes

Deux zones peuvent être distinguées, à savoir :

- la **zone terminale** : faibles fréquences ($t \gg \tau_{\text{Rouse}}$), où la chute des modules dynamiques est décrite par les lois de puissances suivantes :

$$G'(\omega) \propto \omega^2 \quad \text{et} \quad G''(\omega) \propto \omega^1 \quad (23)$$

La viscosité est alors directement proportionnelle à la masse molaire de la chaîne :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2}$$

$$\Rightarrow \eta_0 \propto M_w \quad (24)$$

- la **zone de transition** ($t \ll \tau_{\text{Rouse}}$) (mouvement à l'échelle de quelques unités monomères) se caractérise par une loi en puissance unique pour les deux modules :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[\frac{\rho RT \eta_0}{M} \right]^{1/2} \omega^{1/2}$$

$$\Rightarrow G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{1/2} \quad (25)$$

I.1.2.2.2. Chaînes longues : modèle de reptation

Dans le cas de polymères de masse molaire élevée, une zone intermédiaire apparaît dans le tracé des modules en fonction du temps ou de la fréquence (cf. Fig. I-2) : le **plateau**

caoutchoutique. Dans le modèle de reptation, la contribution en $1/p^2$ des modes $p \gg 1$ décroît très vite : tout se passe comme si entre τ_e et T_{dis} , il y avait une zone de temps sans processus de relaxation. Ceci se caractérise par la chute du module de perte G'' et le module de conservation G' qui reste constant. G_N^0 est la hauteur du plateau caoutchoutique et nous renseigne sur la distance entre enchevêtrements.

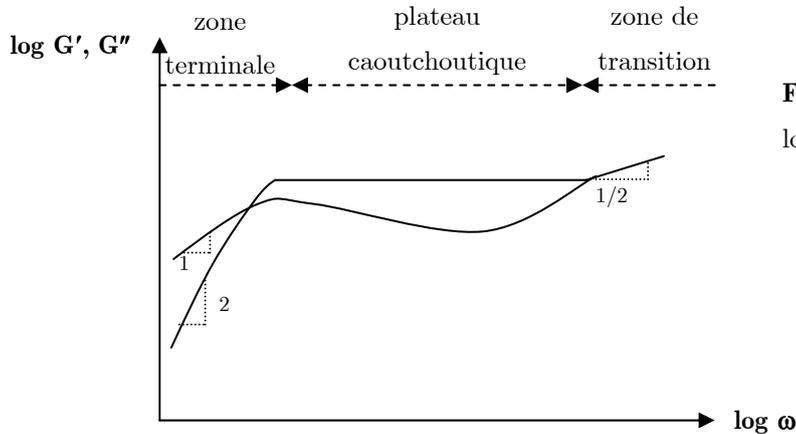


Figure I-2 Tracé de $\log G', G''$ en fonction de $\log \omega$ pour des chaînes longues

Nous retrouvons par ailleurs les deux zones définies précédemment :

- la **zone terminale** ($t \gg T_{dis}$), où la chute des modules reste identique à celle de chaînes courtes $G'(\omega) \propto \omega^2$ et $G''(\omega) \propto \omega^1$.

Par contre, la viscosité s'exprime différemment :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{\pi^2}{12} G_N^0 T_{dis}$$

$$\Rightarrow \eta_0 \propto M^3 \quad (26)$$

- la **zone de transition** ($t \ll \tau_e$), où le modèle de Rouse est ici toujours applicable puisque les mouvements se font à l'échelle locale :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = G_N^0 \left(\frac{\pi}{2} \tau_e \right)^{1/2} \omega^{1/2}$$

$$\Rightarrow G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{1/2} \quad (27)$$

avec τ_e , le temps d'équilibrage, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une unité de la chaîne atteigne le diamètre du tube ($\tau_e \sim$ distance entre deux enchevêtrements).

I.2. Mesures classiques de la structure des PMs en solution

L'étude de la conformation et des propriétés physiques des polymacromonomères (PMs) n'a débuté que depuis quelques années. Cependant, un grand nombre d'études expérimentales ont déjà été publiées. Les travaux effectués sur différents systèmes (en faisant varier la composition chimique) semblent indiquer l'existence d'une anisotropie, sous certaines conditions, et d'une rigidité accrue, comparée à celle des polymères linéaires.

Ce comportement original serait dû à l'architecture même des PMs, comme le montrent de nombreuses études.

I.2.1. Conformation globale des PMs

I.2.1.1. Évolution de la forme globale de l'objet

La majorité des travaux publiés concerne des mesures de diffusion de lumière^{12, 13} (statique et dynamique) et de rayons X^{14, 15} sur les PMs constitués d'un tronc de PMMA et de branches de PS. Okada et al.¹² sont les premiers à s'être intéressés à l'influence sur la conformation de la longueur du tronc pour un degré de polymérisation des branches constant et inversement. Des **formes géométrique simples**, telles que l'ellipsoïde aplati^{12, 14} et le cylindre^{14, 15}, ont été utilisées pour décrire la forme globale des PMs. Il s'est avéré que selon la longueur du tronc, les PMs pouvaient être séparés en deux groupes :

- ellipsoïde aplati, qui décrit le mieux les PMs à tronc court ($\overline{DP}_{n\text{ tronc}} < 10$), avec un rapport des deux axes a et b proche de l'unité ;
- cylindre elliptique d'axes radiaux a et b, c étant le troisième axe radial (demi-longueur du cylindre), pour des $\overline{DP}_{n\text{ tronc}}$ allant jusqu'à 1000.

Notons tout de même que le $\overline{DP}_{n\text{ branche}}$ reste faible ($\overline{DP}_{n\text{ branche max}} = 53$) dans tous les cas. Ces travaux confirment l'idée que l'objet passe d'une forme sphérique à une forme plus allongée lorsque la longueur du tronc augmente, et qu'il existe une valeur seuil de $\overline{DP}_{n\text{ tronc}}$.

Ces mêmes équipes ont aussi utilisé le modèle de la chaîne vermiculaire^{12, 14}. Ce modèle permet notamment d'estimer la longueur de Kuhn ℓ_K , qui est définie comme étant égale à deux fois la longueur de persistance ℓ_P . Il permet donc de caractériser une **anisotropie** éventuelle : plus ℓ_K sera élevée, plus l'objet sera anisotrope.

$$\lambda^2 \langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\lambda L}{6} - \frac{1}{4} - \frac{1}{4\lambda L} - \frac{1}{8(L\lambda)^2 [1 - \exp^{-2\lambda L}]} \quad (1)$$

avec L = longueur de contour de la chaîne principale reliée à la masse M par $L = M/M_L$ où M_L = masse molaire par unité de longueur de contour ; et $\lambda = \ell_K^{-1}$.

Les valeurs obtenues pour la longueur de Kuhn ℓ_K sont très supérieures à celle du PMMA linéaire ($\ell_{P\text{ PMMA}} = 3.2\text{ nm} \Rightarrow \ell_{K\text{ PMMA}} = 6.4\text{ nm}$), allant jusqu'à 208 nm. Il a été noté que la longueur des branches influençait la rigidité globale de l'objet, ainsi que sa forme. Les interactions répulsives entre branches voisines seraient à l'origine de l'extension globale du tronc. De plus, l'anisotropie n'apparaîtrait qu'à partir d'une longueur "seuil" du tronc. À partir de polymères dits "communs", il serait donc possible d'obtenir des formes bâtonnets, sans la présence de groupements cristaux liquides.

Si la majorité de ces travaux ont été effectués en bon solvant, Schmidt et al.¹² ont poursuivi par des mesures en diffusion de lumière (statique et dynamique) sur des systèmes à longueur de branche constante ($\overline{DP}_{n\text{ branche}} = 35$) et des $\overline{DP}_{n\text{ tronc}}$ élevés compris entre 540 et 2700, en solution dans le cyclohexane, dont la qualité de solvation du PS varie avec la température, et dans le THF, un bon solvant du PS. L'architecture particulière des PMs ne semble pas modifier le comportement du PS puisque le R_g mesuré dans le cyclohexane, en condition de mauvais solvant ($T < T_\Theta$), est inférieur à celui mesuré dans le THF.

En ce qui concerne la conformation des branches et du tronc, les auteurs concluent à des **branches gaussiennes** (non étirées) et un **tronc complètement étiré**. Cependant, on pouvait s'attendre à une extension des branches de PS, pensant que la distance entre deux branches était suffisamment faible pour induire une extension locale des chaînes, due aux interactions répulsives entre branches voisines.

D'autres études en diffusion de lumière (statique et dynamique) et mesure de la viscosité intrinsèque effectuées par l'équipe de Norisuye¹⁶ aboutissent à des résultats convergents. Deux types de PMs à tronc et branches de PS de longueurs de branche différentes ($\overline{DP}_{n\text{ branche}} = 15$ et 33) ont été analysés en faisant varier leur longueur de tronc ($\overline{DP}_{n\text{ tronc}} = 3$ à 3660 et 15 à 3000). Les principaux résultats sont les suivants :

- la longueur de contour par unité de monomère, $l_{\text{contour monomère}}$, est indépendante de la longueur des branches ;
- les conditions thêta dans le cyclohexane ne sont pas modifiées pour les PMs, comparées au PS linéaire ($T_\Theta = 34.5^\circ\text{C}$);
- lorsque la qualité de solvation est accrue (en augmentant la température dans le cas du cyclohexane, on passe d'un solvant Θ à un bon solvant), les forces de volumes exclues sont amplifiées et l_K augmente.

Remarque : les premières études faites sur les polymères en peigne de PS en solvant thêta¹⁷ font état d'un abaissement de la température thêta du cyclohexane, abaissement d'autant plus marqué que les branches sont courtes. L'ensemble des travaux concernant les PMs cités précédemment ne rapporte pas de différence de T_Θ entre le PS linéaire et l'architecture ramifiée.

1.2.1.2. Compacité supérieure à celle d'un polymère linéaire de masse équivalente

Une étude de viscosité sur des PMs à tronc de PMMA et branches de PS, de faible $\overline{DP}_{n\text{ tronc}}$ (10 et 40) ($\overline{DP}_{n\text{ branche}} = 20, 96$ et 113) a été effectuée par Vlassopoulos et al.¹⁸. Le comportement observé a été comparé à celui de polymères en étoile multibranchés ($f = 64$ et 128). En effet, les PMs ont une conformation proche de celle des étoiles régulières du fait de faible $\overline{DP}_{n\text{ tronc}}$ et des branches de masse peu élevée. Les mesures révèlent que les

PMs possèdent un comportement dynamique intermédiaire entre celui des polymères linéaires et celui des étoiles. Les mesures de viscosité relative η_r ont permis d'établir que les PMs étudiés sont plus compacts que les étoiles.

Les premières mesures effectuées sur les PMs à branches de PS et tronc de polynorbornène (PNB) préparés au LCPO nous renseignent sur la compacité et la densité segmentaire de ces objets¹⁹. Ces paramètres dépendent de la longueur du tronc et des branches. En effet, pour les branches les plus courtes, la compacité augmente avec la masse molaire de l'objet, à l'inverse des PMs à branches longues. De plus, le rayon de giration moyen $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ des PMs reste inférieur à celui des PS linéaires, pour une même masse donnée. Notons que la distance entre branches ($\sim 6.5 \text{ \AA}$) est ici supérieure au cas des systèmes constitués d'un tronc de PMMA ($\sim 2.5 \text{ \AA}$).

D'autre part, le rapport $g_{\text{exp}} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{\text{PM}}^{1/2}}{\langle R_g^2 \rangle_{\text{linéaire}}^{1/2}}$ a été tracé en fonction du $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$ et comparé aux

g_{Θ} calculés à partir des expressions théoriques en condition thêta pour des étoiles et des structures peignes possédant la même fonctionnalité. Pour les branches les plus courtes ($\overline{DP}_{n \text{ branche}} = 26$), les valeurs théoriques sont proches des valeurs expérimentales. Cependant, pour les plus faibles $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$, on observe une divergence entre les valeurs théoriques et expérimentales qui peut s'expliquer par la présence d'interactions entre les branches, conduisant à l'extension du tronc. Aux plus grands $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$, ces interactions seraient insuffisantes pour obtenir le même effet. Les PMs adopteraient donc une conformation proche de celle d'une étoile non-perturbée (gaussienne). En ce qui concerne les deux autres ($\overline{DP}_{n \text{ branche}} = 47$ et 100), l'influence du volume exclu est beaucoup plus importante et les branches vont s'étirer en condition de bon solvant, ceci pour compenser les interactions répulsives.

Une étude viscosimétrique²⁰ a déjà été menée sur ces systèmes et les mesures ont été comparées à celle d'un PS linéaire (cf. Fig. I-3 et I-4).

Les résultats obtenus sont confirmés par les mesures de viscosité de Tsukahara et al.²¹ sur des PMs de PMMA-PS. L'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction du degré de polymérisation de la chaîne principale met en évidence l'existence de plusieurs domaines pour une longueur de branche donnée :

- aux faibles $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$, $[\eta] = KM^0$, ce qui correspond à une forme sphérique ;
- aux $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$ élevés, $[\eta] = KM^{\nu}$ ($\nu < 2$), le système adopte un comportement semblable à celui de la chaîne linéaire et on peut considérer qu'il s'agit d'un cylindre flexible.

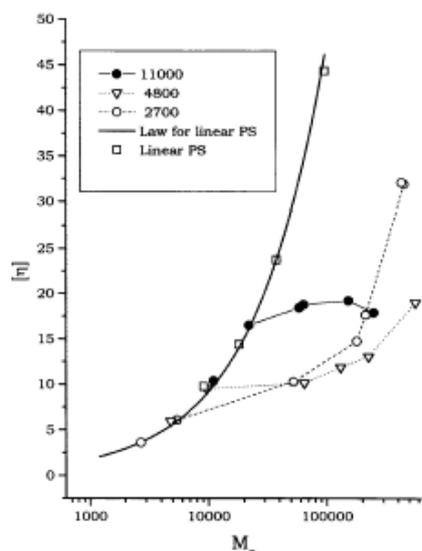


Figure I-3 Viscosité intrinsèque de PMs de NBPS en fonction de la masse molaire pour différentes longueurs de branches (○, 2700 g.mol⁻¹, ▽, 4800 g.mol⁻¹, ●, 11000 g.mol⁻¹, □, PS linéaire)

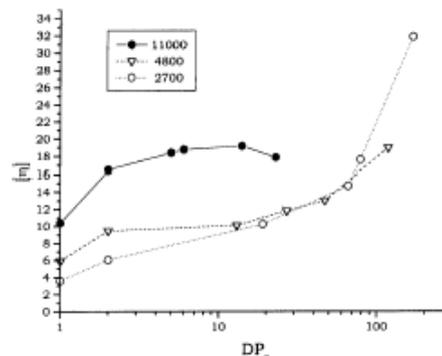


Figure I-3 Viscosité intrinsèque de PMs de NBPS en fonction du DP_n pour différentes longueurs de branches (○, 2700 g.mol⁻¹, ▽, 4800 g.mol⁻¹, ●, 11000 g.mol⁻¹)

Au vu de la littérature, on pouvait s'attendre à une dépendance en M^2 , qui est caractéristique d'une forme bâtonnet, cohérente avec l'apparition d'une anisotropie. Cependant, entre les deux comportements nommés ci-dessus, il est possible d'observer, particulièrement pour les PMs aux branches les plus longues, une contraction du volume hydrodynamique apparent puisque $[\eta]$ diminue lorsque la longueur du tronc augmente. Récemment, R. Duplessix et al.²² ont attribué cette diminution à un changement de conformation du PM, qui passerait alors d'une forme sphérique à une forme cylindrique. Ainsi, ces analyses permettent de mettre en évidence un changement de forme globale lorsque le $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$ augmente, ceci pour une longueur de branche donnée, de façon tout à fait comparable aux autres systèmes de PMs.

1.2.1.3. Extension locale du tronc : rigidité locale importante

Le modèle de la chaîne vermiculaire utilisé par Schmidt et al.¹⁴ pour déterminer ℓ_K leur ont permis d'estimer $\ell_{\text{cont mon}}$, la longueur de contour par unité monomère dans le cas de PMs à tronc de PMMA et branches de PS. Cette grandeur correspond à la longueur du cylindre par unité de répétition, en supposant que le PM adopte une forme cylindrique. En effet, on peut considérer que la chaîne principale adopte une conformation de pelote à l'intérieur même de la distance $\ell_{\text{cont mon}}$. La longueur de Kuhn ℓ_K est plus faible en solvant thêta qu'en bon solvant. Quand à $\ell_{\text{cont mon}}$, les faibles valeurs obtenues décrivent une flexibilité locale du tronc, car elles sont inférieures à celle d'une unité monomère vinylique d'une chaîne linéaire ($\ell_{\text{cont mon vinylique}} = 0.25$ nm). La comparaison avec des mesures dans le THF issus des

différents travaux montre que lorsque la longueur des branches augmente, ℓ_K et $\ell_{\text{cont mon}}$ augmentent aussi. L'anisotropie et l'extension locale du tronc sont donc influencées par les **interactions répulsives entre branches**, qui ont d'autant plus d'effet que les branches sont longues.

Cependant, Rathgeber et al.²³ récemment ont étudié la conformation du tronc pour des systèmes PMMA-g-PMMA par diffusion de neutrons aux petits angles. Leurs mesures sont contradictoires avec les précédentes dans le sens où si la rigidité du tronc est élevée, elle semble indépendante de la longueur des branches.

Des mesures sur un système PMMA-PMMA²⁴ montrent une diminution de ℓ_K par rapport au système PMMA-PS pour des longueurs de branche identiques. La comparaison avec les observations faites en microscopie à force atomique montre que la conformation spécifique de ces objets existe de la même façon en solution qu'en non-dilué et ne sont pas dues à la technique de formation des films. L'hypothèse retenue est que les interactions stériques entre les branches engendrent une extension locale des segments flexibles du tronc. Leurs calculs conduisent à une estimation de $\ell_K = 120$ nm, valeur inférieure au cas des systèmes PMMA-PS. La taille des unités statistiques des branches a donc peut-être une influence sur la rigidité induite du tronc (taille des unités de répétition du PMMA est inférieure à celle des unités de PS).

Par ailleurs, l'influence de la densité de greffage a été étudiée par Nakumara et al.²⁵ sur différentes architectures (structures en peigne avec un branchement aléatoire et centipèdes). Un centipède est une structure ramifiée constituée d'un tronc dont chaque unité de répétition possède deux branches. La rigidité du tronc des centipèdes augmente fortement avec le rapport $r = \overline{M}_w^{\text{branche}} / \overline{M}_w^{\text{connecteur}}$. En effet, lorsque la densité de greffage augmente, les interactions répulsives entre les branches sont accrues et cela favorise d'autant plus la rigidité du tronc. Cette tendance à l'anisotropie pourrait induire aussi une organisation entre PMs au sein de films.

Contrairement aux travaux précédents, l'étude récemment menée par R. Duplessix et al.²² sur les PMs à tronc de PNB et branches de PS tend à montrer que la rigidité du tronc de PNB augmente lorsque la longueur des branches diminue. Il est ici important de souligner que le PNB linéaire présente un comportement bâtonnet en bon solvant pour des distances $\ell \leq 40$ Å et ne devient flexible que pour $\ell \leq 100$ Å. Le tronc de nos PMs est donc beaucoup plus rigide que ne l'est celui des autres PMs étudiés, constitué de PS ou de PMMA.

I.2.2. Comportement proche des polymères cristaux liquides

L'anisotropie observée pour les PMs en solution a amené les différentes équipes à lancer des études comparables à celles effectuées sur les polymères cristaux liquides. Ces derniers présentent une organisation particulière observable par microscopie polarisée (phénomène de biréfringence).

La première étude citée¹² a été suivie d'autres semblables comprenant des mesures plus complètes qui tendent à démontrer le comportement anisotrope des PMs, ceci pour une longueur de tronc suffisante par rapport à celle des branches. Ainsi, Tsukahara et al²⁶ se sont penchés sur des solutions de PMs à tronc de PMMA et branches de PS dans le toluène (bon solvant) et le cyclohexane (solvant thêta du PS à 34,5°C) étudiées en microscopie polarisée, mesures complétées par de la diffusion statique de lumière (DLS) et de rayons X. Effectivement, un phénomène de biréfringence est observé dans les solutions à base de toluène au-delà d'un certain $\overline{DP}_{n\text{tronc}}$ (= 170 - 270) (cf. Figure I-5), ce qui pourrait correspondre à une valeur seuil pour l'organisation des PMs. De plus, la longueur des branches influence elle aussi ce caractère et doit être suffisante pour induire l'apparition d'une biréfringence et donc être significative d'une organisation liée à la rigidité du tronc.

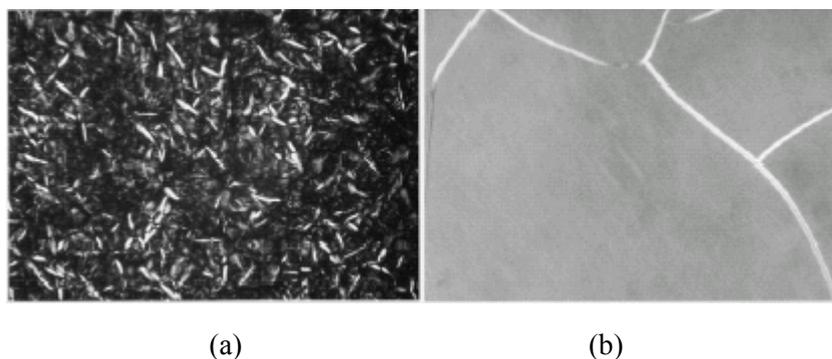


Figure I-4 Microphotographies polarisées de films PMMA-PS à température ambiante ($\overline{DP}_{n\text{branche}} = 33$) avec des longueurs de tronc différentes : (a) 270 et (b) 170.

Notons qu'aucune phase mésomorphe n'a été observée pour les films issus de solutions dans le cyclohexane (cf. Figure I-6). D'autres travaux¹³ ont d'ailleurs montré que la rigidité était moindre dans le cas d'un solvant thêta, comparé à un bon solvant (ℓ_K diminue). Suivant le solvant utilisé, la conformation des chaînes est modifiée.

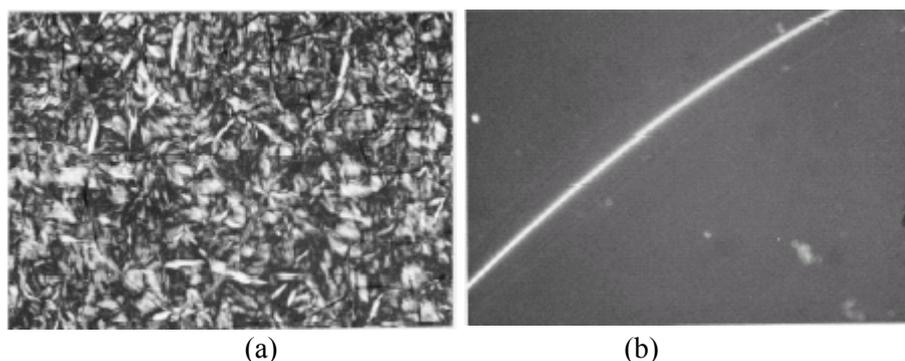


Figure I-5 Microphotographies polarisées de films de PMMA-PS ($\overline{DP}_{n \text{ branche}} = 33$ et $DP_{n \text{ tronc}} = 380$) avec des longueurs de tronc différentes : (a) toluène et (b) cyclohexane. (température ambiante)

Il faut souligner que les films sont obtenus par évaporation du solvant sur des plaques de mica. La rigidité observée peut donc avoir plusieurs origines :

- le confinement bidimensionnel des films,
- les interactions molécules-surface,
- les forces capillaires résultant de l'évaporation du solvant.

Schmidt et al.²⁷ ont observé des films mono- et multicouches de PMs de même type en utilisant la microscopie à force atomique. Dans le cas de copolymères linéaires de PMMA-PS, on assiste à une séparation de phase due à l'incompatibilité entre les deux types de polymères. Dans le cas des PMs, la séparation est moléculaire et, de plus, la répulsion entre les branches intervient.

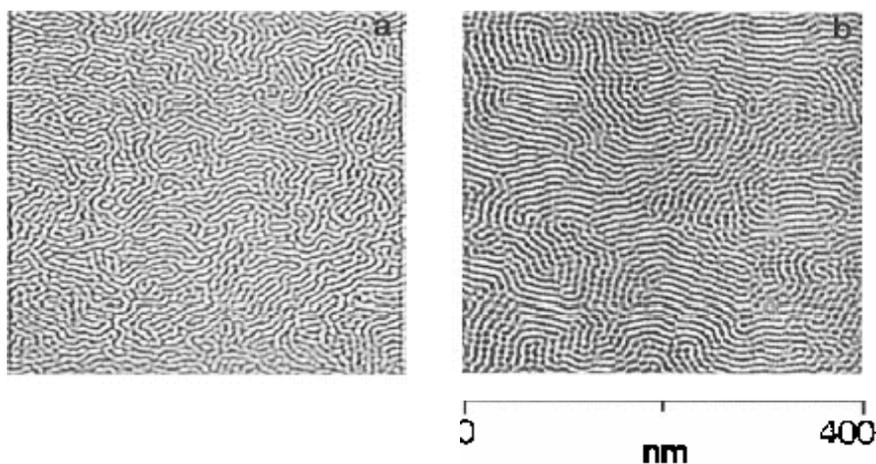


Figure I-6 Micrographes SFM filtrés avec Fourier d'une multi-couche (a) et d'une monocouche (b) de brosses de PS sur du mica. Il apparaît évident que l'ordre est plus important dans le film monocouche. L'image (b) met en évidence la présence de domaines particulièrement bien définis.

Les images obtenues de molécules isolées montrent que les branches de macromolécules s'interpénètrent faiblement. Des monocouches uniformes se forment facilement et sont particulièrement bien définies (cf. Figure I-7). En calculant le paramètre d'ordre

bidimensionnel, il a été possible de démontrer qu'aux courtes distances le système se rapproche d'un ordre nématique (organisation particulière des polymères de cristaux liquides). Cependant, dans les films multicouches, le paramètre d'ordre est plus faible et disparaît même au-delà de la distance intermoléculaire $a = 35$ nm. Le contact molécule-substrat influence donc l'**organisation des objets**.

I.3. Étude de fondus de PMs

Les fondus de PMs ont été peu étudiés jusqu'à présent. La majorité des travaux porte plutôt sur les fondus de mélanges polymère linéaire – polymère ramifié, du fait de l'intérêt porté par l'industrie à la compréhension de tels mélanges, notamment dans le cas du polyéthylène (PE). En effet, selon la fraction volumique de polymère ramifié $\phi_{\text{ramifié}}$ présente au sein de son équivalent linéaire (même nature chimique de l'unité monomère), les propriétés viscoélastiques initiales du polymère linéaire vont être modifiées. L'architecture ramifiée introduit une distinction entre **différents mécanismes de relaxation** (branches, objet global) qui vont dépendre de la longueur des branches, de la densité de greffage et de la distance entre deux points de branchement. Du point de vue "statique", et de façon surprenante dans certains cas, les mélanges ne sont pas forcément homogènes et l'on peut observer un phénomène de **séparation de phase**, dont l'origine et les conditions d'apparition ne sont pas encore parfaitement décrites. Cependant, les travaux effectués nous donnent quelques indications et tendances quant au comportement qu'auraient les PMs. Ces derniers étant des objets modèles, leur étude devrait permettre une meilleure compréhension des autres systèmes ramifiés qui le sont le plus souvent de façon aléatoire.

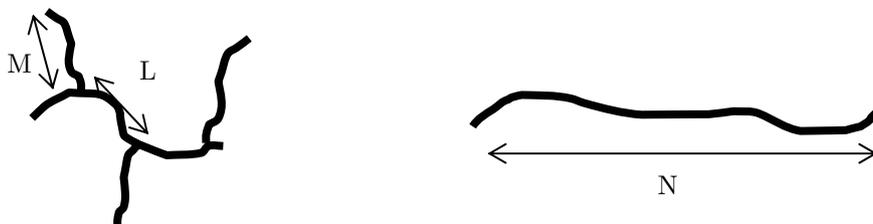
I.3.1. Homogénéité des fondus de mélanges polymères ramifiés / polymères linéaires

I.3.1.1. Prédictions théoriques

Dans le but d'améliorer la compréhension des mélanges de fondus de polymères, Fredrickson et al.²⁸ ont apporté quelques corrections de fluctuation à la théorie de Flory-Huggins. Les dimensions de polymères ramifiés (étoiles, peignes) sont considérées suffisantes pour que les branches se comportent comme des chaînes gaussiennes. Du point de vue thermodynamique, il est défavorable de mélanger une faible quantité de composé ramifié à un fondu de linéaire. Au contraire, il est thermodynamiquement favorable d'ajouter une faible quantité de polymère linéaire à un fondu de polymère ramifié. Les

conditions nécessaires pour atteindre un mélange homogène stable sont définies comme telles :

- longueur de branche M du même ordre de grandeur que la longueur du tronc entre deux branches L ($M \sim L$) ;
- M doit être du même ordre de grandeur que $N_{\text{linéaire}}^{2/3}$, $N_{\text{linéaire}}$ étant la longueur du polymère linéaire ($M \sim N_{\text{linéaire}}^{2/3}$).



Pour des branches courtes et une densité de greffage élevée ($M \ll N^{2/3}$ et $M \gg L$), l'approximation prédit une séparation de phase entre les constituants linéaires et ramifiés. Par contre, un polymère en étoile mélangé avec un polymère linéaire n'engendrera pas de séparation de phase, quel que soit le nombre de branches ou sa masse molaire.

I.3.1.2. Comparaison théorie - expérience

I.3.1.2.1. Remarques préliminaires

L'ensemble des expériences menées dans le cadre d'une comparaison avec les prédictions de Fredrickson et al.²⁸ a été effectuée par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). On cherche à définir une séparation de phase purement entropique, c'est-à-dire ayant pour unique origine l'architecture du polymère ramifié. Pour effectuer ces mesures, les isotopes H^1 et D^2 sont utilisés pour créer un contraste. Le paramètre d'interaction $\chi_{H/D}$ peut être alors suffisant pour créer une séparation de phase entre constituants marqués et non marqués.

De façon générale, la démixtion du système en DNPA se caractérise par une remontée de l'intensité aux vecteurs de diffusion les plus faibles. Enfin, on utilise le modèle de Random Phase Approximation²⁹ pour décrire les fondus de polymères et ainsi d'estimer le paramètre d'interaction χ (chap. III §III.1.3).

I.3.1.2.2. Mélanges polymères ramifiés - linéaire (résultats expérimentaux)

- *Polymère en étoile / linéaire*^{30, 31}

La contribution de la structure au paramètre d'interaction χ croît de façon monotone avec le nombre de branches des étoiles et diminue lorsque $\phi_{\text{étoile}}$ et $M_{w \text{ étoile}}$ augmentent, ce qui est cohérent avec la théorie de Fredrickson²⁸. Cependant, χ apparaît moins sensible aux variations de longueur de branche et augmente avec $M_{w \text{ linéaire}}$ contrairement aux prédictions.

Le paramètre d'interaction χ est cependant trop faible pour induire une séparation de phase. Si une démixtion a été observée dans le cas d'un mélange spécifique d'étoile à six branches et d'un polymère linéaire suffisamment long, elle n'est pas purement entropique puisque disparaît lorsque la température augmente.

- **Polymère en peigne / linéaire**^{31, 32, 33}

Pour un même nombre de branches, χ_{peigne} est vingt fois supérieur à $\chi_{\text{étoile}}$. De ce fait, on peut s'attendre à observer une séparation de phase pour ces mélanges, notamment pour des mélanges 50-50, qui n'ont pas été étudiés. Comme le prédit Fredrickson²⁷, le paramètre d'interaction varie avec le nombre de branches par unité du tronc. Lorsque la densité est faible, les mélanges sont homogènes, quelle que soit la fraction volumique de polymère ramifié $\phi_{\text{ramifié}}$. Au-delà d'une densité de greffage seuil, une séparation de phase apparaît.

Enfin, l'augmentation de la longueur du polymère linéaire suffit pour introduire une séparation de phase. Ces observations mettent en évidence le fait que l'architecture est suffisante pour induire une séparation de phase alors que les unités monomères sont identiques. Ainsi, sous certaines conditions, il serait possible de créer une **séparation de phase** dont les **origines** seraient **purement entropiques**. La séparation de phase apparaît ici en fonction de la longueur du polymère linéaire constituant la matrice.

I.3.2. Comportement viscoélastique des polymères ramifiés

Comme nous l'avons dit précédemment, l'introduction de polymère ramifié au sein d'un fondu de polymère linéaire va modifier les propriétés viscoélastiques de ce dernier. L'origine de cette évolution se trouve dans l'architecture même des polymères ramifiés qui induit un comportement viscoélastique différent de celui des polymères linéaires. Les rappels sur le comportement viscoélastique des polymères linéaires ont été faits au paragraphe I-1.

I.3.2.1. Polymères ramifiés : prédictions théoriques et expériences

D. K. Bick et al.³⁴ ont largement étudié la réponse viscoélastique de polymères ramifiés sous de larges contraintes de déformation et mis en place des modèles de calcul pour prédire cette réponse.

Les contraintes topologiques au sein de la structure des molécules ramifiées semblent contrôler la fonction de relaxation linéaire (modèle du tube). La réponse non-linéaire est particulièrement sensible à la distribution des extrémités libres. En effet, ce sont les seuls segments de la molécule qui ne subissent pas les tensions entropiques s'appliquant sur toutes leurs extrémités rattachées à un point de ramification (Schéma I-5).

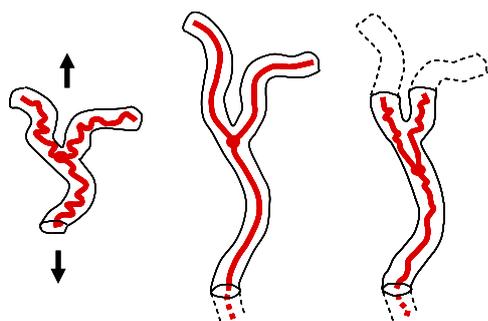


Schéma I-5 Un polymère ramifié voit ses possibilités de rétraction dans le tube empêchées à l'exception de ses extrémités libres, puisque les segments de chaînes internes doivent tenir compte de la tension entropique exercée sur leurs extrémités rattachées à un point de ramification.

Des expériences et des calculs prédictifs ont été réalisés par McLeish et al.³⁵. Ce travail combine des mesures de rhéologie dynamique et de DNPA. Il met en évidence la dépendance exponentielle des points de ramification qui exercent des frottements sur le chemin principal (tube) du tronc. Ceci induit un mode de relaxation supplémentaire comparé au cas des polymères linéaires, mode qui est visible sur les spectres $G(\omega)$.

1.3.2.2. Effet de l'architecture (expérimental) : approche générale

- *Premières observations*

Roovers et al.³⁶ ont effectué une première étude rhéologique sur des PS en peigne (position des branches aléatoires), possédant un faible indice de polymolécularité. Cette étude consiste à appliquer les principes établis pour les polymères en étoile. En effet, pour les étoiles aux branches de masse molaire élevée, la viscosité à fréquence nulle η_0 augmente de façon exponentielle avec le nombre d'enchevêtrements par branche. Comme attendu, η_0 _{peigne} est inférieure à η_0 _{PS linéaire} de masse molaire équivalente.

La valeur du plateau caoutchoutique G_N^0 reste identique quelle que soit l'architecture du polymère (linéaire, étoile, peigne). Ces travaux ont mis en évidence que les modules dynamiques possèdent **trois mécanismes de relaxation** en fonction de la fréquence (cf. Fig. I-7) :

- aux faibles fréquences : mouvement de l'ensemble du polymère ;
- aux fréquences intermédiaires : mouvement des branches ;
- aux fréquences élevées, la zone de transition est identique quelle que soit l'architecture.

Le modèle utilisé pour décrire le système est celui d'un tronc dilué dans la matrice des branches.

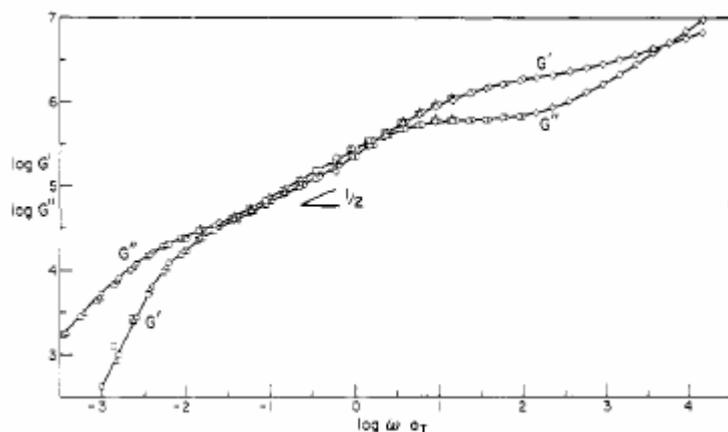


Figure I-7 Tracé de G' et G'' en fonction de ω pour un polymère en peigne (branchement aléatoire, nombre de branches = 30) de $\overline{DP}_{n \text{ tronc}} = 2644$ et $\overline{M}_w \text{ branche} = 47000 \text{ g.mol}^{-1}$ à $T_{\text{ref}} = 169.5^\circ\text{C}$

- **Influence du taux de greffage**

Après cette étude préliminaire, Daniels et al.³⁷ ont fait varier la longueur et la densité de greffage des branches de polymères en peigne.

La longueur des branches influence directement la largeur du plateau caoutchoutique, alors que la longueur du tronc va modifier le temps terminal.

Les auteurs sont ici en position de comparer les comportements rhéologiques de différentes architectures de polymères ramifiés et de définir les aspects suivants :

- aux plus faibles fréquences : existence d'un pic de reptation, associé à la présence d'un tronc, plus ou moins large selon la densité de greffage qui va plus ou moins diluer le tronc ;
- aux fréquences intermédiaires : relaxation des branches, dont la longueur influence directement la largeur du plateau caoutchoutique. Cependant, il est nécessaire que les branches aient une longueur suffisante³⁸ pour modifier le comportement rhéologique du polymère.

Islam et al.³⁹ ont précisé ces notions :

- la distance entre deux points de branchement affecte le temps de relaxation principal, ainsi que le temps de relaxation terminal et la viscosité à fréquence nulle η_0 ;
- lorsque la densité de greffage augmente, on observe un écrantage de la transition entre la relaxation des branches (fréquences intermédiaires) et la relaxation terminale du tronc, qui se décrit par une dilution du tronc.

Ce dernier point semble confirmé par Mijovic et al.⁴⁰ ainsi que Bailly et al.⁴¹. Ces derniers ont mesuré la réponse viscoélastique d'un polymère en peigne possédant un taux de greffage élevé (98%) et des branches de PS courtes ($\overline{M}_w \text{ branche} \approx 4300 \text{ g.mol}^{-1}$). Les modules dynamiques suivent un comportement de loi en échelle sur cinq décades en fréquence. Les auteurs interprètent ceci comme un mouvement de Rouse des chaînes entières, qui s'accompagne d'un coefficient de friction apparent, dû à la dynamique rapide de Rouse des branches courtes. Une autre description fournie est celle d'un gel physique fluctuant. On

peut aussi interpréter ces résultats au vu des précédents comme une dilution du tronc lorsque le taux de greffage est élevé, ce qui entraîne un écrantage total des mouvements du tronc.

De leur côté, Mijovic et al.⁴⁰ ont cherché à décrire l'influence du nombre de branches (1, 2 ou 4) par point de branchement sur le comportement rhéologique. Ils retrouvent ce qui a été dit précédemment, à savoir que les polymères ramifiés sont tous caractérisés par deux temps de relaxation. La différence entre les temps de relaxation terminale des polymères ramifiés et du PI linéaire dépend fortement de la masse molaire des branches.

• *Bilan*

Les travaux menés jusqu'ici ont démontré l'effet dû à la présence d'un tronc, ce qui distingue la réponse viscoélastique des polymères en peigne, comparée à celle des polymères en étoile. D'autre part, il est apparu que largeur du plateau caoutchoutique dépendait fortement de la longueur des branches.

I.3.2.3. Etude de PMs purs

L'étude menée par Vlassopoulos et al.¹⁸ sur des mélanges de PMs de branches de masses molaires et de longueur de tronc différentes met en évidence la présence d'un mode de relaxation identique pour tous les systèmes attribué à la relaxation des branches et celle d'un mode de relaxation lent prédominant.

Des mesures plus complètes de rhéologie ont été effectuées par Tsukahara et al.^{42,43} sur des PMs à branches de PS et tronc de PMMA, dont la longueur des branches et du tronc couvrent une large gamme. Dans un premier temps, des PMs à branches courtes ($\overline{DP}_{n \text{ branche}} = 26$) avec différents $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$, allant de 397 à 2545 ont été étudiées et comparées à celles faites sur un PS linéaire⁴² (cf. Figure I-8).

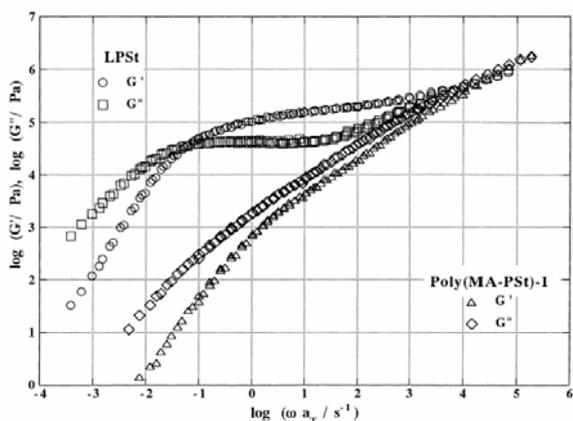


Figure I-8 Tracé de G' et G'' en fonction de ω pour un PS linéaire de $DP_n = 3700$ et un PM de $\overline{DP}_{n \text{ tronc}} = 400$ et $\overline{M}_w \text{ branche} = 3450 \text{ g.mol}^{-1}$ à $T_{\text{ref}} = 160^\circ\text{C}$

Le plateau d'enchevêtrement n'apparaît que dans le cas du linéaire. Les auteurs concluent qu'il n'y a pas d'enchevêtrement des objets, mais l'on peut remarquer que la masse d'une

branche de PS (2700 g.mol^{-1}) est très inférieure à celle de la masse d'enchevêtrement du PS linéaire (18000 g.mol^{-1}) et attribuer l'absence de plateau aux branches courtes.

Les travaux suivants concernent des systèmes possédant des troncs très longs ou des branches plus longues ($\overline{M}_w \text{ branche} \geq M_{e \text{ PS linéaire}}$)⁴³. Le tracé des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ d'un PM à tronc long et branches courtes ($\overline{DP}_{n \text{ tronc}} = 7100$ et $\overline{M}_w \text{ branche} = 2300 \text{ g.mol}^{-1}$) met en évidence la présence d'un épaulement (cf. Figure I-9).

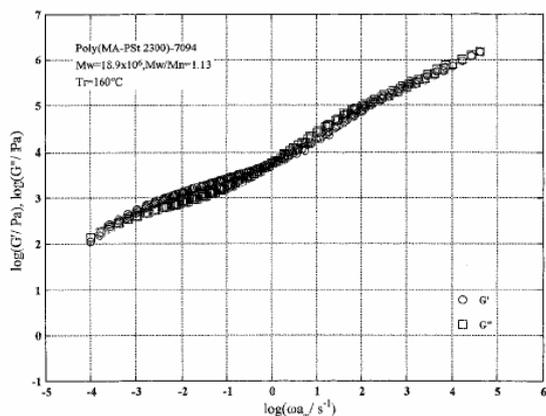


Figure I-9 Tracé de G' et G'' en fonction de ω pour un PM de $\overline{DP}_{n \text{ tronc}} = 7100$ et $\overline{M}_w \text{ branche} = 2300 \text{ g.mol}^{-1}$ à $T_{\text{ref}} = 160^\circ\text{C}$

De par son tronc long et ses branches courtes, ce système se rapproche du comportement d'un polymère linéaire puisque sa section est très faible par rapport à sa longueur. D'ailleurs, on s'attend à ce qu'il adopte une forme vermiculaire. Cependant, on ne retrouve pas la présence d'un plateau comme dans le cas d'un polymère linéaire, mais un faible épaulement. L'enchevêtrement est ici faible. Or le $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$ (PMMA) est très supérieure à celui correspondant à $M_{e \text{ PMMA linéaire}}$, qui est comprise entre 6000 et 10000 g.mol^{-1} . La présence des branches modifie donc très fortement le comportement rhéologique du polymère.

Enfin, les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ de PMs aux branches longues et au tronc court ont été mesurés. Ces PMs se rapprochent, par leurs caractéristiques, des polymères en étoile.

Lorsque la longueur des branches est supérieure ou égale à $M_{e \text{ PS linéaire}}$, on observe un épaulement qui s'accroît avec la longueur des branches pour devenir un plateau. Nous retrouvons bien ici l'influence de la longueur des branches sur la largeur du plateau caoutchoutique.

En ce qui concerne la formation de films, il est apparu que seuls les PM possédant dans leurs courbes un épaulement, ou mieux un plateau, donnent des films de bonne qualité, qui se tiennent, alors que les autres s'effritent. Ceci est cohérent avec l'idée qu'un enchevêtrement est nécessaire pour qu'il y ait tenue des films.

I.4. Problèmes soulevés

I.4.1. Conformation en solution

Les mesures effectuées jusqu'ici indiquent **un changement de conformation** en fonction de la longueur des branches comparée à celle du tronc. Les PMs passent ainsi d'une forme sphérique à celle d'une forme anisotrope puis de cylindre vermiculaire. Une organisation particulière existe sous certaines conditions, ce qui reste à vérifier dans notre cas. La **rigidité des PMs** est particulièrement accrue, comparée à celle du tronc, par la présence des branches. Le passage d'un solvant thêta à un bon solvant indique que ce sont les interactions répulsives entre branches qui conduisent à l'anisotropie et à la rigidité mesurées, puisqu'en bon solvant, apparaissent les forces de volume exclu et que la conséquence directe observée est l'augmentation des dimensions et des caractéristiques citées précédemment (anisotropie et rigidité).

L'influence de la longueur du tronc et des branches sur la conformation en solution de l'objet semble acquise. Cependant, aucune détermination quantitative de la conformation des PMs n'a été menée. Notre objectif est donc tout d'abord d'étudier nos systèmes grâce à la DNPA et d'établir de façon certaine leur conformation en fonction des différents paramètres intervenants. Ajoutons que l'étude déjà menée par R. Duplessix et al.²² a montré que le **PNB linéaire** présente un comportement bâtonnet en bon solvant pour des distances $\ell \leq 40 \text{ \AA}$ et ne devient flexible que pour $\ell \leq 100 \text{ \AA}$. Le tronc de nos PMs est donc beaucoup plus rigide que ne l'est celui des autres PMs étudiés, constitué de PS ou de PMMA.

L'effet de solvatation reste imprécis et nous semble donc indispensable à analyser. De plus, il convient de définir si nos objets présentent ou pas une anisotropie, et si oui, s'ils possèdent une rigidité accrue et quantifiable. D'autre part, seules des indications relatives à la conformation des branches ont été données, il serait donc judicieux de combler ce vide.

I.4.2. Démixtion des mélanges de PMs / polymère linéaire

Les conditions d'existence d'une séparation de phase ne sont pas claires. Plusieurs facteurs peuvent intervenir :

- la présence d'isotopes, dans le cas de mesures de DNPA, peut elle aussi induire une séparation de phase ;
- influence de la densité de greffage ;
- longueur des branches / longueur du polymère linéaire.

La synthèse devrait nous permettre d'obtenir des PMs à branches "courtes" et tronc relativement long. De plus, nos PMs possèdent une distribution étroite et régulière des

branches. Ainsi, d'après les prédictions de Fredrickson²⁸ et les observations expérimentales³⁰⁻³³ effectuées jusqu'à présent, il est probable que l'on puisse observer une séparation de phase dans le cas de mélanges PS linéaire – PMs PNB-PS, suivant la longueur du PS linéaire et les caractéristiques de nos PMs, comportement qui se traduirait par une démixtion d'origine purement entropique.

I.4.3. Comportement viscoélastique des PMs

Rappelons les observations faites pour les PMs, observations qui concordent avec celles effectuées sur les polymères ramifiés, en général :

- la zone de transition est identique quelque soit le PM, c'est-à-dire quelque soit la longueur des branches et du tronc ;
- la zone terminale varie en fonction de la longueur du tronc et des branches, il est caractéristique de la structure globale ;
- enfin, aux temps intermédiaires, la longueur des branches induit ou pas la présence d'un plateau caoutchoutique. Notons que la longueur du tronc peut elle aussi induire un épaulement, qui est visible dans un domaine de plus basse fréquences (temps plus longs).

L'influence de la longueur des branches sur le comportement viscoélastique reste à définir pour nos PMs. Il convient donc de synthétiser des objets avec différentes longueurs de branche, dont la masse molaire doit couvrir un large spectre, allant de valeurs très inférieures à supérieures à la masse d'enchevêtrement du PS linéaire (18 000 g.mol⁻¹). Ainsi, il nous sera possible de déterminer l'existence ou pas d'un enchevêtrement entre branches d'objets voisins (molécules adjacentes), et de relier ceci à la tenue des films de PMs. Nous allons pour cela utiliser la rhéologie. Dans le cas des PMs, on peut donc s'attendre, au vu de la densité élevée des branches, à ce que la relaxation du tronc soit totalement empêchée par la présence des branches et (ou du moins) écrantée dans tous les cas par leur mode de relaxation.

Les études menées jusqu'à aujourd'hui ne se sont pas penchées sur la déformation macroscopique par étirement de films de PMs, en raison de la difficulté à former ces films. Nous nous proposons donc de compléter les mesures de rhéologie par des mesures de déformation (étirement) de fondus de PMs purs ainsi que de mélanges PMs / polymère linéaire, et l'étude de l'évolution de la relaxation de la conformation étirée par DNPA.

¹ P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.*, **1947**, *51*, 18-32

² J. Des Cloiseaux, *Macromolecules*, **1973**, *6*, 403

³ P. Sharp, V.A. Bloomfield, *Biopolymers*, **1968**, *6*, 1201

⁴ A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, *J. Phys. II (France)*, **1996**, *6*, 1201

- ⁵ J. S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers & Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, **1994**
- ⁶ P.G. De Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**
- ⁷ J.S. Pedersen, P. Schurtenberger, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7602-7612
- ⁸ J.S. Pedersen, M. Laso, P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E*, **1996**, *54* (6), 5917-5920
- ⁹ P.E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 1212
- ¹⁰ S.F. Edwards, *Pro. Phys. Soc.*, **1967**, *9*, 92 ; S.F. Edwards, *Polymer*, **1977**, *6*, 143
- ¹¹ P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, 572 ; M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1978**, *74*, 1689-1802-1818; 1979, *75*, 38
- ¹² N. Nemoto, M. Nagai, A. Koike, S. Okada, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3854-3859
- ¹³ K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 787-791
- ¹⁴ M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 978-983
- ¹⁵ I. Wataoka, H. Uakawa, K. Kajiwara, M. Schmidt, M. Wintermantel, *Polymer International*, **1997**, *44*, 365-370
- ¹⁶ K. Terao, Y. Nakamura, T. Norisuye, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 711-716 ; K. Terao, T. Hokajo, Y. Nakamura, T. Norisuye, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3690-3694 ; K. Terao, S. Hayashi, Y. Nakamura, T. Norisuye, *Polymer Bulletin*, **2000**, *44*, 309-316
- ¹⁷ D. Decker, *Die Makromolekulare Chemie*, **1969**, *125*, 136-150 ; F. Candau, E. Franta, *Die Makromolekulare Chemie*, **1971** *149*, 41-50
- ¹⁸ D. Vlassopoulos, G. Fytas, B. Loppinet, F. Isel, P. Lutz and H. Benoit, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5960-5969
- ¹⁹ S. Breunig, V. Héroguez, Y. Gnanou and M. Fontanille, *Macromol. Symp.*, **1995**, *95*, 151
- ²⁰ T. Lesné, V. Heroguez, Y. Gnanou and R. Duplessix, *Colloid. Polym. Sci.*, **2001**, *279*, 190-195
- ²¹ Y. Tsukahara, S. Kohjiya, K. Tsusumi and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1662 ; Y. Tsukahara, *Macromol. Rep.*, **1995**, *32*, 821
- ²² R. Duplessix, V. Héroguez, *Eur. Phys. J. E*, **2004**, *15*, 27-39
- ²³ S. Rathgeber, T. Pakula, A. Wilk, K. Matyjaszewski, K.L. Beers, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*
- ²⁴ M. Gerle, K. Fischer, K. Roos, A.H.E. Müller, M. Schmidt, S.S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2629-2637
- ²⁵ Y. Nakumara, Y. Wan, J.W. Mays, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8323-8328
- ²⁶ Y. Tsukahara, M. Miyata, K. Senoo, N. Yoshimoto, K. Kaeriyama, *Polym. Adv. Techno.*, **2000**, *11*, 210-218
- ²⁷ S.S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5368-5372
- ²⁸ G.H. Fredrickson, A.J. Liu, F.S. Bates, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2503
- ²⁹ P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornwell Univ. Press, NY, 1979
- ³⁰ T.D. Martter, M.D. Foster, T. Yoo, S. Xu, G. Lizzaraga, R. P. Quirk, P.D. Butler, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9763-9772
- ³¹ C.C. Greenberg, M.D. Foster, C.M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, R.P. Quirk, P.D. Butler, C. Hawker, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2001**, *39*, 2549-2561
- ³² R.G. Alamo, W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, D.J. Lohse, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling and G.D. Wignall, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 561-566

-
- ³³ Y.Y. Chen, T.P. Lodge, F.S. Bates, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2000**, *38*, 2965-2975
- ³⁴ D.K. Bick, T.C.B. McLeish, *Physical Review Letter*, **1996**, *76*, *14*, 2587-2590
- ³⁵ T.C.B. McLeish, J. Allgaier, D.K. Bick, G. Bishko, P. Biswas, R. Blackwell, B. Blottière, N. Clarke, B. Gibbs, D.J. Groves, A. Hakiki, R.K. Heenan, J.M. Johnson, R. Kant, D.J. Read and R. N.Young, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6734-6758
- ³⁶ J. Roovers and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 766-773
- ³⁷ D.R. Daniels, T.C.B. McLeish, B.J. Crosby, R.N. Young and C.M. Fernyhough, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7025-7033
- ³⁸ E. Kolodka, W.J. Wang, S. Zhu and A. Hameliec, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 10062-10070
- ³⁹ M.T. Islam, Juliani, L.A. Archer and S.K. Varshney, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6438-6449
- ⁴⁰ J. Mijović, M. Sun, S. Pejanović and J. Mays, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7640-7641
- ⁴¹ C. Bailly, V. Stephenne, Z. Muchtar, M. Schappacher and A. Deffieux,
- ⁴² S. Namba, Y. Tsukahara, K. Koeriyama, K. Okamoto and M. Takahashi, *Polymer*, **2000**, *41*, 5165-5171
- ⁴³ Y. Tsukahara, S. Namba, J. Iwasa, Y. Nakano, K. Kaeriyama and M. Takahashi, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2624-2629

II.	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PMS	37
II.1.	SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES GREFFÉS	37
II.1.1.	<i>Introduction</i>	38
II.1.2.	<i>Technique du macromonomère</i>	40
II.1.3.	<i>Polymérisation métalla-alkylidénique par ouverture de cycle</i>	42
II.2.	SYNTHÈSE DES MACROMONOMÈRES DE POLYSTYRÈNE α -NORBORNÉNYLE	44
II.2.1.	<i>Expérience</i>	44
II.2.2.	<i>Difficultés rencontrées</i>	45
II.2.3.	<i>Résultats</i>	45
II.3.	HOMOPOLYMÉRISATION DES MACROMONOMÈRES DE PS PAR ROMP	47
II.3.1.	<i>Expérience</i>	47
II.3.2.	<i>Difficultés rencontrées</i>	48
II.3.3.	<i>Résultats</i>	50
II.3.3.1.	Discussion sur les techniques de détermination des masses molaires	50
II.3.3.2.	PMs aux branches 100% hydrogénées ou 100% deutérées	50
II.3.3.3.	PMs partiellement marqués	52
II.3.4.	<i>Présence éventuelle d'agrégats</i>	54
II.4.	RÉSUMÉ	55

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PMs

Le premier objectif de la thèse est de préparer des polymères ramifiés de structure particulièrement bien définie, puis de les caractériser aux échelles pertinentes (moléculaire, nano- et mésoscopique). Face à un tel objectif, il est indispensable d'utiliser un processus de polymérisation qui conduit à un **contrôle du nombre** et de la **répartition des branches**. Parmi les différentes techniques existantes et qui seront brièvement présentées ici, nous avons choisi celle du macromonomère. Les macromonomères sont des oligomères (polymères de masse peu élevée) possédant une fonction polymérisable à l'une de leurs extrémités. La polymérisation des macromonomères aboutit aux polymacromonomères (PMs), qui sont des polymères ramifiés bien définis. Un PM est constitué de branches (les chaînes de macromonomères) et d'un tronc (polymère de la fonction terminale des macromonomères). Ainsi, chaque unité répétitive du tronc possède une branche. Ceci assure donc une distribution régulière et élevée des branches.

La technique de polymérisation utilisée est la Polymérisation par Métathèse par Ouverture de Cycle (ou **ROMP** : Ring-Opening Metathesis Polymerisation). Les échantillons que nous voulons obtenir sont des PMs à branches de polystyrène (PS). Les macromonomères de polystyrène ont été préparés par polymérisation anionique "vivante" (absence de réaction de transfert de chaîne et de terminaison). La synthèse des PMs devrait aussi s'effectuer dans des conditions de polymérisation "vivante", en utilisant un amorceur à réactivité contrôlée $\text{Mo}(\text{CH})\text{tBuCl}_2\text{NAr}$, sensé générer des échantillons de faible indice de polymolécularité et de masse molaire finale correspondant à celle attendue. La méthode utilisée pour synthétiser nos PMs à tronc de polynorbornène et branches de PS à partir de macromonomères de polystyrène α -norbornényle a été précédemment décrite dans la littérature¹.

Nous verrons ici que nous avons rencontré plusieurs difficultés, que nous détaillerons, à savoir :

- phénomène d'auto-désactivation ;
- taux de conversion partiels.

Il aura donc été nécessaire de consacrer un certain temps à la résolution de ces problèmes, pour, au final, obtenir des PMs d'architecture contrôlée et en quantités suffisantes pour la suite de notre projet.

II.1. Synthèse de copolymères greffés

Selon la technique utilisée pour synthétiser le polymère ramifié, le taux de greffage (nombre de branches) sera plus ou moins bien contrôlé. Or, notre objectif est l'obtention

d'**objets modèles**, c'est-à-dire d'architecture bien définie.

Rappelons que la synthèse de polymères peut être effectuée soit par une polymérisation par étapes, soit par une polymérisation en chaîne. Dans le premier cas, la formation et la croissance d'une chaîne résultent de la réaction de deux molécules de monomères porteuses de fonctions antagonistes qui réagissent entre elles pour s'unir. En ce qui concerne les polymérisations en chaîne, de longues chaînes (voire très longues) peuvent être formées dès les premiers instants du processus. Les différentes séquences de la polymérisation en chaîne sont:

- amorçage ;
- propagation (croissance de la chaîne) ;
- terminaison.

Il est aussi possible d'observer un phénomène de transfert, qui va stopper la croissance de la chaîne et en générer une autre. Si les centres actifs sont stables et persistants, que l'efficacité du système d'amorçage est totale et que la durée de création des chaînes est courte par rapport à celle de la propagation, alors toutes les chaînes "naissent" (amorçage) et "croissent" (propagation) simultanément, leur croissance n'étant interrompue que par manque de monomère. Il en résulte des systèmes macromoléculaires sensiblement isométriques et l'on parle alors du caractère "**vivant**" et contrôlé de la polymérisation.

Dans un tel système, le nombre de chaînes est déterminé par le nombre de molécules d'amorceur et on peut prévoir le \overline{DP}_n du système en fonction du taux de conversion du monomère. Si la conversion est totale, on peut écrire :

$$\overline{DP}_n = \frac{[M_0]}{[A]}$$

$[M_0]$ étant la concentration initiale en monomère et $[A]$ celle en amorceur.

Lorsque l'expérimentateur est capable de minimiser ou de rendre réversibles les réactions de terminaison ou de transfert et d'obtenir les conditions nécessaires pour une durée d'amorçage courte, il est alors possible d'assurer le contrôle de la taille des chaînes. De telles polymérisations sont qualifiées de **contrôlées**.

Les copolymères greffés sont généralement synthétisés par l'une des trois méthodes suivantes :

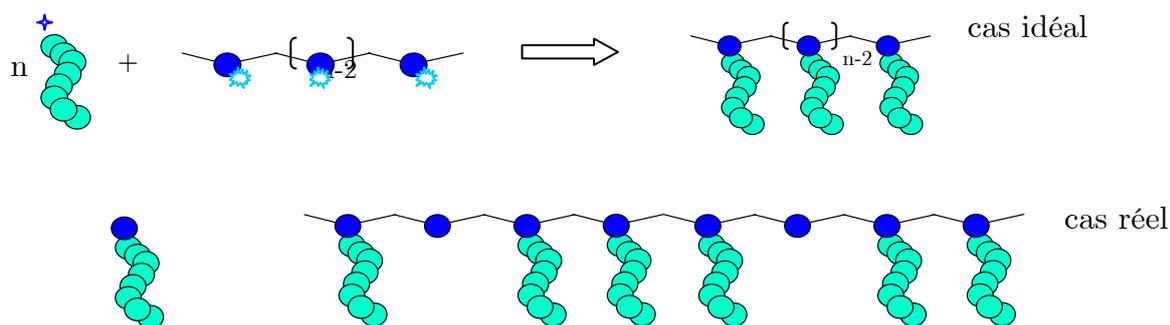
- **greffage convergent** : greffage de chaînes préformées, sur la chaîne principale ;
- **greffage divergent** : polymérisation à partir de la chaîne principale ;
- (co)polymérisation de **macromonomères**.

II.1.1. Introduction

Revenons sur les trois techniques les plus répandues pour la synthèse de copolymères

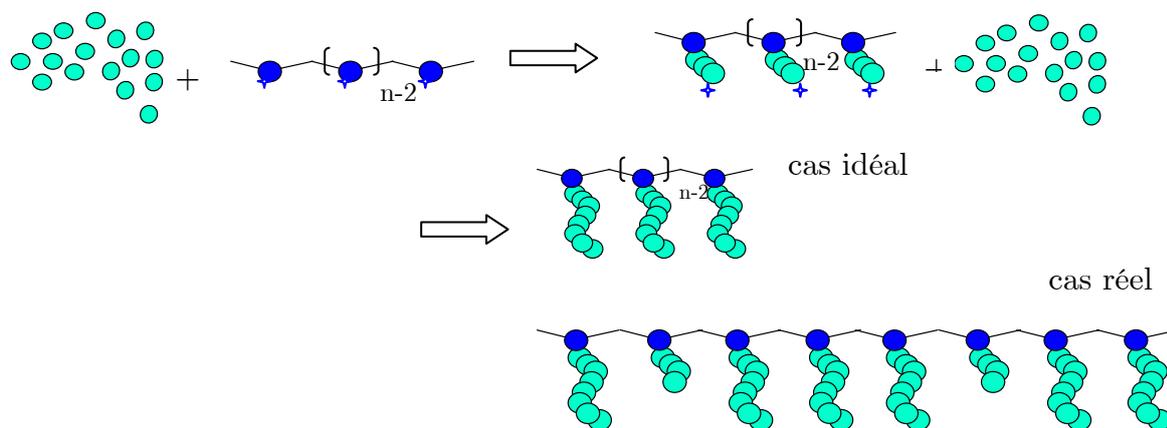
greffés :

- greffage "convergent" (*grafting onto*):



Il s'agit de réactions de couplage entre un squelette polymères et des chaînes. Les fonctions situées à l'extrémité de ces dernières – qui formeront ensuite les branches - réagissent avec des fonctions antagonistes distribuées le long de la chaîne d'un autre polymère, destiné à devenir le tronc. Il est ainsi possible de générer de façon complète un (co)polymère greffé. Mais les taux de greffage peuvent être faibles, en raison de l'encombrement stérique qui diminue l'accessibilité aux sites réactifs. Enfin, il est préférable que les deux polymères utilisés ne soient pas totalement incompatibles pour parvenir à un taux de greffage élevé. Schappacher et al.² sont parvenus à synthétiser des polymères en peigne à tronc de poly (α -chloroethyl vinyl ether) et branches de polystyrène, en utilisant cette méthode du greffage convergent. La synthèse préalable du tronc et des futures branches étant effectuée par polymérisation "vivante" et contrôlée, une distribution en masse étroite du tronc et des branches peut être assurée.

- greffage "divergent" (*grafting from*) :



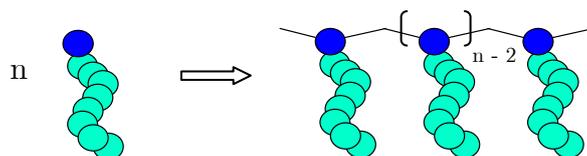
Cette technique consiste à créer sur un tronc polymère des sites actifs capables d'amorcer la polymérisation des branches. Il est possible de générer les centres actifs sur le tronc par modification chimique des unités de répétition de ce dernier ou par insertion lors de sa

polymérisation d'unités monomères réactives. Cependant, l'accessibilité aux différents sites peut varier au cours de la croissance des branches et devenir de plus en plus faible, empêchant le contrôle de la structure finale.

Matyjaszewski et al.³ ont utilisé la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) pour préparer des polymères ramifiés en peigne d'architecture contrôlée et similaire à celle des PMs. L'utilisation de l'ATRP simplifie la synthèse par rapport aux polymérisations ioniques. Leur méthode consiste à faire croître les branches à partir d'une chaîne porteuse de centres actifs sur chaque unité de répétition du tronc. Elle offre une grande variété à la fois en termes de longueur et de composition du tronc et/ou des branches que ne le peut la technique du macromonomère par polymérisation radicalaire contrôlée. Il est aussi possible de prévoir la masse molaire finale à partir du rapport de la quantité de monomère consommée sur celle des sites d'amorçage. De plus, cette méthode conduit à une distribution en masse molaire étroite et est applicable à un grand nombre de monomères vinyliques tels que le styrène, les méthacrylates, les acrylonitriles, etc... Cependant, malgré les avantages évidents de la technique de polymérisation utilisée, cette méthode conserve les inconvénients des méthodes divergentes : la polymérisation doit être arrêtée à de faibles taux de conversion (10 à 20 %) pour éviter les réactions de terminaisons bimoléculaires et obtenir la longueur de branche désirée. Cette technique ne permet pas d'obtenir des branches de longueur importante.

Cette même équipe a utilisé cette technique pour obtenir des polymères en brosse à branches de copolymères⁴.

- **greffage par "copolymérisation"** avec une chaîne polymère possédant une fonction terminale polymérisable (comonomère) ou "technique du macromonomère" (*grafting through*) :



Cette méthode permet un bon contrôle de la longueur et du nombre de branches, elle évite de plus la formation de réticulats et d'homopolymères. Cette technique est décrite dans le paragraphe suivant.

II.1.2. Technique du macromonomère

Cette méthode est celle que nous avons choisie pour obtenir nos polymères ramifiés qui se doivent d'être modèles. En effet, cette technique nous permet d'obtenir des copolymères en peigne dont la longueur du tronc est contrôlée et dont la distribution en nombre et en

masse des branches est étroite. Enfin, la répartition des branches le long du tronc est homogène et élevée. Décrite par Milkovich⁵ il y a une trentaine d'années, cette voie de synthèse est devenue une des méthodes d'élaboration de systèmes polymères à deux phases. Rappelons qu'un macromonomère est un oligomère possédant une fonction polymérisable à l'une de ses extrémités. Sa copolymérisation ou son homopolymérisation permettent d'obtenir un grand nombre de polymères ramifiés de forme variée (peigne, étoile, brosse). Selon la nature chimique du groupement polymérisable des macromonomères, on peut aussi bien procéder à une polymérisation en chaîne ou par étapes pour leur homopolymérisation. La voie radicalaire a été la première à être explorée⁶. Tsukahara et al.⁷ ont synthétisé des PMs à tronc de PMMA ou de polyvinylstyrène (PVS) et branches de PS en utilisant comme amorceur l'azo-bis(isobutyronitrile) AIBN, dans le benzène (T=60°C).

Cette voie de synthèse génère un certain nombre de problèmes :

- la viscosité du milieu réactionnel augmente très rapidement ;
- la masse molaire élevée du macromonomère entraîne une faible concentration en entité polymérisable ;
- pendant l'étape de propagation, deux polymères coexistent : le macromonomère et la chaîne en croissance dont l'encombrement rend l'accession difficile et limite le degré de polymérisation ($\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$) ;
- si la chaîne de macromonomère n'est pas complètement inerte vis-à-vis des espèces en croissance, il peut se produire des réactions de transfert qui entraînent une diminution de la masse du polymère formé.

Ces inconvénients entraînent de faibles taux de conversion (30%) en PM et il reste donc une quantité importante de macromonomère qu'il faut éliminer. De plus, la voie radicalaire ne permet pas le contrôle précis du $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$ de l'objet formé. Néanmoins, ces travaux démontrent la possibilité d'obtenir des degrés de polymérisation du tronc $\overline{DP}_{n \text{ tronc}}$ élevés (ex $\overline{DP}_{n \text{ tronc}} = 291$ pour $\overline{M}_{w \text{ branche}} = 4400 \text{ g.mol}^{-1}$).

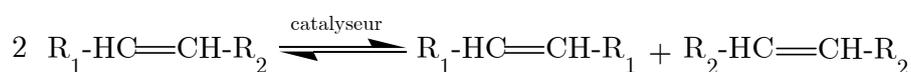
Yamada et al.⁸ ont, quant à eux, polymérisé par ATRP des macromonomères d'isobutylvinylether (IBVE) possédant à l'une de leurs extrémités le groupe méthacryloyle (MA) (tronc de PMMA). L'utilisation de l'ATRP a permis un meilleur contrôle de la synthèse du tronc et donc du PM final, dont l'indice de polymolécularité est faible, de l'ordre de 1.2. Les taux de conversion varient avec la longueur des branches : ainsi, pour $\overline{M}_{w \text{ branche}} = 1600 \text{ g.mol}^{-1}$, le taux de conversion est de 90%, alors qu'il est seulement de 26% pour $\overline{M}_{w \text{ branche}} = 5300 \text{ g.mol}^{-1}$.

De façon surprenante, les résultats obtenus lorsque des processus ioniques sont utilisés ne sont pas meilleurs que ceux issus de la polymérisation radicalaire de macromonomères. Ainsi, peu nombreux sont les exemples de macromonomères polymérisés de façon

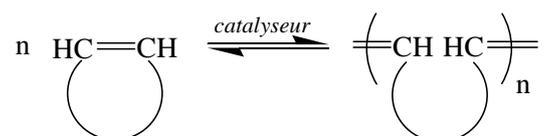
quantitative qui ont été rapportés, que ce soit par polymérisation cationique⁹, anionique¹⁰ ou par transfert de groupe¹¹ (GTP). La polymérisation métalla-alkylidénique "vivante" (ROMP) de macromonomère, que nous décrivons dans le paragraphe suivant, en couplant la persistance des centres actifs et la réactivité de la fonction polymérisable du macromonomère, s'est avéré être la méthode la plus efficace. De plus, les espèces métalla-alkylidéniques présentes sont relativement stables vis-à-vis de H₂O et O₂, ce qui constitue un avantage lorsque l'on connaît la difficulté de purifier un macromonomère.

II.1.3. Polymérisation métalla-alkylidénique par ouverture de cycle

La réaction de métathèse est un processus réversible qui conduit à une trans-alkylidénation des alcènes et se traduit de la façon suivante :



Cette réaction est appliquée à des cycloalcènes afin d'obtenir des polymères (polyalcénamères) :



Le mécanisme de la polymérisation métalla-alkylidénique (cf Schéma II-1) a été proposé par Hérisson et Chauvin¹² en 1970. Il fait intervenir une espèce active de type "métallacarbène" ou "métalla-alkylidène" caractérisée par une double liaison entre le métal de transition et un atome de carbone. La première étape du processus fait intervenir la coordination du cycloalcène sur l'orbitale vacante de l'atome de métal de transition. Il se forme ensuite un métallacyclobutane à la suite de l'insertion du cycloalcène au sein du complexe organométallique. La rupture de cet intermédiaire génère un nouveau métallacarbène augmenté d'une unité monomère.

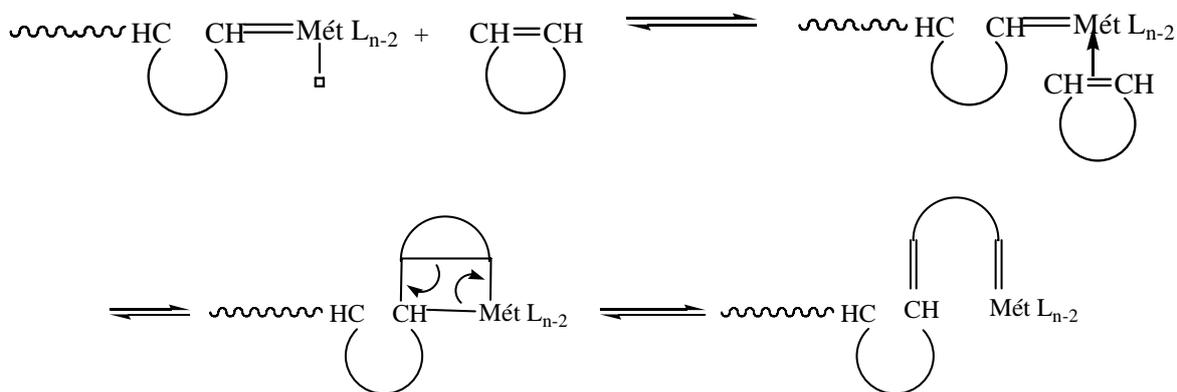


Schéma II-1 Mécanisme de la polymérisation métalla-alkylidénique

Chaque nouvelle insertion d'une molécule de monomère entre le métal de transition et la dernière unité insérée entraîne la croissance de la chaîne. La force motrice de la ROMP repose sur l'énergie libérée lors de l'ouverture du cycle de la cyclooléfine. Ainsi, seuls les monomères pour lesquels la tension de cycle est suffisante vont se polymériser.

Les amorceurs susceptibles de permettre la réaction de métathèse dérivent le plus souvent du tungstène, ruthénium, titane ou molybdène. De structure et d'efficacité très variables, nécessitant parfois l'utilisation d'un coamorceur (ou agent activant) pour générer le centre actif primaire, ils sont généralement classés en trois catégories :

- les systèmes binaires constitués le plus souvent d'un halogénure de métal de transition couplé avec un composé organométallique^{13,14}, utilisés en catalyse hétérogène ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur support d'alumine ou de silice) et homogène ($\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{ReCl}_5/\text{EtAlCl}_2$) ;
- les complexes actifs en milieu protique¹⁵ tels que WO_3 , MoO_3 , RuCl_3 ;
- les complexes alkylidéniques stables¹⁶, couplés éventuellement à une activation photochimique, et carbéniques, porteurs d'une double liaison métal-carbone, qui peuvent donner lieu, sous certaines conditions, à des polymérisations "vivantes", tels que le complexe de Schrock ou encore celui de Grubbs :

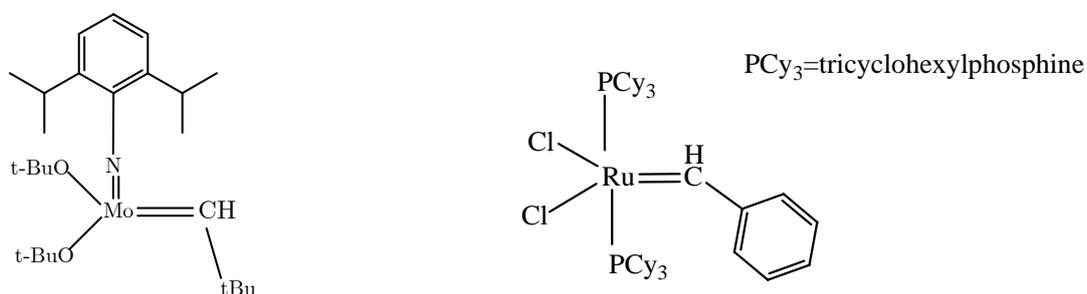


Figure II-1 Complexes de (a) Schrock et (b) Grubbs (1^{ère} génération)

Le monomère de choix en ROMP est le norbornène¹⁷. Il possède en effet une double liaison appartenant à un cycle très tendu et donc particulièrement réactive. La tension de cycle du norbornène ($27.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) permet de déplacer la réaction de polymérisation vers la formation de polymère. De plus, les cyclopentanes occasionnent une gêne stérique limitant les réactions de transfert intra et inter-chaînes. Dans le cas de systèmes avec une tension de cycle moins élevée, il se produit en effet un équilibre entre polymérisation et dépolymérisation qui conduit à des conversions partielles et à une plus large polymolécularité.

À la recherche d'une technique de polymérisation permettant d'aboutir à des objets d'architecture contrôlée, notre choix s'est porté sur la polymérisation de macromonomères par la ROMP.

II.2. Synthèse des macromonomères de polystyrène α -norbornényle

Les macromonomères sont préparés par **polymérisation anionique "vivante"**. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons d'indice de polymolécularité I_p ($= M_w/M_n$) proches de l'unité et des masses molaires finales en accord avec celles attendues. Par ailleurs, il existe deux principes de fonctionnalisation : par amorçage ou par désactivation, le premier étant préféré ici pour assurer une fonctionnalité totale des chaînes de PS.

II.2.1. Expérience

L'amorceur du styrène est une espèce carbanionique, plus précisément un dérivé lithié du norbornène. La synthèse se fait en deux étapes selon le schéma réactionnel suivant:

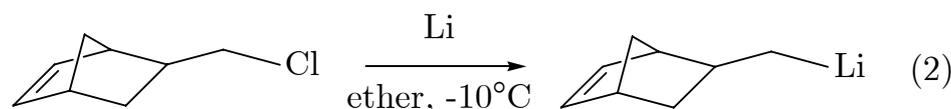
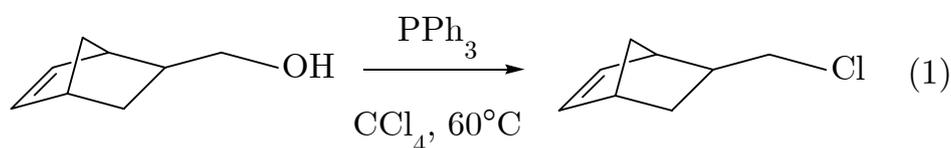


Schéma II-2 Schéma réactionnel de la synthèse du dérivé lithié du norbornène

Lors de la première étape, le 5-hydroxyméthylbicyclo[2.2.1]hept-2-ène (NBCH₂OH) constitue l'espèce de départ et est disponible dans le commerce. La chloration se fait en présence de triphénylphosphine (PPh₃) pendant 24 heures à 60°C dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄). Ce dernier sert à la fois de solvant et de réactif. Le rendement de cette réaction est proche de 99%. Le 5-chlorométhylbicyclo[2.2.1]hept-2-ène (NBCH₂Cl) est isolé après plusieurs distillations.

L'étape suivante consiste à substituer l'atome de chlore par un atome de lithium. Pour cela, le NBCH₂Cl est mélangé à un grand excès de lithium dans de l'éther. La réaction se fait à -30°C et sous agitation magnétique pendant 24 heures (cf. Schéma II-3).

Une fois l'amorceur obtenu (NBCH₂Li), il est ajouté dans un ballon contenant le monomère (styrène) et le solvant (toluène). La polymérisation se déroule à température ambiante sous agitation magnétique pendant 0.5 à 2 heures. La désactivation se fait par addition du méthanol préalablement dégazé après conversion totale du monomère et le macromonomère est récupéré par précipitation dans l'éthanol.

Le macromonomère obtenu par cette voie possède forcément une fonctionnalité de 1.

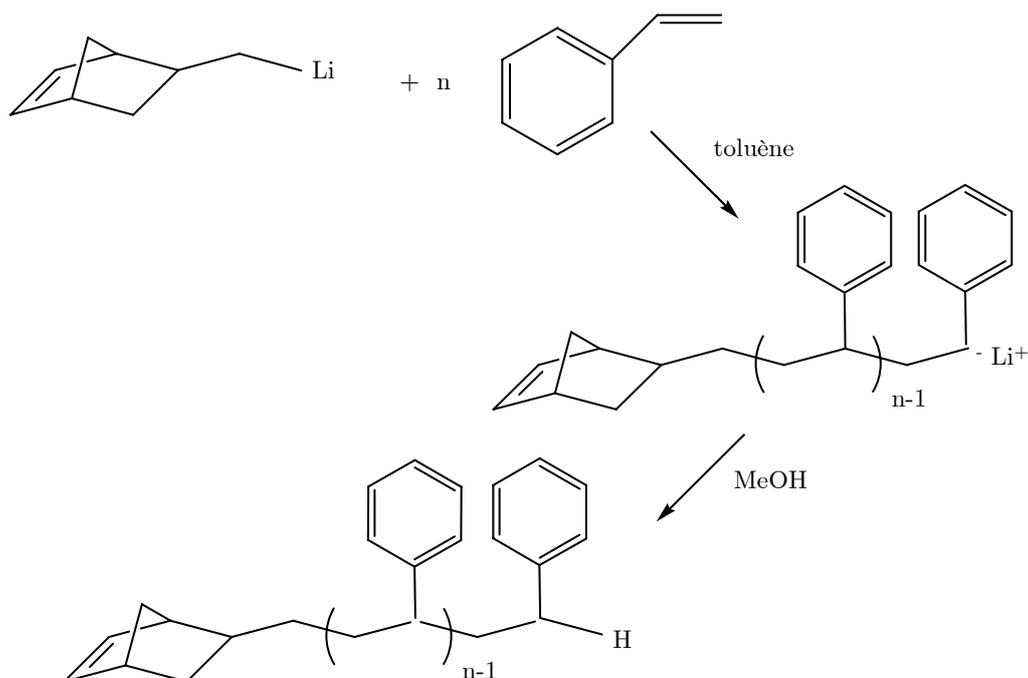


Schéma II-3 Schéma réactionnel de la polymérisation anionique du polystyrène à partir de l'amorceur

II.2.2. Difficultés rencontrées

Plusieurs problèmes ont été rencontrés lors de la synthèse du lithien NBCH_2Li . En effet, le protocole de synthèse établi par mes prédécesseurs faisait intervenir du lithium sous forme dispersée dans de la paraffine. La commercialisation de ce produit ayant été interrompue, il nous a fallu le remplacer par du lithium conditionné sous la forme de serpentins conservés dans de l'huile. La réduction de la surface spécifique de ce lithium a considérablement affecté sa réactivité, ce qui a nécessité une nouvelle mise au point du protocole expérimental. Après plusieurs essais, il s'est avéré que la préparation du lithien devait se faire à $T = -10^\circ\text{C}$ et non plus à $T = -30^\circ\text{C}$. Par ailleurs, il nous faut signaler la grande sensibilité du lithien vis-à-vis des impuretés protiques. Après avoir constaté plusieurs auto-désactivations liées à la présence d'impuretés contenues dans le styrène, ce dernier a d'abord été séché sur hydrure de calcium (CaH_2), puis distillé et séché avec du dibutylmagnésium et enfin cryodistillé juste avant utilisation. Ce protocole permet d'éliminer toute trace d'eau et de stabilisant du styrène. (Le styrène 100% hydrogéné et le styrène 100% deutéré ont été séchés de la même manière.)

II.2.3. Résultats

Notre objectif était d'obtenir des branches de PS 100% hydrogénées de longueur donnée, ainsi que des branches 100% deutérées (à l'exception de l'entité norbornène) de degré de polymérisation équivalent à celui des branches 100% hydrogénées. De cette façon, après

avoir homopolymérisé au même degré de polymérisation, d'un côté les macromonomères hydrogénés, et de l'autre les macromonomères deutérés, il sera possible d'observer par diffusion de neutrons un polymacromonomère dans son ensemble par DNPA, en utilisant le contraste qui existe entre les atomes d'hydrogène et de deutérium (Annexes. Techniques utilisées). Notons cependant que le **tronc reste toujours composé d'atomes d'hydrogène**, dont il faudra tenir compte lors de l'interprétation des mesures. Le tableau II-1 récapitule les macromonomères de PS hydrogénés que nous avons préparés.

Tableau II-1 Récapitulatif des macromonomères de polystyrène hydrogénés synthétisés mPS **H** (valeurs issues des mesures par SEC)

Manip	$\overline{M}_{n\text{exp}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{w\text{exp}}$ (g.mol ⁻¹)	I_p
mPS H 1	21 600	28 500	1.32
mPS H 2	3 200	4 500	1.41
mPS H 3	3 900	4 900	1.25
mPS H 5	9 500	13 300	1.40
mPS H 6	39 500	54 200	1.38
mPS H 7	8 500	11 100	1.31
mPS H 8	5 300	7 700	1.45
mPS H 9	7 000	9 400	1.34
mPS H 10	9 100	10 800	1.18
mPS H 13	18 400	18 712	1.02
mPS H 14	20 300	21 038	1.04
mPS H 18	7 300	8 000	1.09
mPS H 19	2 700	3 300	1.21
mPS H 20	16 400	18 000	1.09
mPS H 21	2 100	2 500	1.19
mPS H 23	14 700	15 000	1.02

Les macromonomères de PS deutéré préparés sont reportés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 Récapitulatif des macromonomères de polystyrène deutérés synthétisés mPS **D** (valeurs issues des mesures par SEC)

Manip	$\overline{M}_{n\text{exp}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{w\text{exp}}$ (g.mol ⁻¹)	I_p
mPS D 2	1 900	2 300	1.24
mPS D 3	21 000	23 400	1.15
mPS D 4	15 400	19 000	1.23

Nous avons ainsi synthétisé un nombre important d'échantillons de PS de différentes masses molaires, aux indices de polymolécularité I_p relativement faibles. Les macromonomères présentant un I_p élevé (> 1.2) ont été écartés pour l'étape suivante.

Cependant, ils ont été utilisés lors des tests de polymérisation par ROMP. Par ailleurs, comme convenu, nous avons synthétisé des macromonomères mPS H et mPS D de masses molaires relativement proches, à savoir le mPS D 2 et le mPS H 21, le mPS D 3 et le mPS H 13, 14 et 20 et enfin le mPS D 4 et le mPS H 23.

Les différents échantillons sont ensuite conservés en boîte à gant. Enfin, avant leur homopolymérisation, ils ont été lyophilisés à l'aide de dioxanne quatre à cinq fois pour éliminer toute trace d'eau, dont la présence désactiverait l'amorceur de Schrock, utilisé dans l'étape suivante.

II.3. Homopolymérisation des macromonomères de PS par ROMP

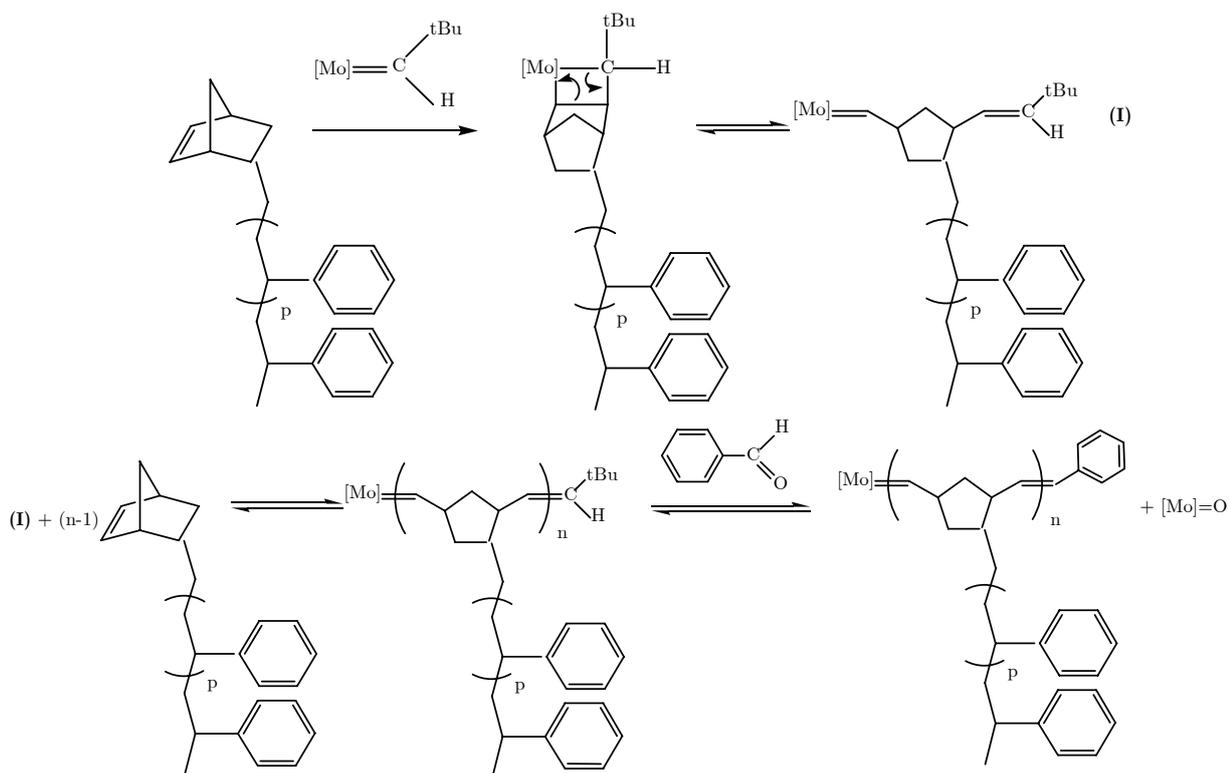
Le principe de la polymérisation par métathèse et ouverture de cycle a été présenté dans le paragraphe *II.1.3. Polymérisation métalla-alkylidénique par ouverture de cycle.*

II.3.1. Expérience

Afin de garantir le contrôle de notre PM final, nous avons choisi d'utiliser l'**amorceur de Schrock fluoré** (cf Schéma II-1 a).

Le macromonomère est ajouté à l'amorceur dans les proportions adéquates en utilisant comme solvant toujours le **toluène**. La réaction se fait sous agitation magnétique pendant 1 à 4 heures. Le toluène utilisé doit lui aussi être complètement sec. Pour cela, le toluène récupéré par distillation est séché sur miroir de sodium. Le benzaldéhyde est utilisé comme agent de désactivation. Le mélange reste sous agitation pendant encore 4 heures avant d'être récupéré par précipitation dans l'éthanol.

L'homopolymérisation des macromonomères est effectuée par polymérisation procédant par métathèse et ouverture de cycle. En utilisant comme amorceur le complexe de Schrock fluoré, la synthèse s'effectue dans des conditions de polymérisation "vivante". Ainsi, la chaîne obtenue possède un faible indice de polymolécularité et une masse molaire finale correspondant à celle attendue. Ajoutons que l'entité norbornène est une cyclo-oléfine tendue et possède donc une double liaison très réactive : l'ouverture du cycle libère une énergie importante qui déplace l'équilibre de la réaction de métathèse vers la formation des PMs. Le schéma II-4 illustre cette réaction.

Schéma II-4 ROMP d'un macromonomère de polystyrène α -norbornényle

II.3.2. Difficultés rencontrées

Bien que la méthode de synthèse ait été mise en place au préalable au LCPO, nous avons rencontré plusieurs types de difficultés. En effet, le complexe de Schrock fluoré est particulièrement **sensible à l'oxygène et à l'eau**. Malgré des réactions conduites en boîte à gant (atmosphère sèche et inerte), il n'est pas exclu que des traces d' O_2 ou d' H_2O subsistent, pouvant conduire à une **auto-désactivation** du système.

La caractérisation physique que nous envisageons par la suite pour nos PMs (rhéologie, DNPA) requiert une quantité importante de produit final, supérieure à 5 g. Le mode opératoire habituellement utilisé a dû être modifié, au vu des quantités de macromonomères initiales (de l'ordre de 10 à 20 g). La quantité de solvant doit en effet être la plus faible possible pour minimiser les risques de désactivation par la présence d'une impureté. La **viscosité** du milieu est alors plus importante qu'au préalable, et les taux de conversion peuvent en être affectés.

Enfin, certains des PMs que nous voulions obtenir devaient présenter des branches de masse molaire élevée ($\overline{M}_w \sim 20000 \text{ g.mol}^{-1}$, supérieure à la masse d'enchevêtrement théorique du polystyrène linéaire, qui est $M_e \sim 18000 \text{ g.mol}^{-1}$). L'apparition d'un **encombrement stérique** au niveau des centres réactifs ralentit fortement la cinétique de la réaction et conduit souvent à une conversion finale incomplète. De même, nous cherchions à obtenir des PMs de masse élevée, plus précisément possédant un tronc long. La **viscosité**

du milieu augmente donc fortement, ralentissant la cinétique de réaction et limitant alors le degré de polymérisation final ainsi que le taux de conversion.

Un certain temps a donc été imparti à la définition des conditions optimales de réaction. En effet, nous avons rencontré de nombreuses auto-désactivations ainsi que de faibles taux de conversion. Malgré la pureté élevée de l'ensemble des réactifs et devant la persistance de phénomène d'auto-désactivation, nous avons alors choisi de procéder par deux ajouts successifs de catalyseur : le premier servant à "tuer" les impuretés, présentes dans le milieu, le second conduisant à la polymérisation des macromonomères.

Cette solution bien qu'efficace est très coûteuse et nous a amené à envisager l'utilisation d'un autre amorceur à base non plus de molybdène, mais de ruthénium, stable dans l'eau et moins sensible aux impuretés protiques. Les catalyseurs de Grubbs existent sous les formes des générations I et II (cf. schémas II-5 et -6).

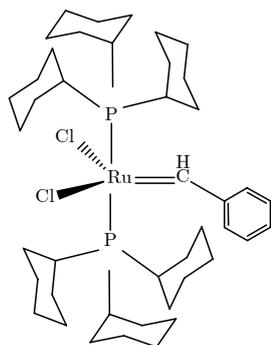


Schéma II-5 Catalyseur de Grubbs 1^{ère} génération

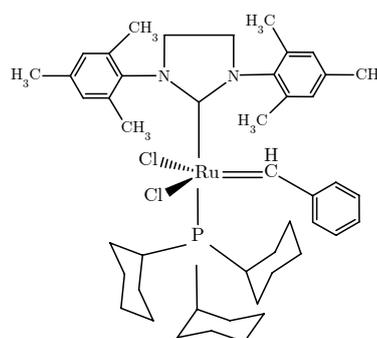


Schéma II-6 Catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération

Si le Grubbs I est particulièrement sélectif et assure ainsi une polymérisation contrôlée, il n'est pas suffisamment réactif lorsqu'il est appliqué au cas des macromonomères. Il conduit à des taux de conversion faibles. Nous nous sommes donc plutôt intéressés au catalyseur de Grubbs II, beaucoup plus réactif. En contre partie, il est moins sélectif mais l'encombrement de l'entité norbornène devrait limiter les réactions de transfert. Or, si nous sommes parvenus à des taux de conversion élevés, le produit obtenu présente une distribution en masse large, indiquant que des réactions de transfert intra- et inter-chaînes ont eu lieu. De telles réactions ont déjà été décrites par Allcock et al.¹⁸ lors de la polymérisation par le catalyseur de Grubbs II de norbonène substitué par des groupes pendants. Notre objectif étant de synthétiser des objets d'architecture contrôlée, nous avons donc abandonné cette voie.

II.3.3. Résultats

Nous avons synthétisé deux types de PMs : des PMs totalement hydrogénés ou aux branches entièrement deutérées, afin d'observer la conformation globale de nos objets en solution et en fondu. D'autre part, pour définir quelle était la conformation des branches de PS, nous avons préparé des PMs partiellement marqués.

II.3.3.1. Discussion sur les techniques de détermination des masses molaires

La chromatographie d'exclusion stérique (**SEC**) est la technique de base de détermination des masses molaires des polymères linéaires et de leur distribution. Cette méthode est fondée sur une séparation des macromolécules suivant la taille que celles-ci occupent en solution (volume hydrodynamique) selon un principe de tamis moléculaire, c'est-à-dire par différence de pénétration dans un matériau poreux. Elle nécessite que les colonnes soient au préalable étalonnées avec des polymères de masse molaire connue, et de même nature que l'échantillon à analyser. Les PMs sont des polymères ramifiés et de ce fait très compacts. Comparé à un polymère linéaire de même masse molaire, leur volume hydrodynamique va être beaucoup plus faible. Les valeurs de masse auxquelles la SEC donne accès sont donc fausses pour cette catégorie de polymère. Toutefois, cette technique, qui est associée à deux détecteurs, un spectromètre UV et un réfractomètre différentiel (RI), nous permet de déterminer le taux de conversion du macromonomère.

Le couplage d'un détecteur de diffusion de lumière à un appareillage classique de SEC (équipé d'un détecteur RI) GPC-WYATT permet à la DDL d'être *a priori* une méthode de choix pour la détermination absolue des masses molaires. Cependant, une étude précédemment menée par Lesné et al.¹⁹ sur les PMs de PS, a montré que les **mesures de \overline{M}_w sont à considérer avec prudence**. En effet, les calculs permettant d'obtenir les masses molaires sont basés sur l'approximation de Guinier, impliquant une distribution d'intensité diffusée de forme gaussienne, ce qui n'est pas forcément vérifié dans tout le domaine des vecteurs de diffusion de l'appareillage dont nous disposons. De plus, nous utiliserons par la suite la DNPA, méthode idéale s'il en est pour déterminer la masse absolue, et nous vérifierons à cette occasion que les PMs que nous avons synthétisés possèdent des rayons de giration inférieurs à 10 nm et donc trop petits pour que leur masse soit déterminée par diffusion de lumière. Cependant, cette méthode étant plus facile d'accès en routine, chacun de nos échantillons a été analysé dans un premier temps par GPC à indice de réfraction couplée à la diffusion de lumière.

II.3.3.2. PMs aux branches 100% hydrogénées ou 100% deutérées

Pour l'étude future des PMs en fondu, l'idée serait de mesurer le signal d'un PM deutéré

dans une matrice du PM hydrogéné de dimensions les plus semblables possibles de celle du PM marqué. Nous sommes partis pour cela de macromonomères de masses molaires voisines, et avons cherché à obtenir des PMs de masse molaire totale identique (c'est-à-dire des degrés de polymérisation du tronc les plus proches possibles).

Le tableau II-3 récapitule les PMs synthétisés et utilisables pour l'étude que nous voulons poursuivre.

Tableau II-3 Récapitulatif des PMs synthétisés 100% hydrogénés ou 100% deutérés

manip	$\overline{M}_{w \text{ macromonomère}}^a$ (g.mol ⁻¹)	I_{macro}	$\overline{M}_{w \text{ PM}}^b$ (g.mol ⁻¹)	I_{PM}	$\overline{DP}_{w \text{ tronc}}$	$DP_{\text{tronc attendu}}$	taux de conversion (%)
PMs3	4000 PS H	1.21	236 000	1.15	59	60	98
PMs15	3300 PS H	1.21	285 000	1.23	86	95	75
PMs17	3300 PS H	1.21	348 000	1.22	105	106	84
PMs21	2500 PS H	1.19	346 000	1.20	138	225	90
PMs14	8000 PS H	1.09	255 000	1.12	32	35	47
PMs16	18000 PS H	1.09	161 000	1.10	9	37	83
PMs19	18000 PS H	1.09	790 000	1.17	44	54	43
PMs22	18000 PS H	1.02	170 000	1.13	9	19	71
PMs18	2300 PS D	1.24	190 000	1.21	83	166	78
PMs20	25000 PS D	1.15	436 000	1.20	17	54	59

^a déterminé par SEC-GPC

^b déterminé par GPC indice de réfraction couplée à la diffusion de lumière

Nous constatons comme attendu que les **taux de conversion** sont **limités** et dépendent à la fois de la longueur du tronc et des branches. Plus les branches sont longues, plus le taux de conversion est faible, confirmant l'idée de gêne stérique induite par la longueur des branches. Nous pouvons aussi directement relier la masse molaire du PM à son taux de conversion, ceci pour une longueur de branche donnée. Les PMs19 et 16, qui sont issus de macromonomères de même masse molaire, présentent des masses molaires totales très différentes. Le plus faible taux de conversion correspond à celui du PMs19 qui possède le tronc le plus long. Notons cependant que les PMs16 et PMs14 n'obéissent pas aux relations précédemment proposées, puisque le PMs16 présente un taux de conversion plus élevé que le PMs14, alors que $\overline{M}_{w \text{ branche PMs16}}$ est très supérieur à $\overline{M}_{w \text{ branche PMs14}}$. Néanmoins, le $\overline{DP}_{w \text{ tronc}}$ obtenu pour le PMs16 est très faible (= 9) confirmant la gêne stérique.

Il a donc été nécessaire de **purifier** nos produits afin d'éliminer toute trace de macromonomère. Nous avons pour cela procédé par **précipitation sélective**. Le produit de la réaction (PM + macromonomère) est solubilisé dans la quantité minimale de cyclohexane. Ensuite, du pentane ou du n-heptane est ajouté jusqu'à précipitation. Les

plus fortes masses (PMs) vont précipiter les premières et il a été ainsi possible de récupérer le PM sans le macromonomère. La figure II-2a présente une courbe de SEC-GPC du PMs14 brut, simplement précipité dans le méthanol. La figure II-2b nous montre le même PM après élimination du macromonomère résiduel. Nous pouvons ainsi constater l'efficacité de cette technique de purification.

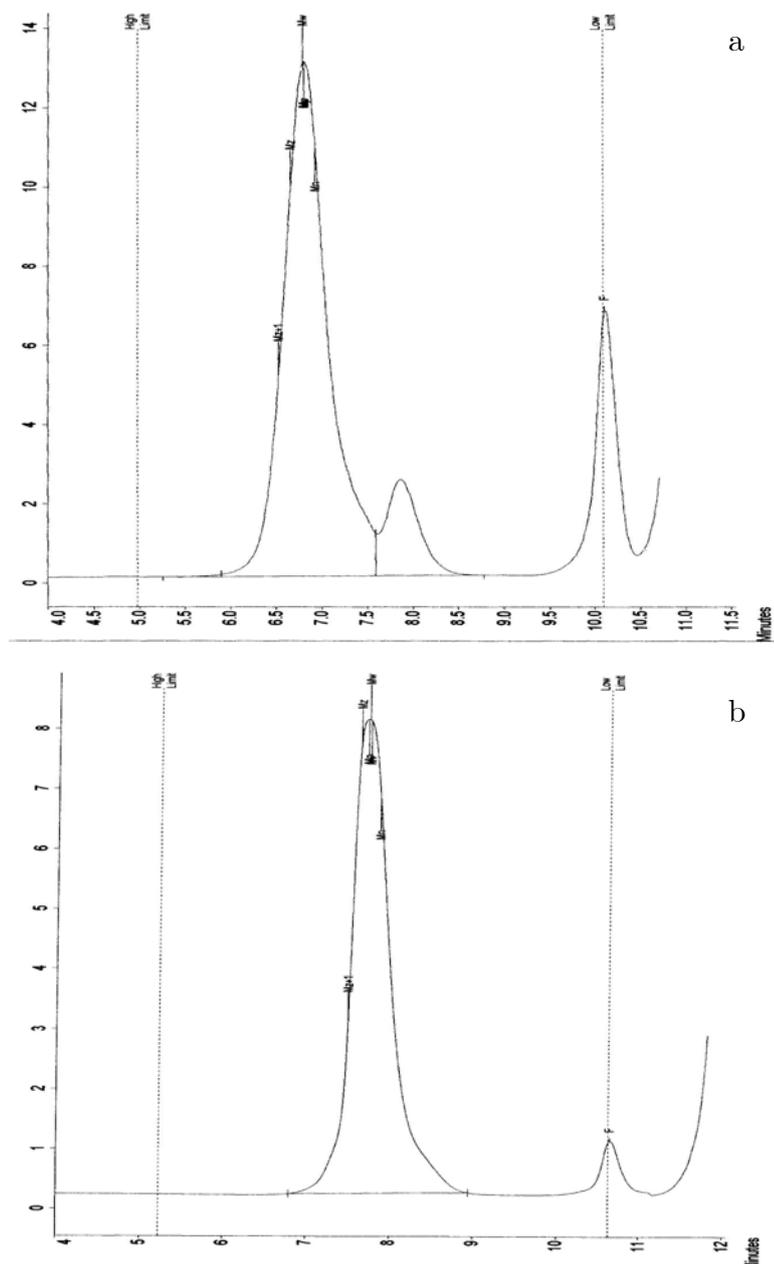
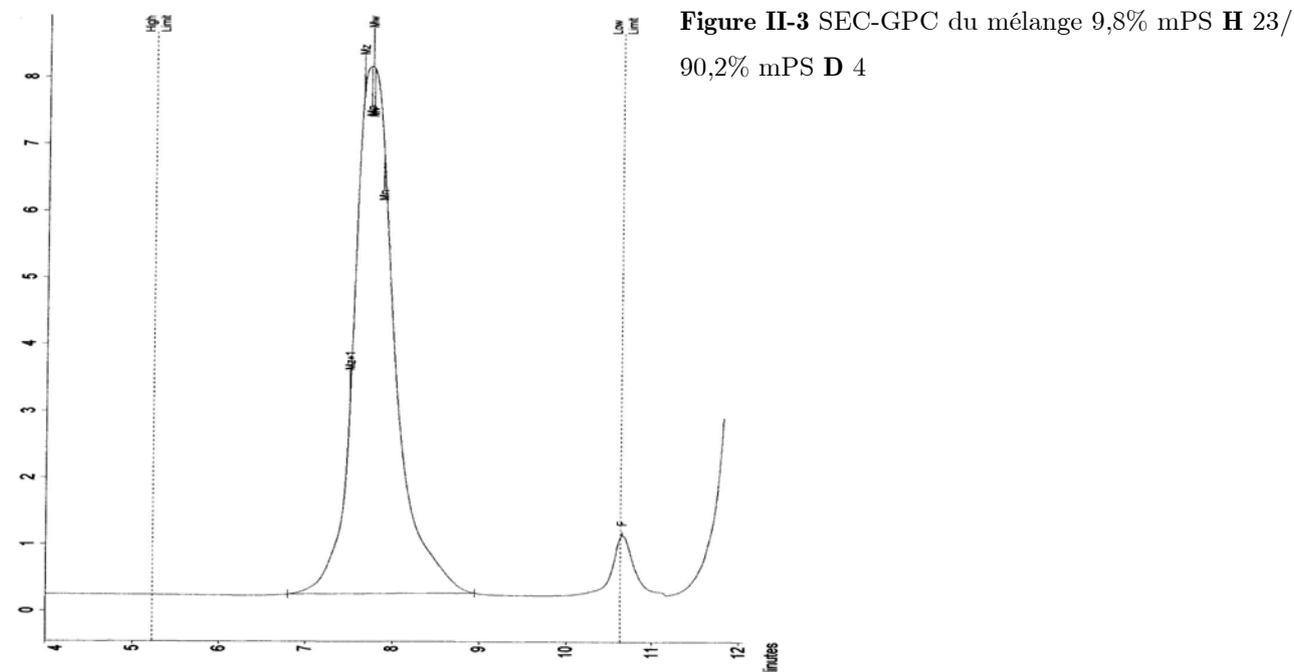


Figure II-2 SEC-GPC du PMs14
 (a) obtenu à la fin de la réaction,
 (b) après précipitation sélective

II.3.3.3. PMs partiellement marqués

Avec toujours en tête les futures caractérisations à effectuer sur nos objets, nous avons synthétisé des PMS partiellement deutérés. Notre objectif était d'obtenir trois PMs avec trois taux différents de branches marquées (10, 20 et 50% en masse), possédant la même masse molaire globale. Nous sommes pour cela partis de mélanges contenant différents

pourcentages massiques de macromonomères H et D. Ces derniers doivent posséder des masses molaires proches. La figure suivante nous montre la présence d'un seul pic en SEC-GPC pour le mélange 9.8% mPS H23 – 90.2% mPS D4. Il en est de même pour les deux autres mélanges.



Comme le montre le tableau II-4, les taux de conversion et les masses molaires obtenus sont très proches les uns des autres.

Tableau II-4 Récapitulatif des PMs synthétisés partiellement deutérés

manip	\overline{M}_w macromonomère ^a (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_w PM ^b (g.mol ⁻¹)	I_{PM}	\overline{DP}_w tronç	$DP_{tronç}$ attendu	taux de conversion (%)
PMs23	90.2% mPS H 23 + 9.8% mPS D 4	169000	1.16	11	37	68
PMs24	80% mPS H 23 + 20% mPS D 4	161000	1.06	10	31	57
PMs25	50% mPS H 23 + 50% mPS D 4	202000	1.05	13	27	57

^a déterminé par SEC-GPC

^b déterminé par GPC indice de réfraction couplée à la diffusion de lumière

Nous avons supposé que le taux de réactivité des macromonomères n'était pas modifié par le fait qu'il soit marqué ou pas. Nous nous attendions donc à une distribution statistique

des branches H et D. Cependant, comme le taux de conversion n'a pas été total, il ne nous est pas possible de s'assurer qu'il est identique pour les deux types de macromonomères. La figure II-4 présente à la fois les courbes de SEC-GPC correspondant au PMs25 brut et au PMs25 purifié par précipitation sélective.

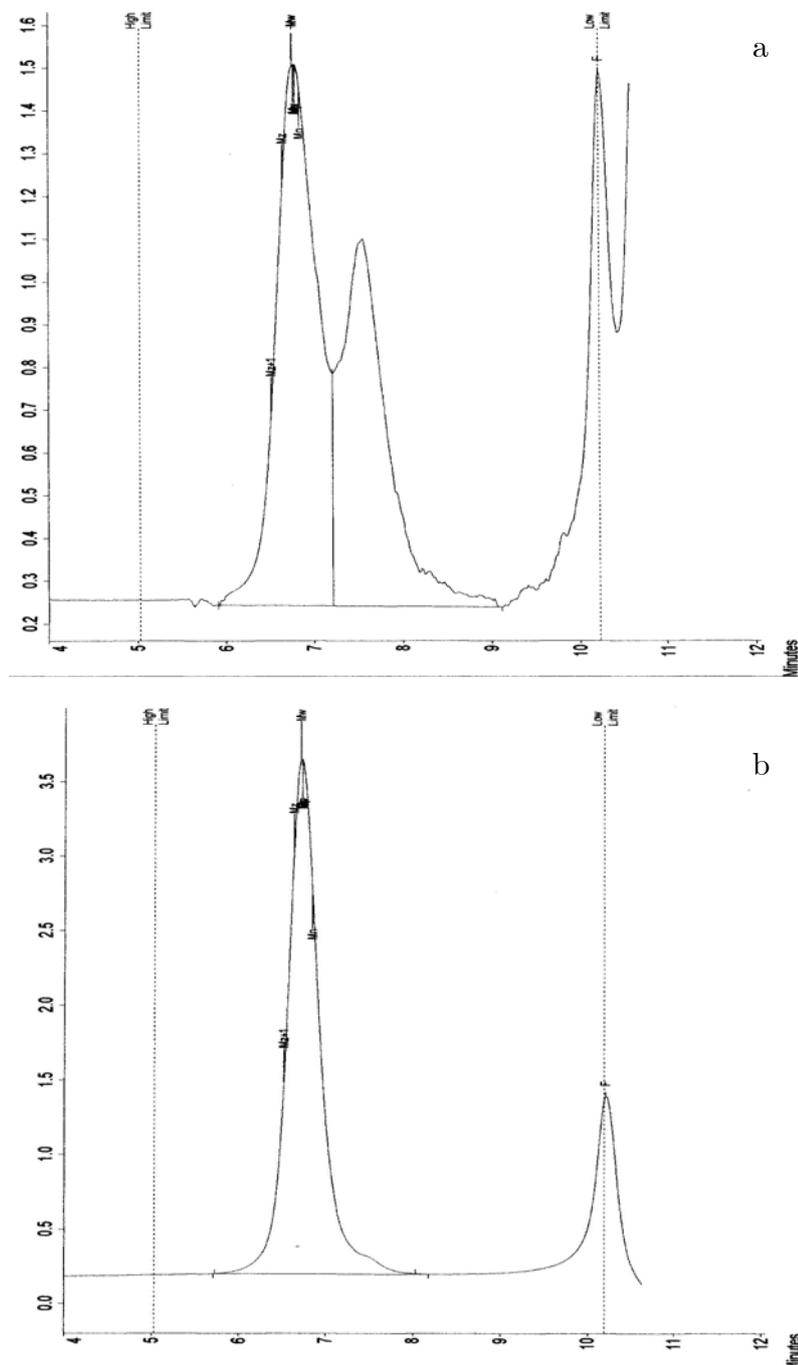


Figure II-4 SEC-GPC du PMs25
(a) obtenu à la fin de la réaction,
(b) après précipitation sélective

II.3.4. Présence éventuelle d'agrégats

Nous verrons par la suite (Chapitre IV. Structure et Conformation des PMs en solution) que la détermination de la masse molaire de nos objets par DNPA n'est pas des plus aisées et que la question de la présence ou pas d'agrégats se pose. L'origine des agrégats serait

alors soit chimique, soit physique. Dans le cas d'agrégats chimiques, il faut envisager que deux PMs soient reliés par une branche (pontage). Or, cette hypothèse est peu probable, les mesures de caractérisation physique des PMs par SEC-GPC couplée à la diffusion de lumière ayant démontré leur faible polymolécularité (indice de polymolécularité I_p proche de 1). Si des agrégats chimiques ont été formés, ils l'ont donc été dans de très faibles proportions.

Par ailleurs, un tel pontage ne peut avoir lieu que par recombinaison entre deux chaînes en croissance, soit avec la réaction de l'oxygène, soit par l'utilisation de macromonomères di-norbornényle (cf. Schémas II-7 et -8). Ces deux éventualités sont ici peu envisageables, les réactions étant effectuées sous atmosphère inerte, avec des réactifs et dans des récipients très hautement purifiés (séchage du THF sur SecBuLi, chauffage au chalumeau sous vide dynamique) et le macromonomère ayant été synthétisé par voie anionique et caractérisé par SEC-GPC. Aucun macromonomère bi-fonctionnel n'a pu être formé. Le phénomène de recombinaison peut être lui aussi écarté.

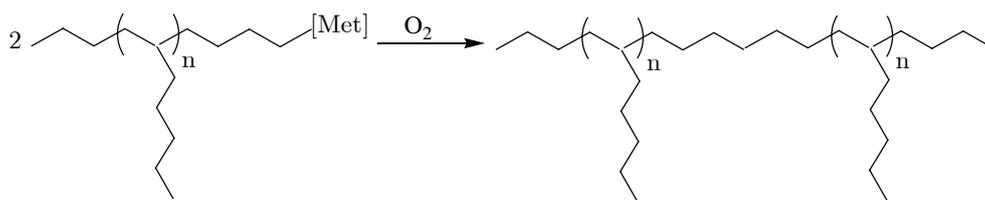


Schéma II-7 Réaction de recombinaison des chaînes en croissance avec O₂ lors de la ROMP²⁰

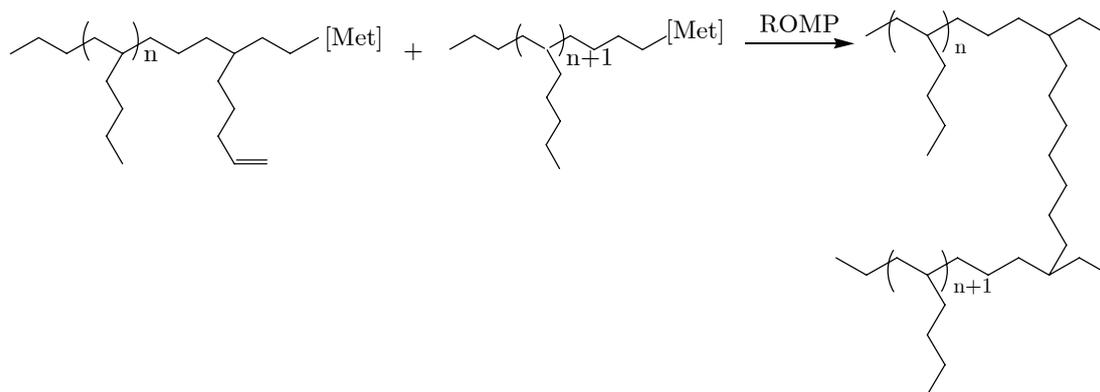


Schéma II-8 Présence de macromonomères bi-fonctionnels

II.4. Résumé

Notre objectif était de synthétiser des copolymères greffés bien définis aux architectures contrôlées (nombre et taille des branches). En utilisant la technique du macromonomère, il

nous a été possible d'obtenir des PMs de longueurs de branche et de tronc connues et de faible distribution. Les macromonomères ont été préparés par polymérisation anionique vivante, ce qui nous a assuré un contrôle de leur taille. Lors de la seconde étape de polymérisation, nous avons rencontré des difficultés avant de définir les conditions idéales de polymérisation. En ce qui concerne le PM final, nous avons dû faire appel à la précipitation sélective pour éliminer le macromonomère résiduel.

Nous sommes parvenus à synthétiser des PMs de longueur de branche et de tronc variables, et à obtenir des équivalents marqués et non-marqués, de même que des PMs partiellement marqués, ceci dans des quantités suffisantes ($m_{\text{produit}} \sim 5 \text{ à } 7 \text{ g}$) et avec une distribution en masse étroite.

- ¹ V. Héroguez, Y. Gnanou and M. Fontanille, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, *17*, 137-142
- ² A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1797 ; M. Schappacher, C. Billaud, C. Paulo, A. Deffieux, *Makromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2377 ; A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromol. Symp.*, **1998**, *132*, 45
- ³ K.L. Beers, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 9413-9415
- ⁴ H.G. Börner, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4375-4383
- ⁵ R. Milkovich, *US Patent 378 611 6*, **1974**
- ⁶ J.P. Kennedy, M. Hiza, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1983**, *21*, 1033
- ⁷ Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa and Y. Yamashita, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1546-1552 ; Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 5201-5208
- ⁸ K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 290-293
- ⁹ R. Asami, N. Sukenaga, H. Ogawa, M. Takaki, *Polym. Prep. Jpn.*, **1982**, *31*, 1153
- ¹⁰ P. Rempp, E. Franta, P. Masson, P. Lutz, *Progress Coll. & Polym. Sci.*, **72**, 112 (1986)
- ¹¹ R. Asami, M. Takaki, Y. Moriyama, *Polym. Bull.*, **1986**, *16*, 125
- ¹² I. Hérisson, M. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1970**, *141*, 161
- ¹³ A.J. Amas, *Comprehensive Polymer Science*, Ed. Allen G. et Bevington J.C., Pergamon Press, Oxford, **1988**, *4*, 109
- ¹⁴ K.J. Ivin, *Enc. Polym. Sci. Tech.*, Wiley Interscience, New York, **1987**, *9*, 635
- ¹⁵ B.M. Novak, W. Risse, R.H. Grubbs, *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, *102*, 48
- ¹⁶ J. Feldman, R.R. Schrock, *Progress in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., **1991**, 39
- ¹⁷ S. Kobayashi, *Catalysis in Precision Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., **1997**
- ¹⁸ H.R. Allcock, W.R. Larado, E.C. Kellam, R.V. Monford, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 787-794
- ¹⁹ T. Lesné, V. Héroguez, Y. Gnanou and R. Duplessix, *Colloid. Polym. Sci.*, **2001**, *279*, 190-195
- ²⁰ W.J. Feast, V.C. Gibson, E. Khosravi, E.L. Marshall and J.P. Mitchell, *Polymer*, **1992**, *33(4)*, 872-873

III.	EXTRAPOLATION - INTERPRÉTATION DES INTENSITÉS MESURÉES PAR DNPA	59
III.1.	EXTRAPOLATION - INTERPOLATION CLASSIQUE	59
III.1.1.	<i>Solvant thêta</i>	59
III.1.1.1.	Rappel des méthodes de détermination de M_w et R_g	59
III.1.1.2.	Choix de l'approximation de Zimm ou de Guinier	60
III.1.2.	<i>Bon solvant : Détermination des fonctions intra- et intermoléculaires</i>	61
III.1.3.	<i>Fondus de mélanges : Random Phase Approximation</i>	62
III.1.3.1.	Solide homogène incompressible	62
III.1.3.2.	Mélanges à deux constituants	62
III.1.3.3.	Mélanges à trois constituants	62
III.2.	MODÈLES GÉOMÉTRIQUES	63
III.2.1.	<i>Modèles simples</i>	63
III.2.1.1.	Sphère	63
III.2.1.2.	Etoile gaussienne	64
III.2.1.3.	Peigne gaussien	64
III.2.1.4.	Cylindre non-orienté	64
III.2.2.	<i>Modèles de micelles de Pedersen</i>	65
III.2.2.1.	Micelle à cœur sphérique	65
III.2.2.2.	Micelle à cœur ellipsoïdal	66
III.2.2.3.	Micelle à cœur cylindrique	66
III.2.2.4.	Polydispersité du coeur	67
III.2.2.5.	Influence des différents paramètres sur le signal calculé	67
III.2.3.	<i>Modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et branches étirées</i>	70
III.2.3.1.	Modèle de chaîne fantôme	70
III.2.3.2.	Fonction de corrélation intra-chaîne d'un chemin dans le modèle fantôme	71
III.2.3.3.	Définition du rayon de giration des chaînes constituant la couronne ¹⁵ .	73
III.2.3.4.	Termes d'interférences	73
III.2.3.5.	Illustration du calcul	74

III. EXTRAPOLATION - INTERPRÉTATION DES INTENSITÉS MESURÉES PAR DNPA

Nous avons étudié l'ensemble des PMs synthétisés par DNPA. Ce chapitre présente les relations permettant d'accéder à différentes informations telles que la masse molaire et la taille, ainsi que le facteur de forme, qui nous renseigne sur la conformation même de l'objet étudié. Dans une seconde partie, nous avons choisi de présenter les différents modèles de facteurs de forme, modèles auxquels nous faisons référence dans les trois chapitres qui suivent, que ce soit pour décrire la conformation des PMs en solution ou en fondu, au repos et après déformation.

III.1. Extrapolation - Interpolation classique

Rappelons l'évolution de l'intensité avec la concentration c . Le développement du premier ordre aux petits q de l'intensité diffusée d'une solution diluée s'écrit :

$$\left. \frac{Kc}{I(q)} \right|_{q \rightarrow 0} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2 \right) \frac{1}{P(q)} \quad qR_g \leq 1 \quad (1)$$

où K est le facteur de contraste, c la concentration, M_w la masse absolue, A_2 le second coefficient du Viriel et $P(q)$ le facteur de forme de la particule.

En **solvant Θ** , A_2 est nul, et dans le cas d'une solution diluée en bon solvant, il est négligeable. L'expression devient alors :

$$I(q) = K.c.M_w.P(q) \quad (2)$$

Dans le cas de solutions diluées, où la concentration ne modifie pas le facteur de forme de la particule, le rapport des deux intensités est donc constant et égal à c_2/c_1 . Les courbes d'intensité des deux solutions sont homothétiques. Ce n'est pas le cas si le changement de concentration affecte le facteur de forme $P(q)$.

III.1.1. Solvant thêta

III.1.1.1. Rappel des méthodes de détermination de M_w et R_g

Deux méthodes permettent de calculer la taille et la masse des objets étudiés. Aux petites valeurs de q , le développement du facteur de forme $P(q)$, si les effets de concentration sont négligés, s'écrit¹ :

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad qR_g \leq 1 \quad (3)$$

où la limite ($qR_g < 1$) correspond à la définition du domaine de Guinier.

Dans le domaine de Guinier, le type d'objet que nous étudions nous amène à utiliser a priori deux approximations différentes de l'intensité, qui permettent d'étendre le

développement de l'équation (1) à des valeurs un peu plus grandes de qR_g , de l'ordre de 1 voire 2 :

- l'approximation de **Zimm**,

$$\frac{1}{P(q)} \cong 1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (4)$$

qui permet de déterminer le rayon de giration d'objets linéaires (polymères, bâtons) dans un domaine $qR_g \leq 2$, en représentant $P^{-1}(q) = f(q^2)$;

- l'approximation de **Guinier** :

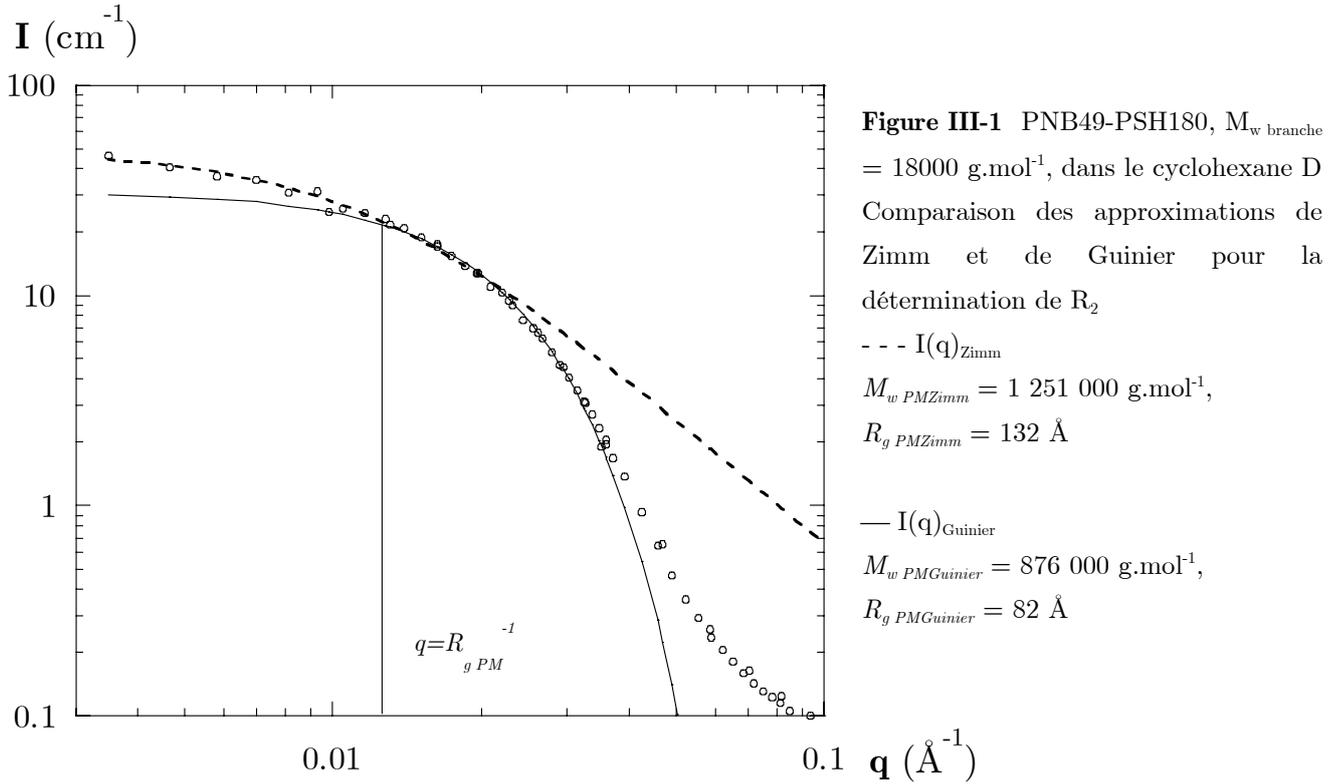
$$P(q) \approx \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (5)$$

qui est utilisée pour les particules compactes (sphères, cylindres trapus). La représentation $\ln P(q) = f(q^2)$ permet de mesurer R_g dans un domaine de q plus large, ($qR_g \leq 2$), également.

III.1.1.2. Choix de l'approximation de Zimm ou de Guinier

Les PMs sont des polymères ramifiés de compacité élevée, à la différence des polymères linéaires. Ces derniers sont caractérisés aux petits q par l'approximation de Zimm. Nous avons ici comparé les résultats de cette dernière à ceux de la représentation de Guinier. De façon générale, nous observons une similitude entre les masses, alors que $R_{g \text{ Guinier}}$ est le plus souvent inférieur à $R_{g \text{ Zimm}}$.

$I(q)_{\text{expérimental}}$ a été tracé en échelle logarithmique ainsi que $I(q)_{\text{Zimm}}$ et $I(q)_{\text{Guinier}}$ afin de déterminer laquelle des deux approximations convenait le mieux. La figure III-1 correspond au PNB49-PSH180, qui présente aussi une grande disparité entre $M_{w \text{ Guinier}}$ et $M_{w \text{ Zimm}}$. Elle montre que les deux approximations décrivent bien la courbe expérimentale pour $qR_g < 1$. Cependant, l'approximation de Zimm s'écarte ensuite plus de la courbe expérimentale que ne le fait celle de Guinier, qui respecte plus la forme de la décroissance de $I(q)_{\text{expérimental}}$. L'approximation de **Guinier** nous apparaît donc la plus adéquate pour définir l'ensemble de nos PMs. Cette méthode est généralement utilisée pour les systèmes compacts, ce qui est en accord avec la compacité attendue pour nos PMs.



III.1.2. Bon solvant : Détermination des fonctions intra- et intermoléculaires

Pour définir les fonctions intra- et intermoléculaires $S_1(q)$ et $S_2(q)$ dans le cas général², considérons n particules (polymères) identiques composée de N diffuseurs élémentaires, dispersées dans un volume V de solvant à une concentration en diffuseurs $c = nN/V$. Cette intensité provient de la contribution des fonctions de structure intramoléculaire $S_1(q)$ (forme des particules) et intermoléculaire $S_2(q,c)$ (organisation des particules).

En distinguant les paires de diffuseurs élémentaires qui appartiennent à la même particule de celles correspondant à deux particules différentes, on peut écrire :

$$I(q, c) = cS_1(q) + c^2S_2(q, c) \quad (6)$$

L'hypothèse initiale est que $S_1(q)$ est indépendante de la concentration. Ainsi, l'extrapolation de $\left[\frac{I(q, c)}{c} \right]_{c \rightarrow 0}$ nous donne $S_1(q)$.

Pour chaque concentration, la fonction de structure intermoléculaire $S_2(q,c)$ est donc définie comme :

$$S_2(q, c) = \frac{\left(\frac{I(q, c)}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + S_1(q)}{c} \quad (7)$$

III.1.3. Fondus de mélanges : Random Phase Approximation

III.1.3.1. Solide homogène incompressible

Un **solide homogène** ne présente pas de fluctuations de concentration, et ses fluctuations de densité sont négligeables. Il peut être considéré comme **incompressible**. L'intensité qu'il diffuse est nulle. Il y a compensation parfaite entre les diffusions intra et inter particules.

$$S(q) = \frac{nN}{v} kTc_T \gg 0 \quad (q < q^*) \quad \text{où } \frac{nN}{v} \text{ est la masse volumique de ce solide}$$

$$\text{or } S(q) = S_1(q) + n^2 S_2(q) \text{ où } S_1(q) = nN^2 P(q)$$

$$\Rightarrow S_1(q, n) = -n^2 S_2(q, n) \quad (8)$$

Le facteur de forme de la particule ne peut être obtenu qu'en créant artificiellement des fluctuations de concentration. Pour cela, il est possible de modifier le contraste de certaines d'entre elles en les marquant, comme dans notre cas par substitution isotopique. Considérons un solide comportant la fraction volumique ϕ_D de particules marquées. L'intensité qu'il diffuse est :

$$I(q) = (a_D - a_H)^2 \phi_D (1 - \phi_D) S_1(q) \quad (9)$$

L'intensité est maximale pour $\phi_D = 50\%$. Ce théorème dit de 50/50 a d'abord été prédit par des Cloiseaux³ et vérifié par des expériences sur des fondus de polymères⁴.

III.1.3.2. Mélanges à deux constituants

Lorsque les particules marquées et non marquées n'ont pas la même taille, l'intensité diffusée doit en tenir compte de la façon suivante⁵ :

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{\phi_D S_{1D}(q, N_D)} + \frac{1}{(1 - \phi_D) S_{1H}(q, N_H)} - 2\chi \quad (10)$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory entre les monomères des deux espèces différentes (H et D). Pour les mélanges isotopiques classiques, χ est petit (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ entre les monomères H et D du polystyrène).

III.1.3.3. Mélanges à trois constituants

L'expression précédente est la relation usuelle de RPA pour les mélanges binaires. Nous avons aussi travaillé sur des mélanges ternaires constitués de PM deutéré, de son équivalent hydrogéné et de PS linéaire hydrogéné. Nous sommes donc repartis de la définition initiale d'un système à m composants :

$$I(q) \sim \sum_{ij=1}^m a_i a_j \tilde{S}_{ij}(q) \quad (11)$$

où a_i est la longueur de diffusion du monomère i et $\tilde{S}_{ij}(q)$ le facteur de structure. En appliquant la contrainte de l'incompressibilité et en tenant compte des propriétés de symétrie, on obtient :

$$I(q) \sim \sum_{i,j=1}^{m-1} (a_i - a_m)(a_j - a_m) \tilde{S}_{ij}(q) \quad (12)$$

Considérons que nos trois composants sont numérotés (1) pour le PM marqué, (2) pour le PM hydrogéné et (3) pour le PS linéaire hydrogéné. Nous avons $a_1 = a_D$ et $a_2 = a_3 = a_H$. L'intensité s'écrit alors :

$$I(q) \sim (a_1 - a_3)^2 \tilde{S}_{11}(q) \quad (13)$$

Il nous suffit donc de calculer un seul terme : $\tilde{S}_{11}(q)$. Nous avons pour cela utilisé l'expression (14) de la référence [6], ce qui revient à écrire :

$$\tilde{S}_{ij}(q) = (S_{ij} - v_i S_{mj})^{-1} + (\chi_{ij} - \chi_{im}) + (S_{ij} - v_i S_{mj})^{-1} \times [(S_{im} - v_i S_{mm}) \chi_{mj} + v_1 + v_2] \quad (14)$$

$$\text{c'est-à-dire } \tilde{S}_{11}(q) = (S_{11} - v_1 S_{31})^{-1} + (\chi_{11} - \chi_{13}) + (S_{11} - v_1 S_{31})^{-1} \times [(S_{13} - v_1 S_{33}) \chi_{13} + v_1 + v_2]$$

$$\text{où } v_i = \frac{t_i}{t_m} \text{ et } t_i = \sum_{r=1}^m S_{ir}.$$

Cette équation se simplifie si l'on considère que les paramètres d'interaction χ_{ii} sont nuls de même que les facteurs de structure entre deux constituants S_{ij} ($i \neq j$) :

$$\tilde{S}_{11}(q) = (S_{11})^{-1} - \chi_{13} + (S_{11})^{-1} \times \left[-\frac{S_{11}}{S_{33}} S_{33} \chi_{13} + \frac{S_{11}}{S_{33}} + \frac{S_{22}}{S_{33}} \right]$$

$$\text{ce qui donne : } \tilde{S}_{11}(q) = \frac{S_{11} + S_{22} + S_{33}}{S_{33} S_{11}} - 2\chi_{13} \quad (15)$$

L'intensité du mélange s'écrit donc :

$$I(q) = \frac{(a_D - a_H)^2}{\frac{S_{11} + S_{22} + S_{33}}{S_{33} S_{11}} - 2\chi_{13}} \quad (16)$$

III.2. Modèles géométriques

III.2.1. Modèles simples

III.2.1.1. Sphère

Le facteur de forme d'une sphère¹ (équation 13) de rayon de giration $R_{g \text{ sphère}}$ (t.q. $R_g^2 = 3/5 R_{\text{sphère}}^2$) s'écrit :

$$P(q)_{\text{sphère}} = \frac{9}{X^6} (\sin X - X \cos X)^2 \quad ; X = qR; \quad R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad (17)$$

III.2.1.2. Étoile gaussienne

Le calcul du facteur de forme d'une étoile gaussienne est relativement simple, puisqu'il décrit un ensemble de chaînes gaussiennes dont la seule contrainte est d'être attaché à l'une de leurs extrémités. Selon Zimm-Stockmayer-Benoît⁷, le facteur de forme s'écrit :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} \left[\frac{f}{2} (f-1) \exp^{-2X/f} - f(f-2) \exp^{-X/f} + X + \frac{f}{2} (f-3) \right] \quad (18)$$

$$X = (qR_g^L)^2 = (qR_g^B)^2 f = (qR_g^E)^2 \frac{f^2}{3f-2}$$

où R_g^L est le rayon de giration d'une chaîne linéaire de même masse, R_g^B celui d'une branche, R_g^E celui de l'étoile et f le nombre de branches.

Ce modèle est celui d'un cas idéal. Lorsque le nombre de branches augmente ($f > 6$), il est plus réaliste de considérer le modèle conformationnel de Daoud-Cotton⁸ qui tient compte des interactions répulsives entre branches. Néanmoins, le facteur de forme d'une étoile gaussienne est beaucoup plus simple à calculer et semble suffisant pour décrire certains de nos PMs.

III.2.1.3. Peigne gaussien

Casassa et al.⁹ ont calculé le facteur de forme d'un polymère en peigne :

$$P(q) \approx \frac{2}{u^2 \left[1 + \frac{(1-\lambda)^2}{f} \right]} \left\{ u - (1 + e^{-u\lambda}) + (1 - e^{-\frac{u(1-\lambda)}{f}}) \times \left[f - \frac{2(1 - e^{-u\lambda})}{u\lambda/f} \right] + (1 - e^{-\frac{u(1-\lambda)}{f}})^2 \times \left[\frac{u\lambda - (1 - e^{-u\lambda})}{(u\lambda/f)^2} \right] \right\} \quad (19)$$

où $u = q^2 R_g^2$, λ est la fraction du tronc, égale au nombre d'unités statistiques du tronc sur le nombre d'unités statistiques total et f est le nombre de branches.

III.2.1.4. Cylindre non-orienté

Le modèle de cylindre non-orienté¹⁰ permet de calculer le facteur de forme d'un cylindre de longueur L et de rayon R , pour lequel :

$$P(q, \alpha) = \left[\frac{2 \sin(qL/2 \cos \alpha)}{qL \cos \alpha} \cdot \frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \right]^2 \quad (20)$$

où α est l'angle entre l'axe principal du cylindre et le vecteur de diffusion q . La distance d'inertie dans la direction α est

$$R_\alpha^2 = \frac{L^2 \cos^2 \alpha}{12} + \frac{R^2 \sin^2 \alpha}{4} \quad \text{avec } q(L \text{ ou } R) \ll 1 \quad (21)$$

Pour un cylindre non-orienté, l'intensité du facteur de forme est moyennée sur l'angle α , soit :

$$P(q)_{\text{cylindre non-orienté}} = \int_0^{\pi/2} C^2(q, \alpha) \sin \alpha \, d\alpha \quad (22)$$

III.2.2. Modèles de micelles de Pedersen¹¹

Selon le degré de polymérisation du tronc DP_{tronc} de nos PMs, la géométrie du cœur va certainement changer : sphère, ellipse ou cylindre....

Nous avons considéré les facteurs de forme de micelles à cœur sphérique ou cylindrique avec des chaînes gaussiennes. De façon générale, le facteur de forme d'une micelle contient quatre termes différents :

- la fonction d'auto-corrélation du cœur : $F_{\text{cœur}}(q)$;
- la fonction d'auto-corrélation des chaînes constituant la couronne : $F_{\text{chaîne}}(q)$;
- le terme croisé entre le cœur et la couronne : $S_{\text{cœur-couronne}}(q)$;
- le terme croisé entre différentes chaînes constituant la couronne : $S_{\text{couronne-couronne}}(q)$.

Le facteur de forme peut donc s'écrire :

$$F_{\text{micelle}}(q) = N^2 K_{\text{cœur}}^2 F_{\text{cœur}}(q) + N K_{\text{couronne}}^2 F_{\text{chaîne}}(q) + 2 N^2 K_{\text{cœur}} K_{\text{couronne}} S_{\text{cœur-couronne}}(q) + N(N-1) K_{\text{couronne}}^2 S_{\text{couronne-couronne}}(q) \quad (23)$$

où N est le nombre d'agrégation de la micelle (dans notre cas, N = nombre de branches du PM), et $K_{\text{cœur}}$ et K_{couronne} , le contraste total entre le solvant et, respectivement, le cœur et les branches.

III.2.2.1. Micelle à cœur sphérique

La fonction d'auto-corrélation normalisée ($F_{\text{cœur}}(q \rightarrow 0) = 1$) du **cœur sphérique** de rayon R a déjà été donnée (équation (17)). La fonction d'auto-corrélation des **chaînes gaussiennes** est donnée par la fonction de Debye (chapitre I, §I.1.1.1. équation (8)).

De façon à décrire correctement l'absence d'interpénétration des chaînes gaussiennes, Pedersen considère qu'elles "commencent" à une distance $dR_g^{\text{chaîne}}$ de la surface du cœur, d étant proche de l'unité¹². Le terme croisé entre le cœur sphérique et la couronne s'écrit donc de la façon suivante :

$$S_{\text{cœur-couronne}}(q) = \Phi(qR) \psi(qR_g^{\text{chaîne}}) \frac{\sin(q[R + dR_g^{\text{chaîne}}])}{q[R + dR_g^{\text{chaîne}}]} \quad (24)$$

La fonction $\psi(x) = \frac{1 - \exp(-x)}{x}$ est l'amplitude du facteur de forme d'une chaîne constituant la couronne¹³.

La diffusion de la **couronne** est donnée par le produit $\Psi(qR_g^{\text{chaîne}}) \frac{\sin(q[R \pm dR_g^{\text{chaîne}}])}{q[R \pm dR_g^{\text{chaîne}}]}$, qui équivaut dans l'espace réel à la convolution de la distribution de la densité de diffusion d'une chaîne avec le facteur de forme d'une coquille infiniment fine de rayon intérieur R et

extérieur $R + dR_g^{\text{poil}}$. Ceci correspond à des chaînes distribuées de façon uniforme à la surface du cœur sphérique, comme la synthèse le laisse supposer dans notre cas.

Enfin, le **terme croisé entre différentes chaînes** constituant la couronne est le suivant :

$$S_{\text{couronne-couronne}}(q) = \Psi^2(qR_g^{\text{chaîne}}) \left(\frac{\sin(q[R + dR_g^{\text{chaîne}}])}{q[R + dR_g^{\text{chaîne}}]} \right)^2 \quad (25)$$

Cette expression est le carré du terme décrivant la distribution des chaînes dans le terme d'interférence entre le cœur et la couronne.

III.2.2.2. Micelle à cœur ellipsoïdal

Seule la fonction d'auto-corrélation du **cœur ellipsoïdal** se différencie de celle utilisée pour le modèle de micelle à cœur sphérique. $F(q)$ normalisée d'un cœur ellipsoïdal de demi-axes $(R, R$ et $\varepsilon R)$ s'écrit¹ :

$$F(q)_{\text{cœur ellipsoïdal}} = \int_0^{\pi/2} \Phi^2[qr(R, \varepsilon, \alpha)] \sin\alpha \, d\alpha \quad (26)$$

où $r(R, \varepsilon, \alpha) = R(\sin^2\alpha + \varepsilon^2\cos^2\alpha)^{1/2}$, avec R , qui correspond ici au rayon de cœur dans la direction perpendiculaire R_{\perp} , et ε , l'ellipticité. $\Phi^2(qR)$ est le facteur de forme d'une sphère (équation (17)).

III.2.2.3. Micelle à cœur cylindrique

La fonction d'auto-corrélation normalisée ($F_{\text{cœur}}(q \rightarrow 0) = 1$) du **cœur cylindrique** de rayon R_c et de longueur L_c a déjà été donnée (équation (22)). De façon comparable au modèle de micelle à cœur sphérique, Pedersen considère que les chaînes constituant la couronne sont distribuées de façon uniforme à une distance $dR_g^{\text{chaîne}}$ de la surface du cœur, c'est-à-dire sur une couronne cylindrique coaxiale de rayon $R + dR_g^{\text{chaîne}}$ et de longueur $L + 2dR_g^{\text{chaîne}}$, d étant proche de l'unité¹². Le **terme croisé entre le cœur cylindrique et la couronne** s'écrit alors de la façon suivante :

$$S_{\text{cœur-couronne}}(q) = \Psi(qR_g^{\text{chaîne}}) \int_0^{\pi/2} \Phi(q, R, L, \alpha) \Xi(q, R + dR_g^{\text{chaîne}}, L + 2dR_g^{\text{chaîne}}, \alpha) \sin\alpha \, d\alpha \quad (27)$$

Nous retrouvons la fonction $\psi(x) = \frac{1 - \exp(-x)}{x}$. La fonction $\Phi(q, R, L, \alpha)$ correspond au facteur de forme du cylindre non-orienté. $\Xi(q, R, L, \alpha)$ se définit de la façon suivante :

$$\Xi(q, R, L, \alpha) = \left[\frac{R}{L + R} \frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \cos(qL/2 \cos\alpha) + \frac{L}{L + R} J_0(qR\sin\alpha) \frac{\sin(qL/2 \cos\alpha)}{qL/2 \cos\alpha} \right] \quad (28)$$

où $J_0(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre zéro de premier type. Le premier terme de cette fonction décrit la diffusion des extrémités circulaires, et le second correspond à la diffusion de la section cylindrique.

Enfin, le **terme croisé entre les différentes chaînes** de la couronne est le suivant :

$$S_{\text{couronne-couronne}}(q) = \psi^2(qR_g^{\text{chaîne}}) \int_0^{\pi/2} \Xi(q, R + dR_g^{\text{chaîne}}, L + 2dR_g^{\text{chaîne}}, \alpha)^2 \sin\alpha \, d\alpha \quad (29)$$

Comme pour le modèle de micelle à cœur sphérique, cette expression est le carré du terme décrivant la distribution des chaînes dans le terme d'interférence entre le cœur et la couronne.

III.2.2.4. Polydispersité du cœur

Nous considérons dans nos calculs que le **cœur** compact de nos PMs va présenter une **polydispersité en taille**, puisqu'il n'est pas défini de façon précise. Nous choisissons une distribution gaussienne :

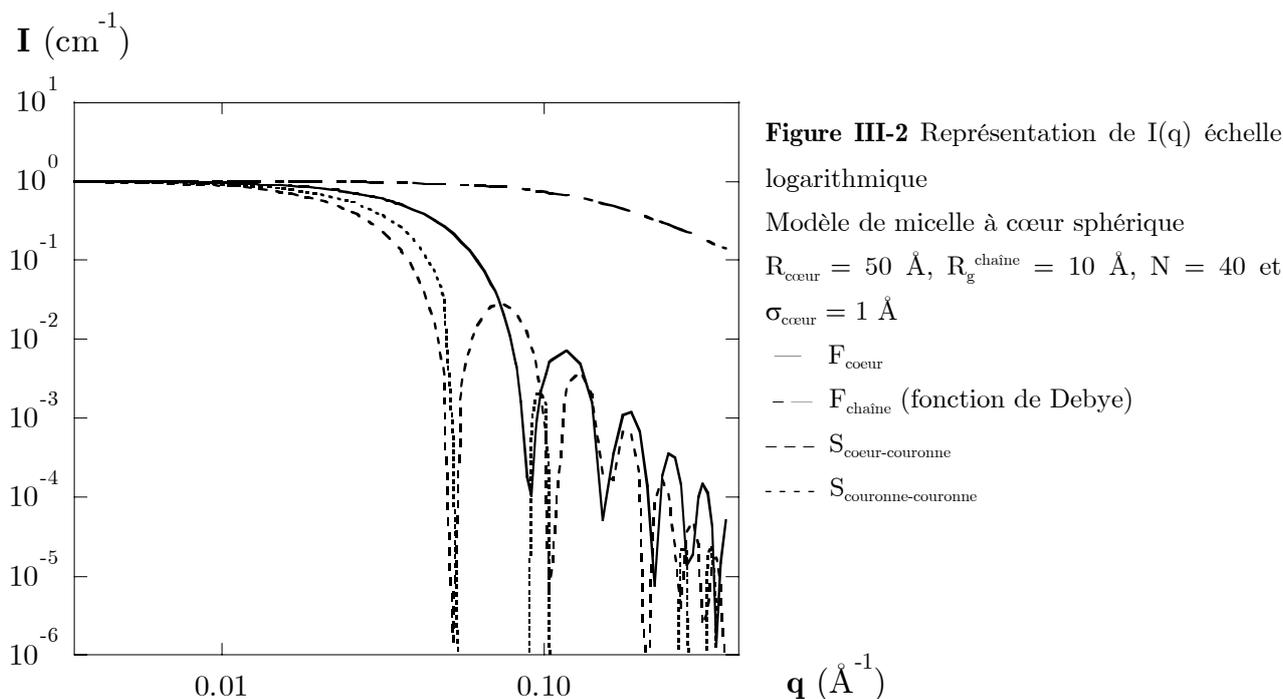
$$D_{\text{gaussienne}}(r) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r - R_0}{s}\right)^2\right] \quad \text{avec } R_0 > 0 \quad (30)$$

L'expression relative à l'intensité totale est alors la suivante :

$$D_{\text{gaussienne}}(r) = \int_0^\infty \frac{D(r) \cdot F_{\text{micelle}}(q, r)}{\sigma\sqrt{2\pi}} \, dr \quad (31)$$

III.2.2.5. Influence des différents paramètres sur le signal calculé

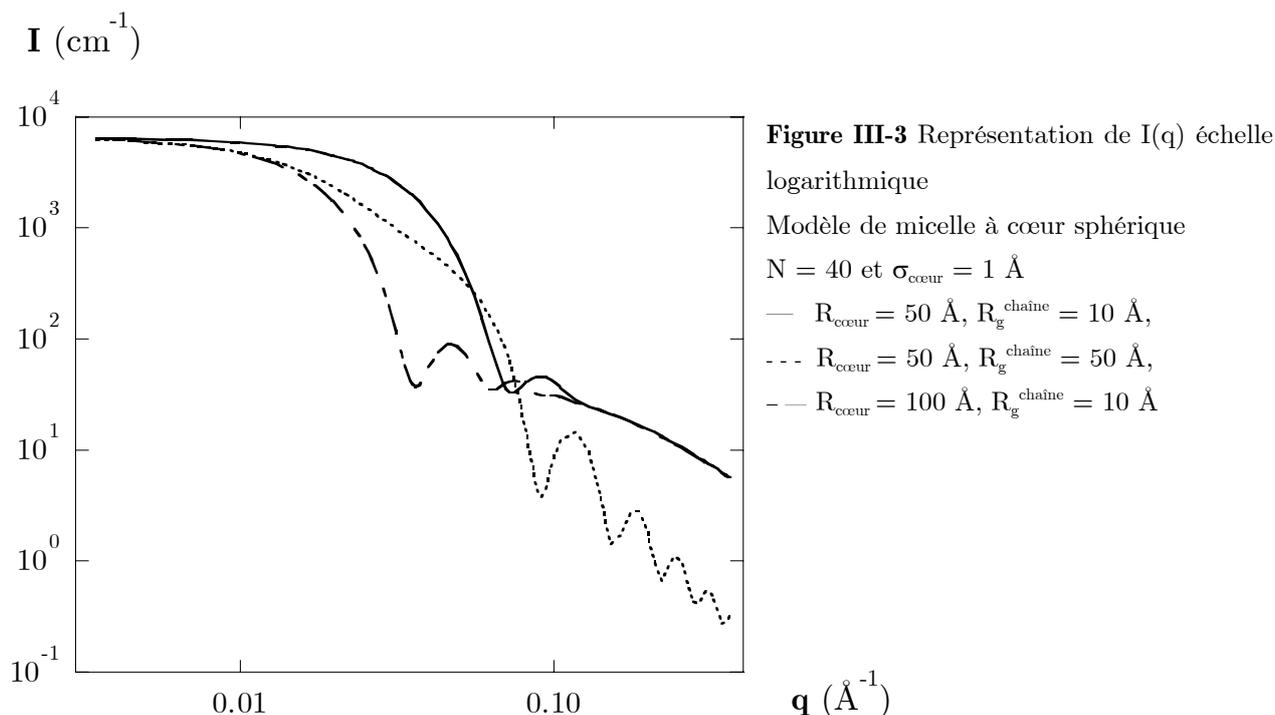
Afin de nous rendre compte plus précisément de la contribution de chacun au signal total, nous avons ci-dessous représenté chacun des quatre termes constituant le facteur de forme global d'une **micelle à cœur sphérique et couronne constituée de chaîne gaussienne**. La fonction de Debye d'une chaîne aussi courte est très plate. Les rayons internes et externes étant ici voisins, les contributions du cœur $F_{\text{cœur}}$, du terme $S_{\text{cœur-couronne}}$ et du terme $S_{\text{couronne-couronne}}$ sont voisines aux grands q .



Influence de la taille du cœur ou de la couronne

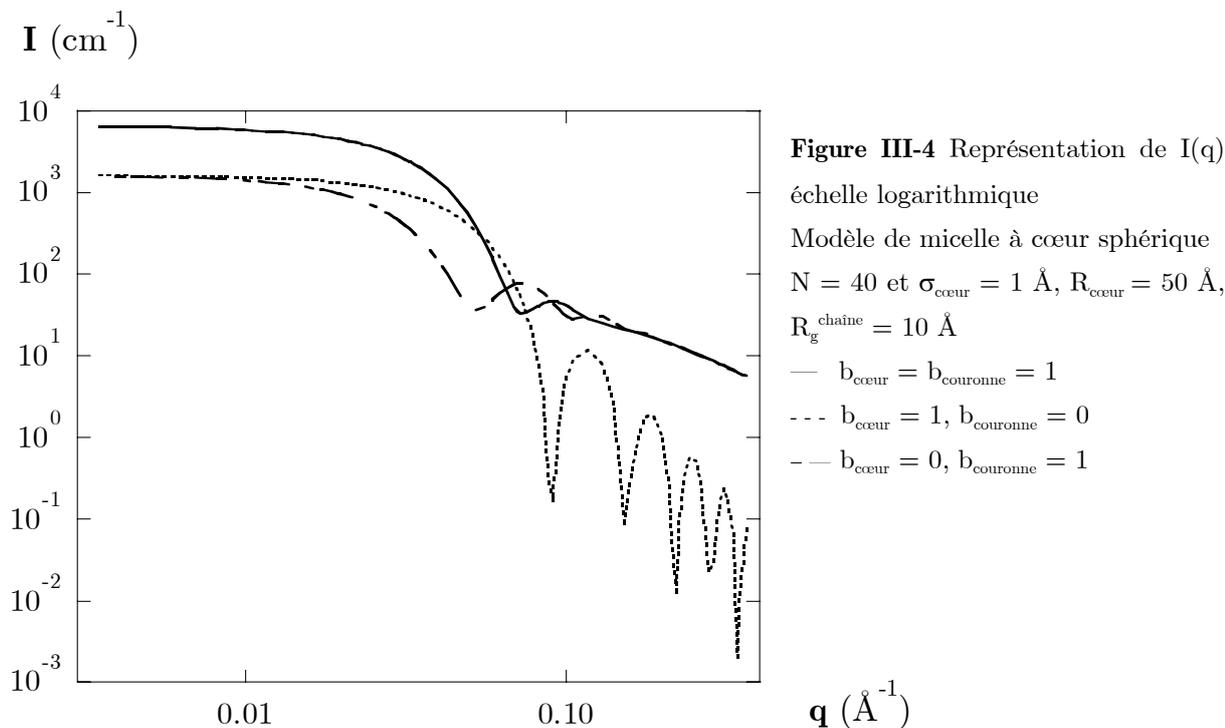
Reprenons ce cas initial de la figure III-3, où les chaînes sont de dimension courte devant le rayon d'un cœur sphérique : $R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 10 \text{ \AA}$, $R_{\text{cœur}} = 50 \text{ \AA}$ (trait plein). Comparons-le au cas où le cœur est encore plus grand ($R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 10 \text{ \AA}$, $R_{\text{cœur}} = 100 \text{ \AA}$, trait - -). Nous observons que le signal total aux petits q est dominé par la taille du cœur, alors qu'il n'en dépend pas aux grands q , où il est dominé par le signal des chaînes (qui décroît en $1 - \frac{q^2(10)^2}{3}$), donc plus lentement que celui du cœur) .

Par contre, si l'on augmente la taille de la chaîne ($R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 50 \text{ \AA}$, $R_{\text{cœur}} = 50 \text{ \AA}$, trait - - -), le signal total aux plus petits q n'est plus simplement celui du cœur : il décroît plus vite avec q , car il est affecté par la taille globale de l'objet qui est plus grande. D'autre part, le signal de la couronne décroît plus rapidement aux plus grands q : la fonction $1 - \frac{q^2(50)^2}{3}$ décroît plus vite, et se transforme en une décroissance en q^{-2} . Le signal du cœur n'est plus masqué par celui des chaînes, et nous observons donc de façon nette les oscillations relatives au cœur.



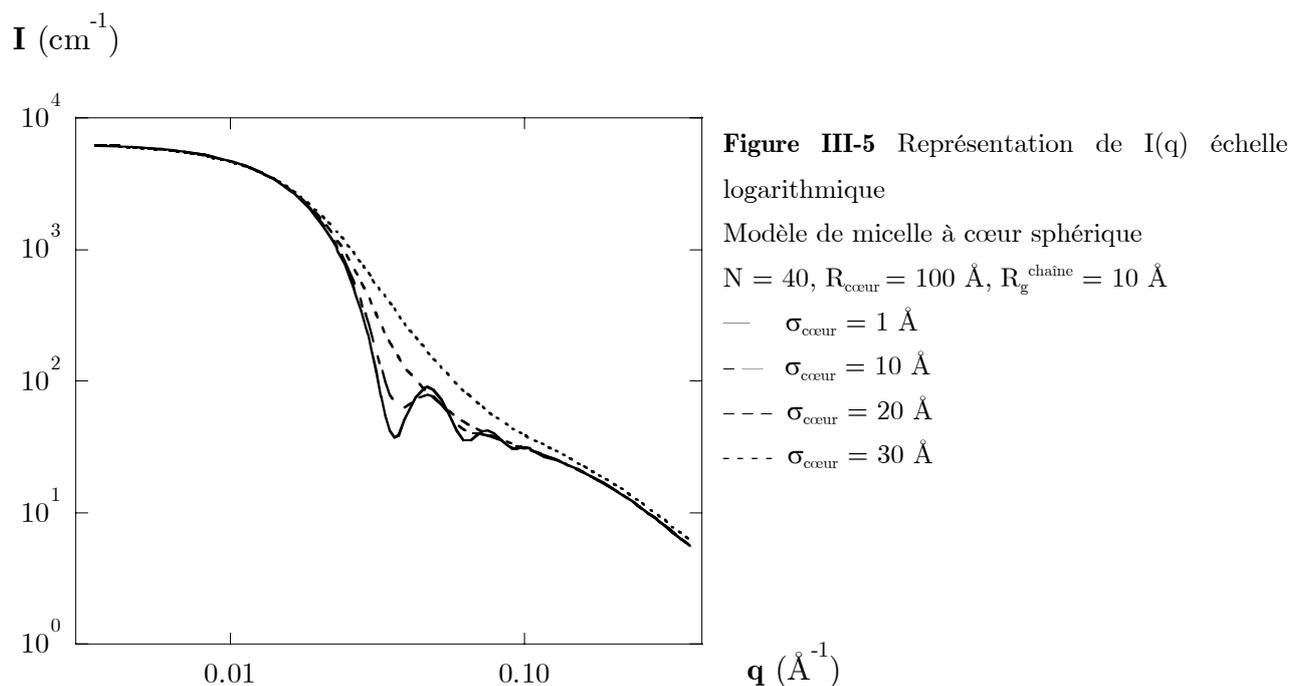
Influence du contraste

La figure III-4 illustre l'influence de contraste du cœur et de la couronne : $b_{\text{cœur}}$ et b_{couronne} . De façon cohérente, $b_{\text{cœur}} = 1$ et $b_{\text{couronne}} = 0$ conduit à ce que seul le signal du cœur contribue à la fonction globale. De même, $b_{\text{cœur}} = 0$ et $b_{\text{couronne}} = 1$ entraîne la disparition du signal du cœur et on calcule alors la contribution issu de la fonction des chaînes ainsi que du terme croisé entre ces dernières.



Influence de la polydispersité du cœur

L'introduction d'une polydispersité du cœur (cf. Fig. III-5) entraîne un lissage de la courbe, puis une disparition des oscillations (trait - -) pour une polydispersité élevée : la première oscillation se transforme en un épaulement (trait - - -). A polydispersité plus grande, l'épaulement disparaît progressivement (trait - - - -). L'exemple choisi correspond à un cœur de rayon 100 Å, afin d'accentuer la contribution du cœur sur le domaine de q présenté et de pouvoir ainsi mieux illustrer l'effet de la polydispersité.



III.2.3. Modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et branches étirées

Dans le cas des PMs déformés, nous nous sommes inspirés des modèles de micelle à chaînes gaussiennes décrits ci-dessus, en utilisant un **cœur ellipsoïdal** pour décrire la déformation du cœur et le **modèle de réseau fantôme** (ou réseau de James et Guth¹⁴) pour traduire la déformation des chaînes constituant la couronne.

III.2.3.1. Modèle de chaîne fantôme

La chaîne est ici décrite comme un chemin inscrit dans un réseau. Ce chemin est constitué d'une succession de sous-chaînes gaussiennes qui relient deux noeuds successifs du réseau (cf. schéma C-1).

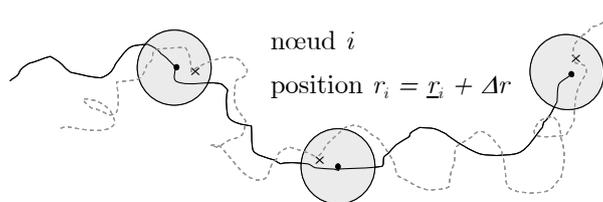


Schéma III-1 Représentation schématique du modèle fantôme

(—) chemin entre les positions moyennes ;

(---) chemin possible entre deux positions des nœuds soumises à la fluctuation Δr .

L'utilisation de ce modèle s'appuie sur deux approximations :

- les sous-chaînes ont toutes le même nombre p d'unités statistiques (segments) ;
- la chaîne totale commence et finit sur un nœud (les extrémités pendantes sont négligées).

La position des nœuds fluctue de Δr autour d'une position moyenne \underline{r} . La position de la jonction s'écrit alors : $r = \underline{r} + \Delta r$.

De même, le vecteur bout-à-bout \underline{R} d'une sous-chaîne fluctue autour d'une position moyenne \underline{R} :

$$\underline{R} = \underline{R} + \Delta R.$$

Si la distance \underline{R} entre deux nœuds est déformée de façon affine, les fluctuations de position restent inchangées. Après déformation, le vecteur bout-à-bout peut donc s'écrire :

$$R_\lambda = \underline{R}_\lambda + \Delta R.$$

L'affinité est donc ainsi partiellement perdue à l'échelle de la sous-chaîne. Dans le modèle du réseau de Kuhn¹⁵ où les positions des nœuds ne fluctuent pas, elles sont déplacées de façon affine. Nous retrouvons ici la déformation affine des points du réseau, alors que la sous-chaîne reste décrite par une chaîne gaussienne et ne subit donc pas la déformation. Le nombre d'unités monomères p entre deux points du réseau nous indique donc jusqu'à quelle échelle la déformation est effective.

III.2.3.2. Fonction de corrélation intra-chaîne d'un chemin dans le modèle fantôme

Description

Le facteur de forme d'un **chemin dans un réseau fantôme** s'écrit¹⁶ :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \langle \exp^{iq \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \exp^{iq^2 \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle}{2}}$$

puisque les conformations des sous-chaînes sont gaussiennes, soit d'après l'expression de

$\langle r_{ij}^2 \rangle$:

$$\Rightarrow P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \exp \left\{ -\frac{q^2 a^2}{6} \left[\Lambda^2 |i-j| + p (1 - \Lambda^2) \left(1 - \exp \frac{|i-j|}{p} \right) \right] \right\} \quad (32)$$

avec $\Lambda^2 = \lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta$, où λ est le taux de déformation affine des positions moyennes du réseau, θ est l'angle entre \vec{q} et la direction de l'étirement et N , le nombre d'unités de répétition.

La somme double sur i et j peut s'écrire sous la forme d'une simple somme sur $k = |i - j|$:

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \left\{ \sum_k^{N-1} (N-k) \exp \left[-\left(\frac{q^2 a^2}{6} \right) \left(\Lambda^2 k + p (1 - \Lambda^2) \left(1 - e^{-\frac{k}{p}} \right) \right) \right] \right\} \quad (33)$$

Lorsque deux unités monomères appartiennent à la **même sous-chaîne**, on a $|i - j| \ll p$, ce qui donne : $e^{-\frac{|i-j|}{p}} \approx 1 - \frac{|i-j|}{p}$. Nous retrouvons alors le facteur de forme d'une chaîne gaussienne isotrope :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-\frac{q^2 a^2 |i-j|}{6}}$$

Quand deux unités monomères sont suffisamment éloignées pour appartenir à **deux sous-chaînes différentes**, telles que $|i - j| \gg p$, on a alors $1 - e^{-\frac{|i-j|}{p}} \approx 1$ et

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-\frac{q^2 a^2}{6} \Lambda^2 |i-j|}$$

qui décrit une déformation affine du taux Λ .

Illustration

La figure III-6 représente la fonction fantôme dans les directions parallèle et perpendiculaire à la déformation, ceci pour différentes valeurs de la déformation et du nombre de monomères p constituant les sous-chaînes.

Nous retrouvons bien, pour un taux de déformation égal à 1, la chaîne gaussienne isotrope, caractérisée par la présence d'un plateau en représentation $q^2 P(q)$.

Par ailleurs, nous observons bien que les courbes se rejoignent au plus grands q , indiquant que la déformation est nulle à l'échelle de l'unité monomère (perte d'affinité). Enfin, dans la direction perpendiculaire à la déformation, nous constatons bien la présence d'un **maximum**, comme dans les mesures expérimentales d'une chaîne étirée.

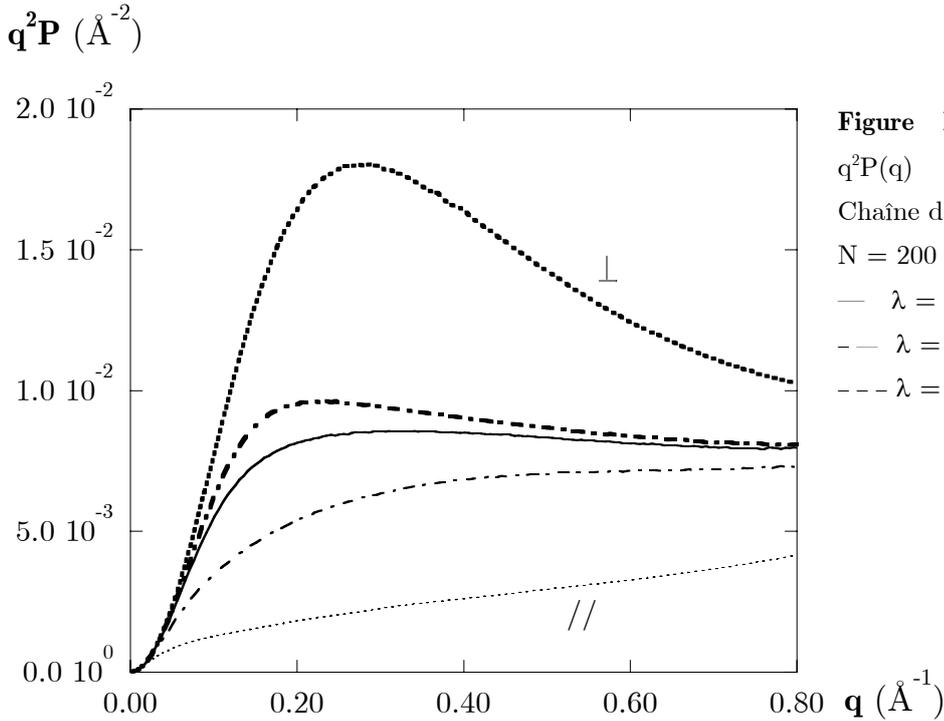


Figure III-6 Représentation de $q^2P(q)$
 Chaîne dans un réseau fantôme,
 $N = 200$
 — $\lambda = 1, p = 200$
 - - $\lambda = 2, p = 50$
 - - - $\lambda = 3, p = 5$

III.2.3.3. Définition du rayon de giration des chaînes constituant la couronne^{15,17}

Dans la définition des termes d'interférences du facteur de forme d'une micelle (voir paragraphe suivant), le rayon de giration des chaînes constituant la couronne $R_g^{\text{chaîne}}$ intervient. Or, dans le cadre du modèle de réseau fantôme, la **déformation n'est pas affine** et l'expression de $R_g^{\text{chaîne}}$ va varier suivant la direction observée de la façon suivante :

$$R_g^{\text{chaîne}}(q) = \left(\frac{[\lambda_{\text{eff} //}^2 \cdot \cos^2\theta + \lambda_{\text{eff} \perp}^2 \cdot \sin^2\theta + 1]}{2} \right)^{1/2} \cdot R_g^{\text{chaîne}}_{\text{iso}} \quad (34)$$

où $\lambda_{\text{eff} //} = (\lambda^2(1-A) + A)^{1/2}$ et $\lambda_{\text{eff} \perp} = \left(\frac{(1-A)}{\lambda} + A \right)^{1/2}$, avec $A = \frac{6}{C^2} \left(\frac{1}{C} - 1 - \frac{\exp^{-C}}{C} \right) + \frac{3}{C}$, C désignant le nombre de point de fixation du chemin du réseau (= N/p). Plus le nombre N/p de jonctions par lesquelles passe la chaîne est grand, plus la déformation de la distance bout à bout de la chaîne est voisine de l'afine ($C \rightarrow \infty : A = 0$).

III.2.3.4. Termes d'interférences

Pour tenir compte des **interactions entre le cœur et les chaînes** constituant la couronne, nous utilisons le terme suivant :

$$S_{\text{cœur couronne}} = \Psi(qR_g^{\text{chaîne}}) \int_0^{\pi/2} \Phi(qr) \frac{\sin\left(q \left[r + dR_g^{\text{chaîne}} \right] \right)}{q \left[r + dR_g^{\text{chaîne}} \right]} \sin\alpha \, d\alpha \quad (35)$$

où $\Psi(qR_g^{\text{chaîne}})$ est l'amplitude de la fonction de corrélation des chaînes constituant la couronne et s'écrit comme une simple somme sur les segments :

$$\Psi(qR) = \frac{1}{N-1} \sum_i^N \exp \left[- \left(\frac{q^2 a^2}{6} \right) \left(\Lambda^2 i + p (1 - \Lambda^2) \left(1 - e^{-\frac{i}{p}} \right) \right) \right] \quad (36)$$

où $\Phi(qr)$ se réfère à la fonction d'auto-corrélation du cœur ellipsoïdal.

L'expression $\frac{\sin(q[r + dR_g^{\text{chaîne}}])}{q[r + dR_g^{\text{chaîne}}]}$ correspond à une fine couronne de rayon $r + dR_g^{\text{chaîne}}$ (d est pris ici égal à 1). Le terme $S_{\text{cœur-couronne}}$ décrit la diffusion d'un ensemble de chaînes distribuées de façon uniforme à la surface du cœur.

Par ailleurs, le **terme d'interférence entre les chaînes** constituant la couronne s'écrit :

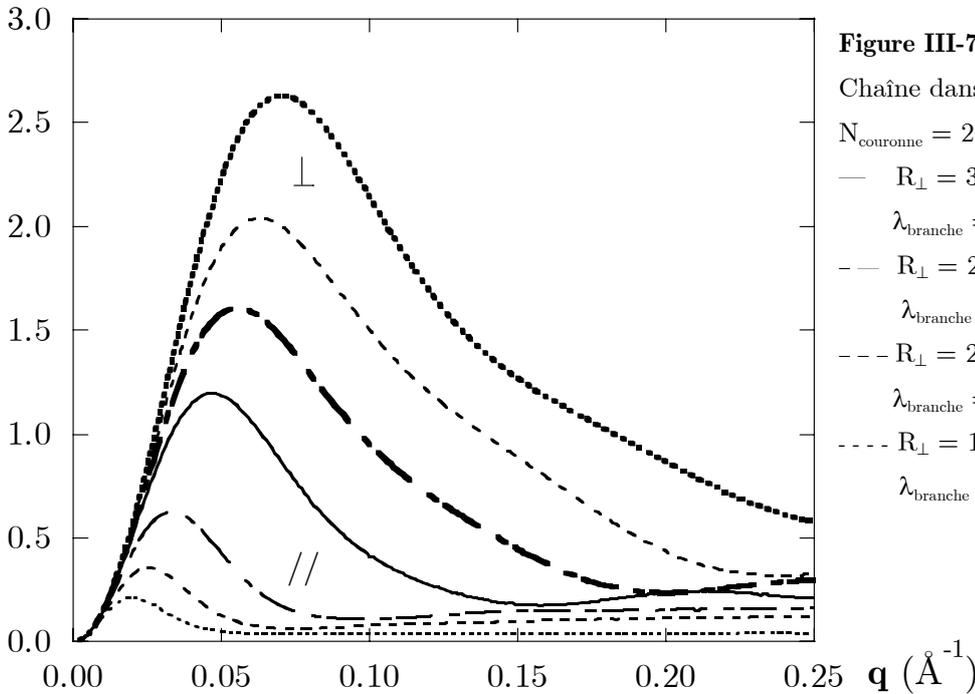
$$S_{\text{couronne-couronne}} = \Psi^2(qR_g^{\text{chaîne}}) \int_0^{\pi/2} \left[\frac{\sin(q[r + dR_g^{\text{chaîne}}])}{q[r + dR_g^{\text{chaîne}}]} \right]^2 \sin \alpha \, d\alpha \quad (37)$$

expression dans laquelle nous retrouvons les mêmes notations que précédemment.

III.2.3.5. Illustration du calcul

Dans le cas que nous présentons ici, nous avons considéré une déformation identique pour le cœur et les branches, c'est-à-dire $\varepsilon = \lambda_{\text{branche}}^{3/2}$.

$q^2P \text{ (}\mathring{\text{A}}^{-2}\text{)}$



Nous observons bien le **retour à la conformation au repos** lorsque λ diminue et p augmente. D'autre part, lorsqu'une chaîne linéaire déformée va présenter un maximum dans la direction perpendiculaire à l'étirement (cf. chap. VI. § VI.2.1.1.), s'ajoute ici une

bosse dans les deux directions, conséquence directe de la conformation de l'objet.

- ¹ A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley Interscience, New-York, **1955**
- ² M. Rawiso, *J. Phys. IV France*, **1999**, 9
- ³ J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoît, B. Farnoux, J.S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloiseaux, *Macromolecules*, **1974**, 7, 863
- ⁴ A.Z. Akcasu, G.C. Summerfield, S.N. Jahsan, C.C. Han, C.Y. Kim, Y.J. Hyuk, *J. Polym. Sc.*, **1980**, 18, 863
F. Boué, M. Nierlich, L. Liebler, *Polymer*, **1982**, 23, 29
- ⁵ P.G. de Gennes, *Polymer Liquid Crystal*, **1982**
- ⁶ J.K. Kim, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **1993**, 26, 125-136
- ⁷ H. Benoît, *J. Polym. Sci.*, **1953**, 11, 507
- ⁸ M. Daoud, J.P. Cotton, *J. Phys. France*, **1982**, 43, 531
- ⁹ E.F. Casassa, G.C. Berry, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **1966**, 4, 881
- ¹⁰ G. Fournet, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crist.*, **1951**, 74, 39-113
- ¹¹ J.S. Pedersen, C. Svanborg, K. Almdal, S.W. Hamley, R.N. Young, *Macromolecules*, **2003**, 36, 416-433
- ¹² J.S. Pedersen, M. C. Gerstenberg, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1363-1365 ; M. C. Gerstenberg, *PhD Thesis, Copenhagen University*, **1997**
- ¹³ B. Hammouda, *J. Polymer Science B : Polymer Physics*, **1992**, 30, 1387-1390
- ¹⁴ H. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 1435 ; R.T. Deam, S. F. Edwards, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1976**, A280, 317
- ¹⁵ V.W. Kuhn, F. Grunn, *Kolloid Zeitschrift*, **1942**, 248
- ¹⁶ M. Warner, S.F. Edwards, *J. Phys. A. Math. Gen.*, **1978**, 11, 1649
- ¹⁷ S.F. Edwards, *Rubber Elasticity in Polymer Physics*,

IV.	STRUCTURE ET CONFORMATION DES PMS EN SOLUTION	79
IV.1.	REPRÉSENTATION q^{OI}	80
IV.1.1.	<i>Exemple des polymères linéaires</i>	80
IV.1.2.	<i>Application aux polymères ramifiés</i>	81
IV.2.	CONFORMATION DES PMS EN SOLVANT Θ	81
IV.2.1.	<i>Étude préliminaire : choix de la concentration de mesure</i>	82
IV.2.2.	<i>Masse molaire et rayon de giration des PMs</i>	83
IV.2.2.1.	Comportement aux petits q	83
IV.2.2.2.	Masse et taille en solvant Θ	86
IV.2.2.3.	Description des agrégats	90
IV.2.3.	<i>Aspects caractéristiques du branchement</i>	92
IV.2.4.	<i>Conformation locale des PMs en solvant Θ</i>	94
IV.2.4.1.	Branches longues	94
IV.2.4.2.	Branches courtes	95
IV.2.5.	<i>Ajustement de modèles géométriques</i>	96
IV.2.5.1.	Principe de l'ajustement	96
IV.2.5.2.	Analyse des conformations à l'aide des modèles	98
IV.2.6.	<i>Bilan</i>	103
IV.3.	CONFORMATION DES PMS EN BON SOLVANT	103
IV.3.1.	<i>Premières observations concernant l'effet de la concentration</i>	104
IV.3.2.	<i>$S_1(q)$: conformation globale des PMs en bon solvant</i>	105
IV.3.2.1.	Mesure de la fonction de structure intramoléculaire $S_1(q)$ des PMs	105
IV.3.2.2.	Effet des forces de volume exclu sur la taille et la masse molaire des PMs	106
IV.3.2.3.	Caractérisation du branchement	106
IV.3.2.4.	Conformation locale des PMs en bon solvant	107
IV.3.2.5.	Ajustement de modèles géométriques	108
IV.3.3.	<i>Influence de la concentration : fonction intermoléculaire $S_2(q,c)$</i>	110
IV.3.4.	<i>Conformation des branches (marquage partiel)</i>	112
IV.4.	RÉSUMÉ	115

IV. STRUCTURE ET CONFORMATION DES PMs EN SOLUTION

Ce chapitre décrit la **conformation** des polymacromonomères (PMs) à tronc de polynorbornène (PNB) et branches de polystyrène (PS) en solution. La taille et la forme d'une chaîne polymère sont régies à la fois par la façon dont ses unités répétitives sont topologiquement disposées (linéaires, ramifiées...) et par les interactions de ces unités avec le milieu environnant (solvant, autre unité répétitive, jonctions ou enchevêtrements dans l'état étiré ou non). Dans le cas des polymères linéaires (dont la statique est rappelée au chapitre I), la conformation est identique en solvant Θ et en fondu. En effet, dans les deux situations, les interactions existantes sont compensées. La conformation est différente en bon solvant.

Notre objectif est de comprendre en quoi nos polymères ramifiés sont originaux :

- d'abord, dans le cas le plus simple du **solvant Θ** , où nous nous attendons à observer des caractéristiques spécifiques de la conformation à deux échelles : globale et locale, résultant de l'architecture des PMs;
- ensuite dans **différents environnements** qui devraient induire des modifications supplémentaires sur la conformation : volume exclu, autres chaînes en fondu, qu'il s'agisse d'une matrice de PM ou de chaînes simplement linéaires.

Comment l'architecture chimique, telle que nous pensons l'avoir imposée, est-elle traduite en une forme adoptée par l'objet ? Dans le cas qui nous concerne, l'agitation Brownienne et les interactions stériques sont les deux moteurs qui gouvernent la conformation de l'objet. Le cas du solvant Θ doit permettre par définition de ne considérer que l'agitation Brownienne par analogie avec les polymères linéaires flexibles. Nous avons utilisé le cyclohexane, qui est un solvant Θ du polystyrène à température donnée ($T_{\Theta \text{ PSH/cyclo H}} = 34.5^\circ\text{C}$). Nous voulons:

- d'une part, relier les **longueurs du tronc et des branches** à la conformation globale des PMs. Pour cela, nous avons étudié l'ensemble des PMs synthétisés, dont la taille des branches et du tronc couvre un large domaine ;
- d'autre part, déterminer la **conformation propre du tronc et des branches**. Ces dernières sont-elles plus étendues que ne le serait leur équivalent linéaire ? L'architecture des PMs, qui possèdent une densité de greffage élevée (une branche par unité de répétition du tronc) pourrait nous laisser penser que l'espace disponible pour chacune des branches est restreint. Les branches seraient alors contraintes d'être plus étendues que ne l'est une chaîne gaussienne. Cependant, l'unité de répétition du tronc est le norbornène. Il impose une distance proche de 6.5 Å entre chaque branche, ce qui leur laisse un espace non

négligeable. Du moins, cette distance est supérieure à celle des PMs à tronc de PMMA, par exemple, systèmes largement étudiés par d'autres équipes.

Pour comprendre les effets des forces de volume exclu, nous avons, à nouveau en référence aux polymères linéaires, utilisé un "**bon solvant**" des branches de polystyrène. Comment va se manifester la présence des forces de volume exclu sur les PMs ? Les dimensions des PMs vont-elles augmenter lors du passage de solvant Θ à bon solvant ?

Pour approfondir cette étude en bon solvant, nous avons également déterminé la conformation des branches mêmes, grâce aux PMs partiellement marqués synthétisés, afin de définir si elles sont plus étendues que des chaînes linéaires de masse molaire équivalente en bon solvant.

IV.1. Représentation $q^{\alpha}I$

Nous allons introduire ici un mode de représentation particulièrement adapté à l'objet de notre étude (c'est-à-dire le polymère ramifié) et que nous utiliserons de façon quasiment automatique par la suite.

IV.1.1. Exemple des polymères linéaires¹

La trajectoire d'une particule brownienne est un exemple de fractale. Quelle que soit l'échelle spatiale à laquelle on l'observe, elle offre un aspect identique. Pour définir le contenu d'un objet fractal, ou la compacité de sa structure, on introduit la dimension fractale D_f . Elle quantifie la manière dont la masse M , ou le nombre d'unités structurales, dépend de la taille de l'objet R :

$$M = R^{D_f} \quad (1)$$

Les polymères linéaires sont des exemples d'objets fractals et leur symétrie de dilatation permet de les décrire par des lois d'échelle². Pour une chaîne gaussienne, D_f est égal à 2, et pour une chaîne avec volume exclu, D_f est égal à $1/\nu = 5/3 \approx 1.67$. Plus généralement, les objets fractals sont générés par différents processus de croissance. Une mesure de D_f permet alors de caractériser ce processus. Pour ce type d'objets, il est possible de formuler le facteur de forme $P(q) = q^{-D_f}$, pour $qR > 1$.

Une décroissance de ce type peut être mise en évidence en utilisant la représentation logarithmique ou la représentation $q^{D_f}P(q)$ en fonction de q . Ainsi, les tracés de $q^2P(q)$ et $q^{1.67}P(q)$ pour un polystyrène linéaire respectivement en solvant Θ et en bon solvant présentent un **plateau** dans le domaine des q intermédiaires, plateau caractéristique de la conformation du polymère.

IV.1.2. Application aux polymères ramifiés

Le calcul du facteur de forme d'une étoile de PS gaussienne est donné chapitre III équation (18). La principale caractéristique du facteur de forme d'une étoile est de présenter un **maximum** en représentation $q^2P(q)$ (cf. Fig. IV-1). Ce maximum traduit une augmentation, à l'échelle globale, de la compacité, ou de la densité interne de la particule, par rapport au cas d'un polymère linéaire, alors qu'à l'échelle locale, on retrouve les caractéristiques de ce dernier.

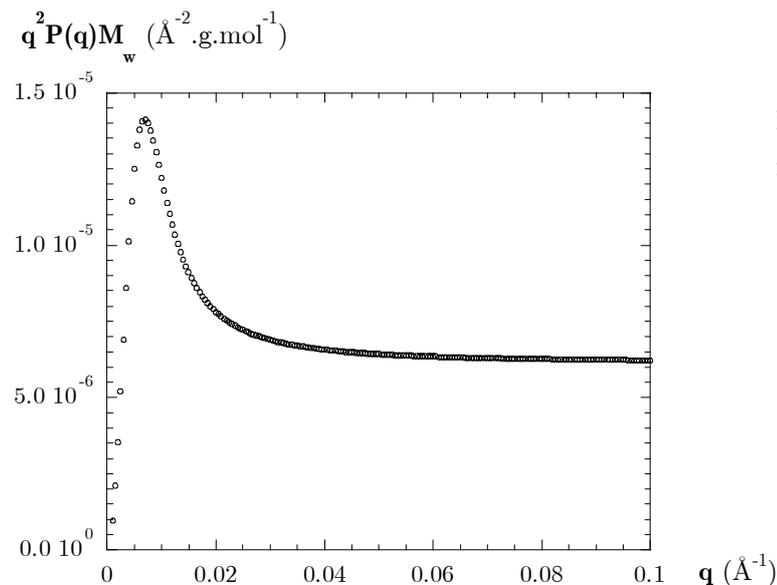


Figure IV-1 Représentation en $q^2P(q)$ du facteur de forme d'une étoile ($f = 10$, $R_g^{\text{étoile}} = 180 \text{ \AA}$)

IV.2. Conformation des PMs en solvant Θ

Nos PMs sont essentiellement constitués de branches de PS. Nous avons donc choisi d'utiliser les conditions de solvant Θ du polystyrène. Les branches sont constituées soit de PS non marqué - PS H, soit de PS deutérié - PS D. Afin de créer un contraste avec le solvant, ce dernier est respectivement soit du cyclohexane D, soit un mélange de cyclohexane H, solvant Θ du PS D à $T = 30.5^\circ\text{C}$ et de cyclohexane D, en proportions adéquates pour éteindre le tronç de PNB. Le schéma IV-1 représente les densités de longueur de diffusion des différents constituants. Selon le couple PS/solvant, la température thêta diffère³ : le cyclohexane D est solvant Θ du PS H à $T = 39^\circ\text{C}$, alors que le cyclohexane H est solvant Θ du PS D à $T = 30.5^\circ\text{C}$.

Les compositions précises de chacune des solutions sont reportées en annexe C.



Schéma IV-1 Echelle des densités de longueur de diffusion b_N , pour le polystyrène (PS) H et D, le norbornène (NB), le squelette des PMs et le cyclohexane H et D.

IV.2.1. Étude préliminaire : choix de la concentration de mesure

Nos premières mesures de DNPA sur des solutions de PM ont été menées sur un PM H (nommée PNB52-PSH40) dans le cyclohexane à $T_\Theta = 39^\circ\text{C}$. La masse molaire des branches $M_{w \text{ branche}}$ est égale à 4000 g.mol^{-1} et le degré de polymérisation du tronc $DP_{n \text{ tronc}}$ à 52. Nous avons fait varier la concentration c , afin de déterminer son influence.

La figure IV-2 nous montre le tracé de $q^2 I(q)$ pour PNB52-PSH40 en conditions de solvant Θ . Pour les concentrations de 1 et 2 % en PNB52-PSH40, nous observons une superposition des spectres mesurés à des temps différents. Le mélange est donc bien homogène. Cependant, pour la solution de 5%, la succession des mesures démontre l'évolution du système au cours du temps : l'intensité augmente, ce qui peut être expliqué par la présence d'agrégats. Il est aussi possible que nous ne soyons plus dans les conditions de solvant Θ : si la température réelle est inférieure à celle de consigne, ou tout simplement, si l'architecture du système modifie les conditions Θ du PS.

Notons que nous observons un maximum, dont la position ne semble pas varier avec l'augmentation de la concentration, pour une température donnée.

Par la suite, nous nous sommes imposé, comme condition de travail, une concentration en PM égale à 1% pour les solutions dans le cyclohexane.

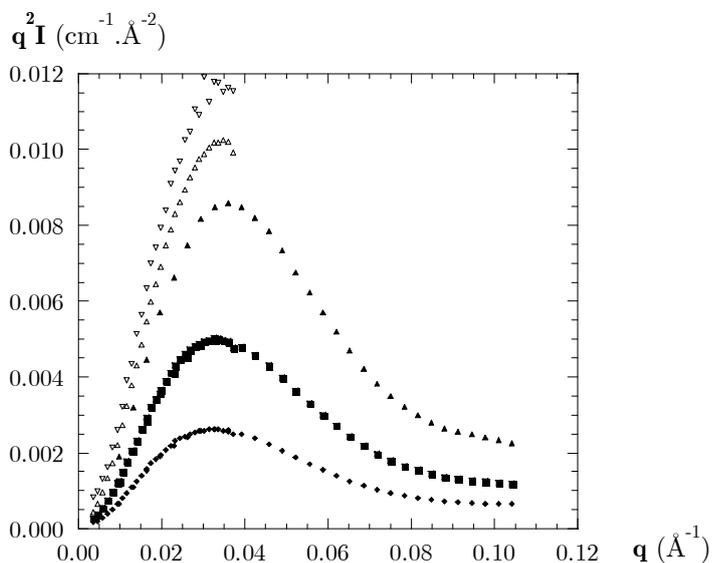


Figure IV-2 PNB52-PSH40 dans le cyclohexane D à $T=39^\circ\text{C}$ en solvant Θ : effet de la concentration, $q^2 I = f(q)$;

- ◆ $c = 1\%$
- $c = 2\%$
- ▲, △, ▽ $c = 5\%$

IV.2.2. Masse molaire et rayon de giration des PMs

Les méthodes utilisées pour déterminer M_w et R_g (approximations de Zimm et de Guinier) sont rappelées au chapitre III, § III.1.1.

IV.2.2.1. Comportement aux petits q

Pour l'ensemble des solutions (solvant thêta et bon solvant), nous avons rencontré un comportement inhabituel :

- pour des objets simples, l'intensité décroît en fonction de q aux très petits q , avec une courbure unique. Ceci se traduit en **représentation de Guinier** $\ln I = f(q^2)$ par une **penne unique**, pour une sphère, aussi bien que pour un polymère linéaire en solvant Θ (sur un domaine de q plus restreint) ;
- pour nos PMs, dans la même représentation de Guinier, deux pentes coexistent pour des valeurs de q inférieures à $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, comme le montre la figure IV-3. La même observation peut être faite pour la représentation de Zimm.

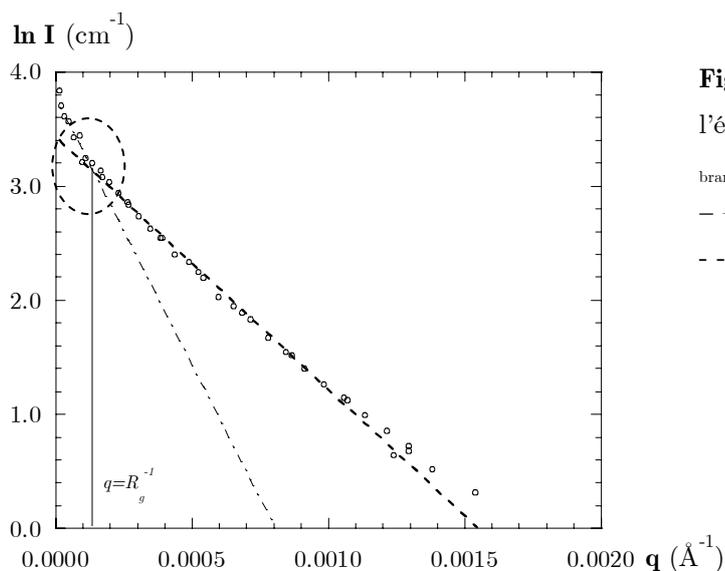


Figure IV-3 Représentation de Guinier pour l'échantillon PMs19, à branches de masse M_w branche = 18 000 g.mol⁻¹
 - - - $M_{w1} = 1\,240\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, $R_{g1} = 119 \text{ \AA}$
 - . - $M_{w2} = 876\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, $R_{g2} = 82 \text{ \AA}$

Ce comportement se retrouve pour tous les signaux de PMs mesurés, que ce soit en solvant thêta ou en bon solvant.

L'origine de ce phénomène ne peut être attribuée à une erreur dans la soustraction du bruit de fond, ou à une mauvaise statistique de comptage du témoin : cela affecterait d'une façon identique un ensemble de mesures DNPA, faites au cours d'une même période. Or, des mesures faites un an auparavant sur le PNB59-PSH40 présentent elles aussi la même cassure de pente pour $\ln I_{PM} = f(q^2)$. Nous pouvons donc écarter l'idée d'une incertitude venant de la mesure.

La présence de ces deux pentes suggère une **coexistence de deux tailles caractéristiques** dans le système.

Origine intra-particule : coexistence de tailles

Nous envisageons la possibilité que ce changement de pente soit dû à l'architecture intrinsèque des PMs. Nous avons tracé, dans la même représentation (cf. Fig. IV-4), les facteurs de forme de polymères ramifiés modélisés tels que les polymères en étoile, ou en peigne gaussien (cf. chapitre III, équations (16) et (17)).

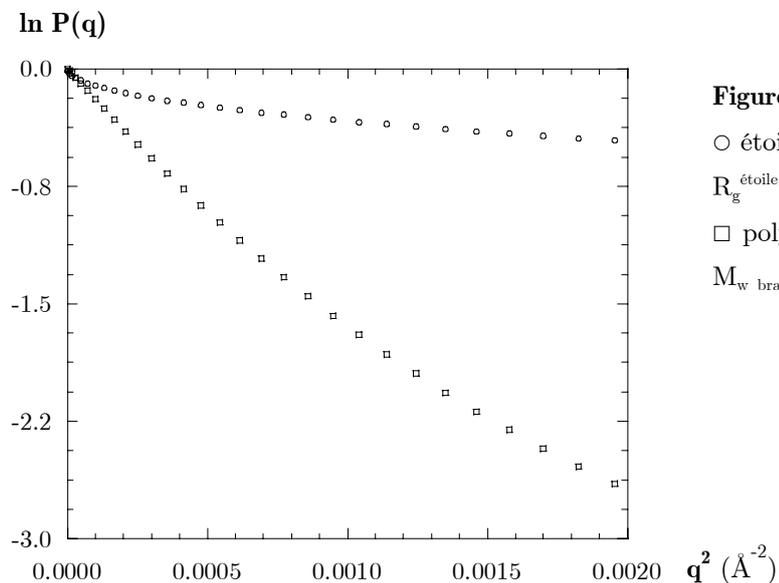


Figure IV-4 Représentation de Guinier

○ étoile gaussienne de fonctionnalité $f = 30$ et

$R_g^{\text{étoile}} = 78 \text{ \AA}$, $M_{w \text{ branche}} = 27000 \text{ g.mol}^{-1}$

□ polymère en peigne de fonctionnalité $f = 300$,

$M_{w \text{ branche}} = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$

Or aucune rupture dans la pente n'est constatée dans les deux cas.

Nos échantillons se distinguent des cas précédents par un taux de greffage élevé pouvant interdire les hypothèses de chaînes voisines s'ignorant, dans une zone (cœur) très compacte. Les deux pentes pourraient alors correspondre à deux dimensions caractéristiques de nos systèmes (cœur compact et objet dans son ensemble).

Origine inter-particule : agrégation

La plus forte pente (aux plus petits q) pourrait correspondre à une taille d'agrégat. La seconde pente, moins prononcée, correspondrait alors à la taille des PMs. Nous avons exclu au chapitre II, §II.3.4, la possibilité d'agrégat chimique dans la synthèse effectuée. Il reste alors l'éventualité d'agrégats physiques. Rappelons que les PMs sont mis en solution dans le cyclohexane à des concentrations faible - 1% - et laissés sous agitation pendant 24 à 48 heures. Il est surprenant que cette procédure mène à des agrégats de façon aussi reproductible dans tous nos échantillons, cependant nous verrons que la présence d'agrégats peut être envisagée et découler de l'architecture même des PMs.

Le schéma IV-2 évoque les deux situations (agrégats, structure intrinsèque des PMs) que nous avons envisagées :

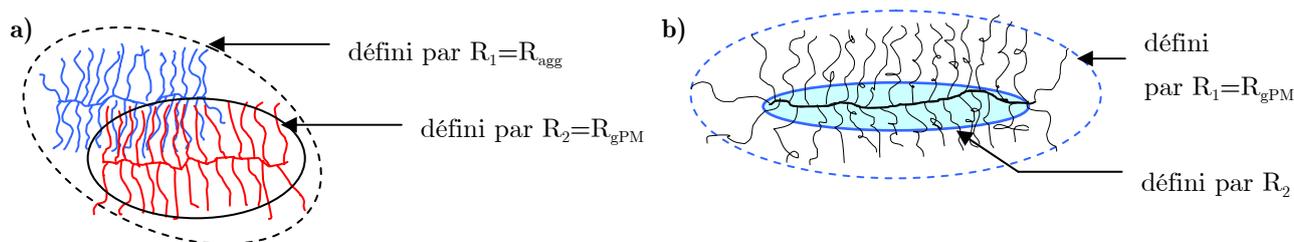


Schéma IV-2 Représentation simplifiée des deux causes envisagées :

a) agrégats ; b) structure intrinsèque du PM

S'il nous semble difficile d'extrapoler les données expérimentales pour remonter à la masse et à la taille des agrégats, ainsi qu'à leur pourcentage en solution, nous pouvons néanmoins calculer l'intensité diffusée par un mélange de deux populations. Nous avons pour cela utilisé l'approximation de Guinier (chapitre III, équation (5)) et imposé les paramètres suivants : $R_{g1} = 50 \text{ \AA}$, $M_{w1} = 100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, $R_{g2} = 150 \text{ \AA}$, $M_{w2} = 200\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. Nous constatons qu'un taux de 40% de l'objet le plus gros entraîne l'apparition d'un décrochement de l'intensité dans le domaine des plus petits q (cf. Fig. IV-5) tout à fait comparable à celui que nous observons dans nos mesures expérimentales.

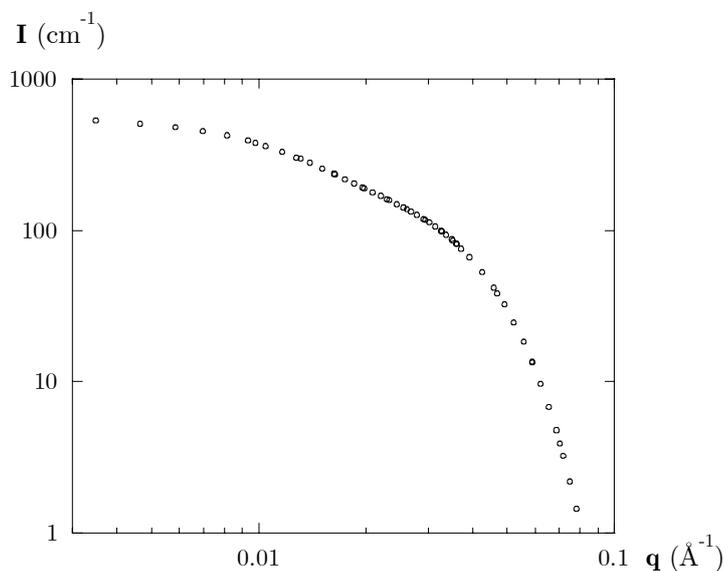


Figure IV-5 Tracé de $I = f(q)$

Calcul basé sur l'approximation de Guinier d'une double population

$$R_{g1} = 50 \text{ \AA}, M_{w1} = 100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_{g2} = 150 \text{ \AA}, M_{w2} = 200\,000 \text{ g.mol}^{-1}$$

Proportion de l'objet 2 = 40 %

L'ajustement du modèle de Guinier dans la région des plus petits q conduit alors à un rayon de giration égal à 110 \AA et une masse molaire de $138\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, valeurs qui sont intermédiaires à celles des deux objets.

Par conséquent, nous avons choisi de considérer ces objets comme pouvant être agrégés en solution. Comme nous le montrerons dans le chapitre suivant (cf. chap.IV *Conformation des PMs en fondu*), plusieurs arguments viennent corroborer cette hypothèse, notamment

le fait que nous n'observons aucun changement de pente pour les PMs mesurés en fondu. Précisons que nous considérons que la présence d'agrégat est liée à l'architecture des PMs, qui engendre à elle seule le comportement observé.

IV.2.2.2. Masse et taille en solvant Θ

L'**approximation de Guinier** nous est apparue la plus adéquate pour définir la masse et la taille de nos PMs (cf. chapitre III, § III.1.1.2.). Cette méthode est généralement utilisée pour les systèmes compacts, ce qui est en accord avec la compacité attendue pour nos PMs. Nous avons suivi la même démarche pour $R_{g\text{ ag}}$ que pour $R_{g\text{ PM}}$ et sommes parvenus à la même conclusion qui est que le modèle de Guinier décrit le mieux la forme de la courbe expérimentale pour $q \sim R_{g\text{ ag}}^{-1}$.

◆ Valeurs obtenues

Après avoir discuté des grandeurs caractéristiques des PMs, nous reviendrons sur les agrégats présents en solution.

Le tableau IV-1 récapitule les valeurs DNPA des masses molaires en masse M_w , ainsi que celles de R_g . La première colonne renvoie au nom attribué de la façon suivante : PNB xx – PSH (ou D) yy ; xx étant le degré de polymérisation du tronc de polynorbornène DP_{tronc} et yy étant la masse molaire des branches de polystyrène **H** ou **D** multipliée par 1.10^{-3} .

Les masses molaires DNPA obtenues^a sont extraites des valeurs absolues d'intensité et nous avons vérifié que nous étions bien dans le domaine de Guinier. Le degré de polymérisation du tronc de polynorbornène (PNB) DP_{tronc} est déterminé à partir de la masse molaire $M_{w\text{ PM}}$ et de celle des branches mesurées à partir du macromonomère par chromatographie à exclusion stérique (SEC):

$$DP_{\text{tronc}} = \frac{M_{w\text{ PM}}}{M_{w\text{ branche}}} \quad (2)$$

Nous avons aussi reporté le rayon de giration des branches seules, $R_{g\text{ branche}}$, calculé à partir

^a Masses molaires déterminées par GPC-IR couplée à WYATT : $R_g = \frac{P(90^\circ)}{P(15^\circ)}$ or, pour $R_g < 100\text{ nm}$ → signal trop faible et trop bruité ; $P(90^\circ) = P(15^\circ) = 1$; $P(90^\circ) < 1$ pour $M_w > 100\ 000\text{ g.mol}^{-1}$ et $P(15^\circ) < 1$ pour $M_w > 1\ 000\ 000\text{ g.mol}^{-1}$. Comme nos PMs possèdent des masses molaires comprises entre $100\ 000$ et $1\ 000\ 000\text{ g.mol}^{-1}$ et des R_g inférieurs à 10 nm , l'erreur sur la mesure de GPC-WYATT est donc beaucoup trop importante. Pour cette raison, nous n'avons pas reporté ces valeurs ici.

de la masse molaire mesurée des branches par la formule suivante⁴ :

$$R_{g\Theta \text{ PS linéaire}} = 0.275 M_w^{0.5} \quad (3)$$

A partir de la masse molaire $M_{w \text{ PM}}$ déterminée par DNPA, il est aussi possible de calculer le rayon de giration d'un PS linéaire en solvant Θ de masse molaire $M_{w \text{ PM}}$, $R_{g\Theta \text{ PS linéaire}}$, en utilisant la relation (3) (colonne 6 du tableau IV-1).

Tableau IV-1 Tableau récapitulatif des masses molaires relatives aux PMs

échantillon	$M_{w \text{ branche}}^a$ (g.mol ⁻¹)	$M_{w \text{ PM}}^c$ (g.mol ⁻¹)	DP_{tronc}	R_g^c (Å)	$R_{g \text{ linéaire}}^b$ (Å)	dénomination courante
PNB11-PSD250	25 000	279 000	11	73	145	PMs20
PNB5-PSH180	18 000	81 000	5	58	78	PMs16
PNB9-PSH180	18 000	160 000	9	64	110	PMs22
PNB49-PSH180	18 000	876 000	49	82	257	PMs19
PNB27-PSH80	8 000	214 000	27	56	127	PMs14
PNB52-PSH40	4 000	208 000	52	63	125	PMs3
PNB31-PSH33	3 300	103 000	31	47	88	PMs17
PNB44-PSH33	3 300	145 000	44	54	105	PMs15
PNB43-PSH25	2 500	108 000	43	48	90	PMs21
PNB42-PSD23	2 300	96 000	42	52	85	PMs18

^a Déterminée par SEC-GPC

^b Calculé d'après la relation (3) pour un PS linéaire en solvant Θ

^c Déterminé par DNPA

Tout d'abord, nous observons que la relation usuelle entre R_g et M_w (pour le PS linéaire) n'est pas vérifiée pour les PMs. Ceux-ci se différencient par la longueur de leurs branches et de leur tronc : il n'existe donc pas de relation unique entre $M_{w \text{ PM}}$ et $R_{g \text{ PM}}$. Nous allons chercher à décrire de façon indépendante l'influence de la longueur du tronc DP_{tronc} et celle des branches.

◆ Relation entre R_g et $M_{w \text{ PM}}$

Notons d'abord que de façon systématique, $R_{g \text{ PM}}$ est inférieur à $R_{g \text{ linéaire}}$: les PMs sont plus compacts que les polymères linéaires. Par ailleurs, il est apparu qu'en traçant $R_g = f(M_w)$ (cf. Fig. IV-6), **deux tendances** se dégagent selon la longueur des branches, ce qui pourrait indiquer des formes globales différentes : les R_g des PMs à "branches longues" ($M_{w \text{ branche}} = 18\ 000$ et $25\ 000$ g.mol⁻¹) sont supérieurs à ceux des PMs à "branches courtes", pour une même masse molaire.

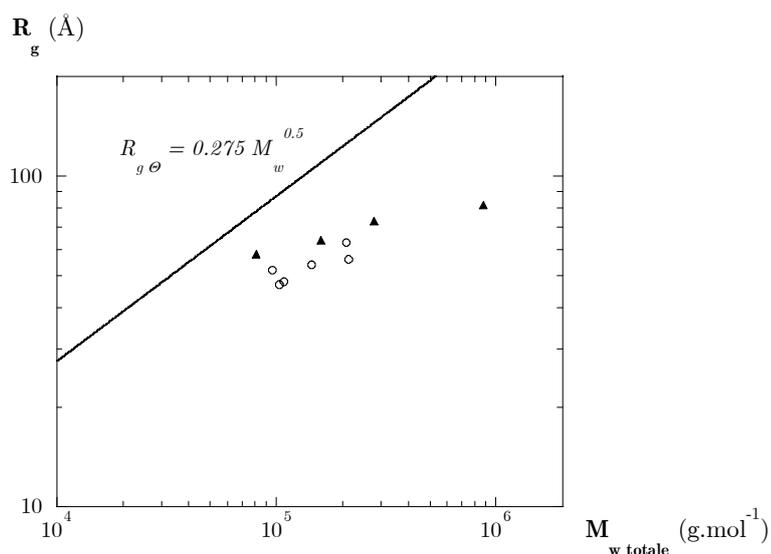


Figure IV-6 Tracé de $R_{g\ PM}$ en fonction de la masse molaire $M_{w\ PM}$

- $M_{w\ branche} \geq 18\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$
- ▲ $M_{w\ branche} \leq 8\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$

Dans notre étude, les PMs à branches courtes, possèdent des DP_{tronc} supérieurs à ceux des PMs à branches longues (à l'exception de PNB49-PSH180). Les PMs à branches courtes affichent donc une densité supérieure. Nous verrons par la suite si cela est lié à des conformations différentes.

◆ Influence de la longueur du tronc sur R_g

La figure IV-7 montre la variation de R_g en fonction du DP_{tronc} , avec des symboles différents pour chaque longueur de branche. Elle peut donc être lue de plusieurs façons.

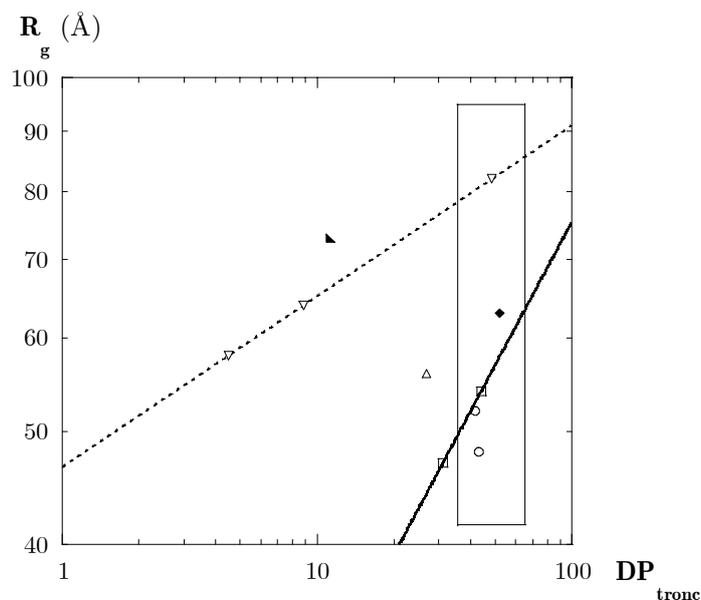


Figure IV-7 Tracé de R_g en fonction de DP_{tronc} (échelle logarithmique)

- $M_{w\ branche} = 2\ 300 - 2\ 500\ \text{g.mol}^{-1}$
- $M_{w\ branche} = 3\ 300\ \text{g.mol}^{-1}$
- ◆ $M_{w\ branche} = 4\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$
- △ $M_{w\ branche} = 8\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$
- ▽ $M_{w\ branche} = 18\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$
- ▲ $M_{w\ branche} = 25\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$

A DP_{tronc} quasi identique, il apparaît une zone (rectangle) contenant des points qui correspondent à différentes longueurs de branches. Il est clair dans ce domaine que R_g augmente avec la masse molaire des branches, pour un DP_{tronc} donné.

◆ Influences conjointes de la longueur des branches et du tronc sur $R_{g, PM}$

Introduisons une nouvelle variable : $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$, représentative de l'architecture des PMs, et peut-être aussi de leur forme : pour des branches longues et un tronc court, le PM devrait adopter une forme plutôt sphérique, alors que pour un tronc long et des branches courtes, il devrait se comporter comme un cylindre plus ou moins flexible selon la longueur du tronc.

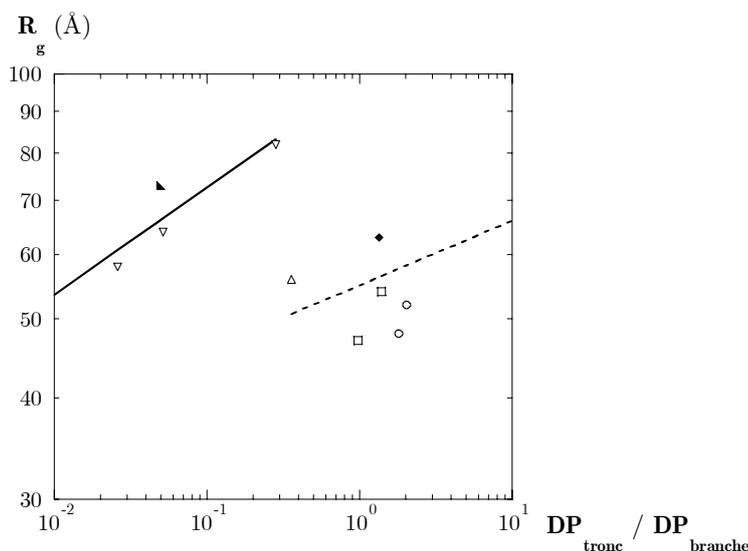


Figure IV-8 Tracé de R_g en fonction de $DP_{\text{tronc}}/DP_{\text{branche}}$ (échelle logarithmique)

- $M_{w, \text{branche}} = 2\,300 - 2\,500 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_{w, \text{branche}} = 3\,300 \text{ g.mol}^{-1}$
- ◆ $M_{w, \text{branche}} = 4\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- △ $M_{w, \text{branche}} = 8\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- ▽ $M_{w, \text{branche}} = 18\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- ▲ $M_{w, \text{branche}} = 25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

Sur la figure IV-8, deux tendances se dégagent à nouveau : les tailles des PMs se différencient d'une part suivant la **valeur du rapport r** , d'autre part suivant la **longueur des branches**.

Pour les PMs aux branches courtes ($\leq 8000 \text{ g.mol}^{-1}$), l'effet de DP_{tronc} sur la taille du PM apparaît plus important que pour les PMs à branches longues ($\geq 18000 \text{ g.mol}^{-1}$). Il se trouve aussi que ces deux groupes correspondent à deux domaines de valeurs de r :

- $r < 0.1$ pour les PMs aux branches longues qui possèdent un tronc relativement court (à l'exception de PNB49-PSH180) ;
- $r > 1$, pour les PMs aux branches courtes qui possèdent tous un tronc relativement long (à l'exception de PNB27-PSH80).

La taille de l'objet semble donc aussi reliée à la conformation.

Pour $0.1 < r < 1$, domaine qui concerne les PMs PNB49-PSH180 ($r = 0.36$) et PNB27-PSH80 ($r = 0.28$), nous pouvons aussi observer que pour une valeur de r comparable, la longueur des branches va fortement influencer la taille du PM. Nous verrons par la suite (§IV.2.5) qu'effectivement ces PMs présentent des conformations intermédiaires à celles des PMs à branches courtes et tronc long ($r < 0.1$) et des PMs à branches longues et tronc court ($r > 1$).

En résumé, nous avons, à ce stade, établi le fait que nos objets étaient plus compacts que ne l'étaient leurs équivalents en masse linéaires. Ceci est un effet de l'architecture ramifiée de nos polymères. De plus, nous avons mis en avant l'existence de deux groupes de PMs, qui se distinguent par la longueur de leur branche et la valeur du rapport $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$, et qui correspondent certainement à des conformations différentes.

IV.2.2.3. Description des agrégats

Nous avons choisi de regarder l'évolution du rapport des masses en fonction du rapport $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$ (cf. Fig. IV-9 et Tableau IV-2). En considérant que ce rapport est indicatif de

la proportion en agrégats, nous constatons deux tendances :

- de façon évidente en ce qui concerne les PMs à branches longues, la quantité d'agrégats augmente avec la longueur du tronc ;
- pour une même valeur de r (en l'occurrence $r \sim 0.3$), la quantité d'agrégats augmente avec la longueur des branches.

Tableau IV-2 Tableau récapitulatif des masses molaires relatives aux solutions de PMs

échantillon	M_w mesurée (g.mol ⁻¹)	M_w PM (g.mol ⁻¹)	$r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$	$\frac{M_w \text{ agrégat}}{M_w \text{ PM}}$
PNB11-PSD250	360 000	279 000	0.05	1.29
PNB5-PSH180	100 000	160 000	0.03	1.23
PNB9-PSH180	214 000	81 000	0.05	1.34
PNB49-PSH180	1 240 000	876 000	0.28	1.41
PNB27-PSH80	260 000	214 000	0.36	1.22
PNB52-PSH40	233 000	208 000	1.35	1.12
PNB31-PSH33	129 000	103 000	0.98	1.25
PNB44-PSH33	175 000	145 000	1.38	1.21
PNB43-PSH25	135 000	108 000	1.80	1.25
PNB42-PSD23	113 000	96 000	2.03	1.18

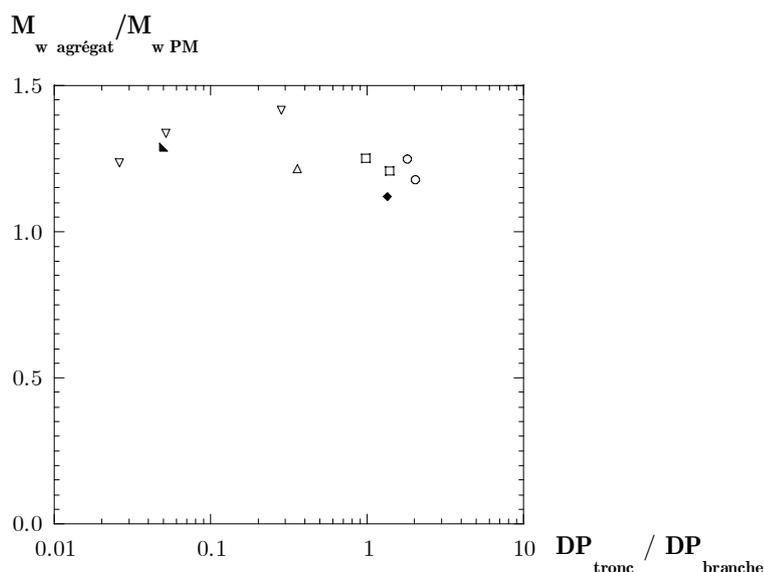


Figure IV-9 Tracé du rapport des masses en fonction de $DP_{\text{tronc}}/DP_{\text{branche}}$ (échelle semi-logarithmique)

- $M_{w \text{ branche}} = 2\,300 - 2\,500 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_{w \text{ branche}} = 3\,300 \text{ g.mol}^{-1}$
- ◆ $M_{w \text{ branche}} = 4\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- △ $M_{w \text{ branche}} = 8\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- ▽ $M_{w \text{ branche}} = 18\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- ▲ $M_{w \text{ branche}} = 25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

Nous envisageons par conséquent que l'agrégation se produise par interpénétration entre deux PMs voisins. La différence observée entre les PMs à branches courtes et longues proviendrait du fait que plus les branches sont longues, plus les objets sont interpénétrés. Plus elles seront courtes, plus il sera facile pour les branches de se désengager. Ce phénomène d'agrégation semble accentué par la présence d'un tronc long permettant des liens simultanés entre plusieurs branches, la possibilité de désengagement simultanée de l'ensemble de ces liens étant alors plus faible (comme pour l'adsorption en plusieurs sites d'une chaîne polymère). Nous avons tenté d'illustrer ce dernier point sur le schéma suivant :

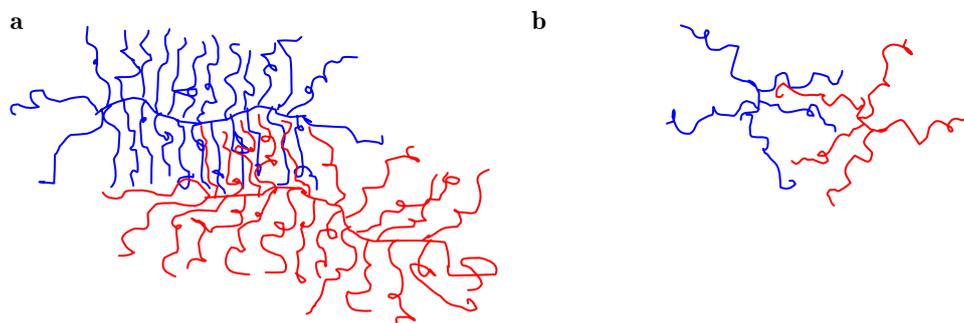


Schéma IV-3 a) PMs à branches et tronc long; b) PMs à branches longues et tronc court

Comme nous le verrons plus loin, nous retrouvons ce phénomène d'agrégation en bon solvant, qui pourtant devrait mieux solvater les chaînes.

IV.2.3. Aspects caractéristiques du branchement

Le domaine des petits q auquel nous nous sommes intéressé jusqu'à présent nous a permis de mesurer les tailles globales significatives de nos polymères ramifiés (R_g et M_w et agrégats). Les domaines de q plus grand vont nous informer sur la conformation des PMs. Nous utiliserons la représentation en $q^\alpha I(q)$, avec $\alpha = 2$ en solvant Θ , pour caractériser l'arrangement et la conformation des branches.

La figure IV-10 présente donc le tracé de $q^2 I/Kc$ en fonction de qR_g pour des PMs avec différentes longueurs de branches.

$$q^2 I/Kc \text{ (\AA}^{-2} \cdot \text{g.mol}^{-1}\text{)}$$

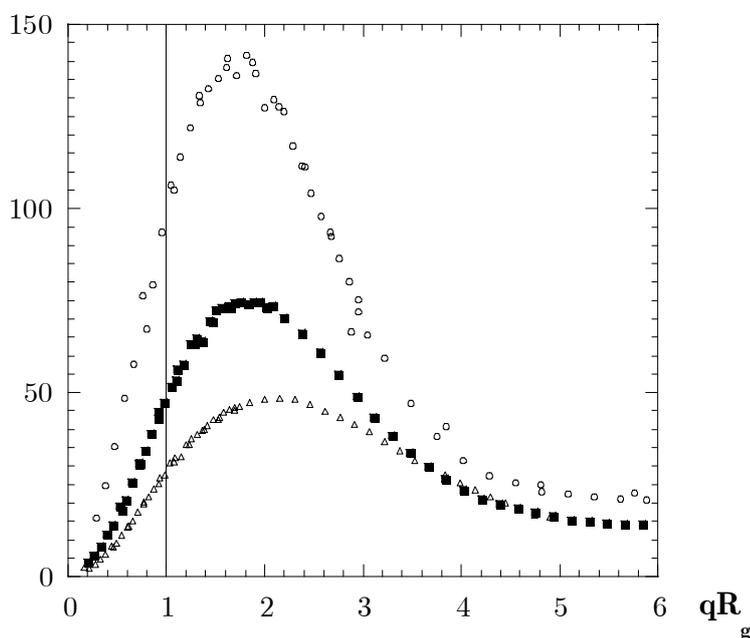
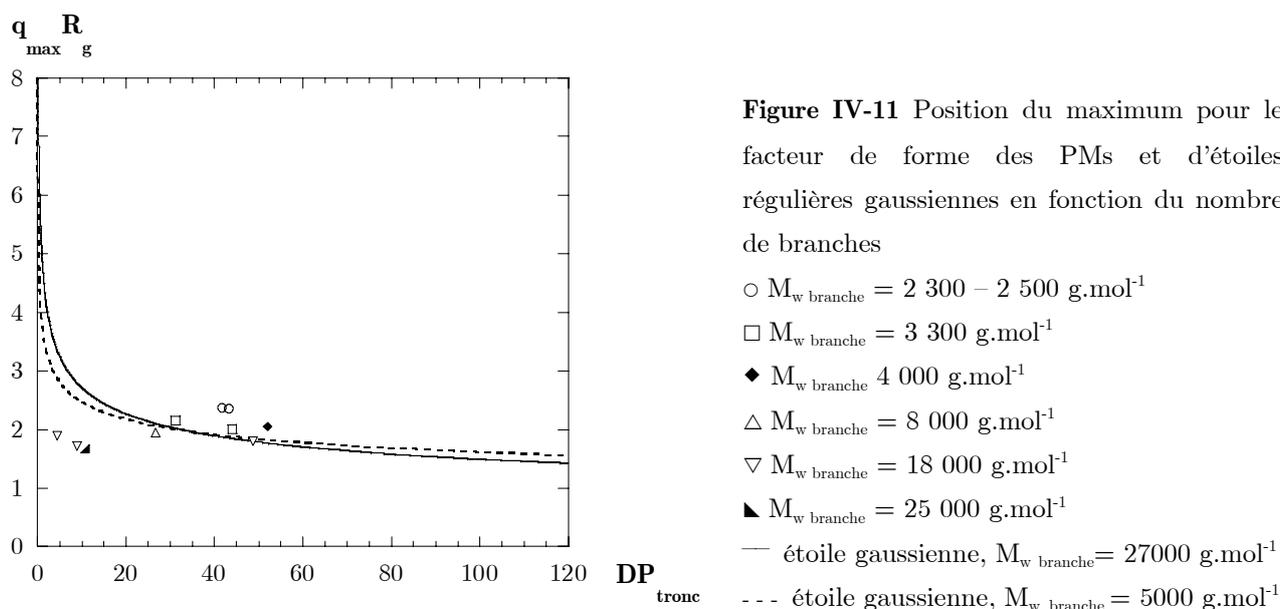


Figure IV-10 $q^2 I/Kc$ en fonction de qR_g :
effet de la longueur des branches

- PNB49-PSH180 $M_{w \text{ branche}} = 18\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- PNB27-PSH80 $M_{w \text{ branche}} = 8\,000 \text{ g.mol}^{-1}$
- △ PNB31-PSH33 $M_{w \text{ branche}} = 3\,300 \text{ g.mol}^{-1}$

L'allure de la courbe obtenue est la même que pour les polymères ramifiés en étoile (chap. III équation(18)) (cf. figure IV-1), de conformation décrite et connue dans la littérature. Nous constatons que la position du maximum n'est pas la même pour les trois PMs. En ce qui concerne les étoiles, une relation $R_{\text{raw}} = q_{\text{max}} R_g(f)$ a été établie par Rawiso¹ entre $q_{\text{max}} R_g$ (q_{max} étant l'abscisse du maximum de $q^2 I/Kc$) et le nombre de branches f de l'étoile, comme le montre la figure IV-11. A priori, la longueur des branches de l'étoile n'affecte pas, ou très peu, cette relation : les courbes se superposent pour $M_{w \text{ branche}} = 5000$ et 27000 g.mol^{-1} . Toujours sur cette même figure, sont reportés les points correspondants à $q_{\text{max}} R_g$ en fonction de DP_{tronc} pour nos PMs. A l'inverse des étoiles, nous observons un effet net de la longueur des branches : il est impossible de tracer une courbe unique tenant compte de tous les PMs. Ceci confirme l'influence commune de la longueur des branches et du tronc et démontre la différence entre nos objets et les polymères en étoile.



Remarque : par contre, les mesures effectuées sur le PNB52-PSH40 en solvant Θ à différentes concentrations (§IV.2.1.) démontrent l'absence de variation de la position de la bosse avec la concentration. Nous pouvons donc écarter un éventuel effet de la concentration sur la variation de la position de q_{max} selon les différents PMs.

Le tracé de q_{max} en fonction de R_g (cf. figure IV-12) permet d'observer une évolution cohérente de la position du maximum en fonction de R_g . Comme nos PMs possèdent des caractéristiques différentes, il est encore une fois impossible d'établir une loi unique entre les deux paramètres. Toutefois, nous pouvons dégager différents groupes de points et une évolution de q_{max} différente pour chaque groupe de masse $M_w \text{ branche}$. Les points semblent s'aligner sur une série de courbes $q_{\text{max}} = A \cdot R_g^{-1}$, où A dépend de la masse des branches. Rappelons les cas des molèles d'une sphère et d'un cylindre pour lesquels la relation $q_{\text{max}} = A_{\text{cylindre}} \cdot (R_{\text{cylindre}})^{-1}$, $q_{\text{max}} = A_{\text{sphère}} \cdot (R_{\text{sphère}})^{-1}$ est valable, avec A_{cylindre} différent de $A_{\text{sphère}}$.

Par analogie, nous pouvons donc voir dans cette représentation une transition d'une conformation plus sphérique à une conformation plus cylindrique, par l'évolution du facteur A . Cette observation se verra par la suite confirmée lors de la description plus précise de la conformation des PMs (ajustement des modèles géométriques).

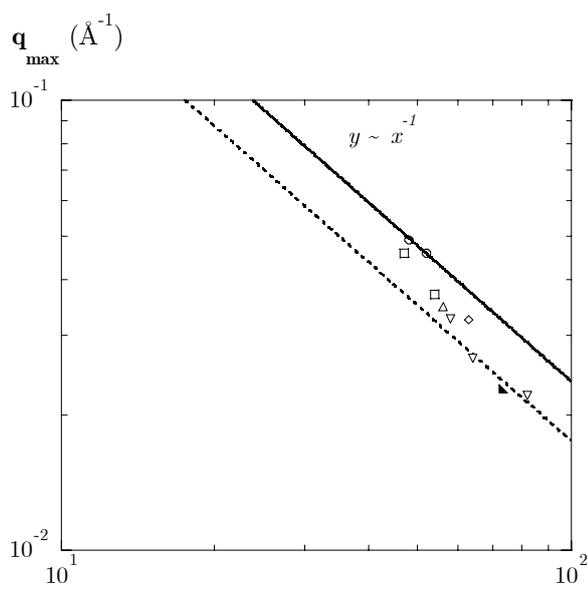


Figure IV-12 Tracé de q_{\max} en fonction de R_g (échelle logarithmique)

○ $M_w \text{ branche} = 2\,300 - 2\,500 \text{ g.mol}^{-1}$

□ $M_w \text{ branche} = 3\,300 \text{ g.mol}^{-1}$

◇ $M_w \text{ branche} = 4\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

△ $M_w \text{ branche} = 8\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

▽ $M_w \text{ branche} = 18\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

▾ $M_w \text{ branche} = 25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

Le tracé de $y \sim x^{-1}$ fait référence à la relation reliant q_{\max} et R_g pour une sphère $q_{\max} \sim R_{\text{sphère}}^{-1}$ ou un cylindre $q_{\max} \sim R_{\text{cylindre}}^{-1}$

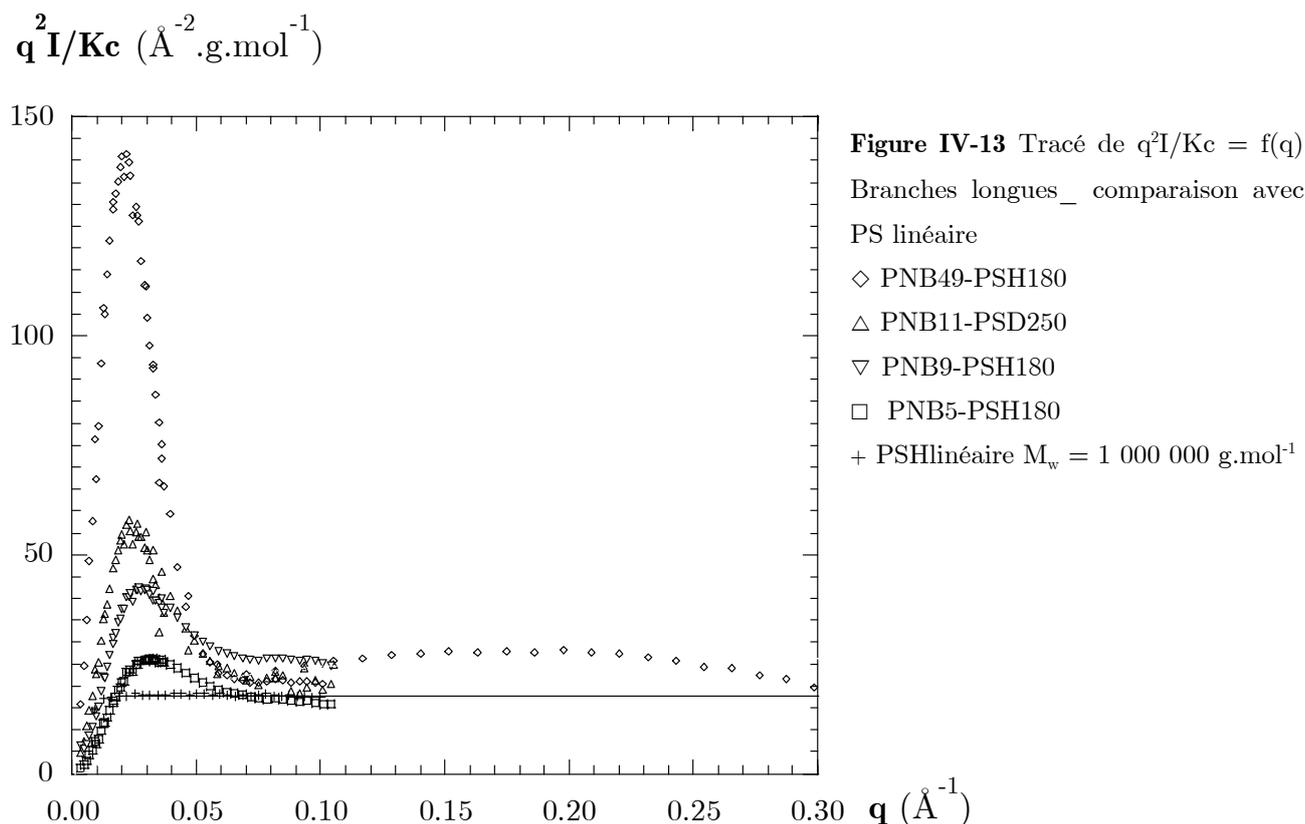
IV.2.4. Conformation locale des PMs en solvant Θ

Le domaine des plus grands q permet d'accéder à la conformation locale, c'est-à-dire de quelques unités statistiques : ceci concerne en principe à la fois les branches de PS et le tronc de PNB.

Les figures IV-13 et IV-14 représentent les tracés de $q^2 I / Kc = f(q)$ pour les PMs à branches longues (cf. Fig. IV-13) ($M_w \text{ branches} \geq 18000 \text{ g.mol}^{-1}$) et ceux à branches courtes (cf. Fig. IV-14) ($M_w \text{ branches} \leq 8000 \text{ g.mol}^{-1}$).

IV.2.4.1. Branches longues

Nous observons sur la figure IV-13 la présence d'un plateau à partir de $q \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$. Nous en déduisons qu'à l'intérieur du PM, la branche de PS se comporterait comme un PS linéaire en solvant Θ . Les **branches** auraient donc une **conformation gaussienne**, alors que nous pouvions nous attendre à ce qu'elles soient plus étirées pour des raisons d'exclusion stérique. Une conformation gaussienne des branches n'est pas en désaccord avec les travaux antérieurs de la littérature. En effet, si la première étude effectuée sur des PMs (tronc de PMMA et branches de PS) par Wintermantel et al.⁵ supposent que les branches sont étendues, aucune preuve n'est apportée. Par la suite, la même équipe⁶ décrit une conformation gaussienne pour les branches de PS à partir de mesures par diffusion de rayons X. L'hypothèse gaussienne est aussi proposée par Nemoto et al.⁷ pour interpréter des mesures de diffusion de lumière dynamique. Cependant, tous les travaux cités s'appuient sur des mesures et des interprétations indirectes. Par la présence de ce plateau en représentation $q^2 I(q)$, nous **démontrons** ici que les branches de nos PMs adoptent bien une conformation gaussienne.



Cependant il apparaît des différences avec les chaînes linéaires. D'une part, nous avons comparé les valeurs des plateaux des PMs et d'un PS linéaire en solvant Θ (mesurées en intensité absolue) et constaté, comme le montre la figure IV-13, que les valeurs des plateaux présentés par les PMs sont supérieures à celle d'un PS linéaire en solvant Θ . Rappelons que ce domaine de q correspond aussi à la description de la conformation du tronc de PNB.

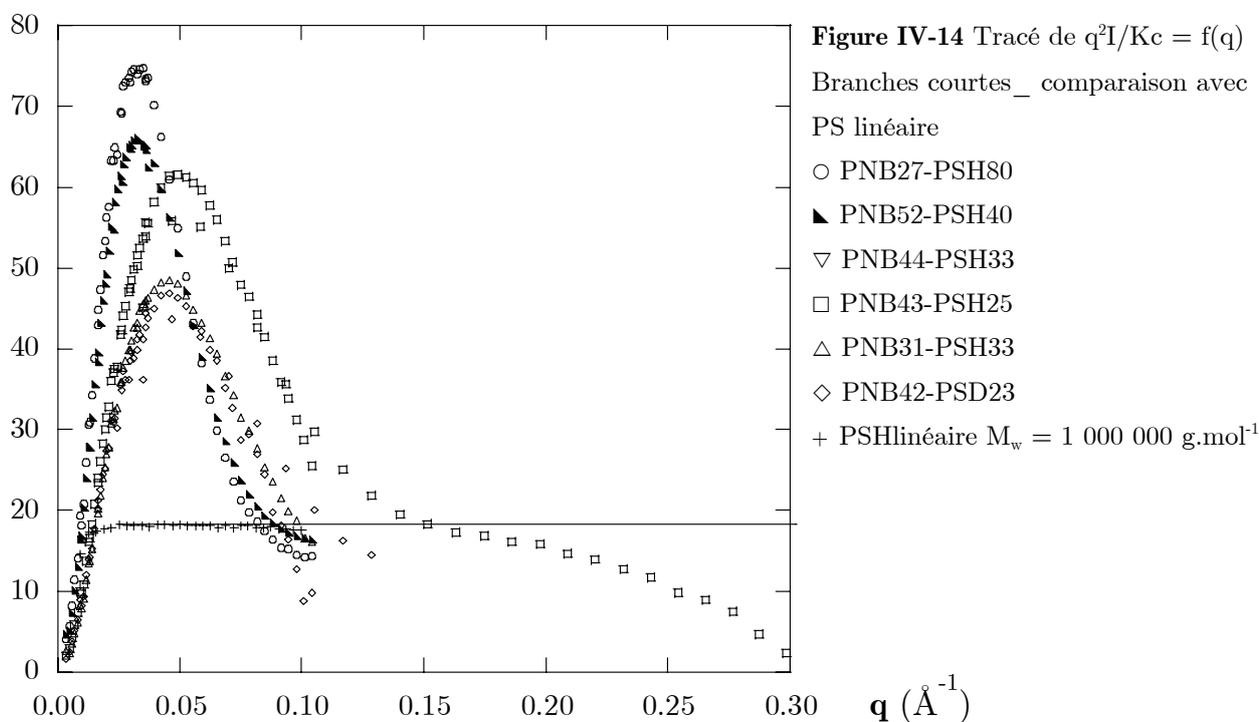
D'autre part, aux plus grands q , nous observons une remontée du signal en q^2I . Nous pensons que cela est dû à la conformation étendue du tronc, qui serait aussi à l'origine de l'écart entre le plateau des PMs et celui d'une chaîne gaussienne. En effet, une conformation étendue du tronc, comme mesurée pour le polynorbornène seul par R. Duplessix et al.⁸, entraînerait une remontée du signal dû au tronc dans cette même zone.

IV.2.4.2. Branches courtes

Dans le cas des PMs à branches "courtes", nous n'observons pas de plateau, comme le montre la figure IV-14 : aux plus grandes valeurs de q , q^2I/Kc chute lorsque q augmente. Notons qu'en raison du faible nombre d'unités statistiques, les branches ne sont pas beaucoup plus longues que ne l'est la longueur de persistance. Il semble alors difficile qu'elles adoptent une conformation autre que celle d'une chaîne étendue⁹. Ainsi, pour une masse molaire $M_{w\text{ branche}} = 3300\text{ g.mol}^{-1}$, le rayon de giration en solvant Θ et en présence de forces de volume exclu sera identique (16 \AA). Ceci ne justifie cependant pas la chute de

l'intensité aux plus grands vecteurs de diffusion (pour un objet rigide l'intensité I varie en q^{-1} , ce qui mènerait à une croissance de q^2I). Il est possible que cette décroissance soit due à la conformation globale de l'objet, comme nous le verrons par la suite.

$$q^2 I / Kc \text{ (}\text{\AA}^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$



IV.2.5. Ajustement de modèles géométriques

L'objectif de ce chapitre est de modéliser la conformation des PMs. Pour cela, nous avons d'abord utilisé des modèles géométriques "simples", tels que celui du **cylindre non-orienté** ou d'**étoile gaussienne**. Nous avons ensuite utilisé des modèles plus complexes, tels que les **modèles de micelle** dont nous avons fait varier la forme géométrique du cœur. L'ensemble de ces modèles est décrit dans le chapitre III *Extrapolation des mesures d'intensités par DNPA §II.2. Modèles géométriques.*

Après avoir défini notre méthode d'ajustement entre le facteur de forme du modèle et les données expérimentales, nous discuterons des valeurs obtenues pour les différents paramètres selon le modèle utilisé. Nous verrons que le rapport $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$ permet de délimiter des régions de conformation des PMs différentes.

IV.2.5.1. Principe de l'ajustement

Nous avons précédemment défini **deux régimes de conformations distinctes**. Nous allons voir que les modèles correspondent bien aux formes auxquelles nous pouvons nous attendre, selon le rapport r .

- les PMs à branches courtes, tronc long, $r > 1$: cylindre, modélisé par une micelle à cœur cylindrique sur lequel sont attachés des chaînes gaussiennes ;
- les PMs à branches longues, tronc court, $r < 0.1$: étoile ;
- pour les deux PMs dits "intermédiaires" PNB49-PSH180 et PNB27-PSH80 ($r \sim 0.3$), nous avons utilisé deux approches
 - la somme du signal d'une sphère et d'une chaîne linéaire gaussienne, satisfaisante pour ces deux cas d'école ;
 - un modèle de micelle de Pedersen, à cœur compact sphérique recouvert d'une couronne de chaînes gaussiennes.

Modèle d'étoile gaussienne

Deux paramètres interviennent dans le facteur de forme de l'étoile : R_g^E , le rayon de giration de l'étoile, et f , le nombre de branches. Nous imposons ici $f = DP_{\text{tronc PM}}$ et faisons varier R_g^E de façon à ajuster la position du maximum en représentation $q^2I(q)$. Si aucune valeur de R_g^E ne permet de retrouver cette position, nous faisons alors varier f et R_g^E de façon à trouver un compromis. Enfin, nous imposons M_w au PM de façon à ce que les amplitudes de $P(q)_{\text{PM}}$ et $P(q)_{\text{modèle}}$ coïncident au mieux. A partir des valeurs des paramètres obtenues, il est possible de remonter aux rayons de giration des branches, R_g^B .

Modèle de cylindre non-orienté

Nous cherchons tout d'abord une similitude dans l'allure des courbes expérimentales et calculées. Le tracé en $q^2I(q)$ permet tout d'abord de déterminer le rayon du cylindre. En effet, la position de la bosse, observée aussi dans le cas du facteur de forme d'un cylindre, varie avec la valeur de R . Une fois cette valeur déterminée, on fait varier L , de façon à ce que le modèle, aux plus grands q , s'ajuste aux données expérimentales le mieux possible. La variation de L va modifier en effet la pente de la courbe dans les représentations q^2I ou $\ln(qI) = f(q)$. Enfin, une fois l'allure de la courbe de calcul ajustée au mieux à celle du PM, nous faisons varier la masse molaire à imposer à $P_{\text{PM}}(q) = \frac{I(q)_{\text{PM}}}{K c M_w \text{ imposée}}$ jusqu'à ce que les amplitudes de $P(q)_{\text{PM}}$ et $P(q)_{\text{modèle}}$ coïncident. Nous obtenons donc trois paramètres caractéristiques pour chacun des PMs modélisés par le cylindre non-orienté : R , le rayon du cylindre, L , sa longueur et $M_w \text{ imposée}$, la masse molaire imposée au PM.

Modèle des micelles à cœur sphérique ou cylindrique¹⁰

Pour r supérieur à 1, si le modèle de cylindre non-orienté est satisfaisant, celui de micelle à cœur cylindrique l'est d'autant plus et permet une description plus précise des PMs.

Pour les PMs dits "intermédiaires", nous avons utilisé le modèle de micelle à cœur

sphérique de rayon R et possédant une couronne constituée de chaînes gaussiennes de rayon de giration $R_g^{\text{chaîne}}$ (cf. Schéma IV-4).

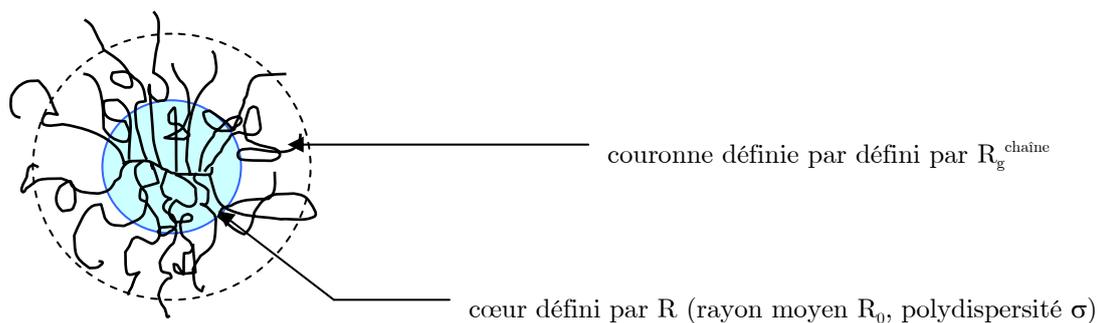


Schéma IV-4 Représentation simplifiée d'une micelle à cœur sphérique

De nombreux paramètres interviennent dans les expressions des facteurs de forme du modèle de micelle à cœur sphérique ou cylindrique. Cependant, il nous est possible d'imposer certaines valeurs : le nombre de chaînes N est égal au degré de polymérisation du tronç; le contraste K_{couronne} correspond au contraste du PS dans le solvant considéré. Nous supposons que la densité du cœur est quant à elle différente de celle de la couronne, ce qui doit affecter le contraste $K_{\text{cœur}}$ comparé à K_{couronne} . Nous introduisons une variable x de façon à ce que $K_{\text{cœur}} = x \cdot K_{\text{couronne}}$.

Nous ajustons ensuite le modèle à la courbe expérimentale, en faisant varier le rayon de giration des chaînes présentes dans la couronne $R_g^{\text{chaîne}}$, le rayon moyen du cœur sphérique R_0 ou le rayon du cylindre R_c et sa longueur L , et finalement la polydispersité du cœur σ .

Comme nous le montrerons par la suite, dans le cas du modèle à cœur cylindrique, l'introduction d'une polydispersité ne permet pas une meilleure description des PMs concernés (ceux à branches courtes) et nous nous sommes donc dans ce cas limité à utiliser un modèle monodisperse.

IV.2.5.2. Analyse des conformations à l'aide des modèles

PMs à branches courtes et tronç long

Pour $r = \frac{DP_{\text{tronç}}}{DP_{\text{branche}}} > 1$, comme indiqué précédemment, nous avons utilisé le modèle de cylindre non orienté, puis celui de micelle à cœur cylindrique. En effet, la présence des branches courtes et d'un tronç long nous incite à imaginer une forme anisotrope pour les PMs concernés. La figure IV-15 représente une courbe typique expérimentale obtenue dans cet exemple pour le PNB43-PSH25 ainsi que les ajustements par les modèles de cylindre non orienté et de micelle à cœur cylindrique mono- et polydisperse en représentation $q^2 I(q)$, type de tracé qui a été utilisé pour l'ajustement.

Cette figure montre de façon nette que le modèle de micelle à cœur cylindrique permet une

meilleure description des courbes expérimentales que celui de simple cylindre. Nous constatons que l'introduction d'une polydispersité du rayon du cœur n'améliore pas la description de la conformation. En effet, elle accroît l'intensité aux plus grands q , ce qui est contraire aux mesures expérimentales. De plus, le domaine des grands q correspond à la conformation locale du tronc et des branches, or nous négligeons ici la présence du tronc, alors qu'il pourrait être responsable de la chute du signal.

$$q^2 I (\text{\AA}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1})$$

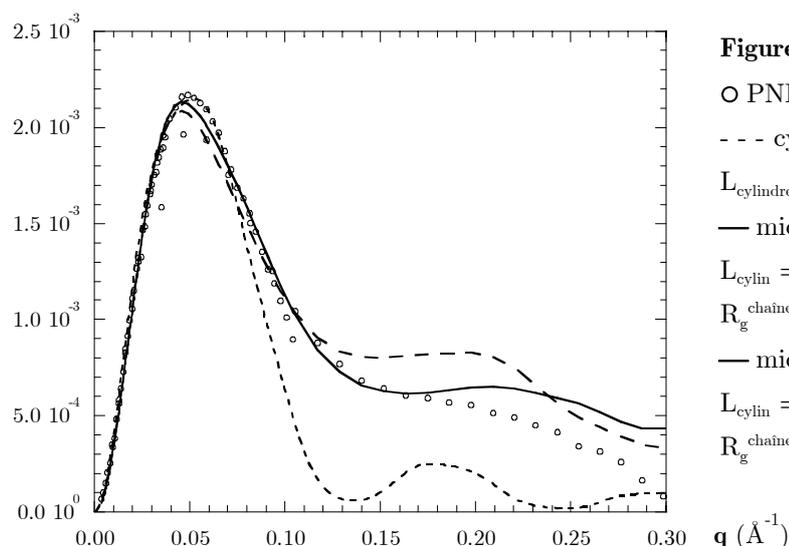


Figure IV-15 Tracé de $q^2 I(q)$

○ PNB43-PSH25 dans le cyclohexane

- - - cylindre non-orienté

$L_{\text{cylindre}} = 175 \text{ \AA}$ et $R_{\text{cylindre}} = 29 \text{ \AA}$

— micelle à cœur cylindrique monodisperse

$L_{\text{cylin}} = 95 \text{ \AA}$, $R_{\text{cylin}} = 14 \text{ \AA}$,

$R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 13 \text{ \AA}$, $x = 61\%$

— micelle à cœur cylindrique polydisperse

$L_{\text{cylin}} = 95 \text{ \AA}$, $R_{\text{cylin}} = 14 \text{ \AA}$,

$R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 13 \text{ \AA}$, $x = 61\%$, $\sigma = 0.9 \text{ \AA}$

Les valeurs des paramètres du modèle de micelle à cœur cylindrique que nous avons ajustés ($R_{\text{cœur}}$, $L_{\text{cœur}}$, $R_{\text{g}}^{\text{chaîne}}$, x) pour chacun des PMs sont rapportées dans le tableau IV-3.

La valeur de L_{cylindre} reste quasi identique pour l'ensemble de ces échantillons (si l'on tient compte d'une incertitude de 10%). Or, la valeur du DP_{tronc} varie elle aussi très peu, ce qui suggère que L_{cylindre} dépendrait directement de cette dimension.

Tableau IV-3 Récapitulatif des paramètres du modèle micelle à cœur cylindrique ajusté aux PMs (dimensions en \AA)

échantillon	$R_{\text{g}}^{\text{branche}}$ ^a	R_{g}	$R_{\text{inertie PM}}$ ^b	R_{cylin}	L_{cylin}	$R_{\text{inertie cylindre } \alpha = 0^\circ}$ ^c	$R_{\text{g}}^{\text{chaîne}}$	x (%)
PNB42-PSD23	13	52	30	18 ± 0.3	188 ± 5	28	14 ± 1	74 ± 1
PNB31-PSH33	16	47	27	21 ± 0.4	114 ± 3	33	8 ± 0.8	85 ± 4
PNB44-PSH33	16	54	31	20 ± 0.3	130 ± 3	38	11 ± 0.6	61 ± 3
PNB43-PSH25	14	48	28	14 ± 0.2	95 ± 3	27	13 ± 0.4	61 ± 4
PNB52-PSH40	17	63	36	21 ± 0.1	103 ± 2	30	20 ± 0.3	53 ± 0.1

^a calculé à partir de la masse molaire des branches en utilisant l'expression (10)

^b $R_X^2 = R_Y^2 = R_Z^2$ et $R_g^2 = R_X^2 + R_Y^2 + R_Z^2 \rightarrow R_X^2 = R_g^2/3$

^c Pour un cylindre, la distance d'inertie dans la direction α est $R_{\alpha}^2 = \frac{L^2 \cos^2 \alpha}{12} + \frac{R^2 \sin^2 \alpha}{4}$. Pour $\alpha = 90^\circ$, $R_{\text{inertie}}^2 = R^2/4$, et $\alpha = 0^\circ$, $R_{\text{inertie}}^2 = L^2/4$

Notons tout de même la différence affichée par deux PMs quasi identiques (PNB42-PSD23 et PNB43-PSH25) pour L_{cylindre} provient du fait que PNB42-PSD23 est le seul échantillon à avoir été mesuré sur un plus large domaine de q , permettant un meilleur ajustement des données expérimentales par le modèle.

La comparaison entre le rayon d'inertie du cœur cylindrique dans la direction $\alpha = 0$ degrés, $R_{\text{inertie cylindre } \alpha=0^\circ}$, et celle du rayon d'inertie du PM, $R_{\text{inertie PM}}$, démontre que notre modèle décrit de façon cohérente ces PMs. D'autre part, nous constatons que les valeurs calculées pour $R_g^{\text{chaîne}}$ varient d'un PM à l'autre tout en restant proches de celles de R_g^{branche} calculé. Ceci peut avoir plusieurs origines :

- Nous assimilons le cœur de nos PMs à des cylindres dont l'axe de rotation serait leur tronc. Or, le tronc n'est certainement pas un axe "parfait" et, en réalité, il ondule autour de la position de l'axe du cylindre imaginaire. Ces fluctuations induisent une estimation de rayon du cylindre supérieure à leur valeur réelle (cf. Schéma IV-5). De même, la valeur calculée pour $R_g^{\text{chaîne}}$ est une estimation et tient compte des fluctuations de la taille des chaînes dans la couronne, due à l'ondulation du tronc.
- Lorsque nous ajustons le modèle de micelle à cœur sphérique, la valeur de R_{cylindre} est forcément liée à celle de L_{cylindre} . Pour une même longueur du cylindre, le tronc peut être plus ou moins étendu suivant la longueur des branches, comme le montre le schéma IV-5. Ceci explique les valeurs comparables de L_{cylindre} de PNB42-PSD23 et PNB52-PSH40, quand les valeurs de R_{cylindre} et $R_g^{\text{chaîne}}$ sont différentes, ainsi que la taille des branches.

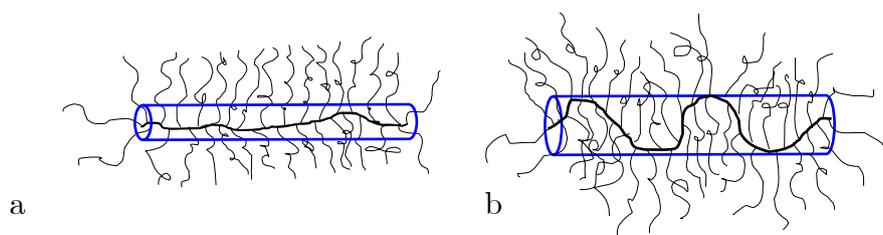


Schéma IV-5 Représentation simplifiée (a) d'un PM à tronc long et branches courtes (b) d'un PM à branches et tronc plus longs que le précédent

Modèle d'étoile gaussienne ajusté aux PMs à branches longues et tronc court

Lorsque $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$ est inférieur à 0.1 - PMs à branches longues et tronc court, nous avons ajusté nos données expérimentales par le modèle d'étoile gaussienne. Ce dernier convient particulièrement pour la description des PMs PNB5-PSH180 (cf. Figure IV-16) et PNB9_PSH180, à tronc très court. Par contre, pour des longueurs de tronc plus élevées ($DP_{\text{tronc}} \geq 11$), nous observons une déviation aux plus grands q dont l'origine est

probablement la présence du tronc, qui ne permet plus une bonne description en termes de cœur de l'étoile.

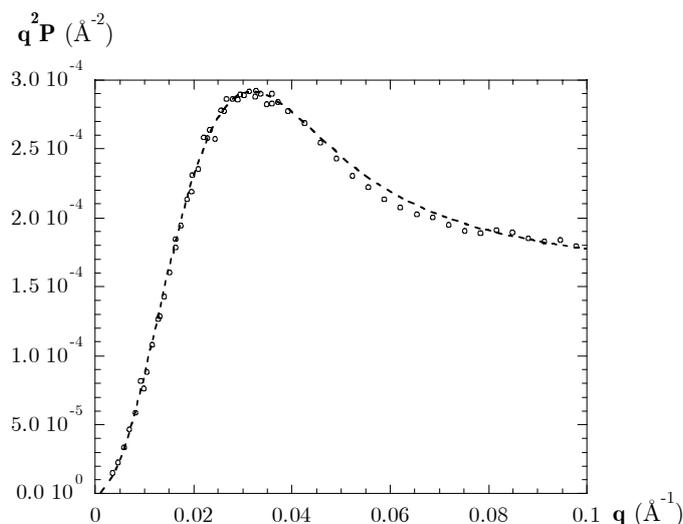


Figure IV-16 Tracé de $q^2P(q)$ pour PNB5-PSH180 - - - Ajustement par le modèle d'étoile gaussienne
 $f = 8$, $R_g^B = 40 \text{ \AA}$ et $R_g^E = 67 \text{ \AA}$,
 $M_w \text{ imposée} = 90\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

Le tableau IV-4 résume les valeurs des paramètres du modèle d'étoile gaussienne ajusté à nos systèmes. Deux remarques peuvent être faites :

- le $R_g^{\text{branche calculé}}$ correspond à des masses supérieures aux masses réelles des branches ($R_g^{\text{branche calculé}} > R_g^{\text{branche } \ominus}$). Cela signifie-t-il que les branches sont plus étendues que dans une conformation gaussienne, ou ceci est-il dû à la présence du tronc ? Pourtant, les courbes expérimentales présentent un plateau dans la représentation $q^2I(q)$, indiquant une conformation gaussienne des branches ;
- le $R_g^{\text{étoile calculé}}$ est légèrement supérieur à R_g .

Tableau IV-4 Récapitulatif des paramètres du modèle d'étoile gaussienne ajusté aux PMs

échantillon	R_g (Å)	M_w (g.mol ⁻¹)	R_g^{branche} (Å) ^a	f ^b	$R_g^{\text{branche déduit}}$ (Å)	$R_g^{\text{étoile}}$ (Å)	$M_w \text{ imposée}$ (g.mol ⁻¹)
PNB11-PSD250	73	279 000	44	16	52	89	350 000
PNB5-PSH180	58	100 000	37	8	40	67	90 000
PNB9-PSH180	64	160 000	37	8	46	76	190 000

^a calculé à partir de la masse molaire des branches en utilisant l'expression (10)

^b f = nombre de branches de l'étoile gaussienne équivalente

Nous remarquons que les masses imposées pour ajuster le modèle d'étoile gaussienne à nos courbes expérimentales sont d'autant plus proches des valeurs réelles que le tronc est court. Ce modèle semble donc satisfaisant pour décrire les systèmes pour lesquels $r < 0.1$. Néanmoins les valeurs obtenues pour R_g^B indiquent que ce modèle ne décrit pas parfaitement la réalité. La présence du tronc modifie la conformation idéale.

Cas des PMs dits "intermédiaires"

Nous avons précédemment démontré l'influence prépondérante du rapport $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$ sur

la conformation globale des PMs. Après avoir défini deux types de conformation, il reste à déterminer celle des PMs pour lesquels r est proche de l'unité. Il s'agit de PNB27-PSH80 et PNB49-PSH180. Nous avons voulu utiliser les modèles géométriques - cylindre non orienté et l'étoile gaussienne - utilisés pour les autres PMs, sans résultats satisfaisants.

Nous avons donc choisi le modèle de micelle à cœur sphérique de Pedersen (chap. III §.III.2.2.). Les figures IV-17 et IV-18 montrent un bon accord entre le modèle et la courbe expérimentale, principalement aux plus petits q . De plus, cette description correspond à l'idée que nous pouvions nous faire d'une conformation intermédiaire à celles d'un cylindre et d'une étoile.

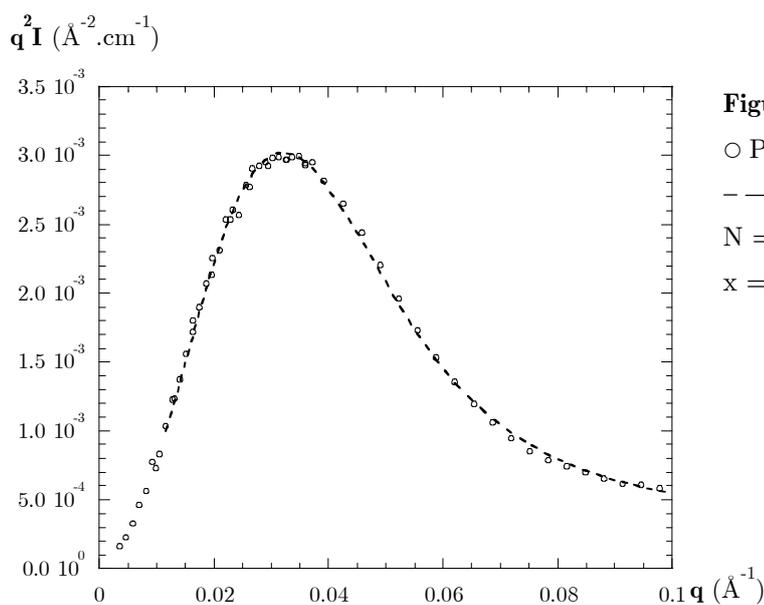


Figure IV-17 Représentation $q^2 I = f(q)$
 ○ PNB27-PSH80 dans le cyclohexane D
 - - - modèle de micelle à cœur sphérique
 $N = 27$, $R_g^{\text{chaîne}} = 20 \text{ \AA}$, $R_0 = 46 \text{ \AA}$,
 $x = 100 \%$ et $\sigma = 8 \text{ \AA}$.

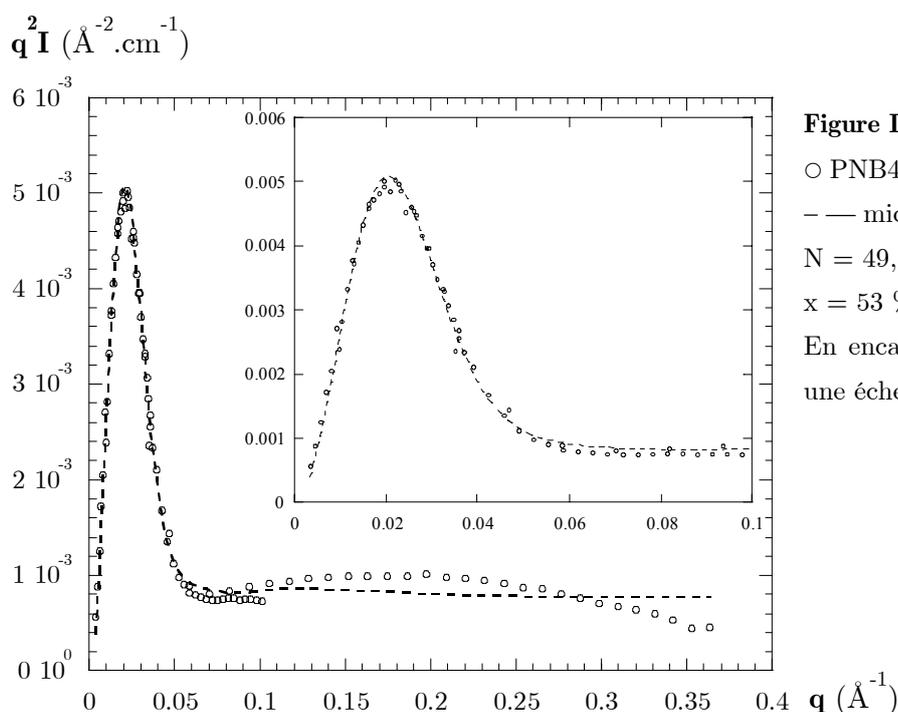


Figure IV-18 Représentation $q^2 I = f(q)$
 ○ PNB49-PSH180 dans le cyclohexane D
 - - - micelle à cœur sphérique
 $N = 49$, $R_g^{\text{chaîne}} = 28 \text{ \AA}$, $R_0 = 60 \text{ \AA}$,
 $x = 53 \%$ et $\sigma = 11 \text{ \AA}$.
 En encart : même représentation sur
 une échelle de q réduite

Le tableau IV-5 présente les valeurs des paramètres déduits du modèle de micelle à cœur sphérique.

Tableau IV-5 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur sphérique ajusté aux PMs

échantillon	R_g (Å)	R_g^{branche} () ^a	$R_g^{\text{chaîne}}$ (Å)	σ (Å)	R_0 (Å)	x (%)
PNB27-PSH80	56	25	20 ± 0.5	8 ± 0.4	46 ± 0.4	100.0 ± 0.3
PNB49-PSH180	82	37	28.0 ± 0.5	11.2 ± 0.7	60 ± 1	53 ± 0.4

^a calculé à partir de la masse molaire des branches en utilisant l'expression (10)

Les valeurs présentées dans ce tableau sont tout à fait cohérentes avec les mesures expérimentales. Les valeurs de $R_g^{\text{chaîne}}$ sont seulement légèrement inférieures à R_g^{branche} , alors qu'une partie de la branche est incluse dans le cœur. Ceci pourrait s'expliquer par l'écart moyen caractérisant la polydispersité du cœur, qui est du même ordre de grandeur que la longueur de la partie incluse.

IV.2.6. Bilan

Nous avons démontré une évolution de la conformation des PMs suivant la longueur des branches et du tronc, plus précisément du rapport $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$. Enfin, nous avons établi que les branches adoptaient une conformation gaussienne, proche de celle d'un PS linéaire en solvant Θ , et que la conformation locale du tronc n'est pas gaussienne mais plutôt étendue.

Intéressons-nous à présent à l'effet des forces de volume exclu sur la conformation globale et locale des PMs.

IV.3. Conformation des PMs en bon solvant

Nous cherchons à définir si l'effet des interactions de volume exclu sur les PMs diffère de celui sur le PS linéaire et si la longueur des branches intervient sur la portée des interactions. De la même façon que nous avons précédemment utilisé les conditions de solvant θ des branches de PS pour les imposer au PM global, nous avons choisi d'utiliser le toluène pour créer des interactions de volume exclu. Ces dernières peuvent entraîner des formes globales différentes de celles en solvant Θ , en relation avec la conformation locale des branches (qui sera observée grâce à un marquage spécifique).

IV.3.1. Premières observations concernant l'effet de la concentration

Nos premières mesures en bon solvant concernent quatre solutions de concentration égale à 1, 2, 5 et 7% pour le système PNB52-PSH40, comme cela a été le cas en solvant Θ . Aux petits q , la figure IV-19 met en évidence un effet de la concentration : $I = f(q)$ présente en effet un maximum d'abscisse variable avec c , pour $c = 5$ et 7%. L'abaissement de I à $q \rightarrow 0$ s'interprète par un effet de répulsion (ou en d'autres mots d'écrantage des fluctuations de concentration de grande taille) dû au volume exclu.

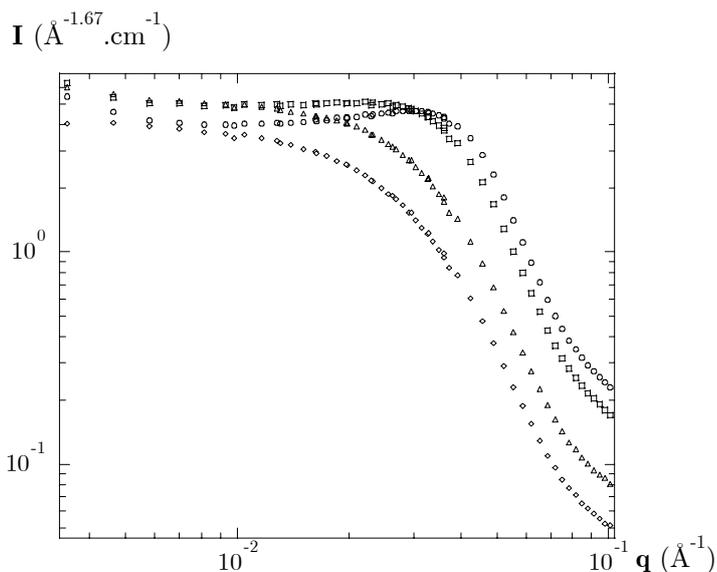


Figure IV-19 Représentation $I = f(q)$ pour PNB52-PSH40 dans le toluène D à quatre concentrations :

- ◇ $c = 1\%$
- △ $c = 2\%$
- $c = 5\%$
- $c = 7\%$

Aux plus grands q , le tracé de $q^{5/3}I(q)$ (cf. Fig. IV-20) présente un plateau, à toute concentration, qui indique une conformation "gonflée" des branches, identique à celle du PS linéaire en bon solvant. Nous observons aussi qu'à partir de $c = 5\%$ le maximum de $q^{5/3}I(q)$ se déplace vers les plus grands q , confirmant la prédominance des interactions dues à la concentration.

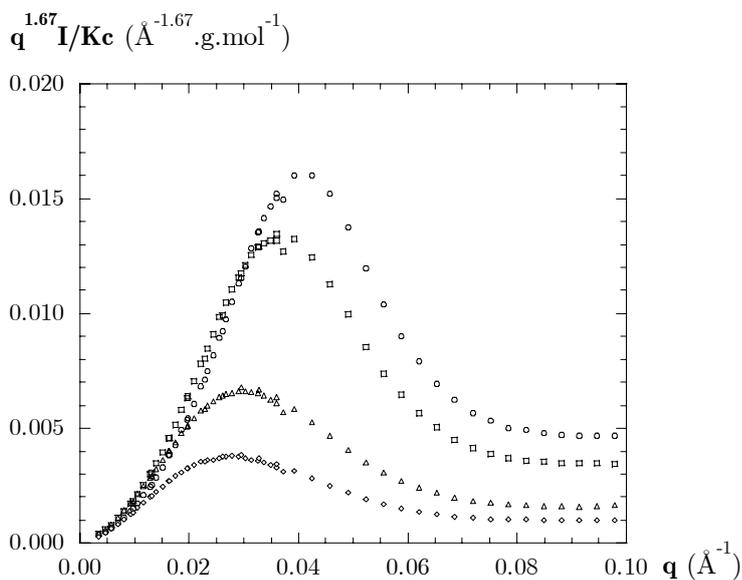


Figure IV-20 Représentation $q^{5/3}I = f(q)$ pour PNB52-PSH40 dans le toluène D à quatre concentrations :

- ◇ $c = 1\%$
- △ $c = 2\%$
- $c = 5\%$
- $c = 7\%$

Par contre, à $c = 1$ et 2% ; les intensités sont proportionnelles l'une à l'autre, d'un facteur 2. Il apparaît que nous mesurons le signal d'un objet individuel : à la suite de ces mesures préliminaires, nous nous sommes donc imposé des concentrations inférieures ou égales à 2% .

En ce qui concerne l'allure même des courbes en représentation $I/Kc = f(q)$, nous retrouvons le même phénomène observé précédemment en solvant Θ , c'est-à-dire deux pentes dans la région des plus petits q . L'absence d'influence de la qualité du solvant sur l'agrégation peut sembler étonnante. Toutefois, nous retrouvons ici des valeurs cohérentes pour $R_{g\text{ PM}}$ et $M_{w\text{ PM}}$.

IV.3.2. $S_1(q)$: conformation globale des PMs en bon solvant

Nous avons étudié les solutions de trois PMs (trois longueurs de branches), non deutériés, dans du toluène D, à différentes concentrations. Il est en effet nécessaire d'extrapoler à concentration nulle pour se dégager des effets inter-objets dus au volume exclu. Nous avons rappelé dans le chapitre III, § II.1.2 comment se fait la détermination des fonctions $S_1(q)$ et $S_2(q,c)$.

IV.3.2.1. Mesure de la fonction de structure intramoléculaire $S_1(q)$ des PMs

En nous limitant à $c < 2\%$ (interactions répulsives négligeables), nous disposons de deux mesures pour le PNB52-PSH40, mesuré pour $c = 1, 2, 5$ et 7% , et de trois ($c = 0.5, 1$ et 2%) pour le PNB49-PSH180 et PNB43-PSH25. La figure suivante représente le tracé de I/c_{PM} pour le PNB49-PSH180, ainsi que l'extrapolation $S_1(q)$ obtenue (cf. Figure IV-21).

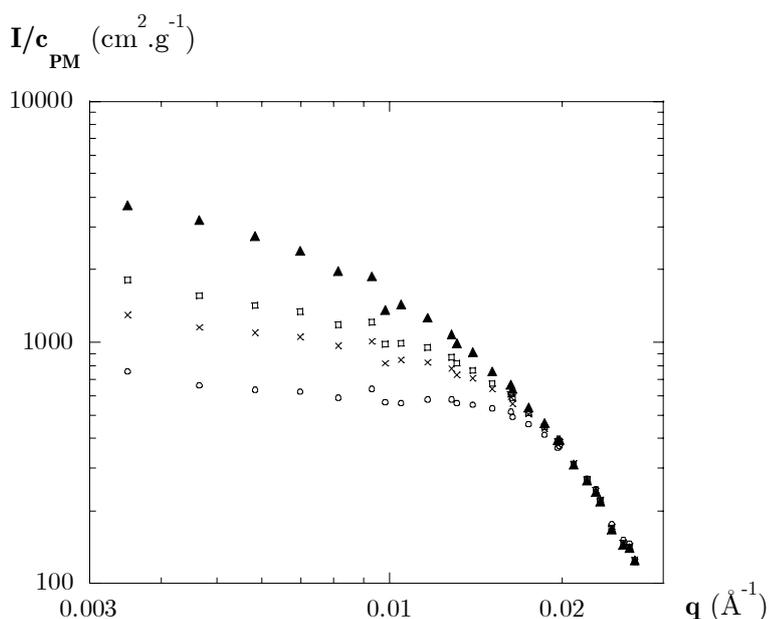


Figure IV-21 Tracé de I/c_{PM} en fonction de q (échelle logarithmique) pour PNB49-PSH180 dans le toluène D :

- I/c_{PM} , $c_{\text{PM}} = 2\%$,
- × I/c_{PM} , $c_{\text{PM}} = 1\%$,
- I/c_{PM} , $c_{\text{PM}} = 0.5\%$,
- ▲ $S_1(q)$

La courbe $S_1(q)$ est obtenue point par point, en procédant par régression linéaire, pour chaque valeur de q , à partir des différentes concentrations.

IV.3.2.2. Effet des forces de volume exclu sur la taille et la masse molaire des PMs

Comme pour les PMs en solvant Θ , l'approximation la plus satisfaisante est celle de Guinier pour déterminer M_w et $R_{g \text{ bon solvant}}$ dans le toluène D (cf. chap.III §III.1).

Le tableau IV-6 permet de comparer les valeurs obtenues pour M_w , R_g et R_2 en bon solvant et solvant Θ , ce qui permet de définir un taux de gonflement α_{PM} :

$$\alpha_{PM} = \frac{R_{g \text{ PM}}^{\text{bon solvant}}}{R_{g \text{ PM}}^{\text{solvant } \Theta}} \quad (4)$$

Le taux de gonflement d'un polymère linéaire semi-flexible est donné par la relation (9) du chapitre I. §I.1.1.3. Les deux dernières colonnes du tableau IV-6 correspondent aux valeurs du taux de gonflement calculé pour un PS linéaire de masse molaire équivalente à celle de la branche du PM (colonne 8) et à celle du PM total (colonne 9).

Tableau IV-6 Tableau comparatif de M_w et R_g en fonction du solvant utilisé

échantillon	M_w branche ^a	M_w PM Θ	R_g Θ	M_w PM bs	R_g bs	α_{PM}	α_{branche}	α_{PM}
	(g.mol ⁻¹)	(g.mol ⁻¹)	(Å)	(g.mol ⁻¹)	(Å)		équiv. PS linéaire	équiv. PS linéaire
PNB49-PSH180	18 000	876000	82	900000	122	1.49	1.14	1.52
PNB52-PSH40	4000	208000	63	266000	79	1.25	1.04	1.35
PNB43-PSH25	2500	108000	48	85000	53	1.10	1.02	1.28

^aDéterminée par SEC-GPC

Si nous comparons le gonflement mesuré pour nos objets à celui d'un PS linéaire de masse molaire équivalente ($\alpha_{PM \text{ équiv. PS linéaire}}$), nous constatons que les PMs sont moins "gonflés" que ne le seraient leur équivalent linéaire en masse totale. Cela confirme la compacité élevée des PMs comparée à celle d'une chaîne linéaire. Par contre, le taux de gonflement mesuré pour nos PMs est très supérieur à celui calculé pour une branche seule ($\alpha_{\text{branche équiv. PS linéaire}}$) : le gonflement des branches n'est pas le seul responsable du gonflement global et le tronc doit donc jouer un rôle non négligeable. Or nous avons vu qu' α_{PM} croît avec la masse des branches. Le **volume exclu inter-branches** pourrait provoquer un **gonflement du tronc**.

IV.3.2.3. Caractérisation du branchement

En parallèle avec la représentation q^2I/Kc utilisée pour le régime Θ , étudions la représentation $q^{5/3}I/Kc = f(q)$ où l'exposant α de q est passé de 2 à 5/3 pour le régime de volume exclu, avec $c = 1\%$. La figure IV-22 correspond à l'échantillon PNB49-PSH180; elle

est représentative de ce que nous observons pour les trois PMs. Est aussi reportée sur la figure, la courbe $q^{5/3}I/Kc$ pour le même polymère en solvant Θ , pour comparaison.

L'allure des courbes reste semblable à celles en solvant Θ : on s'attend donc à une forme géométrique identique, ne se différenciant que par ses dimensions caractéristiques. Nous retrouvons, comme en solvant Θ , la présence d'un maximum, caractéristique du branchement. Ce maximum se déplace vers les plus petits q lorsqu'on passe d'un solvant Θ au bon solvant, en cohérence avec l'augmentation de la taille (gonflement) reporté ci-dessus.

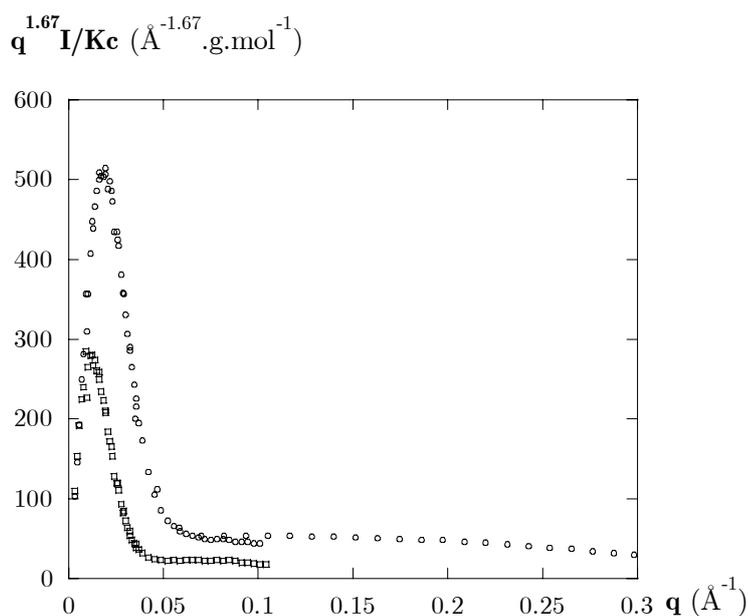


Figure IV-22 Tracé de $q^{5/3}I/Kc = f(q)$

$c = 1\%$

○ PNB49-PSH180 dans le cyclohexane D

□ PNB49-PSH180 dans le toluène D

IV.3.2.4. Conformation locale des PMs en bon solvant

Attachons nous à présent à la conformation locale des PMs, observée aux grands q en utilisant toujours la même représentation. Comparons là au PS linéaire (cf. Fig. IV-23): comme en solvant Θ , nous observons ici une différence de niveau entre les valeurs du plateau observé pour nos PMs et celui d'un PS linéaire en bon solvant. Le plateau en $q^{5/3}I(q)$ indique que les branches se comportent comme un PS linéaire en bon solvant; l'architecture ne semble pas modifier leur conformation. Mais l'intensité est plus faible pour le PM : les chaînes semblent donc moins denses, plus gonflées. Cette différence significative à l'échelle locale, peut se rapprocher de celle observée pour le gonflement global : elle concerne l'intérieur des branches, et peut également être attribuée à la présence du tronc.

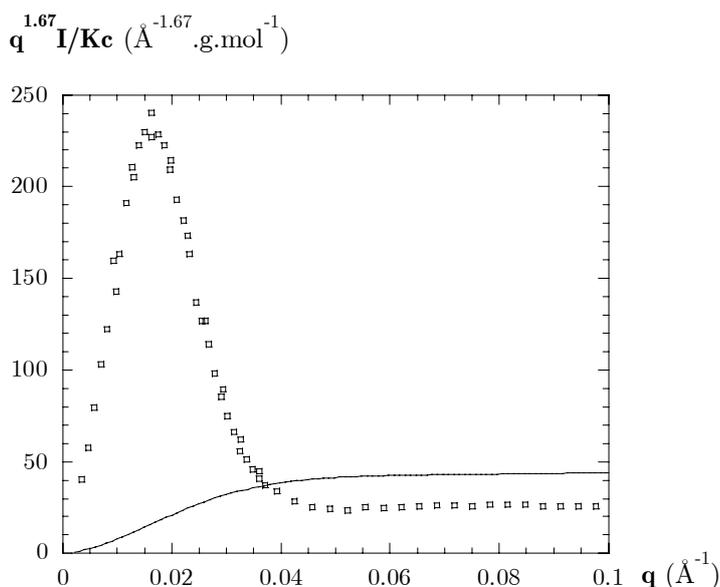


Figure IV-23 Tracé $q^{5/3}I/Kc = f(q)$

○ PNB49-PSH180 dans le toluène D

— chaîne à volume exclu de Pedersen¹¹

$M_w = 18000 \text{ g.mol}^{-1}$

IV.3.2.5. Ajustement de modèles géométriques

Nous avons cherché à utiliser les mêmes modèles géométriques que ceux utilisés pour décrire les PMs concernés en solvant Θ . Ainsi, le modèle de micelle à cœur cylindrique a été ajusté aux courbes expérimentales des PMs PNB43-PSH25 et PNB54-PSH40, et celui de micelle à cœur sphérique au PNB49-PSH180.

- PMs à branches courtes

Nous avons à nouveau utilisé le modèle de **micelle à cœur cylindrique** et couronne de chaînes gaussiennes, bien que nous soyons en bon solvant. Nous considérons en effet que les branches sont suffisamment courtes pour que leur conformation ne diffère pas en solvant Θ et en bon solvant. La figure IV-24 montre une bonne concordance entre le modèle et l'expérience pour le système PNB52-PSH40.

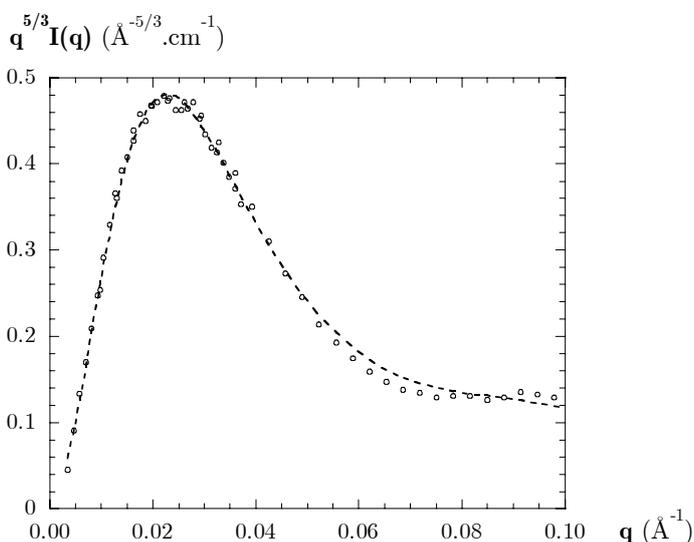


Figure IV-24 Tracé de $q^{5/3}S_1(q)$

○ PNB52-PSH40 dans le toluène D

— micelle à cœur cylindrique

$L_{\text{cylindre}} = 144 \text{ \AA}$, $R_{\text{cylindre}} = 26 \text{ \AA}$

et $R_g^{\text{chaîne}} = 29 \text{ \AA}$

Le tableau suivant rassemble les valeurs des paramètres ajustés pour PNB43-PSH25 et PNB52-PSH40. Nous rappelons entre parenthèses les valeurs des paramètres pour les mêmes PMs en solvant Θ .

Tableau IV-7 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur cylindrique ajusté aux PMs dans le toluène D.

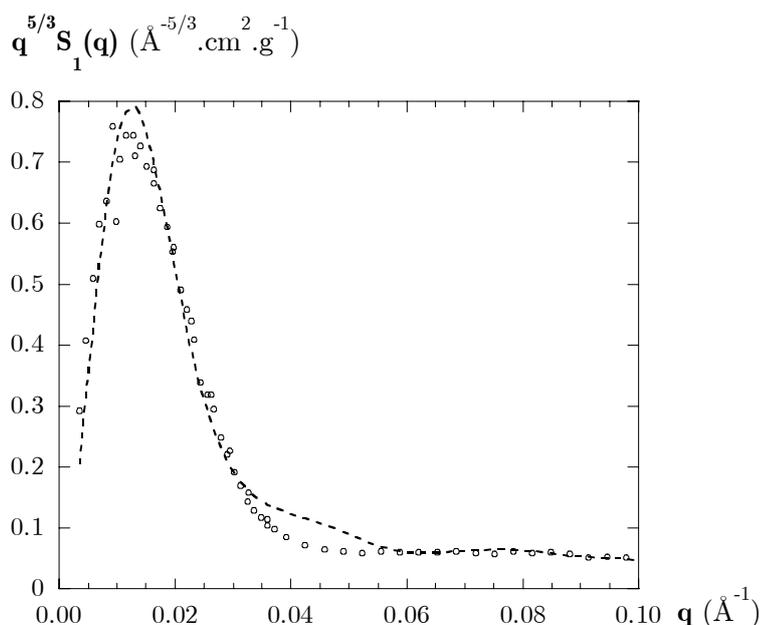
échantillon	R_g (Å)	M_w (g.mol ⁻¹)	R_{cylin} (Å)	L_{cylin} (Å)	$R_g^{\text{chaîne}}$ (Å)
PNB43-PSH25	53	85 000	24 ± 2 (14)	184 ± 12 (95)	2 ± 2 (13)
PNB52-PSH40	79	266 000	26.1 ± 0.6 (21)	144 ± 7 (103)	28.8 ± 0.7 (20)

De façon flagrante, les dimensions de la forme globale sont supérieures à celles obtenues en solvant Θ . Ceci peut avoir comme origine l'extension de branches et/ou du tronc. Nous observons en effet que la longueur du cylindre augmente fortement. De plus, les branches sont ici trop courtes pour présenter une différence de taille entre les deux solvants. Nous attribuons donc l'augmentation des dimensions à une extension du tronc, comme déjà proposé plus haut pour le taux de gonflement mesuré. L'augmentation de R_{cylindre} proviendrait du fait qu'il s'agit ici d'un modèle géométrique et que la détermination de R_{cylindre} n'est pas indépendante de celle de L_{cylindre} . L'évolution des dimensions $R_g^{\text{chaîne}}$ et R_{cylindre} n'est par ailleurs pas la même pour les deux PMs. Nous constatons en effet que la couronne disparaît dans le cas du PNB43-PSH25. Ce dernier possède des branches très courtes. L'effet des forces de volume exclu et/ou de l'extension du tronc rend homogène tout le PM et permet de le décrire par un simple cylindre.

- PMs à branches longues : micelle à cœur sphérique

Le modèle de micelle à cœur sphérique apparaissant le plus satisfaisant pour décrire la forme du PNB49-PSH180 en solvant Θ , nous l'avons à nouveau utilisé en bon solvant. Les poils ne peuvent plus être considérés comme gaussiens, car les branches sont suffisamment longues pour présenter une différence de conformation. Nous avons donc introduit la fonction $\psi_{\text{debye extra}}$ qui décrit une chaîne longueur de persistance ℓ_p (définie dans le chapitre I. §I.1.1.2, équations (4) à (6)). Nous avons conservé les fonctions d'interactions $S_{\text{cœur-couronne}}(q)$ et $S_{\text{couronne-couronne}}(q)$ en remplaçant $\psi_{\text{debye}}(q, R_g^{\text{chaîne}})$ par $\psi_{\text{debye extra}}(q, R_g^{\text{chaîne}}, \ell_p)$ et imposé $\ell_p = \ell_{p \text{ PS}} = 9.2 \text{ \AA}$.

Comme le montre la figure IV-25, nous obtenons un ajustement tout à fait satisfaisant, à l'exception des q intermédiaires, où la courbe du modèle présente un épaulement que nous ne retrouvons pas sur les données.

**Figure IV-25** Tracé de $q^{5/3}S_1(q)$

○ PNB49-PSH180 dans le toluène D
 - - - modèle micelle à cœur sphérique
 $N = 49$, $R_g^{\text{chaîne}} = 53 \text{ \AA}$, $R_0 = 82 \text{ \AA}$
 et $\sigma = 12 \text{ \AA}$.

Les valeurs des différents paramètres sont présentées dans le tableau suivant. Nous retrouvons entre parenthèses les valeurs des paramètres pour les mêmes PMs en solvant Θ .

Tableau IV-8 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur sphérique ajusté au PNB49-PSH180 en solution dans le toluène (bon solvant)

échantillon	R_g (Å)	M_w (g.mol ⁻¹)	$R_{g\Theta}^{\text{branche}}$ (Å) ^a	$R_{\text{cœur}}$ (Å)	$R_g^{\text{chaîne}}$ (Å)	σ (Å)
PNB49-PSH180	122	900 000	37	82 ± 4 (60)	53 ± 3 (28)	12 ± 5 (11)

^a calculé à partir de la masse molaire des branches en utilisant l'expression (2)

Le PM conserve la conformation observée en solvant Θ , mais ses dimensions sont accrues, tant au niveau du cœur (tronc) que de la couronne. Ces observations sont cohérentes avec les remarques faites précédemment, à savoir que le gonflement a lieu à la fois au niveau des branches et au niveau du tronc.

IV.3.3. Influence de la concentration : fonction intermoléculaire $S_2(q,c)$

La fonction intermoléculaire $S_2(q,c)$ a été calculée à partir de $I(q)$ et de $S_1(q)$, précédemment extrapolée des courbes expérimentales dans le domaine $c \leq 2\%$. $S_2(q,c)$ rend compte des interactions entre PMs. En appliquant la transformée inverse de Fourier de $S_2(q,c)$, il est donc possible de remonter à la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Les figures suivantes présentent les tracés de $S_2(q,c)$ pour les trois PMs que nous avons étudiés en bon solvant. Pour chacune des figures, nous retrouvons en encart le tracé de $g(r)-1=f(r)$.

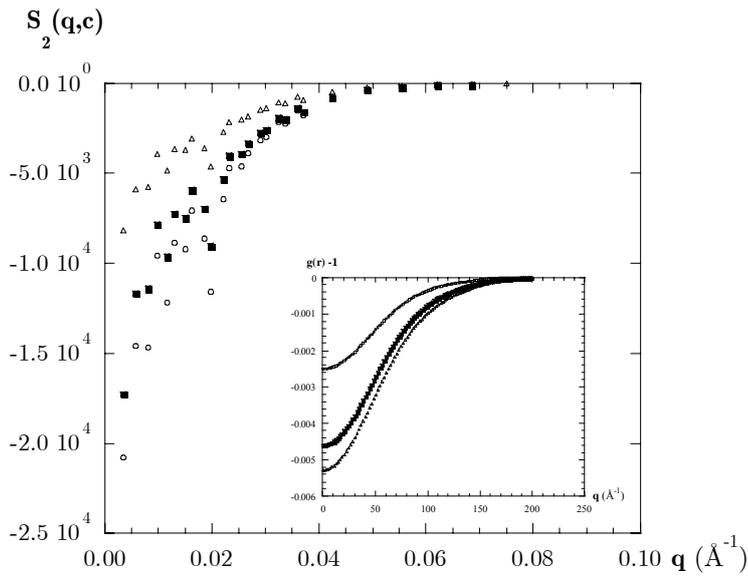


Figure IV-26 Tracé de $S_2(q,c)$ en fonction de q pour PNB43-PSH25

○ $c_{PM} = 0.5 \%$

■ $c_{PM} = 1 \%$

△ $c_{PM} = 2 \%$

en encart : tracé de $g(r)-1 = f(r)$

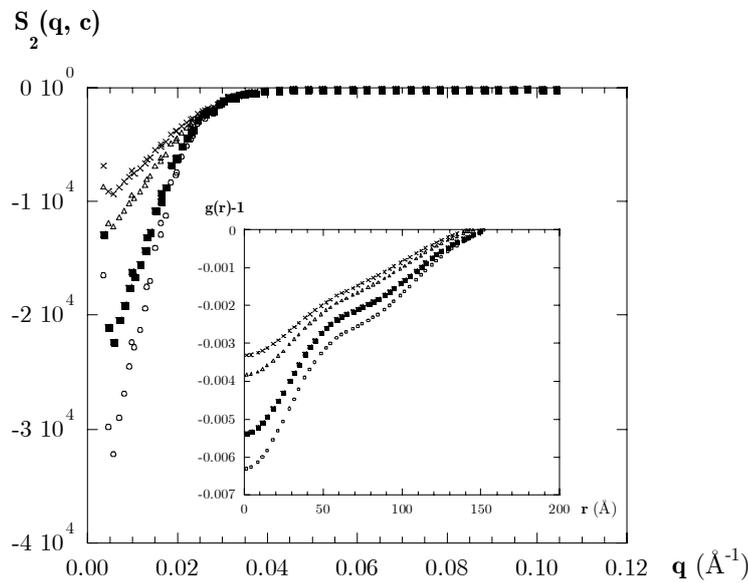


Figure IV-27 Tracé de $S_2(q,c)$ en fonction de q pour PNB52-PSH40

× $c_{PM} = 1 \%$

△ $c_{PM} = 2 \%$

■ $c_{PM} = 5 \%$

○ $c_{PM} = 7 \%$

en encart : tracé de $g(r)-1 = f(r)$

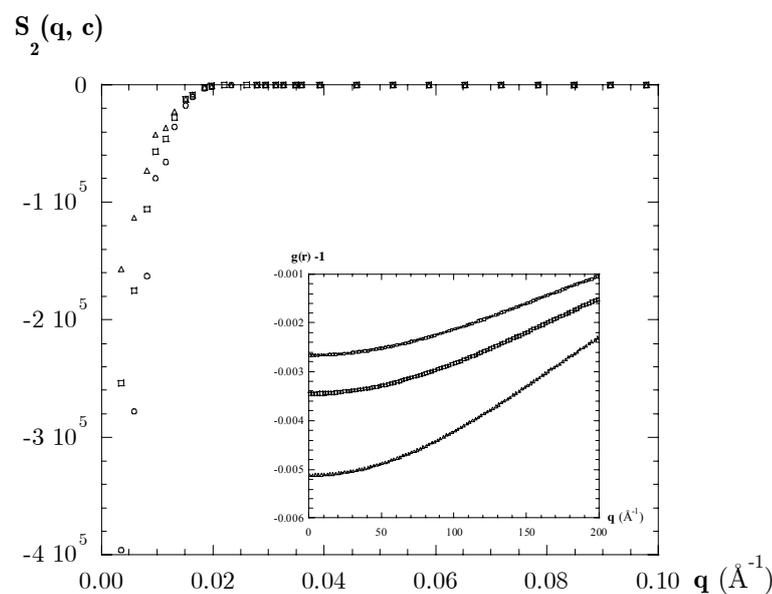


Figure IV-28 Tracé de $S_2(q,c)$ en fonction de q pour PNB49-PSH180

○ $c_{PM} = 0.5 \%$

■ $c_{PM} = 1 \%$

△ $c_{PM} = 2 \%$

en encart : tracé de $g(r)-1 = f(r)$

Une des informations caractéristiques de $g(r)-1=f(r)$ est la distance à mi-hauteur $d_{1/2\ h}$, significative de l'interpénétration. Le tableau qui suit répertorie ces valeurs pour chacun des PMs, en fonction de leur concentration en solution.

Tableau IV-9 Distance à mi-hauteur $d_{1/2\ h}$ déterminée à partir des courbes de la TF inverse de $S_2(q, c)$

(a) PNB49-PSH180 et PNB52-PSH25

échantillon	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$R_{g\ \text{agrégat}}^{\text{bs}}$ (Å)	$R_{g\ \text{PM}}^{\text{bs}}$ (Å)
	c=2%	c=1%	c=0,5%		
PNB49-PSH180	174	184	187	172	122
PNB52-PSH25	57	58	60	108	53

(b) PNB52-PSH40

échantillon	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$d_{1/2\ h}$ (Å)	$R_{g\ \text{agrégat}}^{\text{bs}}$ (Å)	$R_{g\ \text{PM}}^{\text{bs}}$ (Å)
	c=7%	c=5%	c=2%	c=1%		
PNB52-PSH40	63	60	50	51	93	79

Pour PNB43-PSH25 et PNB49-PSH180, $g(r)$ présente un puits simple, aisément caractérisable : $d_{1/2\ h}$ est d'autant plus grande que les branches du PM sont longues, indiquant un taux d'interpénétration plus grand pour les longues branches. D'autre part, les valeurs de $d_{1/2\ h}$ sont proches de $R_{g\ \text{PM}}$ pour le PNB43-PSH25 et de $R_{g\ \text{agrégat}}$ pour le PNB49-PSH180. La distance que nous mesurons pour ce dernier PM nous indique que la proportion en agrégats est la plus importante pour celui-ci. Ceci confirme que la tendance à s'agréger est beaucoup plus forte pour les PMs à branches longues.

Le PNB52-PSH40 (cf. Fig. IV-27) présente des oscillations (ou du moins un épaulement net) dans le tracé de $g(r)-1=f(r)$. Ce PM se distingue par des valeurs de $d_{1/2\ h}$ inférieures à $R_{g\ \text{agrégat}}$ et $R_{g\ \text{PM}}$, mais la présence des oscillations rend plus difficile leur détermination. De plus, $d_{1/2\ h}$ PNB52-PSH40 augmente aux concentrations les plus élevées. Nous sommes tentés de corrélérer cela avec l'apparition d'une bosse en $I(q)$ pour ces concentrations (cf. Fig. IV-20). Cependant, nous soupçonnons que la présence de ces oscillations soit due à un problème de filtration lors de l'utilisation de la transformée inverse de Fourier.

IV.3.4. Conformation des branches (marquage partiel)

Afin de définir quelle était la conformation des branches des PMs en bon solvant, nous avons mesuré le signal des solutions de trois PMs marqués partiellement. Ils sont synthétisés à partir d'un mélange de branches deutériées (pourcentage massique x_D) et de branches non deutériées ($1 - x_D$). Les solutions ont été préparées dans un mélange de deux bon solvant, le benzène D et le disulfure de carbone (CS_2), ce qui permet d'éteindre le signal des branches non-marquées. La concentration en PM dans chacune des solutions est c_{PM} . Il nous est ici seulement possible de remonter à la fonction intramoléculaire $S_1(q)$ (cf. Annexe B §B-1.3).

Observations générales

Le tracé en $q^{5/3}I = f(q)$ (cf. Fig. IV-29) est une première source de satisfaction : il montre bien la présence du plateau attendu pour une chaîne en bon solvant, qui caractérise donc le comportement de la branche de PS. Son comportement aux petits q est analogue à celui d'une chaîne linéaire comparable à une branche.

$$q^{1.67} I \text{ (cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1.67}\text{)}$$

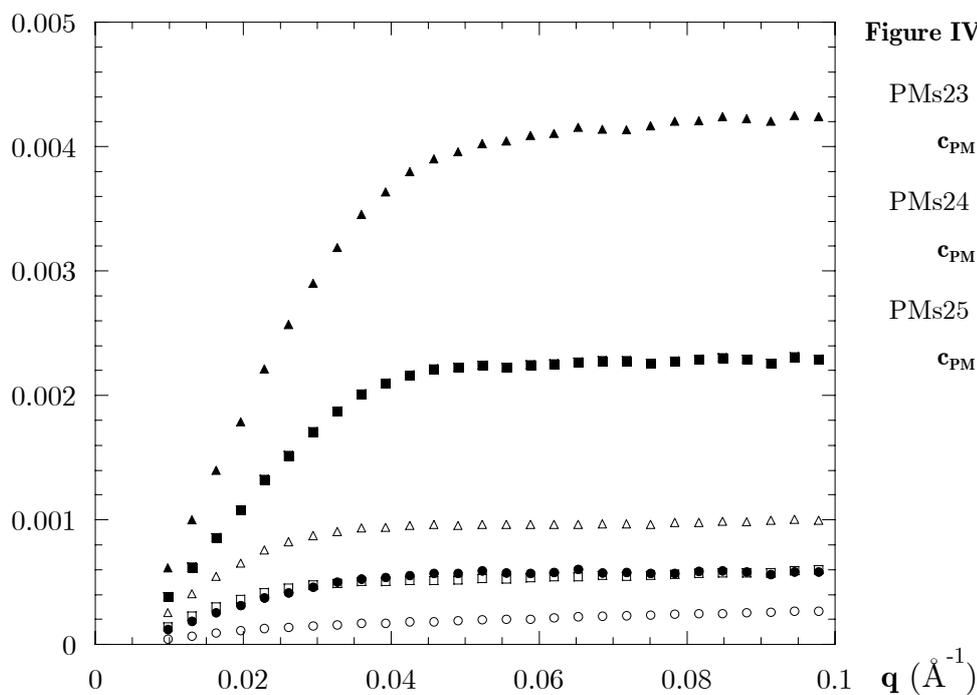


Figure IV-29 Tracé de $q^{5/3}I(q)$
 PMS23 $x_{D1}=13.5\%$,
 $c_{PM} = 1\%$ (○) et 5% (●)
 PMS24 $x_{D2}=31.2\%$,
 $c_{PM} = 1\%$ (□) et 5% (■)
 PMS25 $x_{D3}=56\%$,
 $c_{PM} = 1\%$ (△) et 5% (▲)

L'extrapolation de $\left. \frac{x_D \cdot c_{PM=1\%}}{I} \right|_{x_D \rightarrow 0}$ à x_D nulle nous conduit à $S_1(q)$ (cf. Fig. IV-30).

$$S_1(q) \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

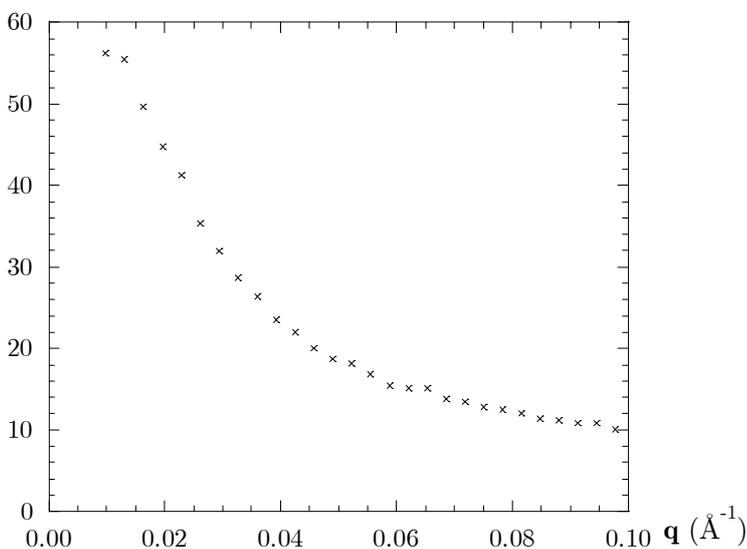


Figure IV-30 Tracé de $S_1(q)$ pour une
 branche
 Extrapolation à partir de solutions dans
 le CS_2 de PMs partiellement marqués

Détermination de la masse molaire et du rayon de giration

Nous avons utilisé ici l'approximation de Zimm (chapitre III, équation (4)) puisque nous mesurons une chaîne linéaire. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$R_g = 56 \text{ \AA} \text{ et } M_w = 19\,000 \text{ g.mol}^{-1}$$

alors que $M_{w \text{ SEC-GPC}} = 15\,500 \text{ g.mol}^{-1}$.

La formule suivante décrit la relation existant en bon solvant entre le rayon de giration et la masse d'un polystyrène linéaire¹²:

$$R_{g \text{ bon solvant PS linéaire}}^2 = 0.133 M_w^{0.588} \quad (5)$$

Ainsi, une masse molaire de $19\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ correspond à un rayon de giration de 44 \AA , ce qui est inférieur à la valeur que nous avons obtenue. Est-il possible d'en déduire que les branches sont plus étendues que ne le serait une chaîne libre ?

Comparaison avec l'intensité diffusée par un PM

La figure qui suit (Fig. IV-31) nous permet une comparaison directe de la valeur du plateau présentée par nos PMs avec celle d'une chaîne linéaire et celle d'une branche de PM. Nous constatons ici que les intensités diffusées par une branche et un PM coïncident aux plus grands q . Nous observons bien une différence de niveau entre l'intensité diffusée par un PS linéaire, que ce soit pour le PM entier ou pour une branche. Nous en avons, ci-dessus, attribué l'origine à la présence du tronc. Dans le cas présent où nous observons la branche seule, peut-on en déduire que cette dernière est "localement étirée" ?

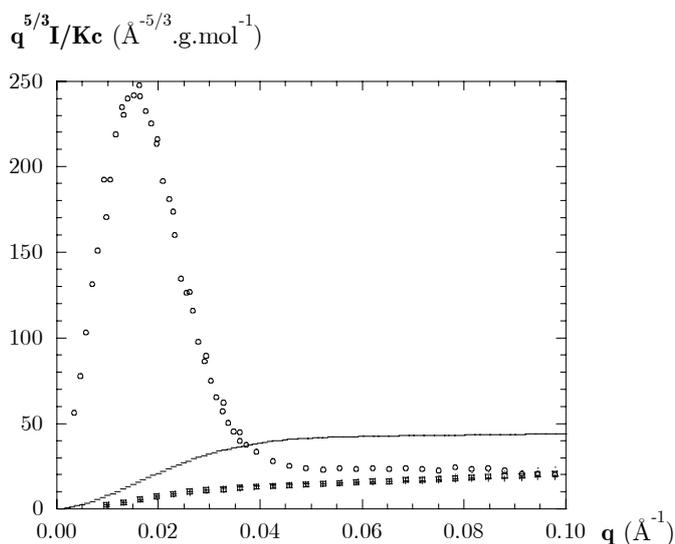


Figure IV-31 Représentation $q^{5/3}I(q)/Kc$

- PNB49-PSH180 toluène D
- PMs23 $x_{D1} = 13.5\%$,
- PMs24 $x_{D2} = 31.2\%$,
- + PMs25 $x_{D3} = 56\%$,
- modèle de la chaîne à volume exclu de Pedersen⁹
pour une masse molaire $M_w = 18\,000 \text{ g.mol}^{-1}$

Les conformations déterminées pour les trois PMs en bon solvant découlent de celles définies en solvant Θ . Nous avons observé une augmentation flagrante des dimensions, traduisant notamment une extension importante du tronc. L'étude de la conformation

locale des branches indique que ces dernières se comportent comme des chaînes libres en bon solvant ; elles sont donc peu interpénétrées. Ceci implique de fortes répulsions entre elles, bien qu'elles soient attachées au tronc, qui doit donc se "déplier". Ceci confirme l'importance de la contribution du tronc à l'accroissement des dimensions des PMs.

IV.4. Résumé

Les mesures de DNPA de nos PMs en solvant Θ nous ont permis tout d'abord de définir la taille et la masse molaire de nos objets. Nous avons mis en évidence l'existence de deux tailles caractéristiques de nos systèmes : le rayon de giration de l'objet R_g^{PM} et une seconde dimension $R_g^{\text{agrégat}}$, qui serait relative aux agrégats formés par les PMs, même en bon solvant du PS linéaire. La formation de ces agrégats aurait pour origine l'architecture particulière des PMs.

Dans un second temps, nous avons pu définir la conformation globale de nos objets,

conformation qui dépend du rapport $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$:

- pour des valeurs de r inférieures à 0.1, nous avons utilisé un modèle d'étoile gaussienne ;
- pour des valeurs de r supérieures à 1, le modèle de micelle à cœur cylindrique s'est avéré le plus satisfaisant ;
- pour des valeurs de r comprises entre 0.1 et 1, nous avons utilisé un modèle de micelle à cœur sphérique.

Cette évolution de la conformation était déjà pressentie par de nombreux travaux. Elle a pu être ici confirmée de façon précise et qualitative.

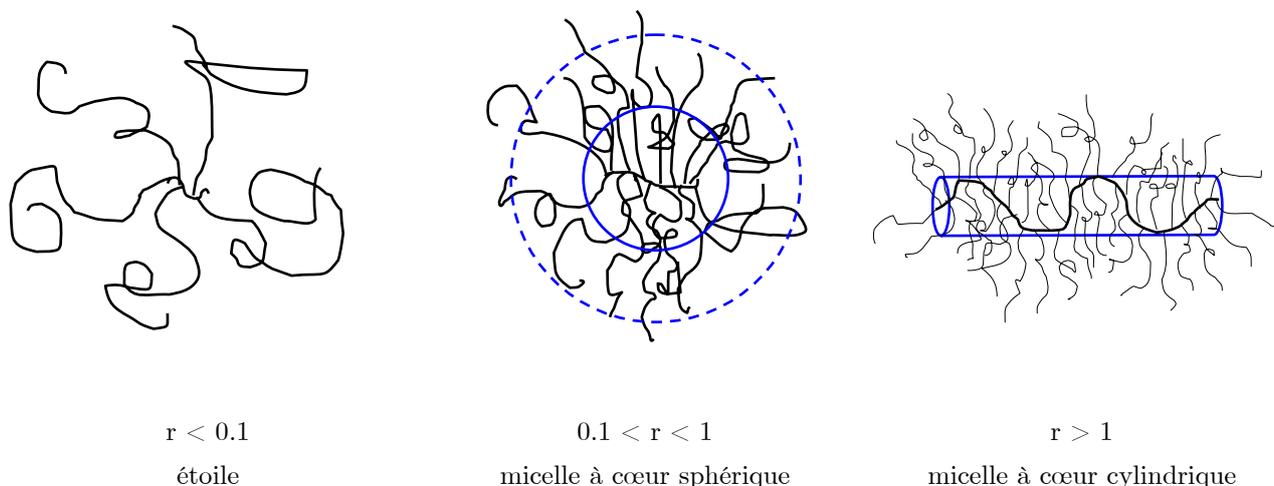


Schéma IV-6 Evolution de la conformation en fonction du rapport r

L'étude que nous avons menée en présence des forces de volume exclu démontre l'effet des interactions répulsives sur les unités statistiques. Les dimensions caractéristiques des PMs en bon solvant sont supérieures à celles obtenues en solvant Θ . Et le taux de gonflement α_{PM} est largement supérieur à celui mesuré habituellement pour le PS linéaire. Cette différence proviendrait d'une extension accrue du tronc de PNB.

La présence de plateaux dans les représentations $q^2I(q)$ ou $q^{1.67}I(q)$, selon le solvant, nous indique que les branches se comportent comme des chaînes libres. Cependant, nous observons un écart net de hauteur entre le plateau d'une chaîne seule et celui de nos PMs. Les branches ont la même dimension fractale, mais l'observation en bon solvant de la conformation de la branche seule laisse à penser qu'elle pourrait présenter une extension locale, qui correspondrait alors à une densité locale plus faible que celle d'une chaîne linéaire. Quant au tronc, il est très probable, au vu de la forte augmentation des dimensions globales, et aussi de la dimension du cœur dans les ajustements à ces modèles, qu'il subisse une expansion importante.

Cette première partie de l'étude révèle l'importance de l'architecture dans la conformation des PMs. En effet, lorsque le rapport $r = \frac{DP_{tronc}}{DP_{branche}}$ augmente, cette dernière évolue de l'étoile gaussienne à une micelle à cœur cylindrique, en passant par une sphère à cœur dense sphérique. Par ailleurs nous notons que les branches conservent la conformation de chaînes libres, quand le tronc semble plus étendu. Nous nous attendons donc à ce qu'il en soit de même pour la conformation en fondus.

¹ M. Rawiso, *J. Phys. IV France*, **1999**, 9

² J. Des Cloiseaux, G. Jannink, *Les Polymères en Solution*, les Editions de Physiques, Les Ulis, **1987** ; J. Des Cloiseaux, *J. Phys. France*, **1981**, 42, 635 ; M. Adam, D. Lairez, *Fractals*, **1993**, 1, 149

³ C. Strazielle, H. Benoît, *Macromolecules*, **1975**, 8, 203

⁴ N.T. Notley, P.J.W. Debye, *J. Polym. Sci.*, **1957**, 17, 99 (a voir avec Fetters et Cotton)

⁵ M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer and M. Schmidt, *Macromolecules*, **1996**, 29, 978-983

⁶ I. Wataoka, H. Uakawa, K. Kajiwara, M. Schmidt and M. Wintermantel, *Polymer International*, **1997**, 44, 365-370

⁷ N. Nemoto, M. Nagai, A. Koike and S. Okada, *Macromolecules*, **1995**, 28, 3854-3859

⁸ R. Duplessix, V. Héroguez, *Eur. Phys.J. E*, **2004**, 15, 27-39

⁹ J.S. Pedersen, P. Schurtenberger, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7602-7612

¹⁰ J.S. Pedersen, C. Svanborg, K. Almdal, S.W. Hamley, R.N. Young, *Macromolecules*, **2003**, 36, 416-433

¹¹ J.S. Pedersen, M. Laso, P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E*, **1996**, 54 (6), 5917-5920

¹² L.J. Fetters, N. Hadjichristidis, J.S. Lindner, J.W. Mays, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1994**, 23(4), 619-640

V.	STRUCTURE ET CONFORMATION DES PMS EN FONDU	119
V.1.	FONDUS DE PMS DANS PMS	119
V.1.1.	<i>Étude de la conformation globale</i>	120
V.1.1.1.	Masse molaire et rayon de giration des PMs dans leur propre fondu	120
V.1.1.2.	Analyse des conformations à l'aide de modèles géométriques	121
V.1.1.2.1.	PM à branches courtes PNB40-PSD23	121
V.1.1.2.2.	PM à branches longues PNB11-PSD250	123
V.1.2.	<i>Étude de la conformation locale</i>	124
V.2.	FONDUS DE PMS / PS LINÉAIRE : INFLUENCE SUR LA CONFORMATION	125
V.2.1.	<i>PM à branches "longues"</i>	127
V.2.1.1.	Mélanges binaires	127
V.2.1.2.	Mélanges ternaires	129
V.2.2.	<i>PM à branches "courtes"</i>	131
V.2.3.	<i>Conformation des branches : PMs partiellement marqués</i>	133
V.3.	INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT : CONDITIONS D'APPARITION D'UNE DÉMIXION ENTROPIQUE	135
V.3.1.	<i>Influence de la température</i>	135
V.3.2.	<i>Influence de la longueur des branches</i>	137
V.3.3.	<i>Influence de M_w PS linéaire</i>	138
V.3.4.	<i>Bilan</i>	139
V.4.	RÉSUMÉ	140

V. STRUCTURE ET CONFORMATION DES PMs EN FONDU

Ce chapitre décrit la **conformation** des polymacromonomères (PMs) à tronc de polynorbornène (PNB) et branches de polystyrène (PS) en masse à l'état liquide – au-dessus de T_g ou figé en dessous de T_g , ce que l'on appelle **fondu**. Rappelons que dans le cas des polymères linéaires, la conformation est identique en solvant Θ et en fondu : dans les deux situations, les interactions existantes sont compensées. L'étude en fondu est donc un prolongement cohérent de celle en solution et notamment en solvant Θ . Ajoutons que nos travaux se poursuivent par l'étude de la déformation des PMs et qu'il est donc indispensable de connaître leur conformation au repos.

Le signal provient du mélange de polymères marqués et non-marqués. Nous disposons de deux PMs aux branches deutériées : le PNB42-PSD23 et le PNB11-PSD250, dont les rapports $r = \frac{DP_{\text{tronc}}}{DP_{\text{branche}}}$ sont distincts et correspondent en solvant Θ à deux conformations différentes : celle du cylindre et celle d'étoile.

La conformation des PMs dans leur **propre fondu** sera tout d'abord comparée à celle définie en solvant Θ . L'architecture particulière des PMs pourrait être à l'origine de conformations différentes dans les deux situations, contrairement au cas des chaînes linéaires. Par la suite, nous nous sommes interrogé sur **l'influence de l'environnement** imposé à nos PMs. Pour cela, nous avons fait varier la nature de la matrice. Plus précisément, nous avons étudié des fondus de mélange PM – PS linéaire et fait intervenir comme paramètre la longueur du PS linéaire. Nous verrons qu'en fonction de cette dernière et des dimensions caractéristiques de nos PMs, il est possible d'observer un **phénomène de démixtion purement entropique** dont nous nous sommes efforcés de définir les conditions d'apparition.

V.1. Fondus de PMs dans PMs

Le signal provient du mélange de PMs marqués et non marqués (fondu "propre"). Cette étude requiert l'utilisation de PMs H et D les plus semblables possibles :

- pour les troncs longs à branches courtes, le PNB42-PSD23 possède un parfait équivalent non-marqué, le PNB43-PSH25 ;
- pour les troncs courts à branches longues, le PNB11-PSD250 ne possède pas d'homologue non-marqué à branches suffisamment longues. De plus, en l'absence d'une quantité suffisante de PNB9-PSH180, nous avons du nous contenter de l'échantillon PNB5-PSH180, de DP_{tronc} inférieur au PM marqué.

Note: La mise en forme des échantillons est difficile : les films obtenus sont très friables,

notamment pour le PNB42-PSD23 (branches les plus courtes). Comme nous le verrons par la suite dans le chapitre VI. *Étude de la dynamique des fondus de PMs*, ce comportement est à relier aux propriétés viscoélastiques des PMs et à l'absence d'enchevêtrement dans le cas des PMs à branches "courtes".

V.1.1. Étude de la conformation globale

Nous n'observons pas le même comportement selon la longueur des branches du PM marqué. Cela se traduit principalement au niveau de la conformation globale, qui est différente dans le cas du PNB11-PSD250 de celle définie en solvant Θ .

V.1.1.1. Masse molaire et rayon de giration des PMs dans leur propre fondu

En raison des difficultés d'élaboration des films, nous ne possédons qu'un seul échantillon de ϕ PNB42-PSD23 / (1- ϕ) PNB43-PSH25 à $\phi = 20\%$, alors que nous avons pu en étudier trois pour le ϕ PNB11-PSD250 / (1- ϕ) PNB5-PSH180 ($\phi = 2, 10$ et 20%). Il nous a donc été possible dans ce dernier cas d'extrapoler les données expérimentales à partir de $\frac{\phi(1-\phi)}{I} \Big|_{\phi \rightarrow 0}$ pour obtenir la fonction $S_1(q)$ de ϕ PNB11-PSD250 / (1- ϕ) PNB5-PSH180.

Une première approche comparative solvant Θ / fondu concerne l'évolution du R_g et de M_w , obtenue par la même approximation (Guinier). D'ailleurs, comme le montre la figure V-1, cette approximation décrit bien l'intensité mesurée pour nos fondus.

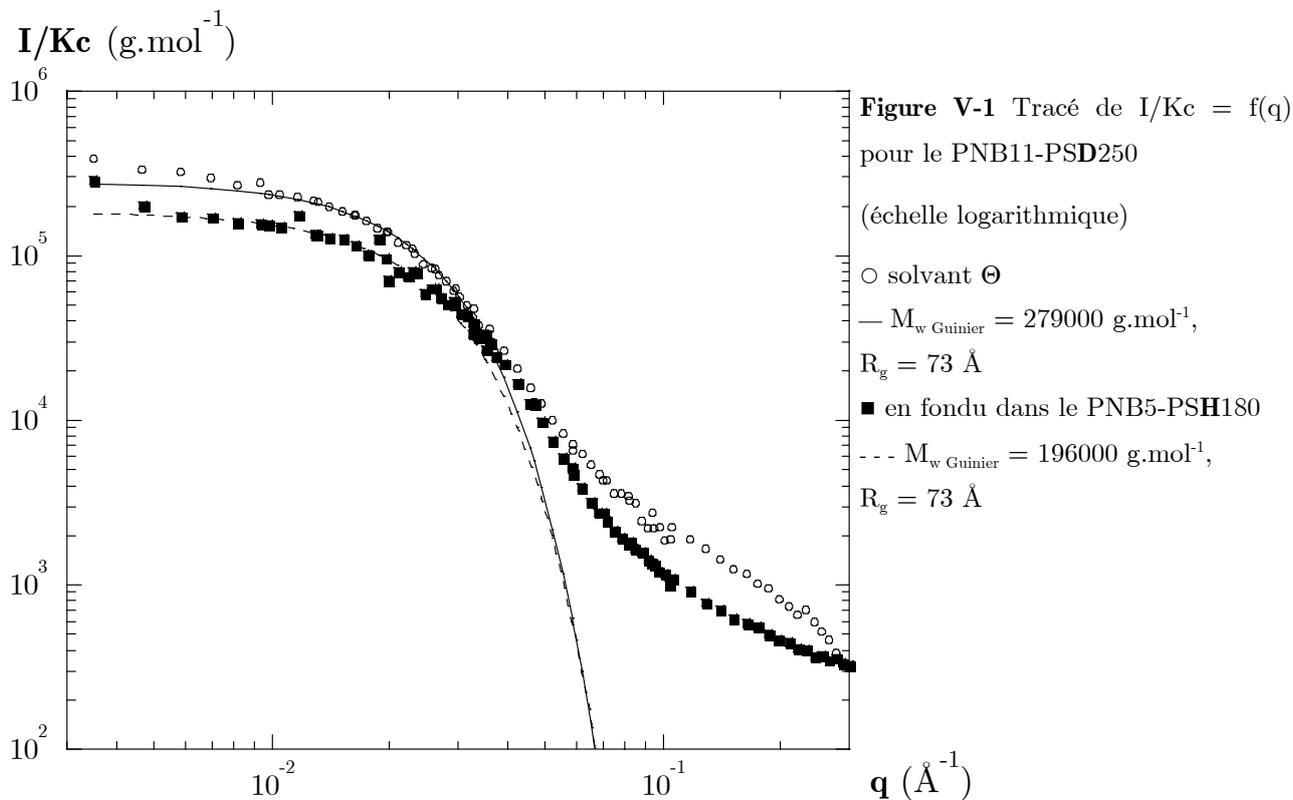
Un premier fait remarquable est l'absence de toute rupture de pente dans le tracé $\ln I$ ($\ln S_1$) = $f(q^2)$ (cf. Fig.V-1). Les objets sont donc bien **synthétisés à l'état individuel**, et ce n'est qu'en solution, qu'ils s'agrègent : ceci confirme notre hypothèse d'agrégats présents en solution proposée dans le chapitre précédent. En fondu, la distinction solvant / chaînes disparaît : si ces agrégats sont dus à des interactions préférentielles entre PMs, le fait que la matrice soit l'homologue chimique de l'objet marqué supprime de telles interactions.

Le tableau V-1 permet de comparer les valeurs obtenues pour $M_w \Theta$ et $R_g \Theta$ pour les PMs marqués avec $M_w \text{ fondu}$ et $R_g \text{ fondu}$.

Tableau V-1 Tableau comparatif de M_w et R_g , en solvant Θ et en fondu

échantillon	$M_w \text{ branche}^a$ (g.mol ⁻¹)	$M_w \text{ PM } \Theta$ (g.mol ⁻¹)	$R_g \Theta$ (Å ⁻¹)	$M_w \text{ PM fondu}$ (g.mol ⁻¹)	$R_g \text{ PM fondu}$ (Å ⁻¹)
PNB11-PSD250	25 000	279 000	73	196 000	73
PNB42-PSD23	2 300	96 000	52	96 000	48

^a Déterminée par SEC-GPC



Pour le PNB42-PSD23, à tronc long et branches courtes, les valeurs de R_g et M_w sont quasiment identiques dans les deux environnements (solvant Θ et fondu), de même que l'allure des courbes.

Pour le PNB11-PSD250, à tronc court et branches longues, la masse mesurée en fondu est très inférieure à celle en solvant Θ , ainsi que l'allure des courbes (cf. Fig. V-1).

Rappelons que le PM utilisé comme homologue du PNB11-PSD250 possède une masse molaire très inférieure à celle du PM D (M_w PMH = 81 000 g.mol⁻¹), ce qui pourrait éventuellement expliquer ces différences. Par ailleurs, nous soupçonnons qu'un problème de soustraction de bruit de fond puisse être la cause du changement d'allure de la courbe.

V.1.1.2. Analyse des conformations à l'aide de modèles géométriques

Nous avons tout d'abord utilisé les mêmes modèles qu'en solvant Θ : micelle à cœur cylindrique pour le PNB40-PSD23 et étoile gaussienne pour le PNB11-PSD250 (cf. chap. III §III.2). Pour ce dernier, il est apparu que le modèle de micelle à cœur sphérique était mieux adapté.

V.1.1.2.1. PM à branches courtes PNB40-PSD23

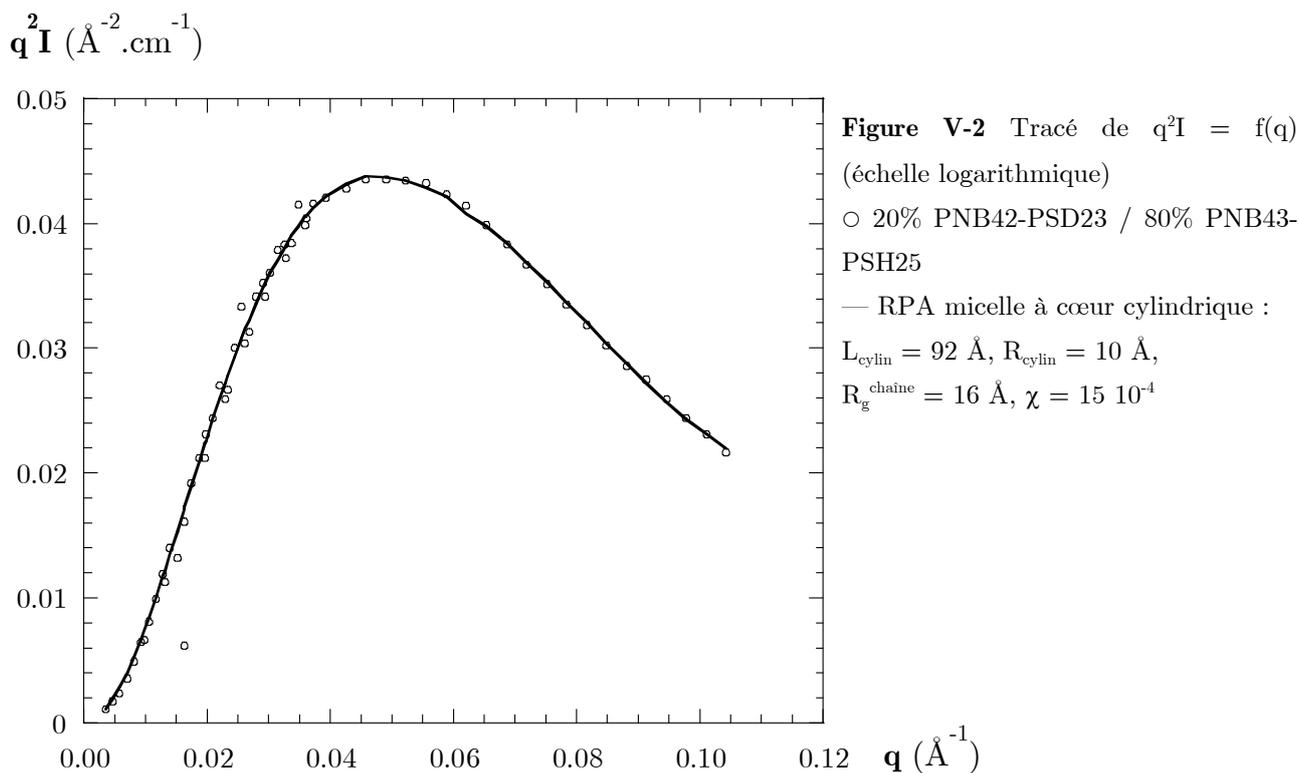
En présence d'une seule valeur de ϕ ($\phi = 20\%$), pour le mélange ϕ PNB42-PSD23 / (1- ϕ)

PNB43-PSH25, l'extrapolation à ϕ_{PM} nulle est impossible. Nous avons donc comparé le signal à celui d'un mélange de deux micelles à cœur cylindrique, chacun décrivant un des PMs. Le calcul de la diffusion du mélange utilise l'expression de type RPA. L'ajustement implique les paramètres de rayon de giration des chaînes constituant la couronne $R_g^{chaîne}$, de rayon axial du cœur R_{cylind} , de longueur du cœur L_{cylind} et d'interaction entre le PM D et la matrice χ . Le tableau V-2 permet de comparer les valeurs ajustées pour le fondu et le solvant Θ : les longueurs des cœurs cylindriques sont très proches pour le PNB43-PSH25. La différence observée pour le PNB42-PSD23 provient du fait qu'en solvant Θ l'intensité diffusée par cet échantillon a été mesurée sur un plus grand domaine de q , permettant un meilleur ajustement du modèle. Par contre, la valeur moyenne du rayon $R_g^{chaîne}$ pour le PNB43-PSH25 est nulle en fondu, c'est-à-dire que la **couronne a disparu**. Ceci entraîne une augmentation du rayon axial du cœur cylindrique. Notons tout de même que l'incertitude sur les valeurs calculées est très importante.

Tableau V-2 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur cylindrique ajusté aux PMs (entre parenthèses et en italique : valeurs en solvant Θ)

échantillon	R_g (Å)	M_w (g.mol ⁻¹)	R_{cylind} (Å)	L_{cylind} (Å)	$R_g^{chaîne}$ (Å)	χ (1.10^4)
PNB42-PSD23	52	96 000	10 ± 17 (<i>18</i>)	92 ± 25 (<i>188</i>)	16 ± 30 (<i>14</i>)	15 ± 28
PNB43-PSH25	54	108 000	28 ± 12 (<i>14</i>)	94 ± 63 (<i>95</i>)	0 ± 19 (<i>12.6</i>)	

Le modèle permet pourtant une excellente description des données, comme le montre la figure V-2 en représentation $q^2I = f(q)$. Le problème est l'absence de données expérimentales aux plus grands q , qui induit une incertitude importante. Toutefois, l'ensemble des valeurs indique la **conservation de la conformation adoptée en solvant Θ** .

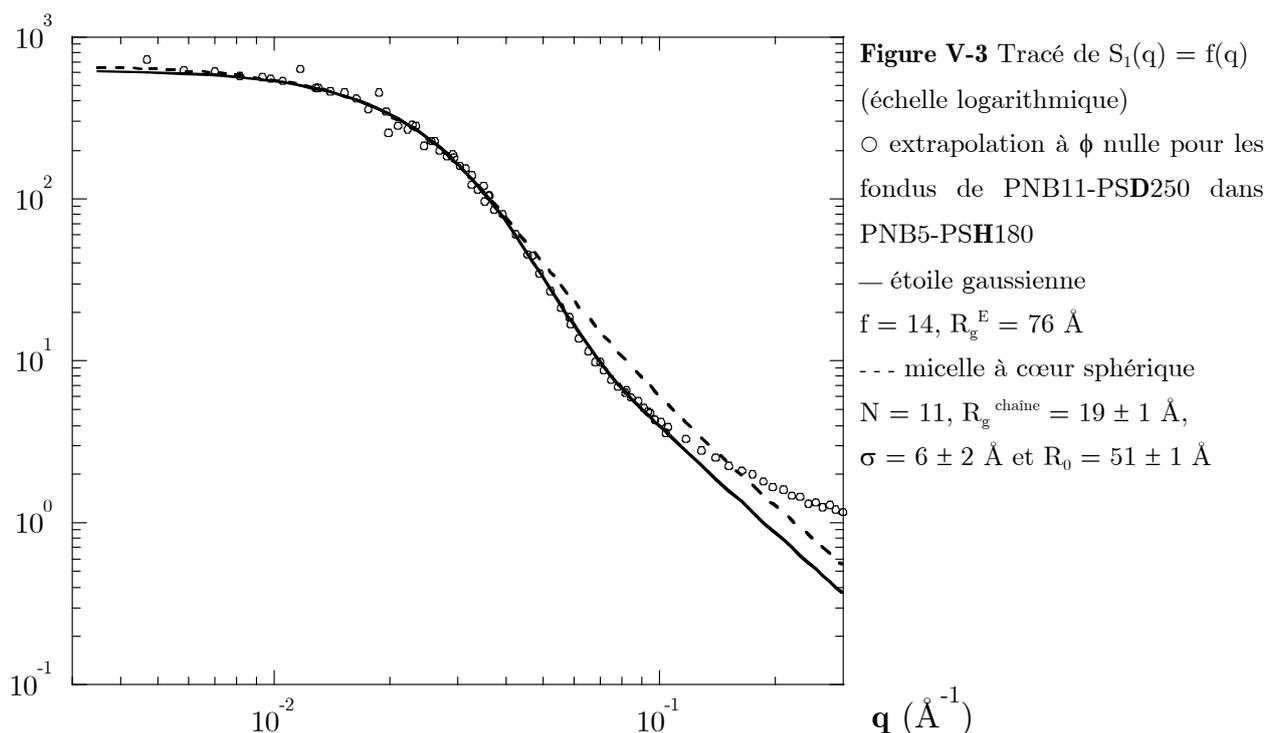


Enfin, χ présente une valeur particulièrement élevée ($\sim 15 \cdot 10^4$) qui pourrait signifier que les interactions répulsives entre PMs sont supérieures à celle entre chaînes de PS linéaire, sachant que le paramètre d'interaction entre les isotopes de PSH et PSD est de l'ordre de $\chi_{\text{PSD/PSH}} \sim 2 \cdot 10^4$. L'incertitude importante sur le calcul ne nous permet pas de conclure de façon définitive.

V.1.1.2.2. PM à branches longues PNB11-PSD250

Nous avons d'abord utilisé le modèle d'étoile gaussienne, comme en solvant Θ . Mais nous observons ici une divergence entre le modèle et la mesure aux plus grands q . Nous avons donc ensuite appliqué le **modèle de micelle à cœur sphérique**¹⁵. La figure V-3 permet de constater que ce dernier est le plus adapté et que les paramètres correspondants présentent des valeurs cohérentes.

extrapolation de $I/\phi(1-\phi)$ (cm^{-1})



Cette évolution de la conformation observée entre le solvant Θ et le fondu de PM n'était pas attendue, d'autant plus qu'elle n'a pas lieu pour le PNB42-PSD23. Se pose la question de l'influence de l'environnement sur la conformation : la différence de longueur de tronç entre la matrice de PNB5-PSD180 et le PM marqué PNB11-PSD250 peut-elle expliquer ce comportement ?

V.1.2. Étude de la conformation locale

Le signal mesuré ici est celui de fondus d'un seul PM, possédant une fraction x_D de branches deutériées. Nous conservons pour x_D les valeurs déterminées dans les solutions de CS_2 (cf. Annexe C):

- $x_{D1} = 13.5 \%$
- $x_{D2} = 31.2 \%$
- $x_{D3} = 56 \%$

L'extrapolation se fait à fraction volumique en PS D ϕ_D nulle sur $\left. \frac{\phi(1-\phi)}{I} \right|_{\phi \rightarrow 0}$.

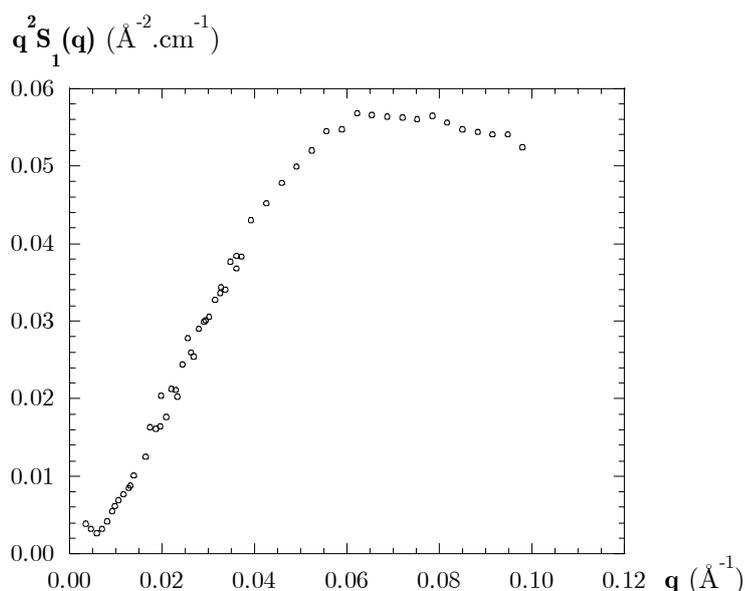


Figure V-4 Tracé de $q^2 S_1 = f(q)$:

extrapolation à partir de $\left. \frac{\phi(1-\phi)}{I} \right|_{\phi \rightarrow 0}$

Nous retrouvons des valeurs tout à fait cohérentes pour la masse molaire des branches de PS D, à savoir $M_w = 17500 \text{ g.mol}^{-1}$. Rappelons que $M_{w \text{ branche SEC-GPC}}$ est égale à 15500 g.mol^{-1} . Par contre, comme dans le cas des solutions de CS_2 (cf. chap.IV §IV.3.4.), nous mesurons un rayon de giration élevé, $R_{g \text{ branche fondu}} = 54 \text{ \AA}$, valeur quasiment identique à celle mesurée en bon solvant ($R_{g \text{ branche bon solvant}} = 56 \text{ \AA}$). Or la présence d'un plateau indique bien une **conformation gaussienne des branches**. Cependant, la relation habituellement utilisée pour exprimer le rayon de giration en fonction de la masse molaire (cf. chap. IV équation(3)) aboutit à $R_{g \Theta} = 0.275 \times 17500^{1/2} = 36 \text{ \AA}$. Les branches de nos PMs semblent donc beaucoup plus étendues qu'attendu. Comment expliquer que nous observions toujours un plateau en $q^2 I(q)$? L'augmentation de la dimension de la branche est-elle un effet de la présence du tronc ? Observons-nous une extension locale de la branche ?

V.2. Fondus de PMs / PS linéaire : influence sur la conformation

L'étude de mélanges PM – matrice linéaire a obéi à trois raisons :

- la difficulté à former des films de PMs seuls : dans les mélanges PMs – PS linéaire, la matrice de PS linéaire devrait permettre d'obtenir une bonne tenue selon la longueur des chaînes ;
- le projet de pouvoir ultérieurement déformer ces films et d'étudier leur relaxation : il est pour cela nécessaire que les films se tiennent ;
- un comportement original attendu dans ces mélanges de polymères ramifiés – polymères linéaires, d'après la littérature^{1,2,3,4,5} (en particulier théorique) – sous la forme d'une séparation de phase, ceci pour des conditions mal connues (fraction volumique, dimension des branches et du tronc du polymère ramifié, longueur de la chaîne linéaire). Nos PMs marqués possédant des dimensions $M_{w \text{ branche}}$, DP_{tronc} et $r = DP_{\text{tronc}}/DP_{\text{branche}}$ bien

distinctes, nous pourrions y associer des masses de PS linéaire différentes. Notons que les films mis en forme sont d'autant plus friables que les masses molaires du PS linéaire et des branches du PM sont faibles.

Pour beaucoup de mélanges, nous retrouvons la conformation globale du PM observée en fondu "propre" (PMD/PMH), mais les dimensions caractéristiques sont modifiées. Pour une série de mélanges (concernant le PM marqué à branches courtes), nous observons une séparation de phase, que nous étudierons en tant que telle dans la section §V.3.

Nous avons donc mélangé chacun des deux PMs marqués à du PS linéaire et avons fait varier la masse molaire de ce dernier (M_w PS linéaire = 17 000, 70 000 et 700 000 g.mol⁻¹, respectivement noté 17k, 70k et 700k). L'objectif est ici de définir si la conformation des PMs peut être affectée par la longueur du PS linéaire et s'il est possible d'en déduire la nature des interactions entre le PM et le PS linéaire. Selon la longueur de la chaîne linéaire et des branches, le PS linéaire devrait avoir plus ou moins de difficultés à pénétrer au cœur du PM et à s'interpénétrer avec les branches.

Par ailleurs, pour les troncs courts à branches longues, trois fondus de mélanges ternaires ont été préparés, de type ϕ_{PM} (PNB11-PSD250/PNB5-PSH180)/(1- ϕ_{PM})PSlin700k, avec ϕ_{PM} = 25, 50 et 75 %, et ϕ_{PMD} = 2 %. Ces échantillons seront par la suite étirés et nous tenterons de définir l'influence de la fraction volumique totale sur la déformation, puis la relaxation. (cf. chap. VI. Dynamique des fondus de PMs). Nous présentons donc ici les conformations au repos de ces trois mélanges.

Nous nous sommes d'abord penché sur le PM à tronc court (PNB11-PSD250) dont nous avons vu que la conformation dans le PNB5-PSH180 était différente de celle en solvant Θ . Rappelons que les branches sont longues : M_w branche = 25000 g.mol⁻¹, ce qui est supérieur à la masse molaire entre enchevêtrement du PS linéaire (M_e PS linéaire = 18000 g.mol⁻¹).

Puis nous nous sommes intéressé au PM à tronc long (PNB42-PSD23), dont nous pouvons intuitivement penser que la densité en chaînes reste élevée jusqu'à l'extrémité des branches, puisque celles-ci sont beaucoup plus courtes. Cette densité élevée devrait rendre plus difficile l'accès au PS linéaire à l'intérieur du PM, empêchant qu'un véritable enchevêtrement se crée entre les deux.

Enfin, nous avons cherché à décrire l'influence de la masse molaire du PS constituant la matrice sur la conformation même de la branche.

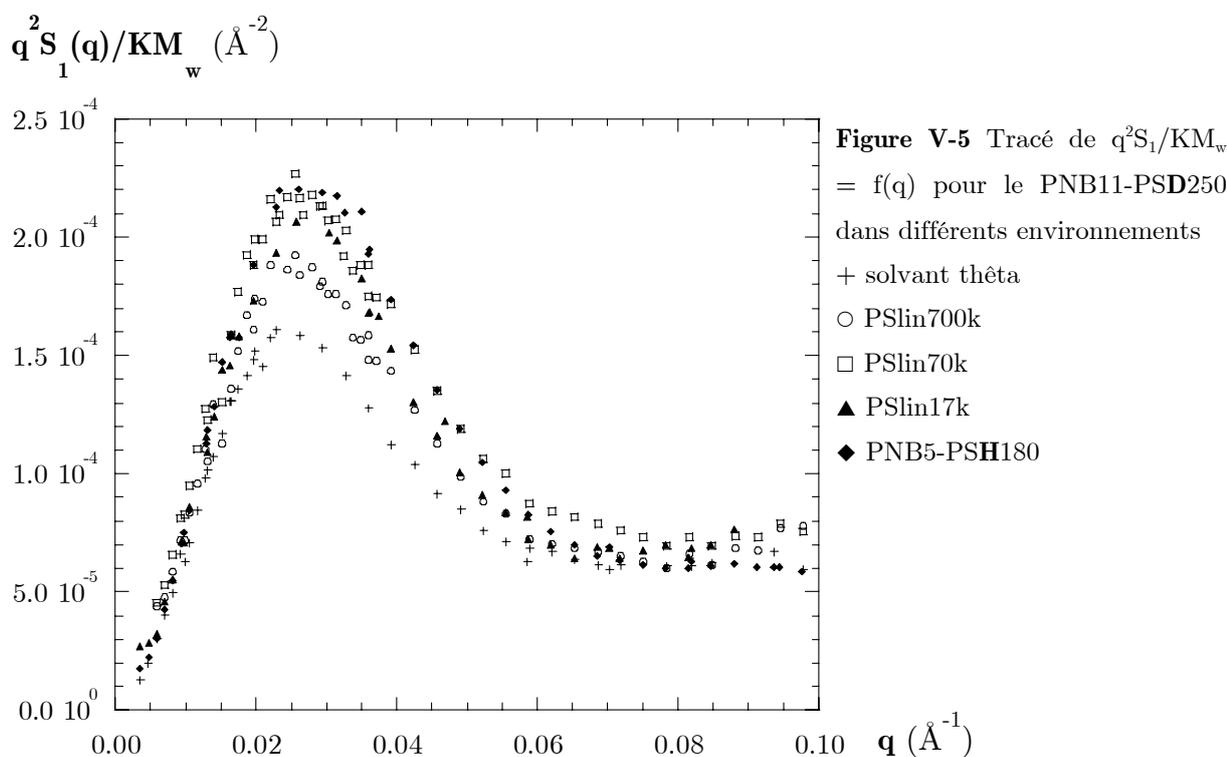
V.2.1. PM à branches "longues"

V.2.1.1. Mélanges binaires

La figure V-5 représente le tracé en $q^2 S_1(q)/KM_w$ pour tous nos fondus extrapolés et leur équivalent dans le solvant Θ . Quelle que soit la masse de matrice linéaire, l'allure des courbes suggère la même conformation que pour un fondu "propre". Les courbes se rejoignent aux plus grands q , et nous observons pour chacune la présence d'un plateau indiquant une **conformation locale gaussienne**. Nous constatons cependant une différence dans la région des q intermédiaires :

- l'amplitude varie ;
- la bosse apparaît légèrement déplacée dans les fondus, comparée à sa position en solvant Θ .

Il apparaît donc que la **nature de la matrice influence fortement la conformation du PM**.



Dans tous les fondus, nous avons constaté que le modèle d'étoile ne convenait pas pour décrire la conformation des fondus et que celui de **micelle à cœur sphérique** était mieux adapté. Nous pouvons alors décrire le PNB11-PSD250 comme constitué d'une couronne de chaînes gaussiennes de rayon $R_g^{\text{chaîne}}$ dans laquelle le PS linéaire de la matrice va pouvoir pénétrer, alors que la région du cœur, de rayon R_0 , sera moins accessible.

Les figures V-6 et V-7 permettent de comparer l'influence du paramètre $R_g^{\text{chaîne}}$ sur l'ajustement du modèle de micelle sur $S_1(q)$ respectivement pour les fondus de mélanges PNB11-PSD250 / PSlin700k et PNB11-PSD250 / PSlin70k. Il apparaît clairement que les

paramètres déterminés par l'ajustement sont les plus satisfaisants et que l'épaisseur de la couronne ainsi définie est correcte.

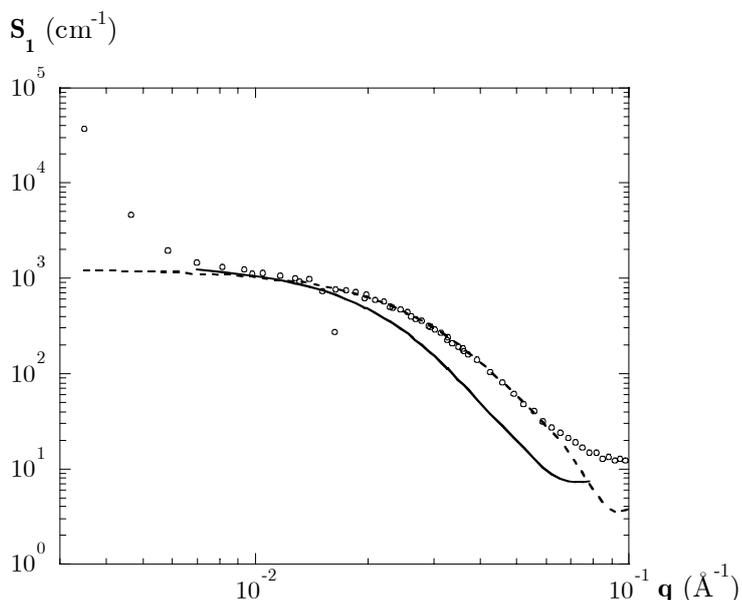


Figure V-6 Tracé de $S_1 = f(q)$ (échelle logarithmique)

○ extrapolation à ϕ nulle pour ϕ PNB11-PSD250 / $(1-\phi)$ **PSlin700k**

--- micelle à cœur sphérique (satisfaisant)

$N = 11$, $R_g^{\text{chaîne}} = 6 \pm 2 \text{ \AA}$,

$\sigma = 21 \pm 1 \text{ \AA}$ et $R_0 = 81 \pm 1 \text{ \AA}$

— micelle à cœur sphérique

$N = 11$, $R_g^{\text{chaîne}} = 35 \text{ \AA}$,

$\sigma = 16 \text{ \AA}$ et $R_0 = 75 \text{ \AA}$

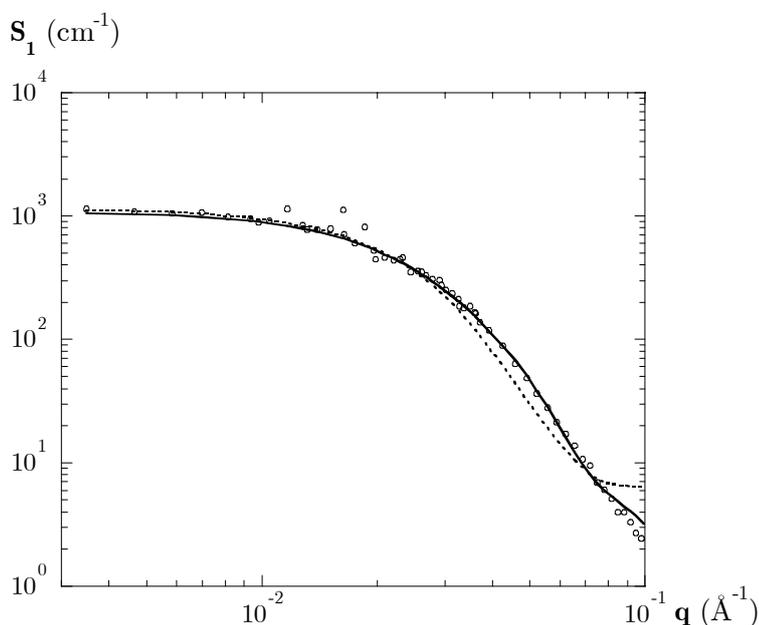


Figure V-7 Tracé de $S_1 = f(q)$ (échelle logarithmique)

○ extrapolation à ϕ nulle pour ϕ PNB11-PSD250 / $(1-\phi)$ **PSlin70k**

--- micelle à cœur sphérique (satisfaisant)

$N = 11$, $R_g^{\text{chaîne}} = 35 \pm 3 \text{ \AA}$,

$\sigma = 12 \pm 1 \text{ \AA}$ et $R_0 = 67 \pm 1 \text{ \AA}$

— micelle à cœur sphérique

$N = 11$, $R_g^{\text{chaîne}} = 27 \text{ \AA}$,

$\sigma = 12 \text{ \AA}$ et $R_0 = 66 \text{ \AA}$

En y regardant de plus près (cf. Tableau V-3), nous observons une augmentation nette de $R_g^{\text{chaîne}}$ et une diminution de R_0 lorsque la masse molaire du PS linéaire diminue. De plus, notons que la conformation du PNB11-PSD250 dans le PSlin17k est très proche de celle

dans son propre fondu.

Tableau V-3 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur sphérique ajusté aux fondus ϕ PNB11-PSD250 / (1- ϕ) matrice

matrice	$R_g^{\text{chaîne}}$ (Å)	σ (Å)	R_0 (Å)	$M_w^{\text{apparente}}$ (g.mol ⁻¹) $M_w^{\Theta} = 279\,000\text{ g.mol}^{-1}$
PSlin 700k	6 ± 2	21 ± 1	81 ± 1	417 000
PSlin 70k	35 ± 3	12 ± 1	67 ± 1	296 000
PSlin 17k	28 ± 1	2 ± 8	48 ± 1	65 000
PNB5-PSH180 $M_w^{\Theta} = 100\,000\text{ g.mol}^{-1}$	19 ± 1	6 ± 2	51 ± 1	196 000

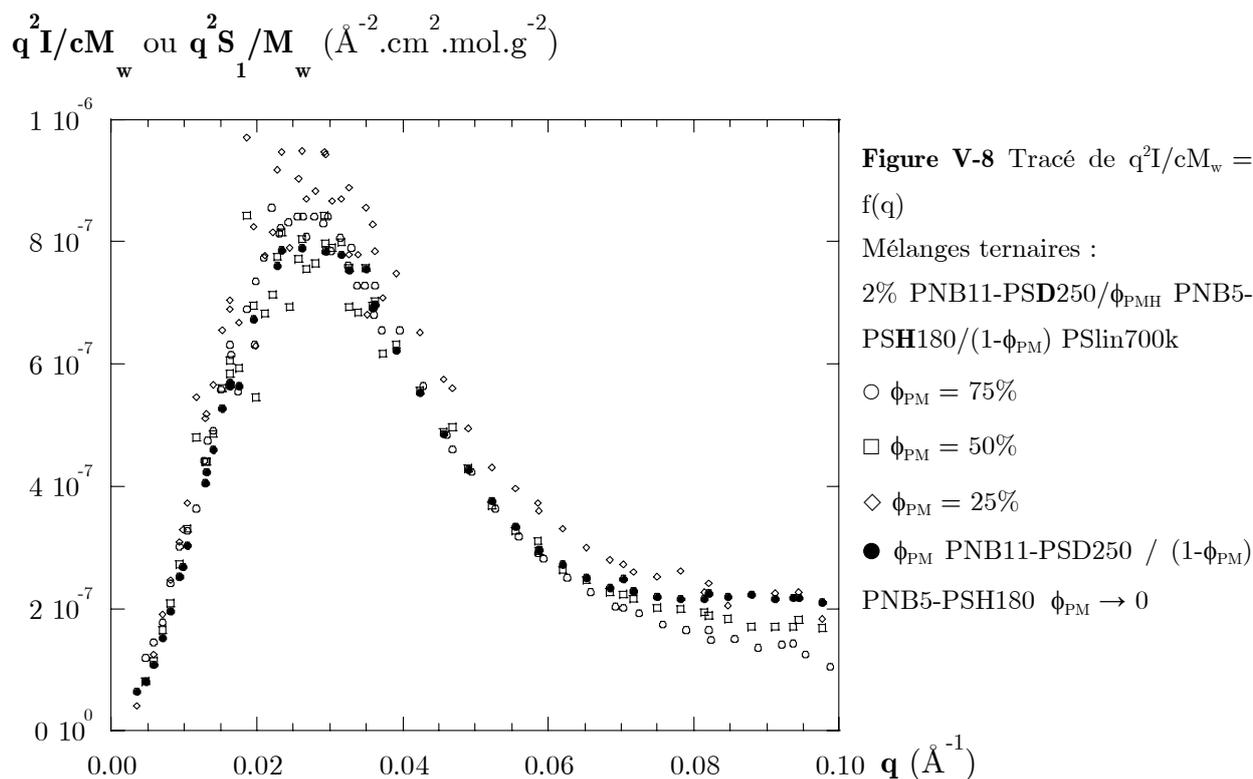
D'autre part, nous observons que la masse molaire mesurée pour chacun des fondus est différente de celle mesurée en solvant Θ . Il semblerait que cette valeur dépende fortement de la masse molaire de la matrice.

Il ressort donc du tableau que le cœur dur (R_0) croît avec les grandes masses alors que couronne devient de plus en plus fine : la région où coexistent les branches et le PS linéaire est d'autant plus grande que le PS linéaire est court. Ceci est en accord avec l'intuition simpliste que plus les chaînes constituant la matrice sont courtes, plus l'accès au cœur du PM leur est aisé.

V.2.1.2. Mélanges ternaires

Nous avons calculé le signal à ajuster ici avec une approximation de type RPA mais en adaptant la formule au cas de mélanges à trois constituants. Les détails de cette relation sont donnés chapitre III §III.1.3.3. *Mélanges à trois constituants équations* (11-16).

La figure V-8 représente le tracé de l'intensité normalisé à la concentration et la masse pour chacun des mélanges ternaires ainsi que pour l'extrapolation à $\phi_{\text{PM}} = 0\%$ du mélange binaire du PM dans son propre fondu. Cette figure nous indique que si la conformation semble différente entre $\phi_{\text{PM}} = 25$ et 50% , elle reste ensuite quasi-identique puisque les courbes se superposent avec celle du fondu "propre". Le passage de $\phi_{\text{PM}} = 50\%$ à 75% ne semble pas affecter la conformation du PM. Peut-on en déduire que les **interactions entre PMs sont privilégiées** et ceci dès $\phi_{\text{PM}} = 50\%$?



L'ajustement au modèle de micelle à cœur sphérique^a (cf. tableau V-4) confirme que la conformation reste la même à $\phi_{PM} = 50$ et 75%. Lorsque ϕ_{PM} augmente de 25 à 50%, le rayon du cœur diminue, l'épaisseur de la couronne augmente.

Nous pouvons donc étendre aux mélanges ternaires l'interprétation effectuée sur les binaires : une longue chaîne de PS linéaire 700k ne va pas s'interpénétrer autant avec les branches du PM que ne le ferait une chaîne plus courte ou les branches d'un autre PM. Cependant, dès que 50% de PMs sont disponibles, le niveau d'interpénétration maximale est atteint. Cet **effet de saturation** est déjà observable en fonction de la masse de la matrice dans les mélanges binaires. Le même effet serait peut-être visible dans une matrice de chaînes linéaires de masses différentes ou même de polymolécularité très élevée. Nous imaginons même que les PMs s'entoureraient préférentiellement de chaînes linéaires courtes, allant jusqu'à jouer le rôle de piège, ou de pompe, pour ces dernières. Dans le

^a Remarque : Nous ne retrouvons pas les mêmes valeurs pour le modèle de micelle à cœur sphérique pour l'extrapolation du fondu propre et les mélanges ternaires composés à $\phi_{PM} = 25$ et 75%, alors que les courbes expérimentales se superposent. Pour l'extrapolation des fondus propres, nous avons simplement ajusté le modèle de micelle à cœur sphérique seul. Dans le cas des mélanges ternaires, nous avons appliqué un modèle de type RPA dans lequel nous avons imposé le même modèle de micelle à cœur sphérique pour les PMs marqué et non-marqué. Plusieurs approximations ont donc été faites dans ce dernier cas. Si les valeurs obtenues restent à considérer avec prudence, elles nous renseignent sur l'évolution de la conformation au sein des trois mélanges ternaires.

système que nous avons à notre disposition - le mélange ternaire -, les PMs devraient donc s'entourer de PMs.

Tableau V-4 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur sphérique ajusté aux fondus de mélanges ternaires : ϕ_{PM} (PNB11-PSD250/PNB5-PSH180) / $(1-\phi_{PM})$ PSlin700K, avec $\phi_{PMD} = 2\%$

ϕ_{PM}	$R_g^{chaîne}$ (Å)	σ (Å)	R_0 (Å)	χ_{PM-PS} linéaire (10^4)	M_w apparente ($g.mol^{-1}$) $M_w / \phi = 96\ 000\ g.mol^{-1}$
25 %	10 ± 1	9.4 ± 0.7	41.9 ± 1.4	440 ± 4	354 000
50 %	17 ± 1	1.4 ± 0.1	34.4 ± 0.1	714 ± 13	300 000
75 %	15 ± 2	1.1 ± 0.1	33.1 ± 0.1	1531 ± 10	305 000

Nous disposons d'un indicateur de cet effet : il s'agit du paramètre d'interaction χ entre le PM D et le PSlin700k. Tout en restant prudents sur les valeurs calculées pour le modèle, nous pouvons remarquer que la valeur de χ augmente avec ϕ_{PM} , en accord avec notre hypothèse d'interactions privilégiées entre PMs.

V.2.2. PM à branches "courtes"

Comme pour le PNB11-PSD250, nous avons cherché à définir la conformation du PNB42-PSD23 dans différentes matrices. Pour des raisons de fragilité (effritement) de certains films, nous n'avons alors pas pu collecter les informations pour plusieurs valeurs de ϕ_{PM} , et l'extrapolation à ϕ_{PM} nulle n'a pu être faite. Néanmoins, nous pouvons tout de même interpréter ces mesures en utilisant l'approximation de RPA.

Prenons tout d'abord le cas de la matrice 17k : pour le fondu 2%PNB42-PSD23 / 98%PSlin17k, la figure V-9 montre un ajustement satisfaisant du modèle de micelle à cœur cylindrique combiné à l'approximation de RPA.

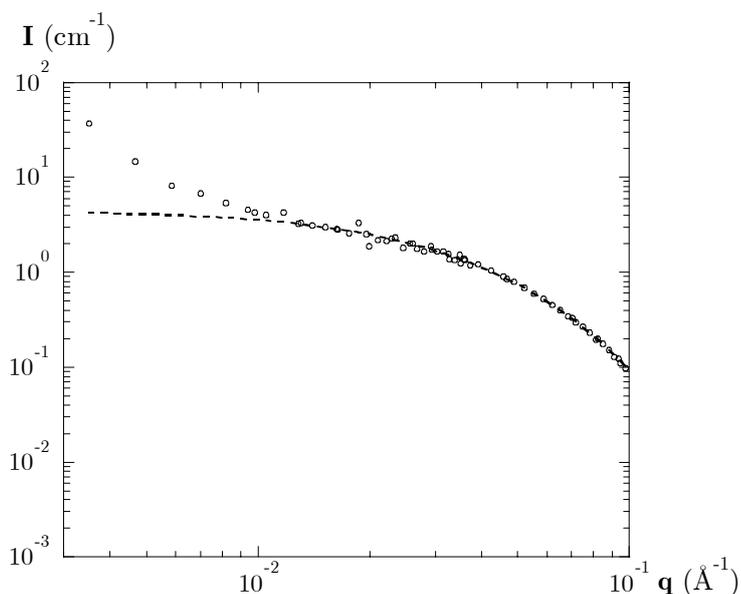


Figure V-9 Tracé de $I = f(q)$ pour le 2% PNB42-PSD23 / 98% PSlin17k (échelle logarithmique)

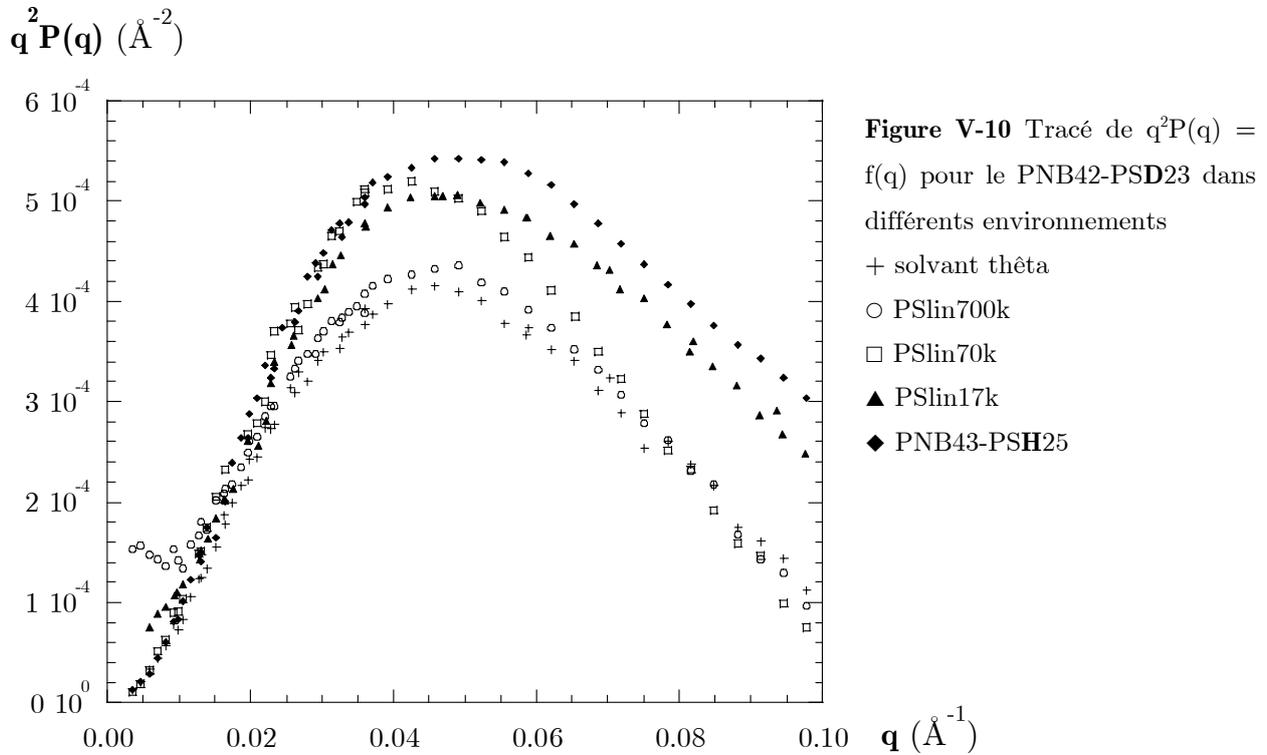
○ 2% PNB42-PSD23 / 98% PSlin17k

--- micelle à cœur cylindrique

$N = 42$, $R_g^{chaîne} = 11 \pm 5$ Å,

$L_{cylin} = 53 \pm 21$ Å et $R_{cylin} = 17 \pm 3$ Å

Voyons maintenant (cf. Fig. V-10) l'effet de la matrice sur l'ensemble des échantillons : la position de la bosse reste quasiment identique, indiquant un cylindre de rayon constant. Effectivement, le **modèle de micelle à cœur cylindrique** peut être ajusté à tous les échantillons (cf. Tableau V-5).



Les valeurs obtenues dans les PS linéaires 700k et 70k sont très surprenantes. Considérons d'abord les extrapolations à ϕ_{PM} nulle : L_{cylin} est particulièrement élevé et $R_g^{chaîne}$ quasiment nul (**disparition de la couronne**). Nous obtenons les mêmes valeurs extrêmes en utilisant seulement les mesures correspondant au plus faible $\phi_{PM} = 2\%$ et combinées à la RPA pour le modèle.

D'autre part, les valeurs de χ sont très élevées : en fait, dans le cas de la **matrice 700k**, les courbes présentent toutes une remontée dans le domaine des plus petits q . Cette remontée est caractéristique d'une **séparation de phase**.

Tableau V-5 Récapitulatif des paramètres du modèle de micelle à cœur cylindrique ajusté aux fondus ϕ PNB42-PSD23 / $(1-\phi)$ matrice

matrice	M_w apparente (g.mol ⁻¹)	R_{cylin} (Å)	L_{cylin} (Å)	$R_g^{\text{chaîne}}$ (Å)	χ (10 ⁴)
	$M_w \ominus = 96\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$				
PSlin 700k ^a ($\phi_{PM} \rightarrow 0$)	97 000	40.0 ± 0.2	394 ± 13	2 ± 1	×
PSlin 700k ^b ($\phi_{PM} = 2\%$)		24.5 ± 0.5	148 ± 10	0 ± 0	91 ± 24
PSlin 70k ^a ($\phi_{PM} \rightarrow 0$)	100 000	41.5 ± 0.5	270 ± 20	5 ± 1	×
PSlin 70k ^b ($\phi_{PM} = 2\%$)		27 ± 4	126 ± 9	0 ± 6	52 ± 70
PSlin 17k ^b ($\phi_{PM} \rightarrow 0$)	11 000	17 ± 3	53 ± 21	11 ± 5	80 ± 4
PNB43-PSH25 ^b	100 000	10 ± 12	92 ± 25	16 ± 30	15 ± 28
$M_w \ominus = 108\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$					

^a extrapolation à $\phi = 0\%$: micelle à cœur cylindrique

^b RPA : modèle de micelle à cœur cylindrique pour le PNB42-PSD23

En résumé, le seul PS linéaire capable de pénétrer au sein du PNB43-PSD23 est le PSlin17k. Les autres PS linéaires sont trop longs, et, dans le cas extrême, les interactions sont telles qu'elles engendrent une séparation de phase.

Comme déjà introduit dans le chapitre bibliographique, nous nous attendions éventuellement à observer une séparation de phase purement entropique, ayant pour unique origine l'architecture spécifique du PM. Dans le cas d'une telle démixtion, le PS linéaire ne pénétrerait pas au sein du PM, ce qui expliquerait la disparition de la couronne, contrairement au PNB11-PSD250. Cette distinction du comportement aurait pour origine la différence de longueur des branches entre les deux PMs.

Il s'est donc avéré indispensable d'entreprendre les mesures nécessaires à la vérification de l'apparition d'un tel phénomène (cf. §V.3).

V.2.3. Conformation des branches : PMs partiellement marqués

Nous avons également mélangé un PM partiellement marqué ($x_D = 13.5\%$) en fondu dans nos trois PS linéaires (PSlin700k, PSlin70k et PSlin17k), afin de définir la conformation d'une branche dans ces différents environnements. Rappelons que dans un fondu de PM/PM, la branche conserve la conformation gaussienne de chaînes linéaires dans un fondu. En représentation logarithmique de $I(q)$ (cf. Fig. V-11), les courbes sont voisines de celle correspondant au fondu de PM pur.

$$I/\phi_D(1-\phi_D) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

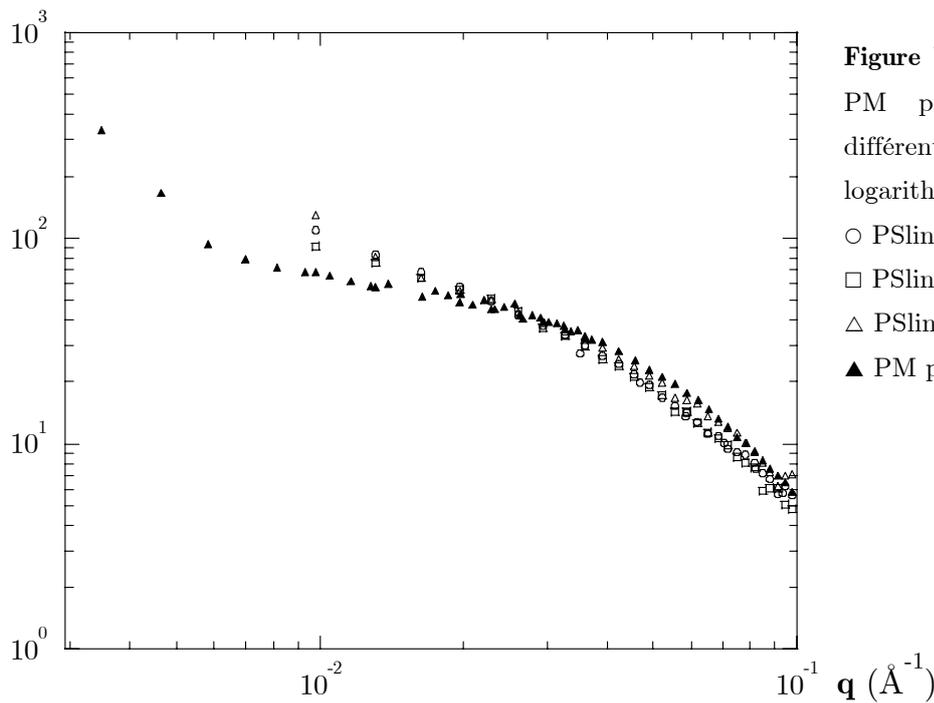


Figure V-11 Tracé de $I(q)$ pour un PM partiellement marqué dans différents environnements (échelle logarithmique)

- PSlin700k
- PSlin70k
- △ PSlin17k
- ▲ PM pur

Par contre, une légère différence apparaît en représentation $q^2I(q)$ (cf. Fig. V-12), lorsque la matrice est constituée de PS linéaire 700k ou 70k.

$$q^2 I/\phi_D(1-\phi_D) \text{ (Å}^{-2}\text{.cm}^{-1}\text{)}$$

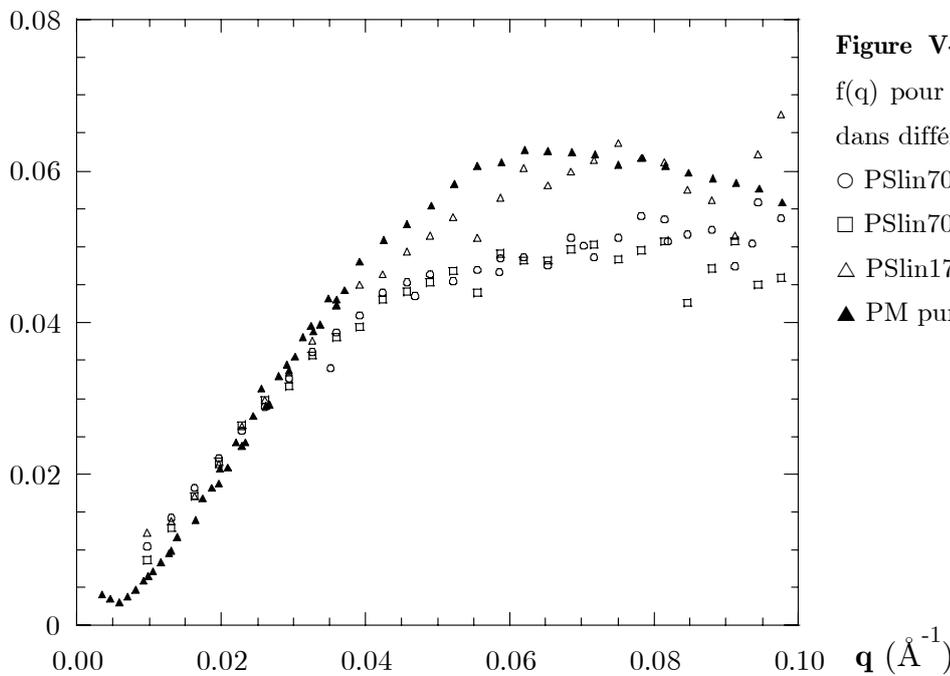


Figure V-12 Tracé de $q^2I/\phi_D(1-\phi_D) = f(q)$ pour un PM partiellement marqué dans différents environnements

- PSlin700k
- PSlin70k
- △ PSlin17k
- ▲ PM pur

Ceci est cohérent avec les observations précédentes sur la conformation globale des PMs selon la matrice : le changement de comportement dans les matrices linéaires 70k ou 700k se traduit par une **absence quasi totale d'interpénétration entre la matrice et le PM** (la

couronne disparaît quasiment) pour le PM à branches courtes, et par une forte diminution de cette même couronne de chaînes gaussiennes pour le PM à branches longues. La couronne correspond à l'interface PM/matrice : la conformation de la branche suit l'évolution de cette interface.

V.3. Influence de l'environnement : conditions d'apparition d'une démixtion entropique

Nous venons de voir que nos mesures de DNPA sur les mélanges PMs – PS linéaire révèlent dans certains cas l'existence d'une démixtion. Ce phénomène, pressenti par plusieurs travaux déjà publiés¹⁻⁵ (prévisions théoriques et expériences en DNPA) pour les mélanges de polymère ramifié – polymère linéaire, est du plus grand intérêt s'il s'avère d'origine purement entropique, c'est-à-dire dû à l'architecture du polymère ramifié. L'étude théorique détaillée de Liu et Fredrikson¹ laisse entendre une forte influence :

- de la longueur des branches du polymère ramifié ;
- de la densité de greffage ;
- de la longueur relative du polymère linéaire.

Connaissant le taux de greffage élevé de nos PMs, nous nous sommes tout d'abord attaché à vérifier l'origine purement entropique de la démixtion en augmentant la température et avons constaté la persistance de ce phénomène. Nous avons ensuite tenté de définir l'influence de la longueur des branches et du polymère linéaire sur l'apparition de cette démixtion.

V.3.1. Influence de la température

Nous avons choisi un échantillon le plus proche de la limite en masse pour la séparation de phase : il s'agit, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, de l'échantillon 10% PNB42-PSD23 / 90% PSlin 100k qui présente "déjà" une séparation de phase, alors qu'elle est absente pour une matrice linéaire de 70k. Nous avons étudié l'évolution de cette dernière en fonction de la température.

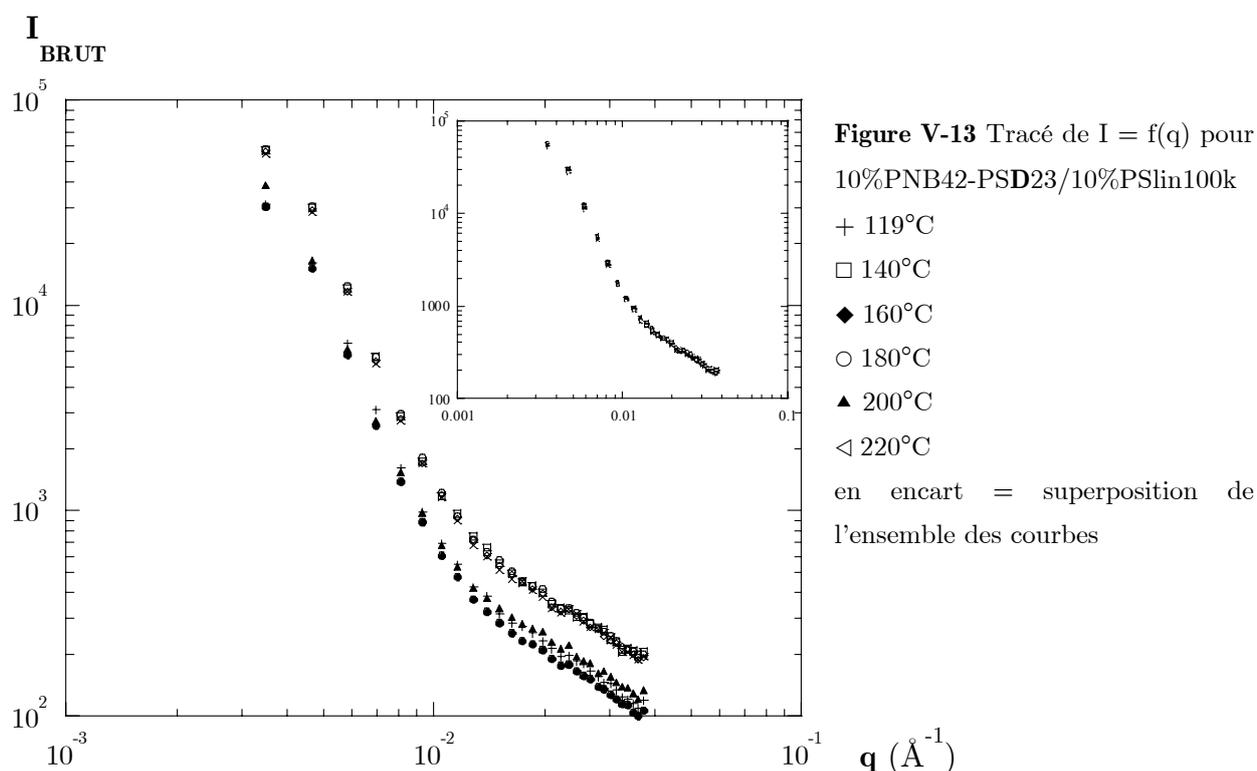
Pour cela, nous avons suivi l'effet de la température sur l'intensité diffusée par l'échantillon dans le domaine des petits q ($q < 0.035 \text{ \AA}^{-1}$), domaine dans lequel nous avons précédemment observé une **remontée du signal**, significative de la démixtion. Nous avons travaillé dans un four sous vide. L'échantillon est placé dans un cylindre creux, dans lequel circule un courant de forte intensité (basse tension), régulé en température dans une enceinte à vide secondaire. La régulation est rapide (quelques minutes) et précise (quelques degrés).

Pour chacune des températures appliquées, plusieurs mesures ont été effectuées après

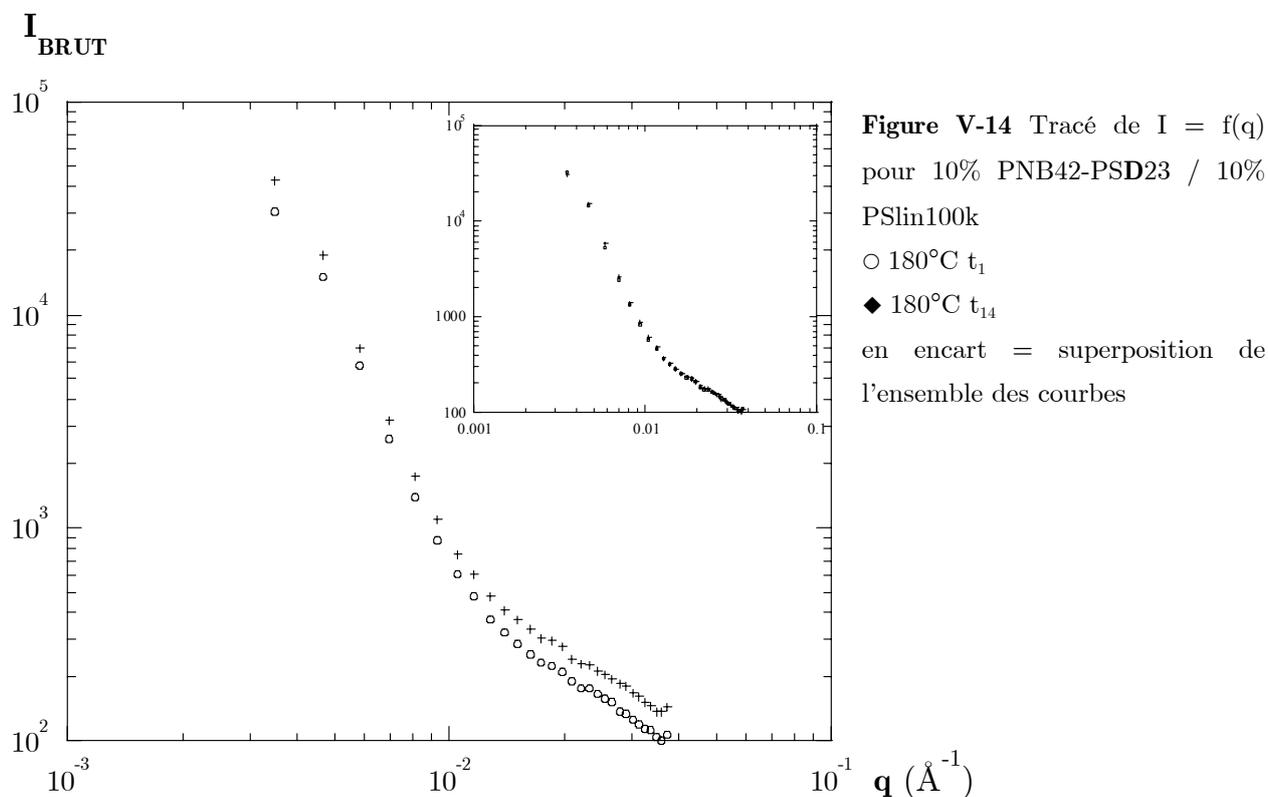
différents temps d'attente, ceci afin de s'assurer que l'échantillon n'évoluait pas dans le temps. Les courbes que nous présentons ici sont les tracés des intensités brutes, c'est-à-dire que ni le signal de la cellule vide, ni celui d'un témoin n'a été soustrait. Aucune normalisation n'a non plus pas été faite. Les raisons en sont les suivantes : puisque l'échantillon reste en place pendant toute la série des mesures, la normalisation d'une courbe serait la même pour la suivante, et nous nous attendons à ce que la démixtion reste identique quelle que soit la température. *A priori*, la normalisation et la soustraction des bruits de fond ne nous apporteraient donc aucune information supplémentaire.

La figure V-13, nous montre ainsi l'évolution de l'intensité diffusée par l'échantillon lorsque la température ambiante est augmentée. La légende de la figure correspond à un ordre chronologique du changement de la température.

La première série de mesures concerne une élévation de la température allant de 120°C à 180°C. Nous constatons une **superposition parfaite** des courbes traduisant la persistance de la démixtion à l'identique. Au-delà de 180°C, nous observons une chute globale de l'intensité. Cependant, les courbes mesurées à $T \geq 180^\circ\text{C}$ sont homothétiques à celles correspondant à $T < 180^\circ\text{C}$. Nous attribuons cette chute de l'intensité à l'écoulement de l'échantillon. Pour étayer cet argument, nous nous fondons sur les mesures de rhéologie qui confirment un écoulement de l'ensemble de nos fondus dès 180°C. De plus, l'échantillon que nous avons récupéré en fin de mesure présentait une bulle en plein centre, et nous avons pu constater que l'échantillon s'était répandu sur les parois du porte-cellule, malgré les précautions initialement prises.



Enfin, la figure V-14 présente les intensités diffusées par l'échantillon à $T = 180^\circ\text{C}$ pour différents temps de mesure. Afin d'alléger la figure, nous n'avons pas représenté les temps intermédiaires. Entre les deux courbes reportées se sont écoulées sept heures. Nous constatons à nouveau une chute de l'intensité, attribuée à l'écoulement de l'échantillon, mais l'allure de la courbe reste identique, elles sont **parfaitement homothétiques**.



Ces mesures ne montrent donc aucun effet de température sur une gamme relativement large, alors que la masse de la matrice (100k) est très proche de 70k, masse pour laquelle aucune démixtion n'a été observée. Nous considérons donc que nous sommes face à une **démixtion purement entropique**.

Nous avons ensuite étudié les conditions d'apparition de ce phénomène, à savoir la longueur des branches et celle du polymère linéaire.

V.3.2. Influence de la longueur des branches

L'ensemble de nos PMs couvre une large gamme de longueur de branches. La figure V-15 permet de constater un effet net de ce paramètre. En effet, seuls les fondus constitués de PMs aux branches suffisamment longues ($M_{w \text{ branche}} = 8\,000$ et $25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) ne présentent pas de remontée de l'intensité diffusée aux plus petits q .

$$q^2 I_w / M_w \phi_{PM} (1 - \phi_{PM}) \text{ (}\text{\AA}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

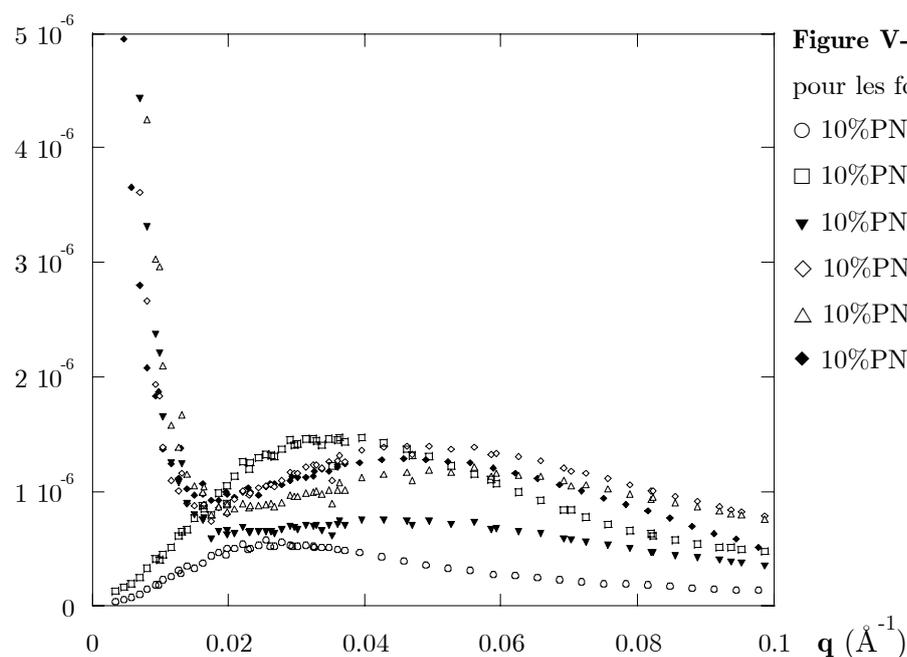


Figure V-15 Tracé de $q^2 I_w / M_w \phi(1-\phi) = f(q)$ pour les fondus PMs /PS linéaire

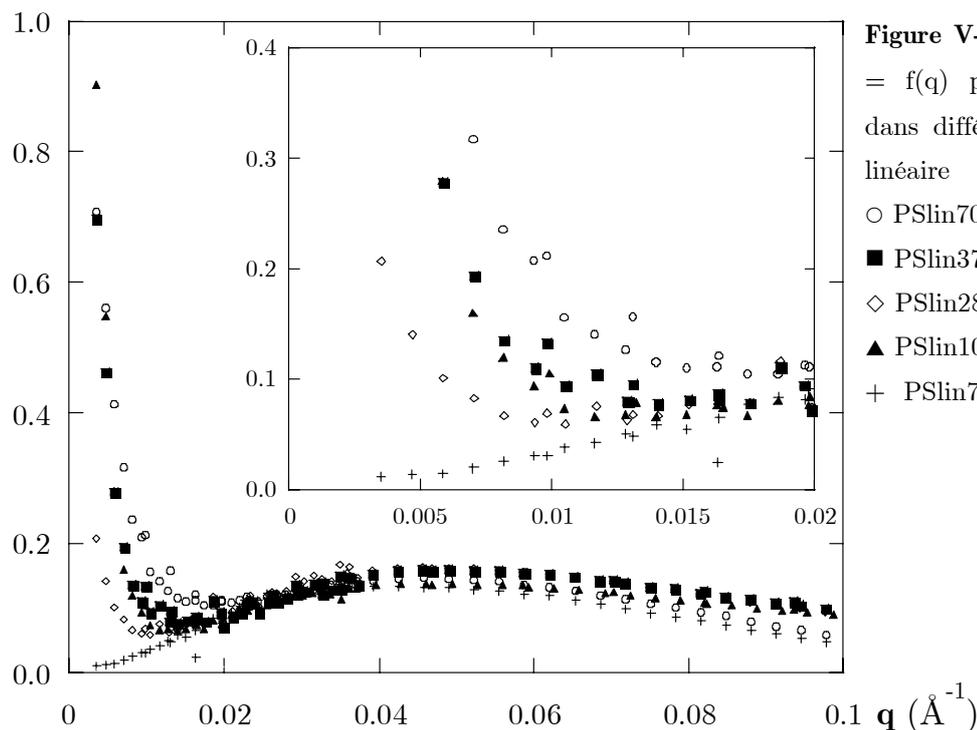
- 10%PNB11-PSD250/90%PSlinH 700k
- 10%PNB27-PSH80/90%PSlinD 960k
- ▼ 10%PNB44-PSH33/90%PSlinD 960k
- ◇ 10%PNB31-PSH33/90%PSlinD 960k
- △ 10%PNB43-PSH25/90% PSlinD 960k
- ◆ 10%PNB42-PSD23/90%PSlinH 700k

Ceci est cohérent avec les prédictions de Fredrickson et al.¹ qui prédisent une séparation de phase entre les constituants linéaires et ramifiés pour une densité de greffage élevée, mais aussi une longueur de branche suffisamment courte : $M_{w \text{ branche}} \ll M_{w \text{ polymère linéaire}}^{2/3}$ avec $M_{w \text{ branche}}$ très supérieure à la masse molaire du tronc entre deux points de branchement.

V.3.3. Influence de M_w PS linéaire

Nous avons précédemment observé une démixtion pour les fondus de PNB42-PSD23 dans une matrice de PSlin700k alors que ceux dans une matrice de PSlin70k apparaissent homogènes. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence de M_w PS linéaire. La figure V-16 nous indique une séparation de phase dès une masse molaire du PS linéaire de 100 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les mesures présentées dans la littérature sur des mélanges de polymère en peigne dans une matrice linéaire^{3,4,5} confirment nos observations : **l'augmentation de la longueur du polymère linéaire suffit pour introduire une séparation de phase.**

$$q^2 I / \phi_D (1 - \phi_D) \text{ (}\text{\AA}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$



V.3.4. Bilan

Nous avons donc établi de façon indéniable l'influence à la fois de la longueur des branches de PM et celle du PS linéaire constituant la matrice sur l'apparition d'une démixtion. Nous importait ici la confirmation expérimentale des prédictions théoriques et observations expérimentales (cf. chap.I §I.3.1.) En effet, si Greenberg et al.³ ont constaté que le paramètre d'interaction χ était de vingt fois supérieur dans le cas du polymère en peigne, comparé à celui des étoiles, ils n'ont pas observé de séparation de phase dans leurs mélanges. Le taux de greffage élevé des PMs est très certainement un facteur prépondérant dans l'apparition d'une démixtion purement entropique. Mentionnons que Chen et al.⁵ ont observé un phénomène de démixtion dans le cas de mélanges de peignes de PEE-PEE linéaire. Leur étude a porté sur l'influence de la quantité de polymère ramifié introduite dans les mélanges, qui confirmaient ainsi partiellement la prédiction de Fredrickson¹, à savoir qu'il est plus favorable d'introduire une faible quantité de polymère linéaire dans une matrice de polymère ramifiée que l'inverse. Nous avons de notre côté démontré **l'effet de la longueur des branches et du polymère linéaire**. Nous complétons ainsi les observations faites par Chen et al.⁵ et confirmons les prédictions théoriques.

V.4. Résumé

L'ensemble de ces observations que nous avons faites en solution a été confirmé lors de notre étude de la conformation des PMs en fondu. Nous retrouvons pour les deux types de PMs ($r > 1$ et $r < 0.1$) que nous avons étudiés des conformations proches de celles observées en solution. Cependant, nous constatons quelques évolutions notamment pour le PM à branches longues, qui présentait une conformation d'étoile en solution, et est décrit en fondu par le modèle de micelle à cœur sphérique. D'autre part, quelle que soit la longueur des branches, nous observons un effet de l'environnement imposé au PM. Les effets d'une matrice de PS linéaire vont varier en fonction de la longueur des chaînes linéaires. Plus ces dernières seront courtes, plus il leur sera facile de pénétrer au sein du PM. L'étude de l'évolution de la conformation des branches en fonction de la masse molaire de la matrice confirme ces hypothèses. La largeur de la couronne dans le modèle de micelle, utilisé pour décrire la conformation de nos PMs, est significative de l'interface PM/PS linéaire. Par ailleurs, en nous appuyant sur l'ensemble des nos mesures, nous avons pu mettre en évidence une tendance des PMs à "s'attirer". Dans une certaine mesure, nous pouvons considérer que cet effet de "non-interpénétration" se prolonge dans le déclenchement d'une démixtion entre matrice et PM. Nous avons en effet montré que son origine est purement entropique et ses conditions d'apparition, à savoir la longueur des branches du PM et celle du PS linéaire constituant la matrice, pourraient relever d'une répulsion de type déplétion entre les chaînes linéaires et les objets ramifiés.

Cette étude de la conformation en fondu confirme les observations faites en solution. Mais surtout, elle met en avant un comportement original des PMs, qui vont préférentiellement s'entourer de leurs homologues, en présence de PS linéaire. Ceci aboutit dans le cas extrême à une **séparation de phase purement entropique**, apparaissant pour des branches suffisamment courtes et une matrice de chaînes suffisamment longues. Nous nous attendons à ce que ces aspects originaux engendrent un comportement dynamique spécifique de ces mélanges.

¹ G.H. Fredrickson, A.J. Liu and F.S. Bates, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2503

² T.D. Martter, M. D. Foster, T. Yoo, S. Xu, G. Lizzaraga, R. P. Quirk and P. D. Butler, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9763-9772

³ C.C. Greenberg, M.D. Foster, C.M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, R.P. Quirk, P.D. Butler and C. Hawker, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2001**, *39*, 2549-2561

⁴ R.G. Alamo, W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, D.J. Lohse, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling and G.D. Wignall, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 561-566

⁵ Y.Y. Chen, T.P. Lodge and F.S. Bates, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2000**, *38*, 2965-2975

VI.	ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DE FONDUS DE PMS	143
VI.1.	DÉFORMATION À L'ÉCHELLE MACROSCOPIQUE	143
VI.1.1.	<i>Comportement viscoélastique : étude en rhéologie oscillatoire</i>	143
VI.1.1.1.	Superposition temps-température	144
VI.1.1.2.	Tests de référence : fondus de PS linéaire	146
VI.1.1.3.	Fondus 100 % PMs	147
VI.1.1.4.	Fondus de mélanges de polymères linéaires - PMs	152
VI.1.1.5.	Bilan	154
VI.1.2.	<i>Étirement et relaxation des films</i>	155
VI.1.2.1.	Étirement des films	156
VI.1.2.2.	Relaxation des échantillons étirés	158
VI.2.	DÉFORMATION MICROSCOPIQUE À L'ÉCHELLE DES PMs (DNPA)	160
VI.2.1.	<i>Premiers résultats</i>	161
VI.2.1.1.	Cas d'un polymère linéaire	161
VI.2.1.2.	Mesure des rayons inertiels	162
VI.2.1.3.	Mesure directe de la perte d'affinité	164
VI.2.1.4.	Superposition des intensités diffusées $q^2 I_{//}(q,t)$	167
VI.2.2.	<i>Ajustement par un modèle de micelle</i>	168
VI.2.2.1.	Description du modèle utilisé	168
VI.2.2.2.	Ajustement des données expérimentales	169
VI.3.	RÉSUMÉ	180

VI. ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DE FONDUS DE PMS

Du fait de leur architecture particulière, nous nous attendons à observer pour les PMs un comportement dynamique différent de celui d'un polymère linéaire. Les travaux antérieurs sur ce thème ont déjà révélé l'originalité de leur comportement viscoélastique et mis en évidence l'existence d'un mode de relaxation identique pour tous les PMs, relaxation attribuée aux branches. D'autre part, l'introduction de polymère ramifié au sein d'un fondu de polymère linéaire va modifier les **propriétés viscoélastiques** de ce dernier.

Nous avons étudié ces deux types de fondus (fondus de PM dans PM et de PM dans PS linéaire), dans la mesure de la faisabilité des films :

- en **rhéologie** oscillatoire, sous déformation imposée ;
- dans des tests mécaniques d'**étirement** et de **relaxation** après étirement ;
- à l'état étiré-relaxé par **DNPA** à l'aide d'un détecteur anisotrope.

Pour ce qui est de la DNPA anisotrope, nous avons, dans le chapitre précédent, mis en évidence la **complexité de la conformation des PMs**, en modélisant les PMs par des micelles à cœur de géométrie variable (sphère ou cylindre). En découlent plusieurs questions :

- la **déformation** de tels objets, qui semblent constitués de plusieurs parties, est-elle **homogène** ?
- rencontre-t-on une différence de relaxation au niveau des branches et du cœur du PM ?
- quelle est alors **l'influence de la matrice** sur la relaxation ?

VI.1. Déformation à l'échelle macroscopique

L'étude de la déformation à l'échelle macroscopique se divise en deux parties : d'une part, l'étude de la **réponse viscoélastique** à une déformation oscillatoire imposée, d'autre part, l'analyse de la **relaxation après étirement** à un taux de déformation imposé. Nous connaissons le comportement attendu pour un PS linéaire et essaierons ici d'interpréter les différences présentées par les PMs. Rappelons qu'une introduction à la dynamique des polymères linéaires et à l'extrapolation des mesures de rhéologie a été faite chapitre I.

VI.1.1. Comportement viscoélastique : étude en rhéologie oscillatoire

Notre étude du comportement viscoélastique s'est portée d'une part sur la réponse de fondus de PM pur, d'autre part sur les mélanges de PM - PS linéaire. Nous cherchons à comparer le comportement des PMs avec celui du PS linéaire ; nous présentons ainsi tout d'abord les modules de conservation et de perte de deux PS linéaires qui diffèrent par leur

masse molaire. Les PMs, du fait de la longueur de leurs branches et d'un taux de greffage élevé, devraient présenter un comportement viscoélastique original. Les propriétés mécaniques en sont affectées, ce qui se traduit par la faible tenue des films de PMs. L'introduction d'une fraction volumique variable au sein d'une matrice de PS linéaire va donc fortement modifier le comportement de ce dernier.

VI.1.1.1. Superposition temps-température

Nous avons rapporté en annexe A les lois utilisées pour exprimer la dépendance du facteur de décalage a_{T/T_0} en fonction de la température. Rappelons que dans le cas d'un polymère au comportement viscoélastique, le facteur de décalage a_{T/T_0} peut être représenté par deux lois :

- variation de type activation thermique (suit une loi d'Arrhénius)
- variation de type transition vitreuse (loi WLF¹) : $\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$ (1)

Pour toutes les mesures de la réponse viscoélastique des PMs, la loi WLF est apparue convenir le mieux pour décrire l'évolution de a_{T/T_0} avec la température T. La température de référence est $T_0 = 160^\circ\text{C}$, et nos mesures ont été effectuées entre 110 et 180 °C.

La figure VI-1 nous montre que l'évolution de a_{T/T_0} pour les PMs en fonction de la température est cependant différente de celle du PS linéaire. Nous attribuons cet effet à la présence des branches, comme ont pu le faire Gell et al.² dans le cas d'étoiles multibranchées de polypropylène. Ces derniers ont observé une plus forte dépendance de a_{T/T_0} en fonction de la température lorsque la longueur des branches de leurs étoiles augmente. Cependant, aucune interprétation plus poussée n'a été menée.

Il n'est cependant pas possible d'observer à l'oeil nu un effet direct de la longueur des branches sur l'évolution de $\ln a_{T/T_0} = f(T)$.

Dans le tableau VI-I sont récapitulées les valeurs des paramètres de la loi WLF qui décrivent le mieux l'évolution de a_{T/T_0} avec la température pour l'ensemble des PMs étudiés, qui diffèrent fortement de la loi pour le PS linéaire ($T_{\text{ref}} = 160^\circ\text{C}$). Nous constatons ici un effet net de la longueur des branches sur la valeur de C_2 qui augmente lorsque la longueur des branches diminue.

Nous nous sommes aussi intéressés aux fondus de mélange PM-PS linéaire. La loi WLF peut encore être appliquée pour décrire l'évolution de a_{T/T_0} avec la température. Cette évolution est intermédiaire à celle du PS linéaire et du PM constituants le mélange. Comme le montrent les valeurs reportées dans le tableau VI-2, les valeurs calculées pour C_1 et C_2 sont assez proches de celle du PS linéaire considéré.

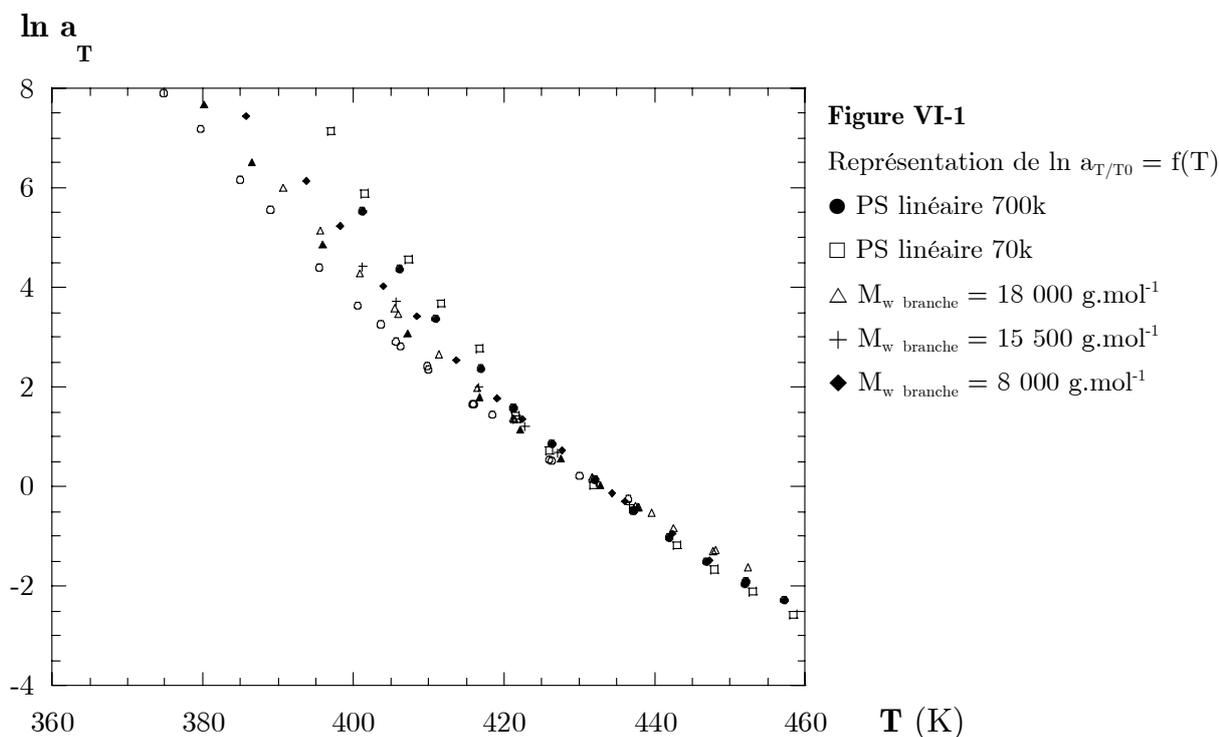


Tableau VI-1 Récapitulatif des paramètres C_1 et C_2 de la loi WLF appliqué à a_{T/T_0} pour les différents PMs

échantillon	C_1 (K)	C_2 (K)
PSlin700k	12.3	103
PSlin70k	12.6	98
PNB49-PSH180	15.7	156
PMs23	18.4	161
PNB27-PSH80	19.6	171
PNB31-PSH33	18.0	176
PNB43-PSH25	16.8	177

Tableau VI-2 Récapitulatif des paramètres C_1 et C_2 de la loi WLF appliqué à a_{T/T_0} pour les mélanges PMs-PS linéaire

Echantillon	C_1 (K)	C_2 (K)
10% PNB43-PSH25 / 90% PS linéaire 70k	10.9	88
10% PNB11-PSD250 / 90% PS linéaire 70k	13.9	103
50% PNB49-PSH180 / 50% PS linéaire 70k	12.3	113
10% PNB43-PSH25 / 90% PS linéaire 700k	13.1	105
10% PNB11-PSD250 / 90% PS linéaire 700k	12.3	97
50% PNB31-PSH33 / 50% PS linéaire 700k	14.5	134

S'il nous a fallu modifier les paramètres de la loi WLF, il a cependant été possible d'obtenir des courbes maîtresses, c'est-à-dire d'ajuster l'ensemble des courbes mesurées à différentes températures pour tous les échantillons préparés.

VI.1.1.2. Tests de référence : fondus de PS linéaire

La mesure (cf. Fig. VI-2) des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ de deux échantillons de polystyrène linéaire PSlin700k et PSlin70k (de masse respectivement de 700 000 et 70 000 g.mol⁻¹) permet de d'illustrer le comportement classique de chaînes linéaires, que nous retrouvons en tout point :

- pour le PSlin700k, nous observons aux plus grandes valeurs de ω une première décroissance rectiligne en tracé logarithmique, commune aux deux PS, puis apparaît un point d'inflexion, suivi d'un long plateau aux valeurs de ω intermédiaires ;
- pour le PSlin70k, les courbes se superposent à celles du PSlin700k aux plus grandes valeurs de ω , puis se séparent dans la zone intermédiaires des fréquences pour décroître en ω^{-2} pour G' et ω^{-1} pour G'' : nous sommes alors dans la région $\omega < 1/\tau_{\text{ter}}$, où τ_{ter} est le temps terminal, et est d'autant plus court que la masse de la chaîne est faible. Nous observons un plateau très court.

La présence d'un plateau est associée à l'idée d'enchevêtrement entre chaînes. Il est dû à l'apparition d'un processus beaucoup plus long, interprété comme la reptation d'une chaîne hors du "tube" créé par les autres chaînes. Le confinement des chaînes conduit à un module élastique temporaire G_N^0 , dont la valeur est directement liée à une "masse entre enchevêtrement" M_e par la loi suivante : $G_N^0 = \frac{4 \rho RT}{5 M_e}$. Dans le cas du PS linéaire 700k, nous mesurons $G'(\omega = 18.87 \text{ rad.s}^{-1}) = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, ce qui donne $M_e = 18361 \text{ g.mol}^{-1}$, valeur égale à la valeur couramment admise, 18000 g.mol⁻¹. Nous retrouvons donc bien les comportements classiques et allons maintenant y comparer celui des PMs.

G', G'' (Pa)

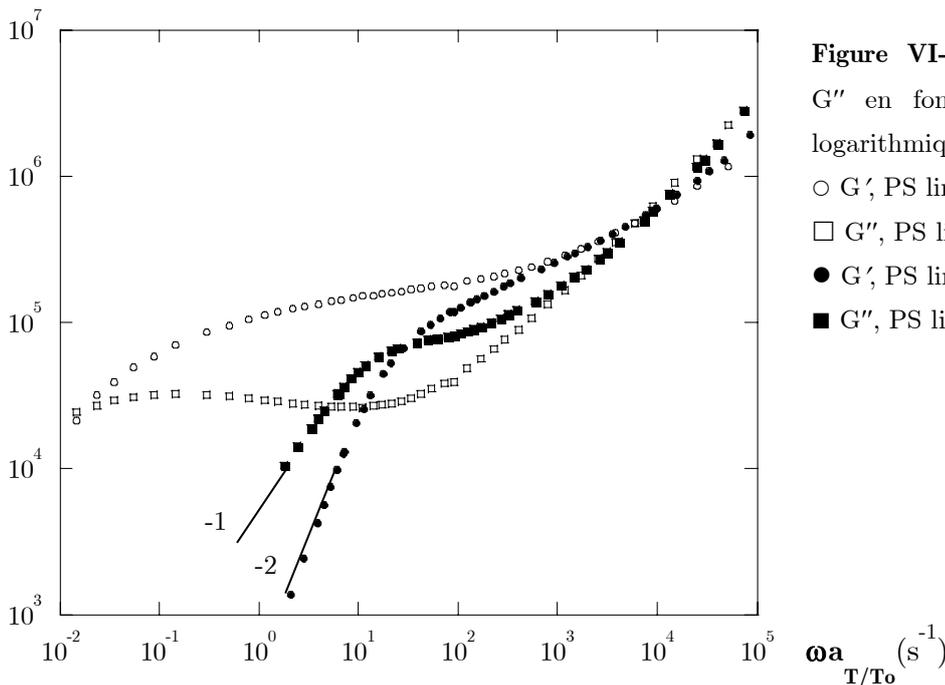


Figure VI-2 Représentation de G' , G'' en fonction de $\omega a_{T/T_0}$ (échelle logarithmique)

- G' , PS linéaire 700k
- G'' , PS linéaire 700k
- G' , PS linéaire 70k
- G'' , PS linéaire 70k

VI.1.1.3. Fondus 100 % PMs

VI.1.1.3.1. Comparaison des modules : disparition du plateau caoutchoutique

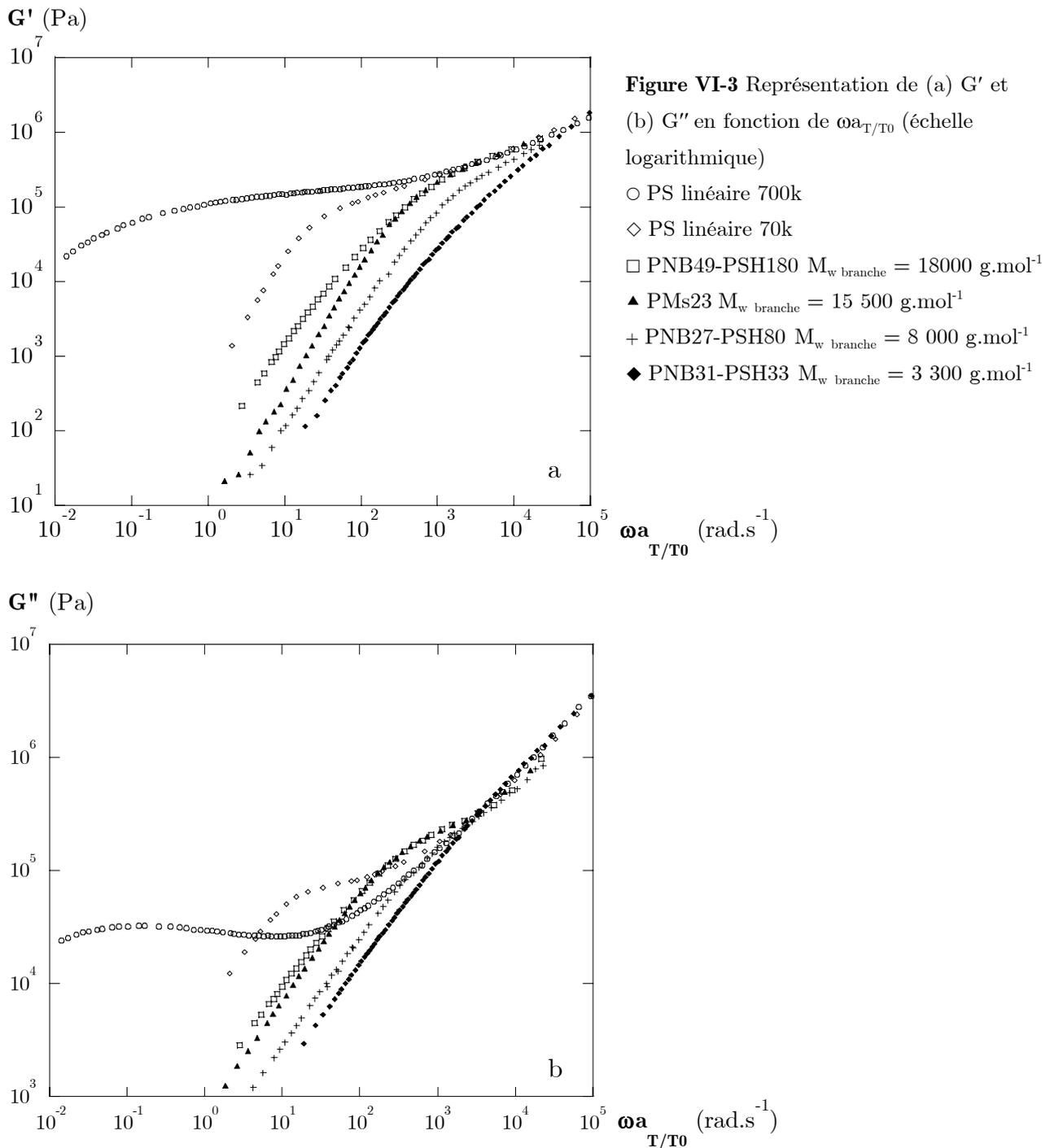
La figure VI-3 compare au cas des fondus de PS linéaire les données $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour une série de PMs à longueur de branche croissante et \overline{DP}_{tronc} analogues.

La différence de comportement entre les PMs et les PS linéaire est prononcée. En suivant l'évolution des modules dans le sens décroissant des fréquences, nous observons :

- pour $M_{w\text{ branche}} = 3\ 300\ \text{g.mol}^{-1}$, les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ chutent respectivement en ω^{-2} et ω^{-1} de façon quasi immédiate (à ω très grand), dans le prolongement de la décroissance observée aux fréquences les plus élevées : un tel comportement caractérise l'**absence d'enchevêtrements** entre objets ;
- pour $M_{w\text{ branche}} = 8\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, les courbes suivent un peu plus longtemps celles des PS linéaires avant de chuter directement : le temps terminal est donc simplement plus grand pour $M_{w\text{ branche}} = 8\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ que pour $3\ 300\ \text{g.mol}^{-1}$;
- pour $M_{w\text{ branche}} = 15\ 500$ et $18\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ (PNB49-PSH180^a et PMs23), il apparaît nettement un point d'inflexion pour $G'(\omega)$: la pente de la tangente diminue avant de recroître dans la zone terminale et il apparaît un maximum décalé vers les plus faibles fréquences pour $G''(\omega)$. Cet **épaulement** indique un **début d'enchevêtrement** entre objets voisins. Pour les branches de $18\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ (PNB49-PSH180), la pente de $G'(\omega)$ est la même que pour les branches courtes (PNB27-PSH80 et PNB31-PSH33), dont les \overline{DP}_{tronc} sont similaires. Au contraire, le module $G'(\omega)$ du PMs23, dont le tronc est le plus court parmi les quatre PMs mesurés, chute plus rapidement.

Habituellement, la présence d'un plateau caoutchoutique en $G'(\omega)$ pour les chaînes linéaires enchevêtrées, s'accompagne d'un épaulement sur la courbe du module $G''(\omega)$. Pour les deux PMs aux branches les plus longues, nous retrouvons un épaulement en $G'(\omega)$ et en $G''(\omega)$.

^a Les PMs que nous avons utilisés ici sont nommés de la façon suivante : PNBxx-PSHyy, xx étant le degré de polymérisation du tronc \overline{DP}_{tronc} et yy celui des branches, comme défini dans le chapitre VI. Structure et conformation en solution et en fondu. Une exception est appliquée au PMs23, qui est un PM partiellement deutéré dont la masse molaire globale a seulement été définie par GPC couplée à la diffusion de lumière, et dont le \overline{DP}_{tronc} n'est donc pas connu de façon certaine, et pour lequel nous conservons donc le nom attribué lors de l'étape de synthèse.

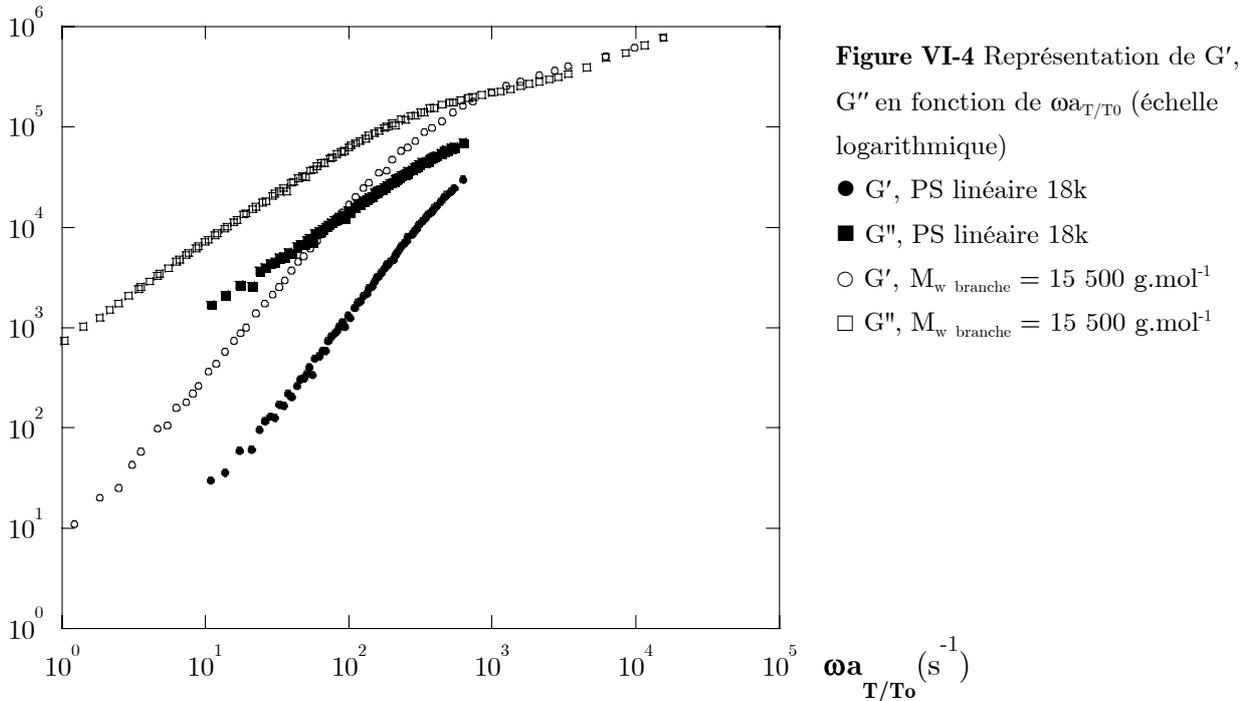


En résumé, les PMs à branches courtes ($M_{w \text{ branche}} < 8\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) se comportent de façon similaire à un PS linéaire de faible masse molaire, ne présentant aucun plateau caoutchoutique. Ces PMs présentent une chute des modules constante sur tout le domaine de fréquence balayé. Nous pouvons supposer une relaxation quasi-immédiate des branches, qui contrôle ensuite la relaxation du tronc ou la réduit très fortement. La relaxation des branches gouvernerait alors l'ensemble de la relaxation du PM.

De plus, nous venons de noter une différence de pente des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour des branches de masse voisine (15 500 et 18 000 g.mol^{-1}). Comparons le comportement du PMS23 ($M_{w \text{ branche}} = 15\,500 \text{ g.mol}^{-1}$) à celui d'un PS linéaire de faible masse molaire ($M_w =$

18 000 g.mol⁻¹) en figure V1-4 : les pentes sont identiques. Nous observons donc un comportement de Rouse pour le PMS23 aux faibles fréquences. Au contraire, les PMs de $\overline{DP}_{\text{tronc}}$ plus élevés montrent une évolution de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ plus lente. Le PMS23 présente toutefois un point d'inflexion (cf. Fig. VI-3) dans le domaine des plus hautes fréquences.

G', G'' (Pa)



À partir de ces observations, nous définissons deux zones :

- une zone de fréquences élevées, où nous pouvons observer un épaulement pouvant indiquer un faible taux d'enchevêtrement entre branches dans le cas de PMs à branches longues ;
- une zone de plus faibles fréquences (inférieures à 200 rad.s⁻¹), dominée par la relaxation des branches mais où celle du tronc intervient :
 - la dépendance en ω est identique à celle d'une chaîne linéaire pour un tronc court (PMS23) ;
 - la dépendance en ω est plus lente que celle d'une chaîne linéaire pour les troncs un peu plus longs.

VI.1.1.3.2. Tenue mécaniques des films

Les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ obtenues sont tout à fait cohérentes avec la tenue mécanique en régime vitreux (en-dessous de T_g) des films obtenus. La résistance à la fracture des polymères vitreux linéaires est associée à la formation en tête de fissure de structures observées seulement dans le régime enchevêtré. Dans notre cas, alors que les films de PNB31-PSH33, PNB43-PSH25 et de PNB27-PSH80 s'effritent, les films de PNB49-PSH180

et PMs23 ($M_{w \text{ branches}} = 15500 \text{ g.mol}^{-1}$), dont les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ présentent un épaulement, ont une bonne tenue. Dans le cadre de l'interprétation rappelée ci-dessus, la tenue mécanique des différents films confirme l'enchevêtrement entre branches d'objets voisins.

VI.1.1.3.3. Lois de puissance pour les modules dans la zone terminale

Nous venons d'observer une différence dans la chute des modules dynamiques mesurés pour les PMs comparés au PS linéaire aux plus faibles fréquences, principalement en ce qui concerne le module dynamique de conservation $G'(\omega)$.

Rappelons le comportement classique de polymères linéaires : aux faibles fréquences, $\omega \ll 1/\tau_{\text{ter}}$ (c'est-à-dire aux temps $\gg \tau_{\text{ter}}$), les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ chutent respectivement en ω^2 et ω^1 . Il s'agit d'un principe général observé de façon très nette pour les polymères linéaires enchevêtrés ou non. Ainsi, lorsque ω décroît, $G'(\omega)$ quitte le plateau caoutchoutique (chaînes enchevêtrées) et présente une pente constante égale à 2.

Dans le cas des PMs, nous retrouvons $G''(\omega) \propto \omega^1$ pour le module de perte, mais constatons un comportement original pour le module de conservation $G'(\omega)$: il apparaît d'abord une zone intermédiaire quasi-linéaire (en échelle logarithmique) où $G'(\omega) \propto \omega^\alpha$, avec α qui varie entre 1.3 et 1.9 (cf. Fig. VI-5 et Tableau VI-3).

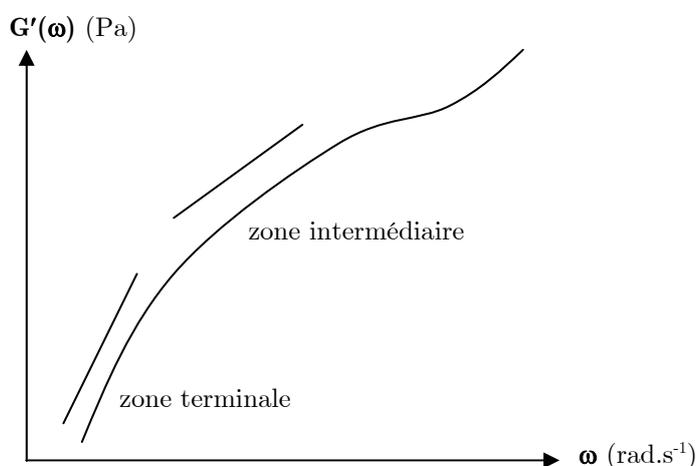


Figure VI-5 Représentation schématique de G' en fonction de ω pour les PMs (échelle logarithmique)

Tableau VI-3 Valeurs de l'exposant α pour les différents PMs $G'(\omega) \propto \omega^\alpha$

échantillon	$\omega \rightarrow 0$	ω intermédiaires ($10^1 < \omega_{aT/T0} < 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$)
PSlin70k	1.9	1.9
PNB49-PSH180	1.9	1.4
PMs23	1.7	1.6
PNB27-PSH80	1.9	1.4
PNB31-PSH33	1.9	1.1
PNB43-PSH25	1.5	1.2

Aux plus petites valeurs de ω , la valeur de α se rapproche de $\alpha = 2$, sans l'atteindre pour autant. Nous remarquons que la différence entre α_{PM} et $\alpha_{\text{théorique}}$ est d'autant plus grande que nous nous situons dans le domaine de fréquences intermédiaires, où les relaxations du tronc et des branches pourraient coexister. Le module de conservation $G'(\omega)$ tend vers un comportement classique aux plus faibles fréquences, et dans la zone intermédiaire, nous mesurons un effet de la relaxation du tronc éventuellement associée à celle des branches.

VI.1.1.3.4. Évolution du temps terminal et de la viscosité à fréquence nulle

La zone terminale nous permet d'accéder à des paramètres caractéristiques de la dynamique des polymères, le **temps terminal** τ_{ter} et la **viscosité à fréquence nulle** η_0 . Le temps terminal τ_{ter} est déduit de la fréquence ω_{ter} correspondant à l'intersection des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. La viscosité à fréquence nulle η_0 est calculée en extrapolant $\frac{G''(\omega)}{\omega}$

Le tableau suivant rapporte les valeurs de τ_{ter} mesurées (ou déduites dans le cas des PMs à branches courtes) ainsi que les valeurs η_0 pour chacun des PMs étudiés en rhéologie. Les valeurs obtenues, pour les PS linéaires 18, 70 et 700k sont aussi reportées et sont en accord avec la littérature³ qui prédit pour le PS linéaire la relation suivante entre le temps terminal τ_0 de la chaîne et sa masse molaire M_w : $\tau_{0 \text{ } 160^\circ\text{C}} = 2.75 \cdot 10^{-18} M_w^{3.44}$.

Tableau VI-4 Valeurs expérimentales du temps terminal τ_{ter} et de la viscosité à fréquence nulle η_0 ($T_{\text{ref}} = 160^\circ\text{C}$)

échantillon	τ_{ter} (s)	η_0 (Pa.s)
PS linéaire 700k	376	×
PS linéaire 70k	0.21	5984
PS linéaire 18k	$3.7 \cdot 10^{-3}$	3510
PNB49-PSH180	$5.3 \cdot 10^{-3}$	1070
PMs23	$4.93 \cdot 10^{-3}$	704
PNB27-PSH80	$1.98 \cdot 10^{-3}$	291
PNB31-PSH33	$2.02 \cdot 10^{-7}$	162
PNB43-PSH25	$9.07 \cdot 10^{-6}$	203

Si une fois encore il ne nous est pas possible d'établir une loi unique pour l'ensemble de nos PMs en raison de la diversité de leurs caractéristiques ($\overline{DP}_{\text{tronc}}$, M_w branche), nous notons toutefois certaines tendances.

Concernant le temps terminal τ_{ter} , nous remarquons que :

- pour les PMs à branches longues, τ_{ter} est voisine de celle d'un PS linéaire de masse molaire (18000 g.mol⁻¹) équivalente à celle des branches. Les temps mesurés sont cependant plus longs pour les PMs, et nous attribuons cette différence au fait que les branches sont

attachées par une de leurs extrémités au tronc et ne peuvent se désengager du tube que par l'autre extrémité, ce qui ralentit leur relaxation;

- pour les PMs à branches courtes, la relaxation est considérablement plus rapide : les temps terminaux sont 10^3 à 10^4 plus courts, pour des troncs de longueur équivalente : le rôle des branches (dont la masse varie ici de 2000 à 8000 g.mol⁻¹) semble donc primordial.

La variation de η_0 avec la longueur des branches reflète celle du temps terminal :

- les valeurs sont toujours inférieures à celles mesurées pour les PS linéaires ;
- pour les PMs à branches longues, η_0 reste cependant du même ordre de grandeur que pour les PS linéaires, en parallèle avec l'existence d'épaulements en $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$;
- pour les branches courtes, les valeurs de η_0 n'appartiennent plus à la même gamme : elles sont uniquement reliées à la dissipation aux temps très courts.

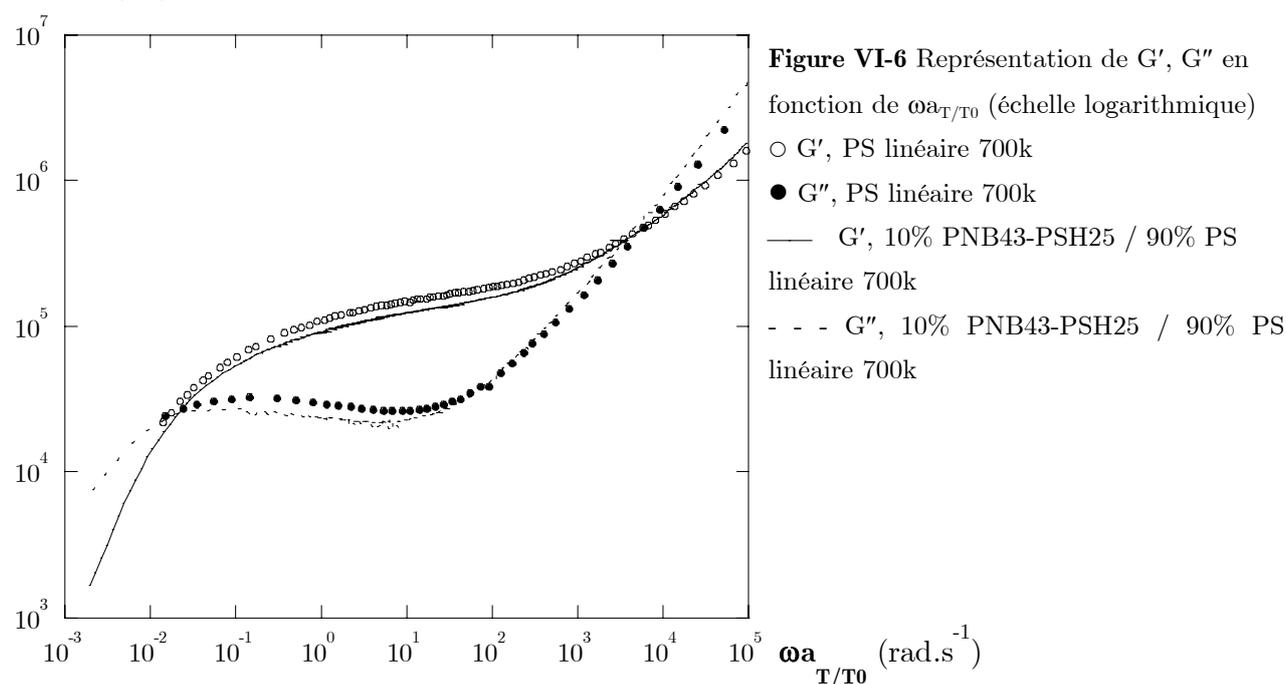
VI.1.1.4. Fondus de mélanges de polymères linéaires - PMs

Regardons à présent comment l'introduction de PM dans une matrice linéaire modifie son comportement viscoélastique, dans deux cas : faible et forte fraction volumique en PM ϕ_{PM} .

VI.1.1.4.1. Faible fraction volumique de PM ($\phi_{PM} = 10\%$)

L'effet de $\phi_{PM} = 10\%$ sur les courbes des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ est mesurable mais faible, comparé au PS linéaire seul (cf. Fig. VI-6). Ainsi, le plateau caoutchoutique reste très proche de celui de la matrice : il correspond en quelque sorte à une perte relative d'enchevêtrement, proportionnelle à ϕ_{PM} . Par ailleurs, le comportement viscoélastique observé pour les mélanges à 10 % de PMs semble indépendant de la longueur des branches du PM.

G', G'' (Pa)



La comparaison des temps terminaux τ_{ter} nous permet une approche plus précise (cf. tableau VI-5) : la différence observée pour une matrice de PS linéaire 70k reste négligeable, mais est plus prononcée dans le cas du PS linéaire 700k, surtout pour le PM à tronc court : cela peut être dû au plus grand écart existant entre les temps terminaux propres du PS linéaire 700k et des PMs.

En résumé, les variations relatives sont de l'ordre de ϕ_{PM} .

Tableau VI-5 Valeurs expérimentales du temps terminal τ_{ter} pour les mélanges ϕ PM / (1 - ϕ) PS linéaire ($T_{ref} = 160^\circ\text{C}$)

échantillon	τ_{ter} (s)
PS linéaire 70k	0.21
10% PNB43-PSH25 / 90% PS linéaire 70k	0.200
10% PNB11-PSD250 / 90% PS linéaire 70k	0.192
PS linéaire 700k	376
10% PNB43-PSH25 / 90% PS linéaire 700k	293
10% PNB11-PSD250 / 90% PS linéaire 700k	90

VI.1.1.4.2. Fraction volumique de PM élevée ($\phi_{PM} = 50\%$)

Contrairement aux mélanges précédents, ceux contenant une fraction volumique $\phi_{PM} = 50\%$ conduisent à un comportement intermédiaire au PM et au PS linéaire (cf. Fig. VI-7). La variation reste de l'ordre de grandeur de ϕ_{PM} en valeur de module (ordonnées des courbes) mais bien plus fort en temps (abscisses).

Ainsi, le mélange 50% PNB43-PSH25 / 50% PS linéaire 700k possède des propriétés viscoélastiques intermédiaires à celles du PS linéaire et du PNB43-PSH25 seul :

- les courbes des modules se situent à mi-chemin de celles du PS linéaire et du PM concerné : le plateau caoutchoutique – et donc l'enchevêtrement – est conservé, bien que sa largeur en fréquence soit divisée par deux, tout comme sa hauteur ;
- en ce qui concerne les temps terminaux (cf. Tableau VI-6), les valeurs mesurées sont de l'ordre de la moyenne géométrique des temps des deux constituants.

Le comportement est finalement assez proche de la variation attendue intuitivement.

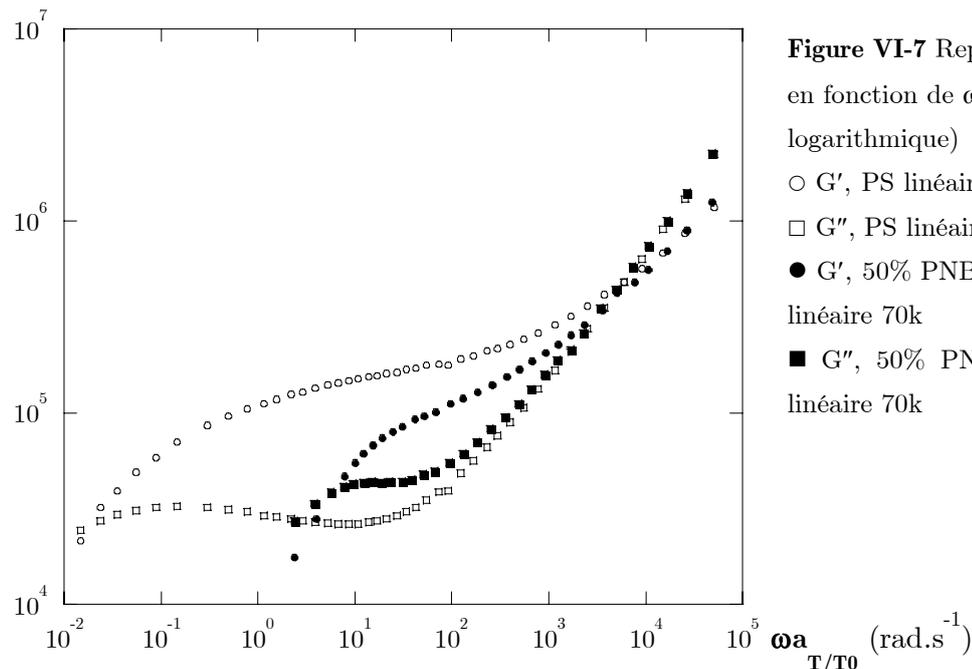
G', G'' (Pa)

Figure VI-7 Représentation de G', G'' en fonction de $\omega a_{T/T_0}$ (échelle logarithmique)
 ○ G' , PS linéaire 700k
 □ G'' , PS linéaire 700k
 ● G' , 50% PNB43-PSH25 / 50% PS linéaire 70k
 ■ G'' , 50% PNB43-PSH25 / 50% PS linéaire 70k

Tableau VI-6 Valeurs expérimentales du temps terminal τ_{ter} pour les mélanges ϕ PM / $(1-\phi)$ PS linéaire, ainsi que ceux du PM et du PS linéaire correspondant ($T_{ref} = 160^\circ\text{C}$)

échantillon	τ_{ter} (s)
PS linéaire 70k	0.21
PNB43-PSH25	$9.07 \cdot 10^{-6}$
50% PNB43-PSH25 / 50% PS linéaire 70k	$1.01 \cdot 10^{-2}$
PNB49-PSH180	$5.3 \cdot 10^{-3}$
50% PNB49-PSH180 / 50% PS linéaire 70k	$3.13 \cdot 10^{-2}$
PS linéaire 700k	376
PNB31-PSH33	$2.02 \cdot 10^{-7}$
50% PNB31-PSH33 / 50% PS linéaire 700k	1

VI.1.1.5. Bilan

Le comportement viscoélastique des PMs se différencie fortement de celui d'un PS linéaire de masse molaire équivalente, par des temps de relaxation plus courts et une viscosité à fréquence nulle plus faible. Alors que la masse des objets reste importante, lorsque les branches ne sont pas enchevêtrées, même pour les PMs aux troncs les plus longs, la relaxation est très rapide.

Nous pouvons comparer l'effet des branches et du tronc :

- la **relaxation des branches domine** sans aucun doute l'ensemble de la réponse viscoélastique dans le domaine de fréquences que nous avons balayé, dans l'allure des courbes et la valeur des temps terminaux ;

• la **présence du tronc** modifie cependant la chute des modules aux plus basses fréquences, mais nous ne sommes pas en mesure d'observer de façon flagrante une relaxation intrinsèque du tronc : elle n'apparaît pas découplée de celle des branches. Cette "furtivité" est confirmée en partie par la littérature :

- d'une part, Roovers et al.⁴ et Daniels et al.⁵ ont mis en évidence que les modules dynamiques se caractérisent aux faibles fréquences par la reptation du tronc,
- et d'autre part, Islam et al.⁶ indiquent qu'une densité de greffage élevée entraîne un écrantage de la transition entre la relaxation des branches (fréquences intermédiaires) et la relaxation terminale du tronc. Ceci est en accord avec nos mesures, d'autant plus que les $\overline{DP}_{\text{tronc}}$ sont dans notre cas relativement courts ($\overline{DP}_{\text{tronc}} < 50$).

L'étude de mélanges PMs – PS linéaire montre qu'il est nécessaire d'introduire une quantité importante de PM pour entraîner une véritable modification du comportement viscoélastique de la matrice de PS linéaire. Enfin, il existe toujours un parallèle entre la tenue mécanique et le fait que les modules mesurés correspondants présentent un épaulement, que nous attribuons à l'enchevêtrement entre les branches d'objets voisins. Toutefois, cette étude reste succincte et indicative : elle a pour but premier de mieux connaître des mélanges de fondus que nous allons maintenant étudier sous étirement dans la suite du chapitre.

VI.1.2. Étirement et relaxation des films

Nous avons décrit le principe de cette expérience en annexe A, dans lequel nous insistons sur les difficultés à appliquer une déformation homogène à nos échantillons. Ces expériences ont été très délicates mais néanmoins réussies.

Les échantillons sont étirés à des temps plus courts que le temps terminal : il est donc indispensable de travailler à une température suffisamment basse : T_{exp} est ici égale à 113°C. À partir des mesures effectuées en rhéologie oscillatoire à une température de référence de 160°C, il est possible d'estimer les temps terminaux correspondants à une température de 113°C en appliquant le principe de superposition temps-température.

Dans le cas du polystyrène linéaire, la variation de a_T est dite de type transition vitreuse et est décrite par la loi WLF¹, $\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$, où $C_1 = 17.44$ et $C_2 = 50$, et T_0 est la température de transition vitreuse (= 100°C dans le cas du PS linéaire). Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau VI-7.

Tableau VI-7 Valeurs expérimentales du temps terminal τ_{ter} transposée à $T = 113^\circ\text{C}$

échantillon	τ_{ter} (s) $T_{exp} = 160^\circ\text{C}$	τ_{ter} (s) $T_{exp} = 113^\circ\text{C}$
PS linéaire 700k	376	$1.67 \cdot 10^7$
PS linéaire 70k	0.21	9303
PS linéaire 18k	$3.7 \cdot 10^{-3}$	164
PNB49-PSH180	$5.3 \cdot 10^{-3}$	235
PMs23	$4.93 \cdot 10^{-3}$	220
PNB27-PSH80	$1.98 \cdot 10^{-3}$	88
PNB31-PSH33	$2.02 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-3}$
PNB43-PSH25	$9.07 \cdot 10^{-6}$	0.4

VI.1.2.1. Étirement des films

VI.1.2.1.1. Temps caractéristiques de la déformation

Nos films étant particulièrement friables dans le cas de fondus de PMs purs, il nous fallait choisir une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ correspondant à un temps d'étirement raisonnable tout en veillant à ce que la vitesse de déformation ne soit pas trop grande pour ne pas fissurer l'échantillon. Nous avons choisi d'étirer nos films à un gradient de vitesse de 0.01s^{-1} en imposant une déformation finale $\lambda = 2.5$ ($\dot{\epsilon}t = \ln \lambda$), ce qui correspond à un temps d'étirement $t_s = 92$ s. Ce temps est inférieur au temps de relaxation des branches "longues". Par contre, les branches seront déjà relaxées à la fin de l'étirement dans le cas des PMs à branches "courtes".

VI.1.2.1.2. Choix des échantillons

Mentionnons les facteurs qui sont intervenus lors du **choix des échantillons** :

- faisabilité et tenue des films, ce qui nous a conduit à écarter l'échantillon constitué à 100 % de PM à branches courtes PNB42-PSD23 ;
- homogénéité des mélanges de fondu PM – PS linéaire : nous n'avons pas déformé le mélange PNB42-PSD23 / PS linéaire 700k, puisque nous avons observé pour ce dernier une démixtion.

VI.1.2.1.3. Définition et mesure de l'élongation

Une **déformation affine** se définit par un taux de déformation λ identique à toutes les échelles. Dans le cas d'une déformation par étirement dans la direction longitudinale, λ intervient au niveau du tenseur de déformation comme suit :

$$\bar{\mathbb{E}} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{\lambda} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix} \quad (2)$$

Si la déformation est totalement affine, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} e_f \\ l_f \\ L_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{\lambda} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} e_0 \\ l_0 \\ L_0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

où e est l'épaisseur, l la largeur et L la longueur de l'échantillon, ce qui donne :

$$e_f = \frac{e_0}{\sqrt{\lambda}}; \quad l_f = \frac{l_0}{\sqrt{\lambda}}; \quad L_f = \lambda.L_0 \quad (4)$$

Nous pouvons définir après étirement la déformation réelle qui a été appliquée aux films :

- en comparant les valeurs de ℓ_{finale} , L_{finale} et e_{finale} à celles de ℓ_0 , L_0 et e_0 ;
- en mesurant la déformation d'un quadrillage tracé au stylo feutre sur nos échantillons.

Le tableau VI-8 récapitule l'ensemble des échantillons étirés et les taux de déformation mesurés et calculés à partir des dimensions des échantillons. Malgré quelques déviations, nous constatons que la déformation macroscopique correspond à celle que nous avons imposée ($\lambda_{\text{imposée}} = 2.5$).

Tableau VI-8 Valeurs expérimentales du taux de déformation λ calculé à partir des dimensions mesurées avant et après déformation

échantillon	$\langle \lambda_{\text{dimensions échantillon}} \rangle$	$\langle \lambda_{\text{dimensions quadrillage}} \rangle$
2%PNB11-PSD250/48%PNB5-PSH180/50%PSlin700k	2.53	2.46
2%PNB11-PSD250/23%PNB5-PSH180/75%PSlin700k	2.39	2.30
2%PNB11-PSD250/73%PNB5-PSH180/25%PSlin700k	2.47	2.50
2%PNB11-PSD250/98%PSlin700k	2.49	2.41
2%PNB42-PSD23/98%PSlin70k	2.39	2.50
2%PNB11-PSD250/98%PSlin70k	2.47	2.58
20%PNB11-PSD250/80%PMs16	2.47	2.43

VI.1.2.1.4. Courbes d'étirement

Nous avons observé une similitude parfaite entre les courbes d'étirement, comme le montre la figure VI-8, à l'exception de l'unique échantillon constitué à 100% de PM. Ceci nous indique que nous avons bien choisi les paramètres d'étirement, en particulier les temps caractéristiques de la déformation, en restant suffisamment loin de la zone terminale et que nous contrôlons la déformation.

En ce qui concerne l'unique exception (100% de PM), l'allure de la courbe d'étirement du fondu pur 20% PNB11-PSD250 / 80% PNB5-PSH180 diffère beaucoup des autres, mais à

l'issu de l'étirement, la contrainte est quasi identique.

σ (MPa)

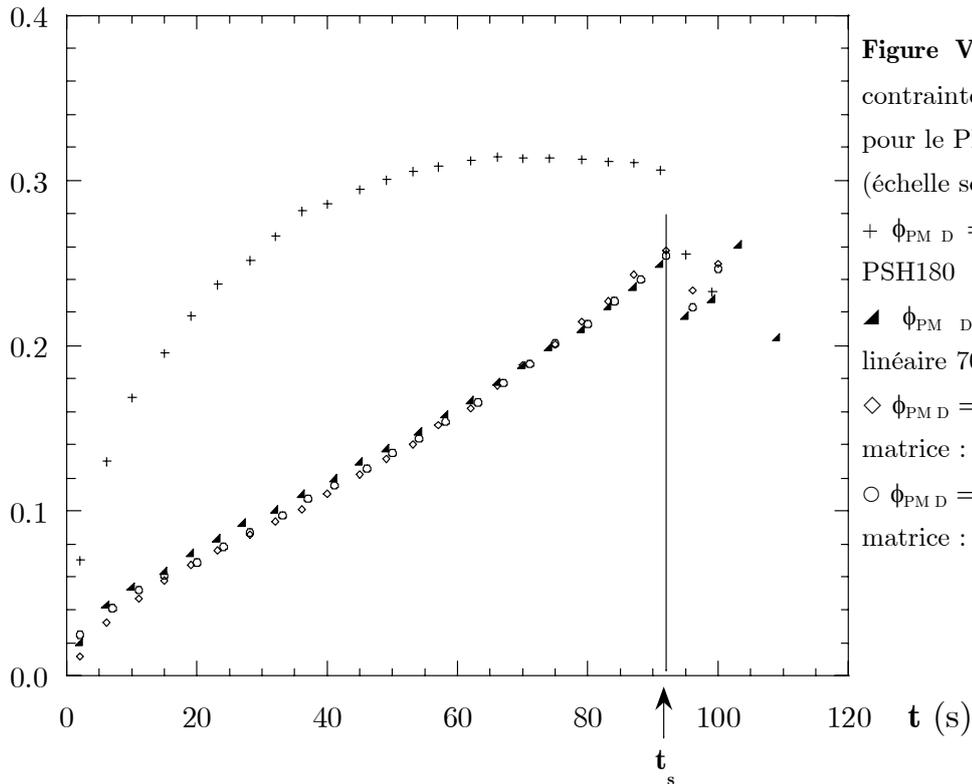


Figure VI-8 Représentation de la contrainte σ en fonction du temps pour le PNB11-PSD250 (échelle semi-logarithmique)
 + $\phi_{PM D} = 20 \%$, matrice : PNB5-PSH180
 ▲ $\phi_{PM D} = 2 \%$, matrice : PS linéaire 700k
 ◇ $\phi_{PM D} = 2 \%$, $\phi_{PM} = 25 \%$, matrice : PS linéaire 700k
 ○ $\phi_{PM D} = 2 \%$, $\phi_{PM} = 50 \%$, matrice : PS linéaire 700k

VI.1.2.2. Relaxation des échantillons étirés

Nous avons choisi trois temps de relaxation t_R pour l'ensemble de nos échantillons : 230, 600 et 1000 s. Nous travaillons par série de deux échantillons :

- un échantillon étiré et de temps de relaxation $t_{R1} = 0$ s, qui sera ensuite relaxé un temps $t_{R2} = 600$ s ;
- un échantillon étiré et relaxé au temps $t_{R3} = 230$ s, qui sera ensuite relaxé un temps $t = 770$ s, ce qui correspond à un temps de relaxation $t_{R4} = 770 + 230 = 1000$ s.

Nous avons vérifié la superposition des courbes de relaxation pour les deux échantillons, comme le montre la figure VI-9 pour le fondu 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k.

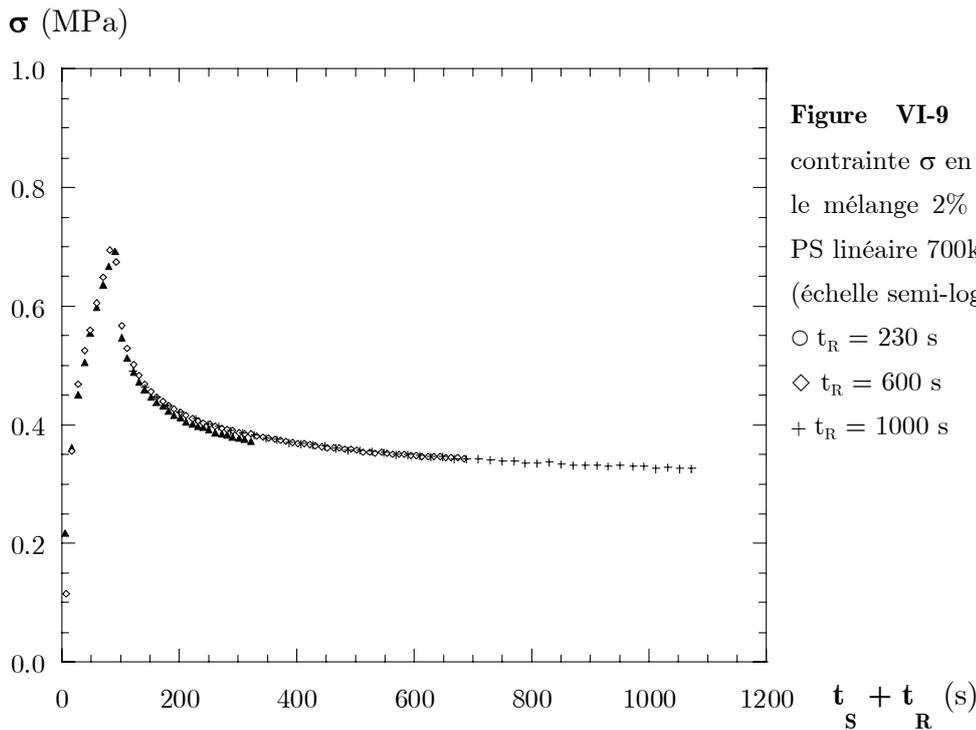


Figure VI-9 Représentation de la contrainte σ en fonction du temps pour le mélange 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k (échelle semi-logarithmique)

○ $t_R = 230$ s
 ◇ $t_R = 600$ s
 + $t_R = 1000$ s

Influence de la concentration

Parmi les échantillons que nous avons choisi d'étirer, trois sont des mélanges de fondus du type 2%PNB11-PSD250/ $(\phi_{PM}-2\%)$ PNB5-PSD180/ $(1-\phi_{PM})$ PSlin700k. La comparaison de la relaxation de la contrainte nous permet d'observer un effet direct de la fraction volumique en PM ϕ_{PM} présente au sein de l'échantillon. Nous observons sur la figure VI-10 que la contrainte chute en effet d'autant plus vite que ϕ_{PM} est élevée, ce qui est en accord avec nos mesures précédentes.

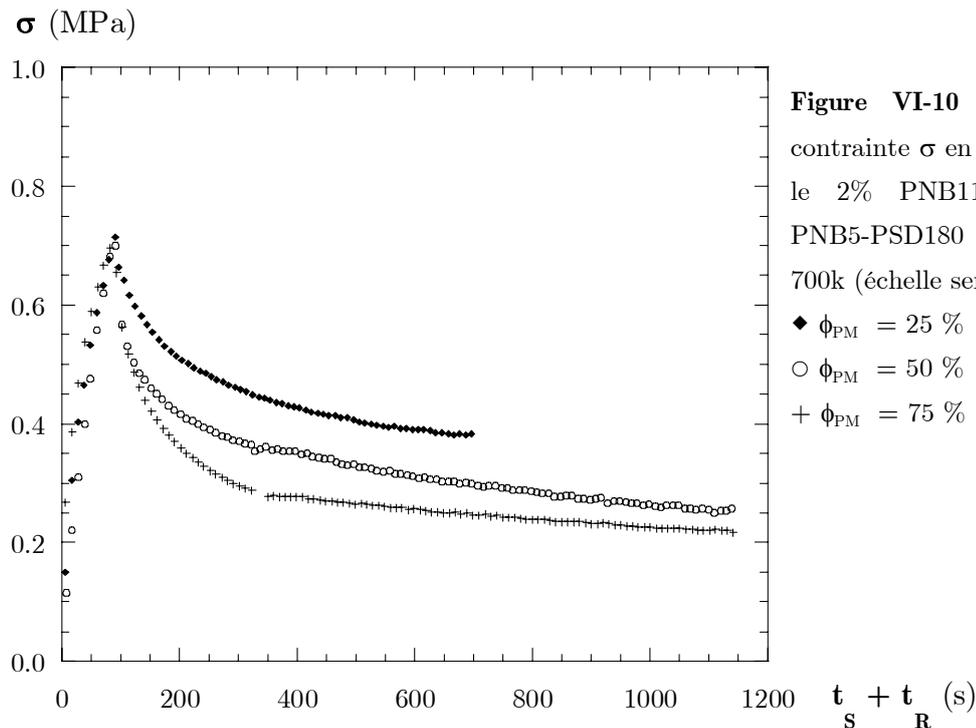


Figure VI-10 Représentation de la contrainte σ en fonction du temps pour le 2% PNB11-PSD250 / $(\phi_{PM}-2\%)$ PNB5-PSD180 / $(1-\phi_{PM})$ PS linéaire 700k (échelle semi-logarithmique)

◆ $\phi_{PM} = 25$ %
 ○ $\phi_{PM} = 50$ %
 + $\phi_{PM} = 75$ %

Lors de la relaxation, la contrainte peut être décomposée en une série d'exponentielles décroissantes :

$$\sigma(t) \propto \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_{\text{ter}}}\right) \quad (5)$$

Nous nous attendons donc à observer une décroissance rapide au début de la relaxation (liée à la relaxation des modes à temps courts, c'est-à-dire p grand), puis – en échelle logarithmique – un plateau et une nouvelle décroissance aux temps terminaux τ_{ter} . Il est ici difficile d'observer la deuxième décroissance, puisque les temps terminaux τ_{ter} des matrices sont longs, comparé à notre échelle de temps de relaxation.

Nous avons rencontré certaines difficultés pour ajuster la relation (5) à nos données expérimentales aux temps les plus courts. Dans le tableau VI-9 sont donc présentés les temps τ_2 correspondant à $p = 2$. Ces temps ne représentent pas complètement les systèmes mais nous donnent les tendances de la relaxation.

Tableau VI-9 Valeurs expérimentales du temps de relaxation le plus court (ajustement relaxation de Rouse)

échantillon	$\tau_{\text{dédruit}}$ (s)
2%PNB11-PSD250/23%PNB5-PSH180/75%PSlin700k	644
2%PNB11-PSD250/48%PNB5-PSH180/50%PSlin700k	621
2%PNB11-PSD250/73%PNB5-PSH180/25%PSlin700k	3264
2%PNB11-PSD250/98%PSlin700k	736
2%PNB42-PSD23/98%PSlin70k	440
2%PNB11-PSD250/98%PSlin70k	409

Nous constatons pour les mélanges de fondu du type 2% PNB11-PSD250 / ($\phi_{\text{PM}}-2\%$) PNB5-PSD180 / ($1-\phi_{\text{PM}}$) PS linéaire 700k, des variations tout à fait cohérentes avec les observations de rhéologie oscillatoire :

- τ_2 augmente lorsque la proportion en PM diminue ;
- τ_2 diminue avec τ_{ter} de la matrice de PS linéaire ; les deux PMs différents mélangés avec la même matrice linéaire aboutissent à des valeurs de τ_2 très proches.

En résumé, les déformations, comme les relaxations sont contrôlées de façon satisfaisante, et en accord avec les mesures de rhéologie oscillatoire.

VI.2. Déformation microscopique à l'échelle des PMs (DNPA)

Si nous venons de voir que la déformation à l'échelle macroscopique des PMs se distingue de celle des PS linéaire et que sa relaxation est aussi plus rapide, nous pouvons sans aucun doute supposer que la déformation même des PMs est originale. L'exploitation directe des courbes obtenues confirme cette idée en démontrant l'inhomogénéité de la déformation et

la perte d'affinité à l'échelle du PM. Il a donc été nécessaire d'utiliser à nouveau des modèles géométriques pour décrire la conformation des PMs à l'état déformé, puis relaxé.

VI.2.1. Premiers résultats

Il est dans un premier temps facile d'extraire des informations directes des intensités mesurées en mode anisotrope. En effet, le rapport des rayons de giration du PM au repos et à l'état déformé nous permet de calculer un taux de déformation global, qui s'avère très inférieur au taux de déformation macroscopique. La comparaison de l'intensité diffusée dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'étirement révèle que la déformation n'est de plus pas homogène à l'échelle du PM.

VI.2.1.1. Cas d'un polymère linéaire

La figure VI-11 nous montre le facteur de forme typique (travaux antérieurs) pour un échantillon de polystyrène déformé, en représentation $q^2 I(q)$.

Nous retrouvons pour l'échantillon isotrope le plateau caractéristique de la conformation gaussienne de la chaîne. Dans le cas d'une déformation totalement affine, ce plateau persisterait dans les deux directions (courbes en pointillés). Les courbes situées au-dessus de la courbe de l'échantillon isotrope correspondent à la déformation perpendiculaire à l'élongation, quand celles situées en dessous décrivent la conformation dans la direction parallèle à l'étirement.

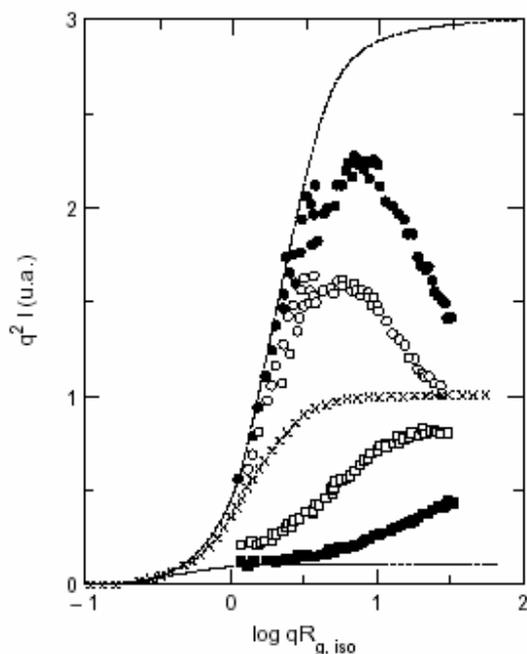


Figure VI-11 Représentation $q^2 I(q)$ de l'intensité diffusée en direction parallèle (\blacksquare , \square) et perpendiculaire (\bullet , \circ) à l'étirement pour un polystyrène ($M_w = 770\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lambda = 3$ et $T = 117^\circ\text{C}$).

temps de relaxation : 10 s (\blacksquare , \bullet) et $13 \cdot 10^4\text{ s}$ (\square , \circ).

échantillon non déformé (\times)

échantillon déformé totalement affinement (---)

Courbes extraites de la référence 7.

En pratique, $q^2 I(q)$ présente un maximum en direction perpendiculaire, qui s'explique comme suit :

- d'une part, la chaîne est comprimée dans cette direction, ce qui se traduit par une augmentation de la densité moyenne, comparée à celle d'une chaîne au repos (pour une déformation totalement affine, on suivrait la chaîne en pointillé) ;
- d'autre part, l'intensité finit par décroître aux plus grands q , c'est-à-dire au fur et à mesure que l'on s'approche de l'échelle de l'unité monomère, la relaxation étant de plus en plus rapide, on observe la "perte d'affinité".

En direction parallèle, la densité - et donc l'intensité - est inférieure à celle au repos. Aux plus grands q , la perte d'affinité à l'échelle locale se manifeste à nouveau par un retour vers la valeur de l'état isotrope.

Dans le cas d'une déformation totalement affine (pointillés), le rayon de giration de la chaîne devient :

$$R_{g \text{ déformé}} = \Lambda R_{g \text{ iso}} \quad (6)$$

avec $\Lambda^2 = \lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta$, où λ est le taux de déformation et θ est l'angle entre \vec{q} et la direction de l'étirement. Les courbes d'iso-intensités alors obtenues dans le domaine de Guinier sont des ellipses de demi-axes a_{\perp} et $a_{//}$, tels que :

$$\frac{a_{\perp}}{a_{//}} = \frac{R_{g \perp}}{R_{g //}} = \left(\frac{\lambda^2}{1/\lambda} \right)^{1/2} = \lambda^{3/2} \quad (7)$$

VI.2.1.2. Mesure des rayons inertiels

Lorsque les chaînes sont étirées, le rayon de giration parallèle augmente, et le domaine de Guinier dans lequel on peut mesurer $R_{g //}$ correspond à une gamme de q plus restreinte. La détermination de $R_{g //}$ devient donc limitée par le domaine de validité $qR_{g //} < 1$, soit, pour une déformation affine : $q\lambda^{1/2}R_{g \text{ iso}} < 1$ (valeur que l'on peut étendre à 2). Bien que les PMs synthétisés soient de petite taille (ex PNB11-PSD250 : $R_{g \ominus} = 73 \text{ \AA}$), cette condition nécessaire est difficile à satisfaire en direction parallèle. En effet, théoriquement, $R_{g //} = \lambda.R_{g \text{ iso}} = 2.5 \times 73 = 183 \text{ \AA}$, ce qui donne $q_{\text{max Guinier}} = 2/R_{g //} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

Par contre, en direction perpendiculaire, le domaine de Guinier est élargi vers les grands q , ce qui rend la détermination du rayon inertiel R_{\perp} plus aisée (cf. Tableau VI-10). Nous définissons le rapport $\lambda_{R_{\perp}} = \left(\frac{R_{\text{iso}}}{R_{\perp}} \right)^2$ qui nous donne la déformation apparente à la plus grande échelle mesurable, qui est la taille globale de la chaîne.

Tableau VI-10 Valeurs du rayon inertiel et de la déformation correspondante dans la direction perpendiculaire à la déformation $R_{g\perp}$ et de $\lambda_{Rg\perp}$.

Échantillon ($\lambda_{\text{imposé}} = 2.5 \sim \lambda_{\text{réel}}$)	$t_S + t_R$ (s)	$R_{g\perp}$ (Å)	$\lambda_{Rg\perp}$
20%PNB11-PSD250/80%PNB5-PSH180	91	55	1.3
2%PNB11-PSD250/98%PSlin700k	91	55	1.6
2 % PM	323	58	1.5
	690	60	1.4
	1073	61	1.3
2%PNB11-PSD250/23%PNB5-PSH180/50%PSlin700k	92	53	1.9
25 % PM	320	66	1.2
	830	63	1.3
2%PNB11-PSD250/48%PNB5-PSH180/75%PSlin700k	90	56	1.7
50 % PM	324	63	1.3
	690	66	1.2
	1221	67	1.2
2%PNB11-PSD250/73%PNB5-PSH180/25%PSlin700k	90	59	1.4
75 % PM	326	64	1.2
	1143	66	1.2
2%PNB42-PSD23/98%PSlin70k	91	49	1.2
	323	51	1.1
	694	51	1.1
2%PNB11-PSD250/98%PSlin70k	91	55	1.7
	321	60	1.5
	691	67	1.2

Une première information nous est fournie au regard de $\lambda_{Rg\perp}$, qui présente des valeurs très inférieures à $\lambda_{\text{imposé}} \sim 2.5$, et ceci dès $t_R = 0$ s. Nous observons donc une **perte importante de l'affinité** à l'échelle des PMs dès la fin de l'étirement. En termes plus précis, une partie de la déformation de l'objet relaxe à des temps plus courts que l'inverse du gradient de cisaillement soit $1/0.01s^{-1} = 100$ s. Par ailleurs, la perte d'affinité s'accélère lorsque t_R augmente. Ceci est en accord avec un retour vers la conformation au repos, comme observé pour une chaîne linéaire.

Dans le cas de PS linéaires déformés, Boué et al.⁸ ont observé plusieurs régimes pour la fonction :

$$\left(\frac{R_{g\perp}}{R_{g\text{iso}}} \right)^2 - 1 = f(t_S + t_{\text{ter}}) \quad (8.a)$$

Aux temps les plus grands, qui correspondaient au régime de désengagement (zone terminale $t \sim \tau_{\text{ter}}$), ils trouvent pour plusieurs masses de chaînes :

$$\left(\frac{R_{g\perp}}{R_{g\text{iso}}}\right)^2 - 1 \propto \exp^{-\frac{(t_S + t_R)}{\tau_{\text{ter}}}} \quad (8.b)$$

où τ_{ter} correspond au temps terminal et est indépendant de q . Dans notre cas, le tracé de $\left(\frac{R_{g\perp}}{R_{g\text{iso}}}\right)^2 - 1 = f(t_S + t_R)$ nous a conduit effectivement à déterminer un temps $\tau_{\text{ter apparent}}$ pour l'ensemble de nos échantillons, dont les valeurs sont reportées dans le tableau VI-11. Si nous ne retrouvons pas les valeurs définies en étirement, rappelons que ces dernières ne constituent pas des valeurs de référence.

Tableau VI-11 Valeurs du temps terminal apparent calculé à partir du tracé de $\left(\frac{R_{g\perp}}{R_{g\text{iso}}}\right)^2 - 1 = f(t_S + t_R)$

échantillon	$\tau_{\text{ter apparent}}$ (s)
2%PNB11-PSD250 / 98%PSlin700k	2300
2%PNB11-PSD250 / 23%PNB5-PSH180 / 75%PSlin700k	1594
2%PNB11-PSD250 / 48%PNB5-PSH180 / 50%PSlin700k	1158
2%PNB11-PSD250 / 73%PNB5-PSH180 / 25%PSlin700k	1126
2%PNB42-PSD23 / 98%PSlin70k	524
2%PNB11-PSD250 / 98%PSlin70k	550

Les temps apparents rapportés ici sont fortement **dépendants de la masse molaire du PS linéaire** constituant la matrice : de 1000 à 2000 s pour la masse 700k, et ~ 500 s pour la masse 70k. Pour le PNB11-PSD250 dans une matrice de PS linéaire 700k, nous constatons une dépendance supplémentaire de la matrice, puisque $\tau_{\text{ter apparent}}$ diminue systématiquement lorsque la fraction volumique de PM dans la matrice augmente.

Par contre, au sein d'une même matrice, la dépendance vis-à-vis du type de PM est étonnamment faible : dans le PS linéaire 70k, les deux PMs PNB11-PSD250 et PNB42-PSD23, qui présentent des longueurs de branche très différentes, conduisent à des temps terminaux apparents très proches ($\tau_{\text{ter apparent}} = 550$ et 524 s respectivement). Notons cependant que le temps terminal du PS linéaire 70k à 113 °C déduit des mesures de rhéologie oscillatoire est très supérieur à ces valeurs ($\tau_{\text{ter rhéologie}} = 9300$ s). Nous n'observons donc pas une relaxation due à celle habituelle globale des chaînes de la matrice, mais due aux interactions des PMs avec la matrice, ou PM avec PM.

VI.2.1.3. Mesure directe de la perte d'affinité

Si, à partir des rayons inertiels, nous avons pu mettre en évidence à l'échelle de la conformation globale une perte de déformation par rapport à la déformation imposée, nous n'avons pour l'instant aucune indication quant à la déformation locale. Nous allons donc à présent nous intéresser au domaine intermédiaire ($qR_g > 3$).

Il est en effet possible d'estimer un taux de déformation local à partir des courbes d'iso-

intensités des figures de diffusion. Rappelons que dans le cas d'une déformation totalement affine, le rapport des axes $\frac{a_{\perp}}{a_{//}}$ des ellipses qui décrivent les courbes d'iso-intensité vaut $\lambda^{3/2}$.

Nous pouvons appliquer le même principe aux données regroupées dans une direction, c'est-à-dire à I_{\perp} et $I_{//}(q)$. Pour une même valeur de I , le rapport $\lambda_q = \left(\frac{q_{\perp}}{q_{//}}\right)^{2/3}$ rend compte du taux de déformation. Si $\lambda_q = f(q)$, λ_q décrit en quelque sorte un **taux de déformation local**. Intéressons-nous à λ_q pour un des cas les plus simples de tous nos échantillons étirés, à savoir le 2%PNB11-PSD250 / 98%PSlin700k. Le tableau VI-12 contient les valeurs obtenues pour λ_q pour chacune des valeurs de $(t_s + t_R)$ et cela à différents q pour cet échantillon.

Tableau VI-12 Valeurs de λ_q de l'échantillon 2%PNB11-PSD250 / 98%PSlin700k pour différents t_R

q_{\perp}	λ_q	λ_q	λ_q	λ_q
	$t_R = 0 \text{ s}$	$t_R = 230 \text{ s}$	$t_R = 600 \text{ s}$	$t_R = 1000 \text{ s}$
0.02	1.59	1.31	1.27	1.33
0.03	1.66	1.37	1.26	1.19
0.04	1.77	1.39	1.28	1.24
0.05	1.78	1.39	1.31	1.25
0.06	1.75	1.40	1.30	1.24
0.07	1.67	1.36	1.26	1.18
0.08	1.59	1.29	1.18	1.09
0.09	1.50	1.22	1.08	1.00
0.10	1.28	1.13	1.09	1.00
$\lambda_{Rq\perp}$	1.61	1.47	1.37	1.32

De façon générale, plusieurs observations peuvent être faites pour l'ensemble de nos échantillons :

- aux plus grands q ($q \geq 0.09 \text{ \AA}^{-1}$), la perte d'affinité est la plus grande (λ_q est le plus petit) ; il s'agit là d'un comportement voisin de la **perte d'affinité classique**, observée pour le PS linéaire déformé ;
- aux plus petits q ($q \leq 0.08 \text{ \AA}^{-1}$), l'évolution de λ_q diffère selon les échantillons et selon t_R : de façon étonnante, nous observons une augmentation de λ_q avec q_{\perp} pour le PNB11-PSD250 dans le PS linéaire 700k ($\phi_{PM} = 2$ et 23%) ainsi que pour l'échantillon de PM seul, à $t_R = 0 \text{ s}$. Ce comportement se retrouve pour les temps de relaxation supérieurs à 0 s , mais de façon moins marquée (Figure VI-12). En ce qui concerne les autres échantillons, nous constatons une décroissance monotone de λ_q lorsque q_{\perp} augmente, décroissance qui s'accélère aux plus grands q (Figure VI-13).

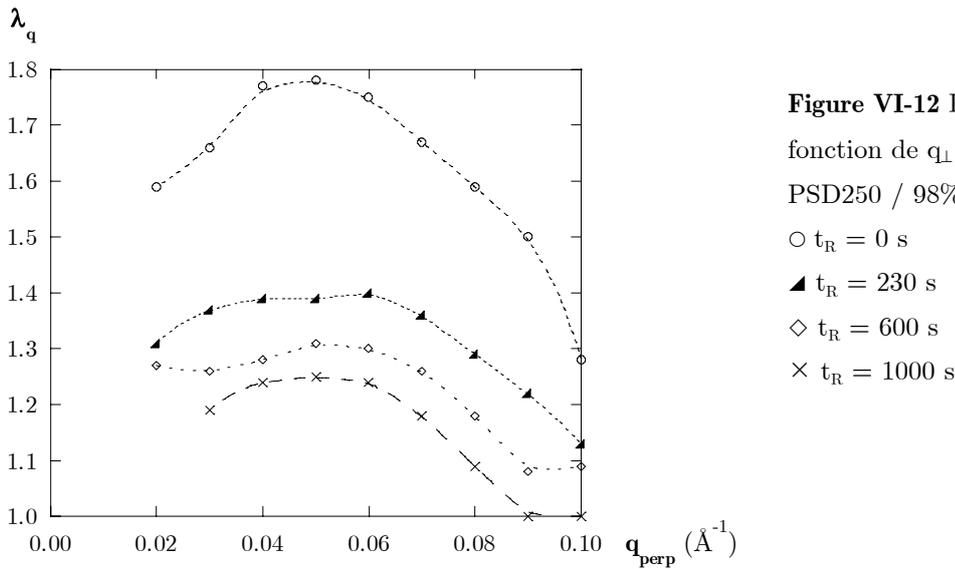


Figure VI-12 Représentation de λ_q en fonction de q_{\perp} pour le 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k
 ○ $t_R = 0$ s
 ▲ $t_R = 230$ s
 ◇ $t_R = 600$ s
 × $t_R = 1000$ s

Par ailleurs, nous observons une chute importante des λ_q entre $t_R = 0$ s et les t_R suivants, de façon similaire à ce que nous avons observé pour $\lambda_{Rg\perp}$. Ceci traduit le fait que dès $t_R = 230$ s certaines parties du PM ont fortement relaxé.

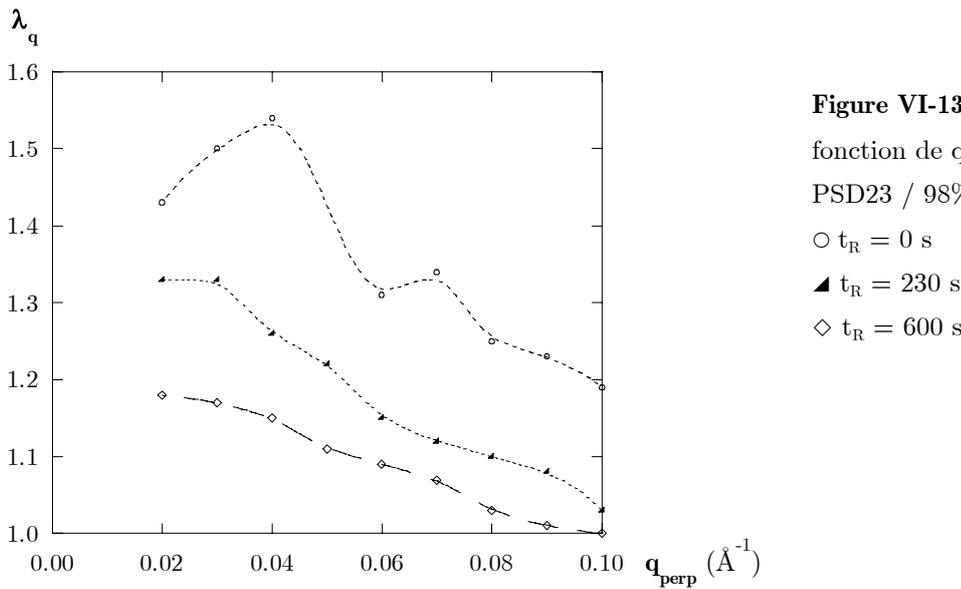


Figure VI-13 Représentation de λ_q en fonction de q_{\perp} pour le 2% PNB42-PSD23 / 98% PS linéaire 70k
 ○ $t_R = 0$ s
 ▲ $t_R = 230$ s
 ◇ $t_R = 600$ s

En résumé, ces observations traduisent une différence de comportement de relaxation suivant les échelles, puisque λ_q varie en fonction de q_{\perp} , et rendent compte de la difficulté à interpréter ces courbes. Si les branches semblent relaxer de façon "classique" (c'est-à-dire comme une portion de chaîne dans un PS linéaire), il n'en est pas de même à l'échelle du PM entier. D'une part, à cette échelle, les taux de déformation λ_q et $\lambda_{Rg\perp}$ sont immédiatement inférieurs à $\lambda_{imposée}$. D'autre part, λ_q ne décroît pas de façon monotone avec q . Enfin, aux plus grands temps de relaxation, la relaxation est complète aux plus grands q

($\lambda_{q=0.10} \sim 1$), alors qu'à l'échelle globale du PM, la déformation est encore significative.

Le comportement observé diffère ainsi fortement de celui d'un PS linéaire.

VI.2.1.4. Superposition des intensités diffusées $q^2 I_{//}(q,t)$

Le facteur de forme d'une chaîne linéaire en régime transitoire de relaxation peut être calculé pour le modèle de Rouse de façon exacte⁹. Dans le domaine intermédiaire ($qR_g \geq 3$) et à des temps pour lesquels la chaîne est encore déformée dans l'échelle observée ($t \ll \tau_{Rouse}$), ce facteur de forme s'écrit :

$$P(q) = \frac{1}{q^{*2}} \cdot g\left(\frac{q^2}{q^{*2}}\right) \quad (9)$$

où $q^* = \frac{P}{\sqrt{8}} \cdot \frac{1}{R_g} \cdot \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{-1/4}$. En représentation $q^2 P(q)$, on peut alors écrire :

$$q^2 P(q) = \frac{P(q)}{P_{\text{non déformé}}} = f\left(\frac{q}{q^*}\right) = f(qt^{1/4}) \quad (10)$$

où $P_{\text{non déformé}}$ est le facteur de forme de la chaîne non déformée, et f est une fonction qui dépend de la direction de q par rapport à celle de la déformation, mais est indépendante de tout temps ou taille.

Rappelons que l'approximation gaussienne permet d'écrire :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum \sum e^{-\frac{\langle t_{ij} \rangle^2 q^2}{2}} \quad (11)$$

Or, le modèle de Rouse attribue à chaque monomère un mouvement brownien le long d'une chaîne brownienne. En désignant l'abscisse curviligne le long de la chaîne par s , on peut écrire les relations suivantes :

$$s^2 \propto t$$

$$\text{et } s \propto r^2.$$

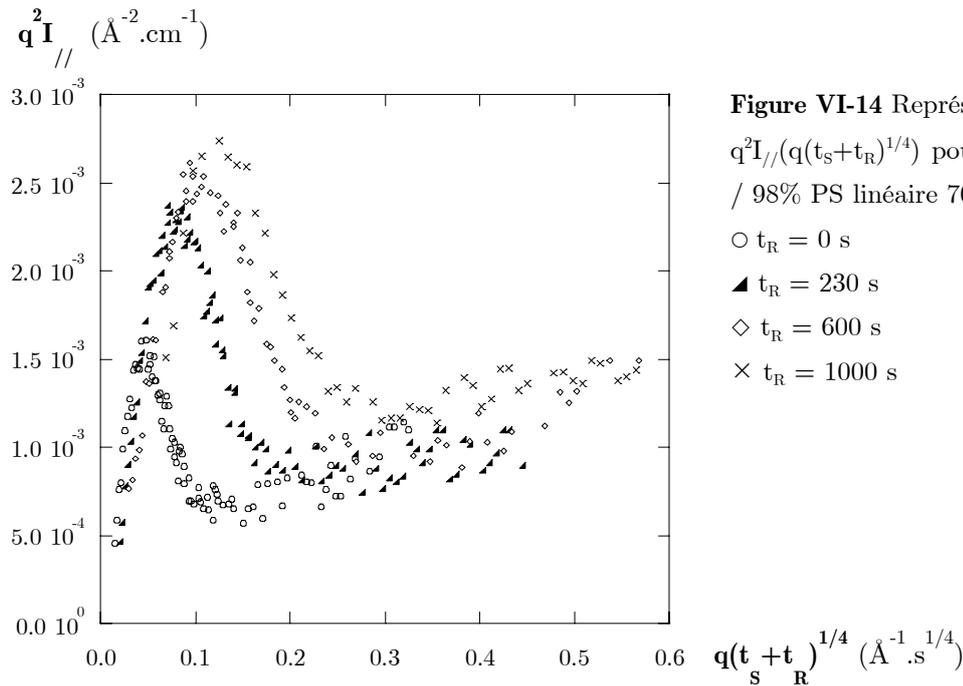
Ce qui revient à $r \propto t^{1/4}$ et explique la valeur $1/4$ de l'exposant dans la relation (10).

Les intensités diffusées à différents temps de relaxation par un échantillon présentant une dynamique de Rouse doivent donc se superposer⁸ lorsque tracées en $q^2 I(q(t_s+t_R)^{1/4})$. Dans la direction parallèle, le domaine intermédiaire accessible ($qR_{g//} \geq 3$) est grand : $q^2 I_{//}(q(t_s+t_R)^{1/4})$ devrait montrer une bonne superposition. En direction perpendiculaire, le domaine intermédiaire sera plus petit : pour un PS linéaire, il se situera à droite du maximum qui apparaît en représentation $q^2 I_{\perp}(q)$. De plus, dans le cas des PMs, un maximum en $q^2 I_{\perp}(q)$ existe a priori, en raison de la conformation de l'objet. Il vient s'ajouter au maximum dû à la perte d'affinité, ce qui rend l'interprétation d'autant plus complexe.

Nous avons donc utilisé la représentation $q^2 I_{//}(q(t_s+t_R)^{1/4})$, en direction parallèle, pour chacun de nos échantillons. Nous obtenons deux résultats assez nets :

- aux plus **grands** q , les courbes semblent **se superposer pour tous nos échantillons** ;

- aux valeurs de q du maximum (ex 2%PNB11-PSD250/98%PSlin700k, Figure VI-14), nous n'observons **aucune superposition**.



Ces calculs confirment les remarques faites précédemment et mettent en évidence la **coexistence de plusieurs processus de relaxation** :

- l'un aux plus grands q (à l'échelle des branches), voisin d'une relaxation de Rouse (à confirmer, la superposition n'étant pas parfaite) ;
- l'autre aux petits q , qui implique le cœur de l'objet et n'est pas défini.

La complexité révélée par l'analyse directe des mesures nous a donc conduit à utiliser un modèle géométrique pour interpréter de façon concrète et compréhensive nos mesures.

VI.2.2. Ajustement par un modèle de micelle

VI.2.2.1. Description du modèle utilisé

La majorité des films déformés (à une exception) contiennent le PM PNB11-PSD250. Pour décrire sa conformation au repos dans différents fondus de mélanges, nous avons utilisé un modèle de micelle à cœur sphérique et chaînes gaussiennes constituant la couronne. Cette représentation cœur - couronne va à nouveau être appliquée ici pour interpréter les courbes d'intensités obtenues pour les échantillons déformés et relaxés. Nous allons ainsi considérer que le cœur initialement sphérique est déformé en **cœur ellipsoïdal**. L'ellipticité ε nous permettra de remonter à son taux de déformation : $\varepsilon = R_{//}/R_{\perp} = \lambda_{\text{cœur}}^{3/2}$.

Quant à la couronne de chaînes gaussiennes, plutôt que de considérer une déformation totalement affine, qui ne correspondrait pas à la réalité, nous allons utiliser le modèle de

réseau fantôme. Ces modèles ont été définis au chapitre III §III.2.2.

VI.2.2.2. Ajustement des données expérimentales

Les échantillons mesurés étant constitués de mélanges de PM et de PS linéaire, nous avons dû utiliser un modèle de Random Phase Approximation (cf. chap. III §III.1.3, équations (10) et (16)). Dans le cas des mélanges binaires, la relation habituelle a été facilement appliquée, alors que dans le cas des fondus de mélange à trois composants (PM deutéré + PM hydrogéné + PS linéaire hydrogéné), il a été nécessaire de l'adapter. D'autre part, plusieurs paramètres interviennent au niveau de l'ajustement, et il convient donc de préciser notre démarche.

VI.2.2.2.1. Principe de l'ajustement

Paramètre imposés

Ce sont les suivants :

- En ce qui concerne la matrice constituée de PS linéaire hydrogéné, dont les caractéristiques sont connues :
 - la taille de l'unité statistique, $a_{PS} = 2.52 \text{ \AA}$;
 - la longueur de la chaîne linéaire, $\overline{DP}_{n \text{ PS linéaire}} = 6730$ ou 673 (suivant PSlin 700k ou PSlin 70k) ;
 - le taux de déformation λ (déformation affine $R_{g\perp} = \frac{R_{g \text{ iso}}}{\sqrt{\lambda}}$ et $R_{g//} = \lambda R_{g \text{ iso}}$), qui a finalement peu d'influence sur le résultat final, du fait de la faible fraction volumique de PM ($\phi_{PM} \sim 2\%$).
- Dans le cas du PM deutérié :
 - le nombre de chaînes f constituant la couronne, correspondant au $\overline{DP}_{\text{tronc PM}}$;
 - le taux de déformation des branches λ_{branche} , qui appartient au domaine $[1 < \lambda_{\text{branche}} < 2.5]$;
 - le nombre d'unités monomères p dans une sous-chaîne du réseau fantôme utilisé pour décrire la déformation des branches : il ne peut être supérieur au $\overline{DP}_{\text{branche}}$ et doit être égal à ce dernier lorsque $\lambda_{\text{branche}} = 1$.

Paramètres ajustés

Nous avons ajusté les paramètres suivants :

- le rayon du cœur ellipsoïdal dans la direction perpendiculaire à l'étirement, R_{\perp} ;
- la polydispersité du cœur dans les directions perpendiculaire, σ_{\perp} , et parallèle, $\sigma_{//}$, à l'étirement ;
- l'ellipticité du cœur ε , qui nous permet de remonter au taux de déformation du cœur $\lambda_{\text{cœur}} (= \varepsilon^{2/3})$;
- le taux de déformation des branches λ_{branche} ;

- le nombre d'unités statistiques des chaînes constituant la couronne N_{couronne} ;
- le nombre de monomères p constituant une sous-chaîne dans le modèle de réseau fantôme utilisé pour décrire la déformation des branches.

Nous avons laissé flottants le paramètre d'interaction de Flory χ pour l'ensemble de nos ajustements.

VI.2.2.2.2. PMs à "branches longues"

Calcul d'une déformation affine

À titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure VI-15 les courbes calculées à partir des données expérimentales de la conformation au repos en supposant une déformation affine, avec $\lambda = 2^b$ pour le fondu de mélange 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k.

. Nous constatons la divergence entre le calcul et l'expérience :

- d'une part, en direction parallèle, nous observons une grande divergence entre l'expérience et le calcul, puisque $q^2I(q)_{// \text{exp}}$ est supérieure à $q^2I(q)_{// \text{calcul}}$: l'objet semble moins déformé en direction parallèle qu'attendu ;
- d'autre part, en direction perpendiculaire, si les courbes sont semblables jusqu'à $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, elles se séparent ensuite, la courbe expérimentale présentant des valeurs inférieures à celle calculée.

Nous confirmons donc ici que la déformation n'est pas affine et allons démontrer par la suite qu'elle e fait à deux niveaux au sein même du PM.

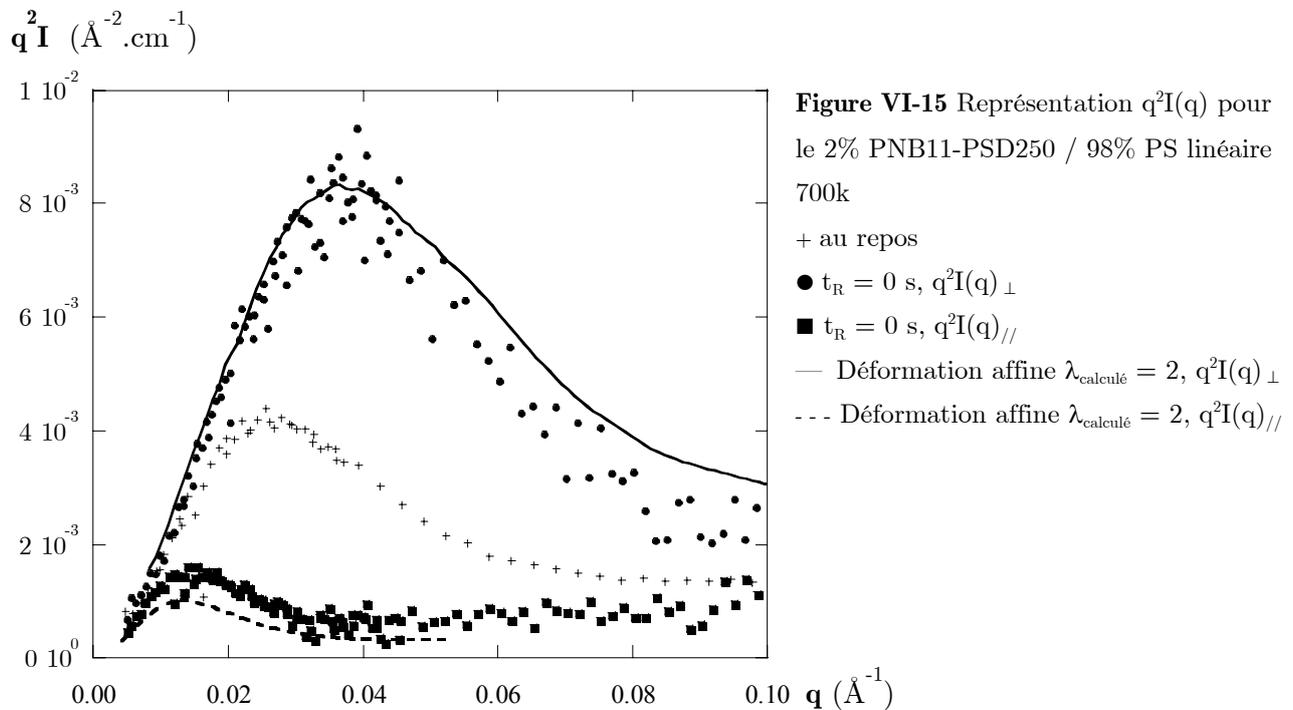


Figure VI-15 Représentation $q^2I(q)$ pour le 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k
 + au repos
 ● $t_R = 0 \text{ s}, q^2I(q)_\perp$
 ■ $t_R = 0 \text{ s}, q^2I(q)_//$
 — Déformation affine $\lambda_{\text{calculé}} = 2, q^2I(q)_\perp$
 - - - Déformation affine $\lambda_{\text{calculé}} = 2, q^2I(q)_//$

^b Le choix de $\lambda = 2$ est arbitraire, du fait que pour $\lambda = \lambda_{\text{imposée}} = 2.5$, nous n'avons aucune superposition entre les points calculés et expérimentaux.

Mesures et ajustements des mélanges binaires

Rappelons de façon succincte la relation de Random Phase Approximation¹⁰ (RPA) :

$$I(q) = (a_D - a_H)^2 \cdot S(q) \quad (12)$$

$$\text{avec } \frac{1}{S(q)} = \frac{1}{\phi_D \cdot S_{1D}(q, N_D)} + \frac{1}{(1 - \phi_D) \cdot S_{1H}(q, N_H)} - 2\chi \quad (13)$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory entre les monomères des deux espèces différentes (H et D).

Les tableaux qui suivent (Tableaux VI-13 à VI-15) permettent de résumer l'ensemble des ajustements effectués sur les fondus de mélanges binaires constitués du PNB11-PSD250.

Sur la figure VI-16, sont représentées les courbes correspondant au fondu de mélange 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k au repos et déformé à $t_R = 0$ s, dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'étirement. Nous observons une description très satisfaisante des courbes expérimentales par le modèle utilisé.

$q^2 I \text{ (}\text{\AA}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$

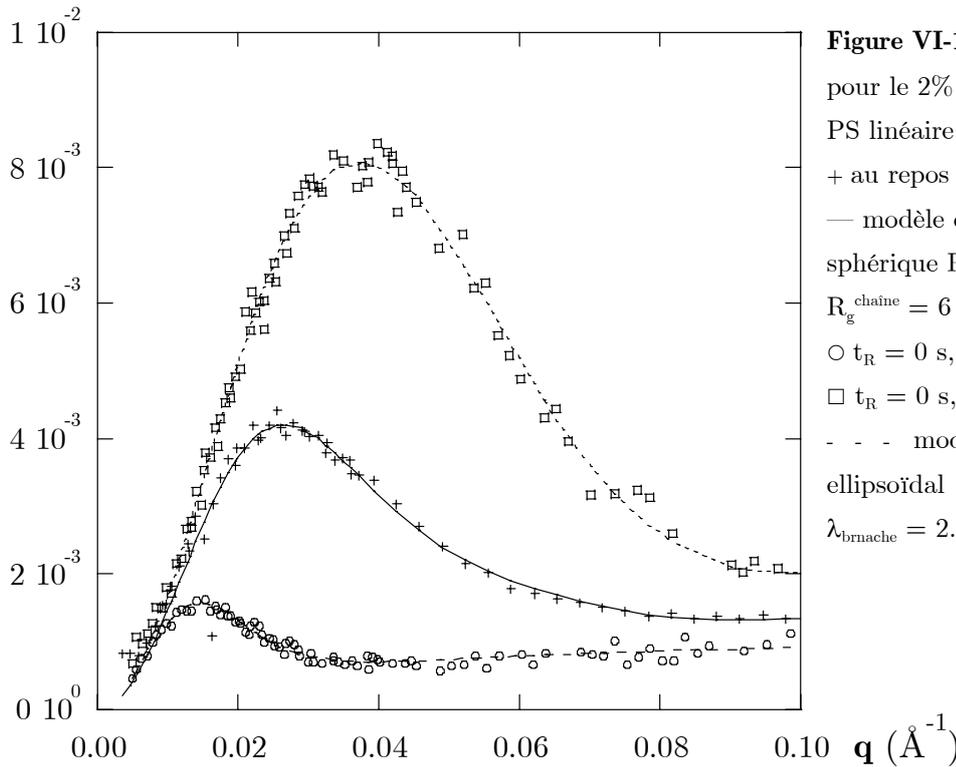


Figure VI-16 Représentation $q^2 I(q)$ pour le 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k
 + au repos
 — modèle de micelle à coeur sphérique $R = 81 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{coeur}} = 21 \text{ \AA}$ et $R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 6 \text{ \AA}$
 ○ $t_R = 0 \text{ s}$, $q^2 I(q)_{//}$
 □ $t_R = 0 \text{ s}$, $q^2 I(q)_{\perp}$
 - - - modèle de micelle à coeur ellipsoïdal $R_{\perp} = 37 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{coeur}} = 2.2$, $\lambda_{\text{branche}} = 2.5$

La première remarque générale que nous pouvons faire sur les valeurs obtenues par les ajustements concerne la différence observée entre les taux de déformation du cœur et des branches. À $t_R = 0$ s, λ_{coeur} est inférieur à λ_{branche} pour nos trois mélanges. Par contre, pour les temps de relaxation les plus longs (600 et 1000 s), les branches sont totalement relaxées ($\lambda_{\text{branche}} = 1$) alors que le cœur est encore déformé. Nous constatons donc une **hétérogénéité**

dans la **déformation des PMs**. Cependant, les valeurs définies pour $\lambda_{\text{cœur}}$ et λ_{branche} diffèrent de celle calculée à partir des rayons de giration $\lambda_{R\perp} = (R_{\text{giso}}/R_{\text{g}\perp})^2$. Cette dernière ne semble donc pas correspondre à un taux de déformation réel : la complexité de nos systèmes empêche une interprétation directe des données.

Par ailleurs, nous notons une grande différence entre les valeurs de R_{\perp} et R définis respectivement sur l'échantillon relaxé et au repos (notamment en ce qui concerne le fondu 2%PMs20/98%PSlin700k, tableau VI-13). Quant au nombre d'unités statistiques des chaînes constituant la couronne, nous sommes parvenus dans tous nos ajustements à $N_{\text{couronne}} = \overline{DP}_{\text{branche PM}}$, alors que nous nous attendions à $N_{\text{couronne}} < \overline{DP}_{\text{branche PM}}$. Dans nos précédents ajustements de la conformation au repos par le modèle de micelle à cœur sphérique, nous avons constaté qu'une partie des branches appartient au cœur sphérique. La dimension des chaînes gaussiennes constituant la couronne est alors inférieure à celle des branches et le cœur sphérique correspond au tronc et à une portion des branches, portion dans laquelle le PS linéaire constituant la matrice ne pénètre pas. Sous élongation, le cœur ellipsoïdal semble donc ne représenter que le tronc du PM et la couronne être alors constituée des branches entières (cf. Schéma VI-2). Nous ne retrouvons donc pas la relation $\lambda_{\text{cœur}} = \left(\frac{R_{\text{cœur au repos}}}{R_{\text{cœur déformé } \perp}} \right)^2$, puisque les cœurs définis par les deux modèles de micelle ne représentent pas la même zone du PM.

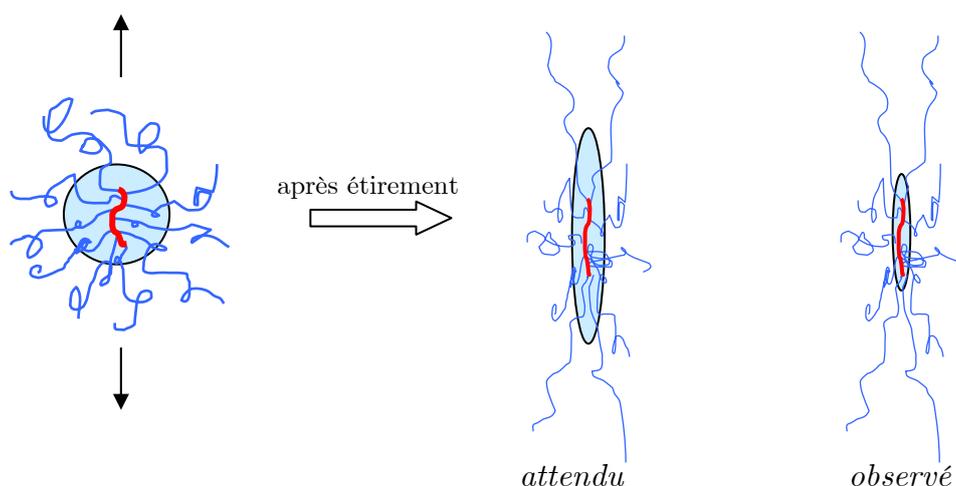


Schéma VI-1 Représentation schématique de l'étirement d'un PM

Tableau VI-13 Paramètres du modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et modèle de réseau fantôme ajusté aux fondus de mélanges 2%PNB11-PSD250/98%**PSlin700k** étirés et relaxés.Au repos : $R_g^{\text{chaîne}} = 6 \text{ \AA}$, $R_{\text{sphère}} = 81 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{cœur}} = 21 \text{ \AA}$

t_R	0 s	230 s	600 s	1000 s
$R_{\perp} (\text{Å})$	36.5 ± 0.5	34.4 ± 0.7	35.1 ± 0.5	48.7 ± 0.4
$\sigma_{\perp} (\text{Å})$	4.6 ± 0.4	2.7 ± 0.6	2.9 ± 0.1	9.4 ± 0.9
$\sigma_{//} (\text{Å})$	8.9 ± 0.4	7.9 ± 0.3	8.4 ± 0.4	12.4 ± 0.7
ε	3.32 ± 0.04	2.33 ± 0.04	1.96 ± 0.02	1.56 ± 0.02
$\lambda_{\text{cœur}}$	2.2	1.8	1.6	1.4
λ_{branche}	2.5	1.8 ± 0.1	1	1
p	4.0 ± 0.5	24 ± 10	223	223
λ_{RL}	1.6	1.5	1.4	1.3

Tableau VI-14 Paramètres du modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et modèle de réseau fantôme ajusté aux fondus de mélanges 2% PNB11-PSD250/98%**PSlin70k** étirés et relaxés.Au repos : $R_g^{\text{chaîne}} = 35 \text{ \AA}$, $R_{\text{sphère}} = 67 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{cœur}} = 12 \text{ \AA}$

t_R	0 s	230 s	600 s
$R_{\perp} (\text{Å})$	35.2 ± 0.3	37.3 ± 1.3	41 ± 0.7
$\sigma_{\perp} (\text{Å})$	3 ± 1	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.5
$\sigma_{//} (\text{Å})$	5.6 ± 0.6	4.6 ± 0.8	8.7 ± 0.4
ε	3.05 ± 0.02	1.65 ± 0.03	1.27 ± 0.02
$\lambda_{\text{cœur}}$	2.1	1.4	1.3
λ_{branche}	2.5	2.1 ± 0.4	1
p	3 ± 1	16 ± 2	223
λ_{RL}	1.7	1.5	1.2

Tableau VI-15 Paramètres du modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et modèle de réseau fantôme ajusté au fondu de mélange 20% PNB11-PSD250/80% **PNB5-PSH180** étiré.Au repos : $R_g^{\text{chaîne}} = 23 \text{ \AA}$, $R_{\text{sphère}} = 63 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{cœur}} = 14 \text{ \AA}$

t_R	0 s	t_R	0 s
$R_{\perp D} (\text{Å})$	32.8 ± 0.4	$R_{\perp H} (\text{Å})$	37.6 ± 0.7
$\sigma_{\perp D} (\text{Å})$	1	$\sigma_{\perp H} (\text{Å})$	1.9 ± 0.3
$\sigma_{//D} (\text{Å})$	5.0 ± 0.3	$\sigma_{//H} (\text{Å})$	4.7 ± 0.4
ε_D	1.51 ± 0.03	ε_H	2.15 ± 0.02
$\lambda_{\text{cœur D}}$	1.3	$\lambda_{\text{cœur H}}$	1.7
λ_{branche}	2.5		
p	3 ± 1		
λ_{RL}	1.3		

La relaxation complète des branches arrive dès $t_R = 600$ s, mais nous possédons trop peu de points pour établir une relation entre p et t_R . Il nous est donc difficile d'affirmer que les branches présentent une relaxation de Rouse. Rappelons en effet qu'en représentation $q^2 I_{//}(t_S+t_R)^{1/4}$, les courbes d'intensités semblaient se superposer. Nous ne pouvons néanmoins pas déterminer quelle est l'origine de l'écart véritable, à savoir s'il est le résultat de la polydispersité des points ou d'un écart véritable à la relaxation de Rouse. Nous sommes cependant certains que la relaxation des branches diffère de celle du tronc. Ce dernier semble relaxer lentement tout en étant à $t_R = 0$ s moins étiré que ne le sont les branches.

Mesures et ajustements des mélanges ternaires

L'intensité d'un mélange ternaire¹¹ s'écrit (cf. Chap. III § III.1.3.3 Mélanges à trois constituants, relation (16)) :

$$I(q) = \frac{(a_D - a_H)^2}{\frac{S_{11} + S_{22} + S_{33}}{S_{33}S_{11}} - 2\chi_{13}} \quad (14)$$

Nous avons donc utilisé cette définition pour calculer l'intensité diffusée par nos différents mélanges ternaires, toujours en calculant le facteur de forme de structure du PM par celui d'une micelle à cœur ellipsoïdal.

Nous avons ici étudié la relaxation de trois mélanges composés de trois fractions volumique en PM totale différentes ($\phi_{PM} = 25, 50$ et 75 %). Rappelons que la fraction volumique en PM marqué PNB11-PSD250 reste constante et est égale à 2 %. Les tableaux VI-16 à -18 récapitulent les valeurs obtenues pour le modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et chaînes dans un réseau fantôme.

Nous constatons une chute particulièrement importante de $\lambda_{branche}$ lorsque le temps de relaxation passe de 0 à 230 s, ceci pour les trois fondus de mélanges. Cette chute est encore plus rapide qu'elle ne l'était pour le mélange 2% PNB11-PSD250/ 98% PSlin700k (cf. Tableau VI-13) ; les relaxation des branches est très rapide, comme nous avons pu le constater en rhéologie oscillatoire. Cependant une matrice constituée à 98% de chaînes de PS linéaire long ralentit le phénomène.

Par ailleurs, si nous comparons la déformation initiale du cœur dans les différents mélanges PM/PSlin700k, nous observons qu'il est d'autant plus déformé que la fraction volumique en PM est importante (cf. Figure VI-17).

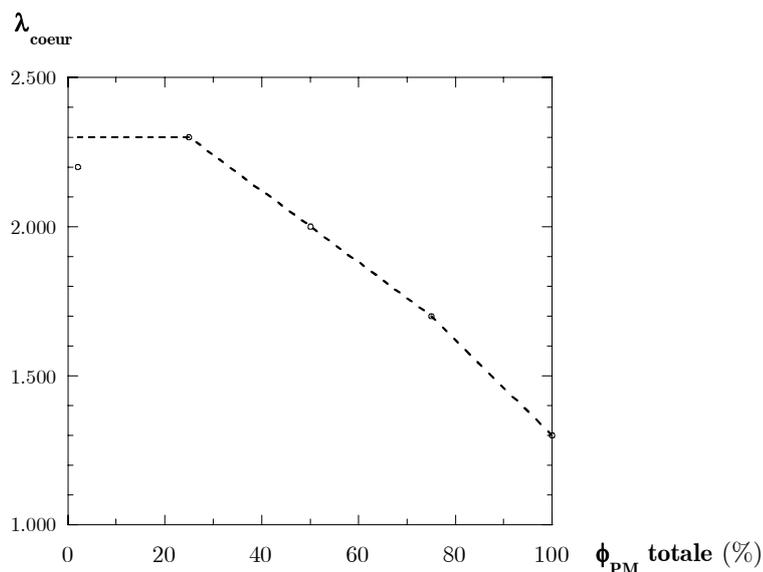


Figure VI-17 Tracé de $\lambda_{\text{coeur}} = f(\phi_{\text{PM}})$ pour les mélanges constitués de PM à branches longues et d'une matrice de PSlin700k
 $t_{\text{R}} = 0 \text{ s}$

Tableau VI-16 Paramètres du modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et modèle de réseau fantôme ajusté aux fondus de mélanges 2%PNB11-PSD250/23%PNB6-PSH180/75%PSlin700k étirés et relaxés.

Au repos : $R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 10 \text{ \AA}$, $R_{\text{sphère}} = 41.9 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{coeur}} = 9.4 \text{ \AA}$

t_{R}	0 s	230 s	600 s
R_{\perp} (Å)	31.3 ± 0.6	38.3 ± 1	41.0 ± 0.7
σ_{\perp} (Å)	4.8 ± 0.5	6.6 ± 0.6	6.8 ± 0.4
$\sigma_{//}$ (Å)	5.7 ± 0.4	9.0 ± 0.3	9.3 ± 0.7
ε	3.40 ± 0.04	1.59 ± 0.03	1.51 ± 0.02
λ_{coeur}	2.3	1.4	1.3
λ_{branche}	2.4	1	1
p	5 ± 1	173-223	173-223
λ_{RL}	1.9	1.2	1.3

Tableau VI-17 Paramètres du modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et modèle de réseau fantôme ajusté aux fondus de mélanges 2%PNB11-PSD250/48%PNB6-PSH180/50%PSlin700k étirés et relaxés.

Au repos : $R_{\text{g}}^{\text{chaîne}} = 17 \text{ \AA}$, $R_{\text{sphère}} = 34.4 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{coeur}} = 1.4 \text{ \AA}$

t_{R}	0 s	230 s	600 s	1000 s
$R_{\perp D}$ (Å)	35.9 ± 0.8	40.6 ± 1.5	43.3 ± 0.6	43.5 ± 1
$\sigma_{\perp D}$ (Å)	2.5 ± 0.2	5.8 ± 0.3	4.8 ± 0.7	3.6 ± 1
$\sigma_{// D}$ (Å)	6.6 ± 0.6	4.5 ± 0.5	5.4 ± 0.5	6.7 ± 0.8
ε_{D}	2.8 ± 0.1	$1.7 \pm$	1.54 ± 0.03	1.26 ± 0.02
$\lambda_{\text{coeur D}}$	2	1.4	1.3	1.2
λ_{branche}	2.5	1.2	1	1
p	2 ± 1	141 ± 4	173-223	173-223
λ_{RL}	1.7	1.3	1.2	1.2

Tableau VI-18 Paramètres du modèle de micelle à cœur ellipsoïdal et modèle de réseau fantôme ajusté au fondu de mélanges 2%PNB11-PSD250/**75%**PNB6-PSH180/25%**PSlin700k** étirés et relaxés.

Au repos : $R_g^{\text{chaîne}} = 15 \text{ \AA}$, $R_{\text{sphère}} = 33.1 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{cœur}} = 1.1 \text{ \AA}$

t_R	0 s	230 s	600 s
R_{\perp} (Å)	40.5 ± 1.2	42.0 ± 1.2	44.3 ± 0.7
σ_{\perp} (Å)	3.9 ± 1	4.2 ± 0.6	2.0 ± 1.6
$\sigma_{//}$ (Å)	10.7 ± 0.6	4.0 ± 0.7	4.6 ± 0.7
ε	2.30 ± 0.06	1.33 ± 0.01	1.27 ± 0.02
$\lambda_{\text{cœur}}$	1.74	1.21	1.17
λ_{branche}	2.5	1	1
p	3.08 ± 0.01	173-194	173-194
λ_{RL}	1.4	1.2	1.2

Récapitulons l'ensemble des observations effectuées sur les mélanges binaires et ternaires constitués du PNB11-PSD250 :

- à $t_R = 0 \text{ s}$, $\lambda_{\text{cœur}} < \lambda_{\text{branche}}$;
- $\lambda_{\text{cœur}} (t_R = 0 \text{ s}) \propto \phi_{PM}^{-1}$;
- relaxation de Rouse pour les branches ;
- lente relaxation du tronc.

Nous avons alors émis le raisonnement qui suit.

Orientation des PMs

Avant étirement, l'ensemble des PMs présents dans l'échantillon est orienté de façon isotrope. Les mesures expérimentales constituent une moyenne sur l'ensemble des conformations adoptées et rendent compte d'un taux de déformation du cœur $t_R = 0 \text{ s}$ inférieur à celui des branches. Nous pouvons imaginer qu'une **orientation préférentielle** des PMs a lieu, correspondant à une tendance à l'alignement des troncs sur la direction de l'étirement. Ainsi, avant ou au lieu d'être déformé, le tronc (et par là même le PM entier) peut se réarranger spatialement au sein du fondu (cf. schéma VI-2). Par contre, les branches qui possèdent une conformation gaussienne au repos (cf. chap.V *Structure et Conformation en fondu*), peuvent se déformer et relaxer de façon plus classique.

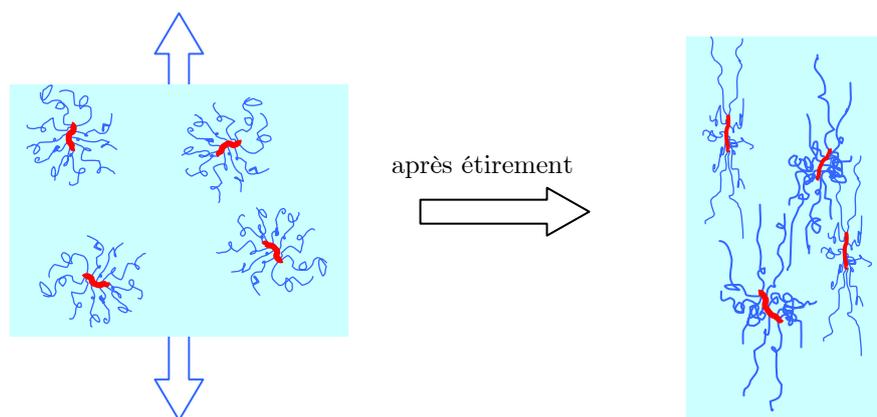


Schéma VI-2 Représentation schématique de l'étirement d'un fondu de mélange PM/matrice

En comparant les valeurs présentées par λ_{coeur} à $t_R = 0$ s pour l'ensemble des échantillons, nous constatons que λ_{coeur} est d'autant plus faible que la matrice est semblable au PM deutéré. Ainsi $\lambda_{\text{coeur}} = 2.2$ dans le PSlin 700k, alors que sa valeur chute à 1.3 dans une matrice de PM (mélange PM deutéré / PM hydrogéné).

Dans l'étude des conformations au repos, les modélisations suggèrent que le PM est d'autant moins interpénétré avec la matrice que celle-ci est constituée de longues chaînes. Ainsi pour une matrice de PS linéaire 700k, nous avons obtenu un rayon de cœur sphérique $R_{\text{sphère}} = 81 \text{ \AA}$ et un rayon de giration des chaînes constituant la couronne $R_g^{\text{chaîne}} = 6 \text{ \AA}$. Pour le mélange 2%PNB11-PSD250/98%**PSlin700k**, la proportion de troncs de PMs immédiatement étirés va être très faible comparée à celle de ceux réorientés et entraîne un $\lambda_{\text{coeur global}}$ relativement faible (= 1.3). Au contraire, dans le cas d'un mélange PM/PM, la matrice va interagir avec le PM marqué sur un plus grand domaine : une orientation des troncs de PMs implique alors un réarrangement spatial des chaînes environnantes. Nous constatons ainsi que lorsque la fraction volumique totale de PM présent dans le mélange augmente, la déformation initiale du tronc diminue.

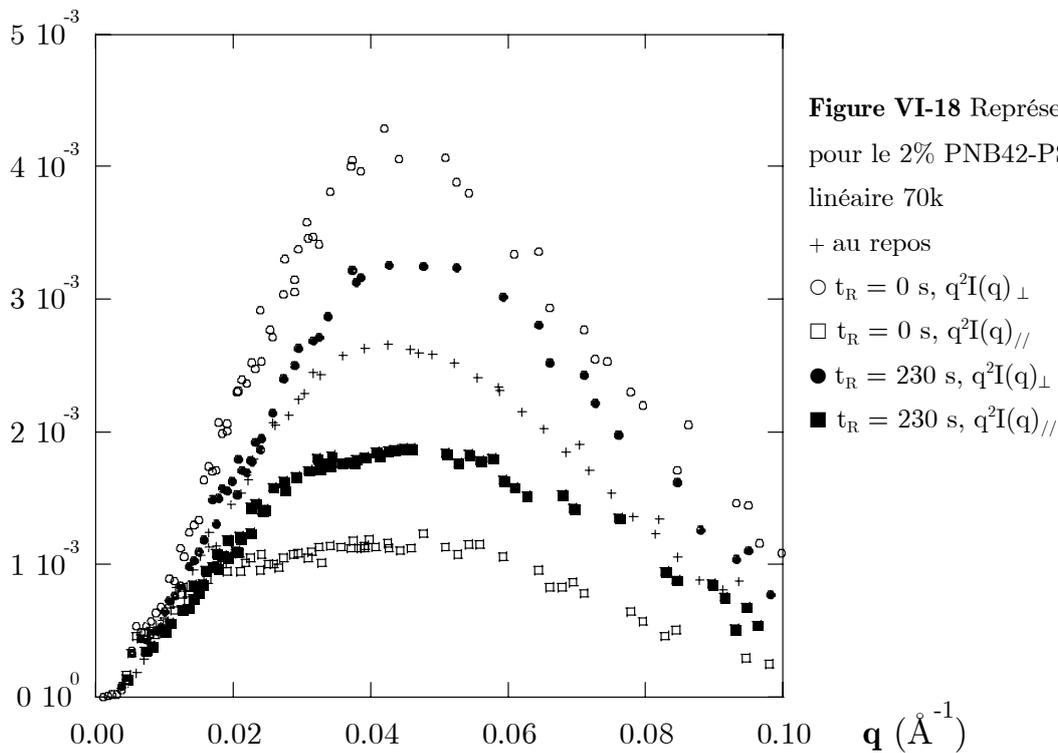
Concernant ensuite le fait que la relaxation du tronc soit lente comparée à celle des branches, rappelons que la conformation au repos du tronc n'est pas celle d'une chaîne gaussienne. Le retour vers la conformation initiale correspond donc à un retour vers une conformation déjà étendue. La réorientation du tronc engendrée par l'étirement de l'échantillon peut donc persister aux temps longs.

VI.2.2.3. PMs à "branches courtes"

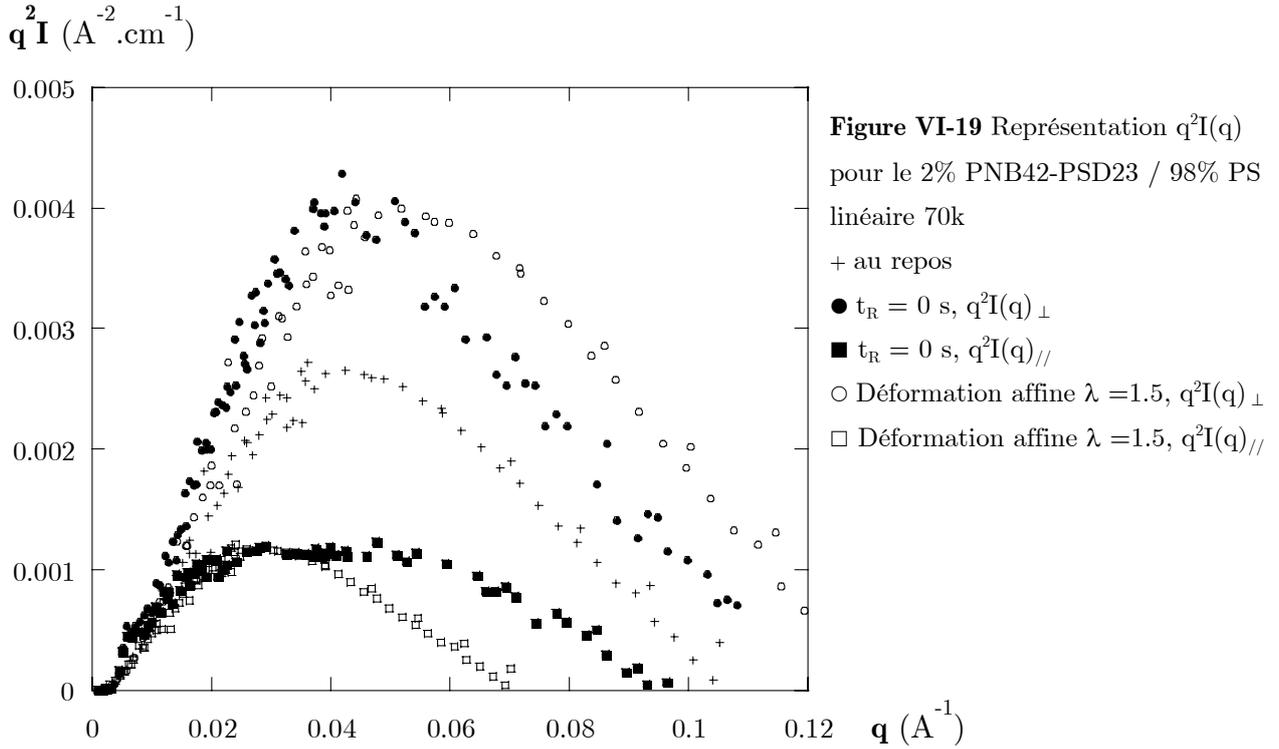
La relaxation du 2% PNB42-PSD23 (branches courtes) à 2% dans 98% de PS linéaire de 70k présente une caractéristique très différente de celles des PMs à branches longues : comme le montre la figure VI-18, les intensités mesurées dans les directions parallèle et

perpendiculaire à l'étirement, quelque soit le temps de relaxation, se différencie principalement par l'amplitude, mais très peu par leur forme (nous n'avons pas représenté les courbes correspondant à $t_R = 600$ s sur la figure, pour plus de lisibilité). Ainsi, nous n'observons pas réellement un déplacement du maximum, contrairement au cas précédent des fondus de mélanges constitués de PM à branches longues.

$$q^2 I \text{ (}\text{\AA}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$



Cet aspect se confirme si nous comparons (cf. Fig. VI-19) la mesure à $t = 0$ s et l'intensité calculée pour une déformation affine, même si nous prenons une déformation de seulement $\lambda = 1.5$ (au lieu de 2.5), qui s'ajuste aux courbes expérimentales aux plus petits q : le maximum expérimental est moins déplacé que ne l'est celui du calcul. La différence d'aspect peut être liée à une forte relaxation des branches aux grands q , observée ici même à $t_R = 0$ s. Cette relaxation rapide (les branches sont très courtes) peut expliquer, en direction parallèle, l'aspect très plat du maximum de $q_\parallel^2 I(q_\parallel)$. Elle peut également être responsable d'un décalage du maximum en direction perpendiculaire vers les plus petits q . En d'autres termes, pour cette géométrie de PM, la relaxation affecte immédiatement les petits q : elle se combine avec la variation du R_g (forme globale) et relaxe le maximum de $q^2 I(q)$.



L'intensité observée est cependant encore fortement affine aux petits q , puisqu'elle est alors voisine de $\lambda = 1.5$. Dans ce domaine, en comparaison de la déformation affine, nous observons que l'intensité mesurée est plus élevée dans les deux directions. Cet effet est lié au choix de $\lambda = 1.5$; il est attendu dans le cas de la rétraction d'une longue chaîne au sein du tube constitué des autres chaînes, or ici le tronc reste court. Il est également possible de choisir un λ plus grand, pour ajuster la direction perpendiculaire seulement.

En direction parallèle, nous observons que même la taille globale a déjà relaxé très rapidement. Ceci pourrait se décrire à nouveau par une rétraction rapide, ou encore en introduisant une composante de rotation du tronc dans la déformation. Du fait que les branches sont courtes, l'objet peut relaxer d'une façon découplée de la matrice.

Notons que ces observations coïncident avec celles faites précédemment sur le PM à branches longues (mélange 2% PNB11-PSD250 / 98% PS linéaire 700k), en comparant les courbes d'intensités à $t_R = 0$ s et le calcul d'une déformation affine (cf. Fig. VI-15). Nous pouvons donc nous appuyer sur ces similitudes pour imaginer qu'à nouveau dans le cas des branches courtes, la déformation est inhomogène au sein même du PM.

Modélisation

La conformation au repos du fondu 2%PNB42-PSD23 / 98%PSlin70k a été définie au chapitre précédent comme tant celle d'une micelle à cœur cylindrique de longueur $L_{\text{cylin}} = 126 \text{ \AA}$, $R_{\text{cylin}} = 27 \text{ \AA}$ et $R_g^{\text{chaîne}} = 0 \pm 6 \text{ \AA}$.

Nous avons tout d'abord tenté de décrire la conformation déformée par le même modèle de

micelle à cœur ellipsoïdal utilisé précédemment. (Notons que nous supposons ici que les branches ont déjà relaxé à la fin de l'étirement : le modèle de réseau fantôme pour les branches est donc inutile.) Quelque soit le modèle utilisé (cylindre, ellipse), nous ne sommes pas en mesure de décrire l'intensité mesurée.

Nous supposons alors qu'aux plus grands q , nous observons les branches, dont la conformation est proche de celle au repos et qui entraîne une remontée du signal en direction parallèle et, au contraire, une chute prononcée en direction perpendiculaire. Dans le domaine des plus petits q , l'intensité correspondrait à celle du cœur du PM : un cylindre déformé de façon affine.

VI.3. Résumé

La détermination du comportement viscoélastique des PMs a répondu à nos attentes, à savoir une diminution importante de la viscosité et une disparition du plateau caoutchoutique. Nous retrouvons pour l'ensemble des PMs un mode de relaxation unique que nous attribuons aux branches. La relaxation du tronc apparaît beaucoup plus lente et surtout difficile à mesurer, d'une part car elle est écrantée par celle des branches et d'autre part, en raison des troncs relativement courts des PMs que nous avons synthétisés, mais aussi sans doute pour des raisons physiques déjà proposées dans la littérature : sa relaxation est écrantée par celle des branches.

L'étude DNPA de la déformation à l'échelle des PMs et de leur relaxation s'est avérée complexe : l'interprétation des mesures n'est pas directe. Nous avons ainsi du utiliser un modèle de micelle à cœur ellipsoïdal, combiné au modèle de réseau fantôme pour décrire la conformation à l'état étiré puis relaxé des PMs à branches longues. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, dans le cas des PMs à branches longues, l'inhomogénéité de la déformation au sein même du PM. Nous considérons en effet que si les branches présentent a priori une relaxation classique de type Rouse, celle du tronc est originale. À $t_R = 0s$, la déformation du tronc est inférieure à celle des branches. Nous attribuons cette différence dans le comportement initial à une orientation préférentielle des troncs au cours de la déformation, qui prévaudrait sur leur propre étirement. Le fait qu'à l'état non déformé le tronc possède déjà une conformation plus étendue que celle d'une chaîne gaussienne pourrait être à l'origine de l'apparente lenteur de sa relaxation.

L'étude du comportement dynamique, nous a renseigné d'une part sur le rôle prépondérant des branches dans la réponse viscoélastique des PMs. A l'échelle du PM même, nous avons constaté l'inhomogénéité de la déformation et supposé qu'une orientation préférentielle des troncs avait lieu pendant l'élongation et se maintenait par la suite.

-
- ¹ J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd edition, Wiley : New York, **1970**
- ² C.B. Gell, W.W. Graessley, V. Efstratiadis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1997**, *35*, 1943-1954
- ³ P. Cassagnau, J.P. Montfort, G. Marin, P. Monge, *Rheol. Acta*, **1993**, *32*, 156-157
- ⁴ J. Roovers, W.W. Graessley, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 766-773
- ⁵ D.R. Daniels, T.C.B. McLeish, B.J. Crosby, R.N. Young, C.M. Fernyhough, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7025-7033
- ⁶ M.T. Islam, Juliani, L.A. Archer, S.K. Varshney, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6438-6449
- ⁷ F. Boué, *Adv. Polym. Sc.*, **1987**, *48*
- ⁸ F. Boué, M. Nierlich, G. Jannink, R.C. Ball, *J. Physique*, **1982**, *Lettres 43*, 593 - 600
- ⁹ S. Daoudi, *J. Physique*, **1977**, *38*, 731
- ¹⁰ P.G. de Gennes, *Polymer Liquid Crystal*, **1982**
- ¹¹ J.K. Kim, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 125-136

VII.	MAIN RESULTS	185
VII.1.	SYNTHESIS	185
VII.2.	CONFORMATION IN SOLUTION	186
VII.3.	INVESTIGATION OF PMS BLENDS IN THE MELT	188
VII.3.1.	<i>Conformation in the melt</i>	<i>188</i>
VII.3.2.	<i>Phase separation</i>	<i>188</i>
VII.4.	DYNAMIC BEHAVIOUR OF PMS	189
VII.4.1.	<i>Macroscopic deformation : rheometry</i>	<i>189</i>
VII.4.2.	<i>Microscopic deformation and relaxation (PM scale)</i>	<i>190</i>
VII.5.	SUMMARY	191

VII. MAIN RESULTS

Polymacromonomers (PMs) are characterized by a regular branching interval and exhibit narrowly distributed molar masses when polymerized under "living" conditions. They can thus be considered as model compounds.

Our aim was to describe in a quantitative way the PM conformation using Small Angle Neutron Scattering (SANS) and deuteration.

The structure of PMs has been investigated as a function of its environment. The conformation roughly varies from a spherical distribution to a tubular symmetry, depending on the length of the side chain and that of the backbone, as well as on the solvent or the matrix used. Comparison between blends of various compositions (PM in PM, or PM in linear PS) has demonstrated that the conformation depends strongly on the environment. Furthermore, pure entropic demixtion induced by the structure of PM has been evidenced under specific conditions in PM – linear PS blends.

Besides, rheological investigation has been performed to define dynamics of the PM relaxation, which strongly differs from that of linear polymers. Branches are responsible for the specific response of our PMs. For a deeper understanding of this rheological behavior, the relaxation of the chain conformation after a quick elongation step of PM/linear blends films has also been measured by SANS. The relaxation rate and process appears to differ depending on the scale investigated, from the statistical unit to the global size.

The aim of this short chapter is to summarize in a non-exhaustive way the main results that have been obtained during this work. The organisation is the following:

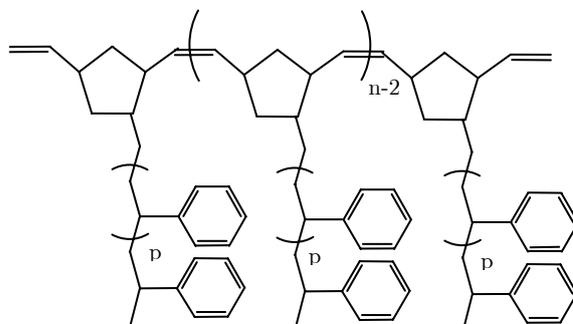
- first part describes the synthesis and the PMs that have been obtained;
- second part deals with the conformation in solutions;
- third part is about the conformation in the melt;
- fourth part concerns the dynamics of PMs.

VII.1. Synthesis

PMs result from the polymerization of macromonomers, which are oligomers ended with a terminal reactive unsaturation. Our PMs have been prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-terminated polystyrene macromonomers, using **Schrock complex** to enable "living" conditions¹. α -norbornenyl PS macromonomers have been synthesized using **anionic polymerization**, which enables the control of final molar mass. Resulting PMs are thus made of a polynorbornene (PNB) backbone (main chain) and PS branches (side chains).

SANS involves equivalent PMs with labeled and unlabeled branches to define their global

conformation in the melt, while solution investigation can be carried out with non deuterated objects. Moreover, long and short branches were needed in order to investigate how the side chain length affects both the conformation and the dynamic behaviour. In addition, partially deuterated PMs (10, 20 and 50 % labeled branches) have also been synthesised to specify (investigate) the branch conformation.



Scheme VI-1 α -norbornenyl polystyrene polymacromonomer

Future physical characterisation requires also, among others, sufficient quantities (> 5 g) to enable SANS measurements in solution and in bulk as well as rheology investigation. The synthesis process has thus to be modified, considering macromonomer initial amount (10 to 20 g).

In order to prevent deactivation by solvent impurities, the solvent volume was as small as possible involving high viscosity. In addition, long branch PMs ($M_{w \text{ branch}} \approx 18000 \text{ g.mol}^{-1}$) are also needed. This induces steric hindrance, which enhances viscosity and yields low conversion rates. Finally, selective precipitation has been successfully applied to remove residual macromonomers. Although synthesis has become a challenging part to carry out, we succeed in preparing PMs with a large range of branch length ($2000 < M_{w \text{ branch PSH}} < 18000 \text{ g.mol}^{-1}$ and $2000 < M_{w \text{ branch PSD}} < 25000 \text{ g.mol}^{-1}$). In addition, equivalent PMs with labeled and unlabeled side chains were obtained, in large quantity ($m_{\text{final product}} \sim 5 - 7 \text{ g}$) and exhibiting narrow molar mass distribution.

VII.2. Conformation in solution

Most studies about comb-like and bottle-brush polymers mostly concern measurements in dilute solution, using X-Ray and Light Scattering^{2,3,4,5,6}. They have shown an increase in length of the molecular shape and a change from a spherical to tubular symmetry as the size of the side chain decreases, relative to that of the backbone. Repulsive interactions between branches are shown to enhance stiffness. Because of the norbornene size, our PMs are less dense than those generally described in the literature, each side chain being

separated from the next one by six carbons of the main chain (~ 0.6 nm). Besides, R. Duplessix et al.⁷ have evidenced linear PNB display a rod-like behaviour for distances below 4 nm and become flexible above 10 nm. The initial stiffness of our backbone is then higher than that of usual investigated PMs backbone, made of PMMA or PS. Recently, Rathgeber and al.⁸ have provided a detailed description of the backbone extension using SLS and SANS. Those studies confirm the high rigidity of common polymer backbone (PMMA).

Our aim was to define in a quantitative way local and global conformations of PMs. We have thus probed the influence of the solvent quality (excluded volume force effect), and that of the matrix used for blends (linear PS or PMs). Besides, the effect of the length of side chains (relative to that of the backbone) was investigated and highlighted.

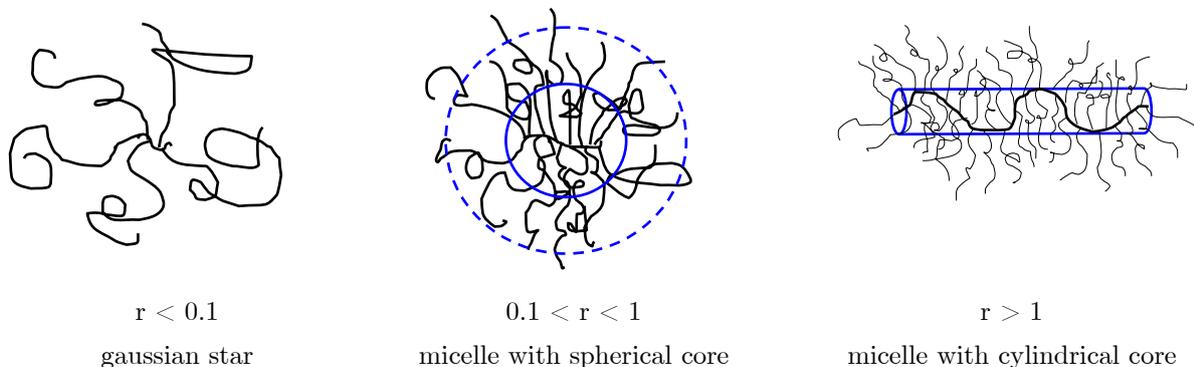
First, SANS measurements under Θ conditions (PS in cyclohexane) allowed us to define the mass and the size of our PMs. Two typical sizes of the system have surprisingly been evidenced:

- the radius of gyration of the PM, R_g^{PM} ,
- a second dimension, R_g^{agg} , relative to aggregates. The formation of the latter would result from the specific architecture of PMs.

Then, influence of the architecture on the conformation has been evidenced in a quantitative and detailed way and shown to depend on the backbone to branch ratio

$$r = \frac{DP_{\text{backbone}}}{DP_{\text{branch}}} \quad (\text{Scheme VI-2}):$$

- when $r < 0.1$ (low DP_{backbone} – long branches), the **Gaussian star model**⁹ matches perfectly the experimental data ;
- when $r > 1$ (short branches relative to the backbone length), a model of **micelle** with a **cylindrical core**¹⁰ was the most suitable ;
- when $0.1 < r < 1$, a model of **micelle** with a **spherical core**¹⁰ fits successfully SANS data.



Scheme VI-2 Evolution of the conformation as a function of r

Investigation of the excluded volume forces effect has demonstrated the influence of repulsive interactions on statistical units. Dimensions in good solvent are larger than those defined in Θ solvent. The expansion factor α_{PM} is also much larger than that of linear PS with molar mass equivalent to that of the branches and is consistent with strong stretching of the backbone.

When plotting the scattered intensity using $q^2I(q)$ or $q^{1.67}I(q)$ representation, depending on the solvent, all curves display a plateau for large q values, significant of the single chain behaviour of the branches. However, a gap is observed between the plateau values of linear chain and those of PMs. Branches display the same fractal dimension, but high grafting density may induce a higher local density. Concerning the backbone, it is expected to show an extended conformation compared to that of a linear chain, as described by Rathgeber and al⁸.

VII.3. Investigation of PMs blends in the melt

VII.3.1. Conformation in the melt

Conformations previously defined ($r > 1$ and $r < 0.1$) still remain in the melt. However, long branches PMs display small change in conformation as the Gaussian star model is no more suitable: micelle with a spherical core appears to match the best experimental data. Besides, whatever the side chain length, the environment affects the conformation. A matrix made of linear PS influences the final conformation in different ways depending on the chain length. Corona thickness (model of spherical core micelle) is representative of the interface PM/linear PS: a thin corona corresponds to a low entanglement between the PM branches and the linear chains. The shorter the linear chains, the deeper they penetrate inside the PM. Branch conformation investigation as a function of the matrix molar mass is consistent with this assumption. In addition, attraction between PMs in presence of linear PS has been evidenced. One can consider that the observed effect of "non-interpenetration" gives rise to a phase separation between short branch PMs and long chain linear PS. All polymers have the same microstructure, and thus the enthalpic contribution is presumably negligible.

VII.3.2. Phase separation

Pure entropically driven phase separation has even been clearly demonstrated (no temperature dependence), as a function of the branch and linear chain lengths. This may be due to a depletion phenomenon, which is suggested by the decrease of corona thickness as previously described. Major contribution to the phenomenon occurrence must be

attributed to the high grafting density. We should mention Chen and al.¹¹ have observed such phase separation in comb/linear blends of PEE (poly(ethylene-r-ethylethylene)), depending on the volume composition of the blends. They are partially consistent with Fredrickson¹² predictions: it is thermodynamically more favorable to mix a small amount of linear polymer in a branched melt rather than the reverse. We have evidenced influence of the branch length as well as that of the linear chain. This completes observations made by Chen and al.¹¹ and provides qualitative support for the theoretical predictions.

VII.4. Dynamic behaviour of PMs

Frequency-dependent rheological experiments have been performed in the melt with ARES rheometer using parallel plates. Dynamics of PMs have also been investigated by SANS on elongated and quenched films.

VII.4.1. Macroscopic deformation : rheometry

In comparison to linear flexible chains, topological constraints inside branched structures appear to control the linear relaxation function^{13,14}. Branched polymers, and specifically PMs, display three well-distinguishable relaxation processes^{15,16,17,18,19,20}:

- at high frequencies (glass transition zone) : **segmental motion**, not affected by changes the side chain and backbone lengths ;
- at low frequencies (terminal process), the viscoelastic behaviour is strongly influenced by the side chain and backbone lengths, and this is a signature of the **global structure** ;
- at intermediate frequencies, depending on the side chain length, branched polymers display (or not) a **short rubbery plateau**. A sufficient long backbone may also induce a shoulder, shifted towards low frequencies.

How the size of the branches affects rheological behaviour is one of the questions that has been addressed in this work. The objective was to evidence entanglement between branches from neighbouring macromolecules which should be responsible for the ability to handle PMs films.

The time-temperature superposition principle could be applied for all PMs investigated by rheology. The temperature dependence of the horizontal shift factors a_{T/T_0} is well represented by the WLF equation. The storage and loss master curves show that all samples exhibit a Rouse-like behaviour at low frequencies with a clear flow region $G' \sim \omega^2$ ($G'' \sim \omega^1$) and a higher frequency transition region $G'(\sim G'') \sim \omega^{1/2}$. As PS branches all exhibit molar masses below or equal to the entanglement molar mass ($M_e = 18000 \text{ g.mol}^{-1}$), no plateau region was really expected. However, a weak shoulder is observed for PMs with long side chains, which indicates some interpenetration between adjacent macromolecules.

Besides, the shorter the side chains, the smaller the rubbery plateau. It can be inferred that branches are responsible for the specific response of our PMs. Because of the high grafting density of our PMs, backbone relaxation appears to be hindered or diluted by the branch relaxation mode. Besides, our PMs display rather short backbones. However, the shortest backbone PM displays a higher slope than the others, when plotting $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$: this suggests the backbone relaxation affects slightly the measured dynamic moduli, as the latter decrease more slowly considering long backbone PMs. These findings agree qualitatively with previous studies. They are also consistent with the film-forming properties: films of short branch PM are too brittle to handle, whereas those with long branch PM yield films of thickness around 0.5 mm.

VII.4.2. Microscopic deformation and relaxation (PM scale)

Global scale investigation of PMs deformation and relaxation was performed by SANS to probe the structure-dynamics relationship in PMs. Blends made of long branch PM in linear PS matrix (with various molar masses) and in PM have been widely investigated, while one short branch PM in linear PS matrix was analyzed. Direct interpretation of experimental data reveals the branches show a Rouse relaxation mode, whereas the apparent deformation rate is smaller than that applied. No further information can be inferred from the scattered intensities. Hence, complex interpretation of the spectra has been carried out using a modified anisotropic micelle form factor (combination of an ellipsoidal core with the phantom model (or James and Guth²¹) applied to describe the branches conformation) to define the conformation in elongated and relaxed modes of long branch PMs. As a consequence, inhomogeneous deformation inside the PM itself was clearly evidenced. Branches display a fast relaxation process compared to that of the backbone, and they are assumed to exhibit a classical Rouse relaxation, while that of the backbone appears less familiar. For $t_R = 0$ s, backbone deformation is smaller than that of the branches. From the set of long branch PMs blends (binary and ternary blends with various volume fraction of PM), the difference is imputed to a leading enhanced orientation of the main chain during elongation step, which would prevail over stretching. In steady-state, the backbone already exhibits an extended conformation, compared to that of a Gaussian isotropic chain. This may induce an apparent slow relaxation. Concerning short branch PM, as expected, branches appears fully relaxed immediately at $t_R = 0$ s. Experimental data, compared to that obtained for long branch PM, suggest a similar trend to the latter and orientation of the backbone.

VII.5. Summary

Relevance of architecture in PM conformation has thus been evidenced. While the ratio $r = \frac{DP_{\text{backbone}}}{DP_{\text{branch}}}$ is growing, conformation changes from that of Gaussian star to that of a spherical core and Gaussian chain corona micelle and leads to a cylindrical core micelle. Note that branch conformation remains that of a free linear chain, whatever the solvent or matrix. The most interesting feature observed in the melt relates to the original behaviour of PMs : they rather surround each other in presence of linear PS. This gives rise pure entropically driven phase separation, which occurs for short enough branch PMs and long enough linear chains.

As a result, dynamics of PMs was expected to display original properties. The viscoelastic behaviour appears to strongly depend on the side chain length and is related to the film forming property. Investigation of the relaxation process at PM scale has shown an inhomogeneous response as the backbone relaxes much more slowly than the branches do. We believe orientation of the backbone prevail towards their elongation. This tendency would remain during relaxation process.

¹ (a) Héroguez V., Gnanou Y., Fontanille M., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4791 (b) Grande D., Six J.-L., Breunig S., Héroguez V., Fontanille M., Gnanou Y., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, *9*, 601

² M. Wintemantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 978

³ I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, M. Schmidt, M. Wintemantel, *Polymer International*, **1997**, *44*, 365-370

⁴ K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 787-791

⁵ S.S. Sheiko, M. Gerle, K. Fisher, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5368-5372

⁶ M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. Müller, M. Schmidt, S.S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2629-2637

⁷ R. Duplessix, V. Héroguez, *Eur. Phys. J. E*, **2004**, *15*, 27-39

⁸ S. Rathgeber, T. Pakula, A. Wilk, K. Matyjaszewski, K.L. Beers, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*

⁹ H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, **1953**, *11*, 507

¹⁰ J.S. Pedersen, C. Svanborg, K. Almdal, S.W. Hamley, R.N. Young, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 416-433 ; J.S. Pedersen, M. Laso, P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E*, 1996, *54* (6), 5917-5920 ; J.S. Pedersen, P. Schurtenberger, *Macromolecules*, 1996, *29*, 7602-7612

¹¹ Y.Y. Chen, T.P. Lodge and F.S. Bates, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2000**, *38*, 2965-2975

¹² G.H. Fredrickson, A.J. Liu and F.S. Bates, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2503

¹³ D.K. Bick, T.C.B. McLeish, *Physical Review Letter*, **1996**, *76*, *14*, 2587-2590

-
- ¹⁴ T.C.B. McLeish, J. Allgaier, D.K. Bick, G. Bishko, P. Biswas, R. Blackwell, B. Blottière, N. Clarke, B. Gibbs, D.J. Groves, A. Hakiki, R.K. Heenan, J.M. Johnson, R. Kant, D.J. Read and R. N.Young, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6734-6758
- ¹⁵ J. Roovers and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 766-773
- ¹⁶ D.R. Daniels, T.C.B. McLeish, B.J. Crosby, R.N. Young and C.M. Fernyhough, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7025-7033
- ¹⁷ E. Kolodka, W.J. Wang, S. Zhu and A. Hameliec, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 10062-10070
- ¹⁸ M.T. Islam, Juliani, L.A. Archer and S.K. Varshney, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6438-6449
- ¹⁹ J. Mijović, M. Sun, S. Pejanović and J. Mays, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7640-7641
- ²⁰ C. Bailly, V. Stephenne, Z. Mughtar, M. Schappacher and A. Deffieux,
- ²¹ H. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **1951**, *19*, 1435

Conclusions

Synthèse

Le premiers de nos objectifs était tout d'abord de synthétiser des copolymères greffés bien définis aux **architectures contrôlées**, en particulier pour ce qui concerne la densité et la masse molaire des branches, ainsi que le degré de polymérisation du tronc. En utilisant la technique du macromonomère, il nous a été possible d'obtenir des polymacromonomères (PM) de longueurs de branche et de tronc connues et de faible distribution. Les macromonomères ont été préparés par polymérisation anionique vivante, ce qui nous a assuré un contrôle de leur taille. Lors de la seconde étape de polymérisation, effectuée par polymérisation procédant par métathèse et ouverture de cycle, nous avons rencontré de **nombreuses difficultés** avant de définir les conditions idéales. En ce qui concerne le PM final, nous avons dû faire appel à la précipitation sélective pour éliminer le macromonomère résiduel.

Une des principales contraintes était de satisfaire les **exigences en quantité d'échantillons** à produire. En effet, si les mesures de **Diffusion de Neutrons aux Petits Angles** (DNPA) en **solution** sont peu consommatrices, celles en **fondu** et **films déformés**, en parallèle avec la **rhéologie oscillatoire**, nécessitent 5 à 10 g de produit. Une difficulté supplémentaire résidait dans la préparation de PMs **marqués (deutériés)** et **non-marqués** de **masse molaire équivalente**, de façon à définir leur conformation globale par DNPA. De plus, des PMs partiellement deutérés (constitués de 10, 20 et 50% de **branches marquées**) ont aussi été synthétisés afin d'étudier la conformation des branches mêmes.

Notre premier succès, malgré ces contraintes, est d'avoir été en mesure de synthétiser des PMs de **longueurs de branche et de tronc variables**, avec une distribution en masse étroite et en quantités suffisantes ($m_{\text{produit}} \sim 5 \text{ à } 7 \text{ g}$). Nous avons pu **repousser la limite des masses de branches** accessibles jusqu'à présent par cette technique au-delà de la masse entre enchevêtrement. Par contre, nous sommes restés **limités en longueur de tronc**, même dans le cas des branches les plus courtes.

Conformation : modélisation et effets interchaînes

Un deuxième point fort est la description précise, grâce à un effort de modélisation, de la conformation des PMs, mesurée par DNPA, en vérifiant par la même le contrôle de l'étape synthèse.

Dans un premier temps, dans le cas des solutions (**solvant Θ** ou **bon solvant**), différents modèles géométriques, tels que des modèles de micelles à cœur sphérique ou cylindrique et couronne de chaînes gaussiennes, ont été ajustés aux facteurs de forme expérimentaux mesurés par DNPA. **L'évolution de la conformation** est gouvernée par le rapport $r = \frac{DP_{tronc}}{DP_{branche}}$ des dimensions du tronc à celles branches, et se décrit systématiquement de la

façon suivante :

- pour $r < 0.1$, par un modèle d'**étoile gaussienne** ;
- pour $0.1 < r < 1$, par un modèle de **micelle à cœur sphérique** ;
- pour $r > 1$, par un modèle de **micelle à cœur cylindrique**.

Autant en solvant Θ qu'en bon solvant, nous avons pu mettre en évidence que les branches **conservent la conformation de chaînes libres**, alors que le **tronc** possède une **conformation plus étendue**.

Des **effets inter-chaînes originaux** apparaissent même en solvant Θ et à faible concentration : les mesures à petits angles montrent une **agrégation assez faible mais systématique**. Ces effets semblent évoluer avec le type de conformation, en relation avec le paramètre r . En bon solvant, nous avons mesuré la fonction de corrélation de paire distincte entre unités de chaînes différentes.

A l'état **fondu en masse**, nous retrouvons les **conformations observées en solution**, ce qui confirme l'influence prépondérante de l'architecture sur la conformation des PMs et leurs interactions avec le milieu environnant. En effet, la longueur des chaînes constituant une matrice de PS linéaire va affecter la conformation du PM : **plus les chaînes linéaires sont courtes plus il leur est facile de pénétrer au sein du PM**. Ainsi, pour une matrice de PS linéaire de grande masse $M_w = 700\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, les modèles de micelle révèlent l'**absence de couronne**. Cette couronne, qui correspond à l'interface entre le PM et la matrice, nous renseigne sur leur taux d'interpénétration.

Cette tendance nous semble à l'origine du cas extrême d'un PM à **branches** suffisamment **courtes** et d'une **matrice de chaînes longues**, où nous avons pu démontrer l'existence d'une **séparation de phase d'origine purement entropique, résultat de l'architecture même des PMs**. Un tel phénomène avait déjà été pressenti par des calculs théoriques de champ moyen (RPA).

Dynamique des chaînes

Le troisième point fort de ce travail concerne le comportement viscoélastique des PMs, lui aussi fortement influencé par la structure ramifiée des PMs et étudié via deux techniques :

- La **rhéologie oscillatoire** sur un rhéomètre plan-plan : l'ensemble des PMs présente un mode de relaxation dominant attribué aux branches. Le **plateau caoutchoutique** observé pour des chaînes linéaires enchevêtrées a quasiment **disparu** ici. Il apparaît néanmoins clairement un **épaulement** pour les **branches de masse comparable à la masse limite d'enchevêtrement** (18000 pour le PS linéaire). La **relaxation du tronc** apparaît beaucoup plus lente et surtout **difficile à observer**, d'une part en raison de la courte longueur des troncs des PMs que nous avons synthétisés, d'autre part probablement pour une raison physique, l'**écranage** de cette relaxation par celle des branches. Ces observations se couplent très bien avec la tenue mécanique des échantillons (craquèlement, effritement).
- L'étude de la **déformation à l'échelle des PMs** et de leur **relaxation** par DNPA a nécessité un **nouvel effort de modélisation** : des films de fondus (PMs deutériés mélangés à des PMs non marqués ou à des chaînes linéaires non marquées) ont été étirés et laissés relaxer à des temps déterminés par l'étude rhéologique. L'ensemble des conditions de contrôle de la mesure, mécanique et en DNPA, est très satisfaisant. Ces mesures à l'échelle macromoléculaire de la déformation et de la relaxation se sont avérées complexes puisqu'il nous a fallu associer un modèle de micelle à cœur ellipsoïdal à celui de réseau fantôme. Nous sommes ainsi parvenus à démontrer **l'inhomogénéité de la déformation au sein même des PMs à branches longues**. La relaxation du tronc diffère de celle des branches qui présentent *a priori* une relaxation classique de type Rouse. Nous proposons une orientation préférentielle des troncs au cours de la déformation, qui prévaudrait sur leur propre étirement. Le fait qu'à l'état non déformé le tronc possède déjà une conformation plus étendue que celle d'une chaîne gaussienne pourrait être à l'origine de l'apparente lenteur de sa relaxation.

Perspectives

Les potentialités d'une description qualitative sur des objets qui s'avèrent donc bien "**modèles**", suggère de l'étendre au vaste champ de conformations auquel les PMs nous donnent accès. La poursuite de l'étude nécessiterait un effort conséquent sur la synthèse de **PMs aux troncs très longs** :

- en effet, les travaux déjà menés sur de tels objets leur attribuent une conformation de cylindre vermiculaire. Ceci compléterait donc notre description des la conformation, créant un quatrième domaine pour $r \gg 1$, dans le cas de branches courtes ;
- de plus, la mesure de la réponse viscoélastique devrait alors conduire à une meilleure détermination de la relaxation du tronc, que nous n'avons pour l'instant fait qu'entre apercevoir.

Par ailleurs, il nous semble indispensable **d'approfondir notre étude des fondus de PMs**, ceci sur plusieurs points :

- en s'intéressant à des mélanges binaires de PMs de **longueurs de branche différentes** : de tels mélanges présenteraient-ils un phénomène de démixtion, et pour les films obtenus se tiendraient-ils ?
- en préparant des mélanges ternaires composés de PMs à branches longues / PS linéaire court / PS linéaire long, de façon à déterminer si **les PMs sont préférentiellement interpénétrés par les chaînes linéaires les plus courtes**. Ajoutons à cela l'étude de mélanges ternaires PMs à branches longues / PMs à branches courtes / PS linéaire long, grâce auxquels nous devrions parvenir à des **propriétés intermédiaires à celles du polymère linéaire et des PMs, tout en les contrôlant** ;
- en introduisant des PMs à tronc long dans une matrice linéaire, afin de **préciser l'influence de l'architecture** sur l'apparition d'une démixtion dans les mélanges binaires PMs-PS linéaire ;
- en étudiant l'effet de la **composition des mélanges ϕ_{PM}** sur la séparation de phase observée ;
- en ce qui concerne la **déformation des PMs**, en appliquant différents taux de déformation pour améliorer la compréhension des processus de relaxation à l'échelle locale.

Nous aurions aussi souhaité effectuer certaines expériences sur des films minces :

- afin d'établir l'existence ou l'absence d'organisation au sein de fondus mélanges constitués de PMs PS-D / PS linéaire PS-H (DNPA et en réflectivité de neutrons) ;
- pour définir l'interpénétration en deux couches de PMs (une couche de PM PS-H – une couche de PM PS-D), par réflectivité de neutrons .

Enfin, le **champ d'application industrielle** de ces objets doit lui aussi être mieux identifié :

- il apparaît plus qu'indispensable de se pencher sur les propriétés et applications proposées par des objets constitués de branches de copolymères ou de PMs composés de branches de deux natures chimiques différentes, comme l'on déjà fait d'autres équipes de recherche¹ en utilisant des polymères en peigne amphiphiles à branches de polystyrene-b-polyvinylpyridine, dont il est possible de contrôler l'organisation. Ces derniers sont utilisés comme réacteurs nanométriques pour synthétiser des agglomérats ou même des fils métalliques ;
- si les PMs, obtenus à partir de monomères dits "communs" permettent effectivement d'obtenir des phases mésomorphes, comparables à celles obtenues par les cristaux liquides,

cela faciliterait grandement la mise en forme de tels matériaux en y associant des matrices de polymère linéaire ;

- de même, nous pouvons imaginer associer les capacités de conduction électrique du polynorbornène, soit en utilisant les PMs et des structures triblocs de type PM-PNB-PM, soit au sein même d'un mélange PM à branches courtes / PS linéaire, où dans ce cas, les troncs mêmes des PMs, alignés, seraient capables d'être conducteurs.

¹ R. Djalali, S.Y. Li, M. Schmidt, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4282-4288

ANNEXES

A-	RHÉOMÉTRIE OSCILLATOIRE ET ÉTIREMENT DES ÉCHANTILLONS	III
A-1	MESURES DE RHÉOLOGIE OSCILLATOIRE	III
A-1.1	<i>Appareillage - Préparation des échantillons</i>	III
A-1.2	<i>Superposition temps – température</i>	III
A-2	ÉTIREMENT – RELAXATION	IV
A-2.1	<i>Préparation des échantillons</i>	IV
A-2.2	<i>Mode opératoire</i>	IV
A-2.3	<i>Difficultés de l'expérience</i>	V
A-2.4	<i>Allure des courbes</i>	VI
B-	CHOIX DES ÉCHANTILLONS DNPA	V
B-1	SOLUTIONS	V
B-1.1	<i>Solvant thêta : cyclohexane</i>	V
B-1.2	<i>Bon solvant : Toluène</i>	VI
B-1.3	<i>Bon solvant : CS₂</i>	VI
B-2	FONDUS	VII
B-2.1	<i>Mélange d'un PM 100% D avec son homologue 100% H</i>	VII
B-2.2	<i>Mélange d'un PM 100% D dans un PS linéaire 100% H</i>	VIII
B-2.3	<i>PMs partiellement deutériés</i>	IX
C-	DNPA : TRAITEMENT DES DONNÉES	X
C-1	EXPRESSION DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE	X
C-2	SOUSTRACTION DU BRUIT DE FOND ET NORMALISATION À LA TRANSMISSION	X
C-3	SOUSTRACTION D'UN "TÉMOIN"- NORMALISATION	X
C-4	DÉTERMINATION DU TÉMOIN IDÉAL – DIFFICULTÉS RENCONTRÉES	XI
C-4.1	<i>Configurations</i>	XI
C-4.2	<i>Solutions</i>	XII
C-4.3	<i>Fondus</i>	XVI

A-RHÉOMÉTRIE OSCILLATOIRE ET ÉTIREMENT DES ÉCHANTILLONS

Nous avons travaillé dans deux régimes différents :

- celui des petits déformations, obtenues en rhéologie oscillatoire ;
- celui des grandes déformations, obtenues lors des expériences d'étirement.

Le premier domaine nous permet d'étudier la réponse viscoélastique des PMs et est à relier aux mesures en DNPA sur les fondus. De plus l'étude en rhéologie oscillatoire constitue une étape préliminaire aux expériences d'étirement, en offrant la possibilité de mesurer les différents temps de relaxation des PMs. Le second domaine complète l'étude mécanique, mais est aussi source d'échantillons pour une étude en DNPA. En effet, nous avons par la suite mesuré des échantillons de même composition auquel nous aurons imposé différents temps de relaxation pour une vitesse et un taux de déformation qui restent identiques.

A-1 Mesures de rhéologie oscillatoire

Nous avons étudié la réponse viscoélastique de l'ensemble de nos PMs ainsi que des mélanges de PMs-PS linéaire afin de déterminer leur comportement viscoélastique et de le relier à l'architecture de nos PMs.

A-1.1 Appareillage - Préparation des échantillons

Les propriétés viscoélastiques en fondu ont été menées au LLB sur le rhéomètre ARES, avec une géométrie plan-plan. Le polymère sous forme de poudre est mélangé à un anti-oxydant et pressé à chaud à 160°C en échantillon circulaire de 25 mm de diamètre. Les tests de balayage en fréquence dynamique ont été effectués à différentes températures (110–180°C). Les limites du domaine linéaire viscoélastique ont été définies par des balayages en déformation dynamique.

A-1.2 Superposition temps - température

Nous mesurons les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (modules de conservation et de perte) et de la viscosité dynamique $\eta'' = G''(\omega)/\omega$, ω étant la fréquence de la déformation imposée. Les mesures ont toujours été réalisées dans les mêmes conditions (géométrie plan-plan, déformation de 5%) et leur reproductibilité a été vérifiée. Les mesures ont été effectuées à différentes températures sur la gamme de fréquence accessible. En utilisant le principe de superposition temps-température, il est possible d'obtenir une courbe maîtresse qui englobe l'ensemble des régimes de relaxation. En effet, ce qui se passe à la fréquence ω_1 à la température T_1 , se passe aussi à la fréquence ω_2 à la température T_2 , telle que :

$$\omega_1 a_{T_1/T_0} = \omega_2 a_{T_2/T_0}$$

Les coefficients a_{T/T_0} sont les facteurs de décalage et sont obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe des fréquences, les courbes obtenues à des températures différentes. Dans le cas d'un polymère au comportement viscoélastique, le facteur de décalage a_{T/T_0} peut être représenté par deux lois :

- variation de type activation thermique (suit une loi d'Arrhénius) :

$$a_{T/T_0} = \exp\left(-\Delta H_a R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \text{ où } \Delta H_a \text{ est l'énergie d'activation d'écoulement.}$$

- variation de type transition vitreuse : loi WLF, $\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$

Il a été constaté que pour beaucoup de polymères cette seconde expression (dite de "volume libre") décrit bien les variations expérimentales de a_{T/T_0} pour des températures de T_g à $T_g + 100^\circ C$. Pour toutes nos mesures, la loi WLF est apparue convenir le mieux pour décrire l'évolution de a_{T/T_0} avec la température T . La température de référence est $T_0 = 160^\circ C$, et nos mesures ont été effectuées entre 110 et 180 °C.

A-2 Étirement – relaxation

A-2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont obtenus par pression à chaud dans des moules de forme parallélépipédique : L (15 mm) \times ℓ (10 mm) \times e (1 ou 1.5 mm). Les dimensions ont été choisies de façon à ce que la déformation lors de l'étirement soit bien uniforme. Un rapport longueur / largeur de l'ordre de 1.5 semble être un bon compromis entre une mesure fiable de la contrainte et une économie de produit.

L'échantillon est ensuite poncé pour avoir une épaisseur constante (à quelques pourcents près) et une boucle de toile émeri est collée à chaque extrémité. Ses dimensions initiales sont $L_0 \times \ell_0 \times e_0$.

A-2.2 Mode opératoire

Les deux boucles en toile émeri sont alors accrochées aux deux mâchoires du banc de traction. L'ensemble est plongé dans un bain d'huile de silicone et on laisse l'échantillon se thermaliser pendant quelques secondes. On éloigne alors les deux mâchoires à une vitesse exponentiellement croissante, $v(t)$, jusqu'au taux de déformation choisi, λ_{final} , que l'on atteint pour $t = t_s$:

$$v(t) = \frac{dL(t)}{dt} = L_0 \cdot \dot{\epsilon} \cdot e^{\dot{\epsilon}t} \quad (1)$$

$$t_s = \frac{\ln \lambda_{final}}{\dot{\epsilon}} \quad (2)$$

$$\lambda(t) = \frac{L(t)}{L_0} \quad (3)$$

où - $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation ($\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL(t)}{dt}$) ;
 - $L(t)$ est la longueur de l'échantillon au temps t .

L'ordinateur qui pilote l'étirement enregistre le signal d'un capteur de force relié à la mâchoire supérieure. Cette force, F , est ensuite convertie en contrainte :

$$\sigma = F/S \quad (4)$$

Où S est la section sur laquelle s'exerce cette traction. Si l'on suppose que la déformation se fait à volume constant (coefficient de Poisson $\mu \approx 1/2$), alors :

$$e = \frac{e_0}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{et} \quad \ell = \frac{l_0}{\sqrt{\lambda}} \quad (5)$$

$$\text{soit : } S(t) = S_0 \cdot \lambda = S_0 \cdot e^{2t} \quad (6)$$

Après l'étirement, les échantillons fabriqués pour l'observation par DNPA sont sortis et refroidis après une relaxation de durée variable. Nous avons soit sorti l'éprouvette du bain immédiatement après l'étirement ($t_R = 0s$), soit maintenu l'éprouvette à longueur constante dans le bain pour enregistrer la relaxation de la contrainte pendant un temps t_R . Pour que l'échantillon ne coule pas pendant la mesure, il faut se placer près de la T_g (entre $T_g + 20^\circ\text{C}$). La température T_g du polystyrène est de l'ordre de 100°C^1 . Nous nous sommes placé à 113°C .

A-2.3 Difficultés de l'expérience

Ces expériences sont très délicates puisque, au contraire des expériences de cisaillement, les surfaces de l'échantillon sont libres. Celui-ci doit donc être soigneusement préparé : l'épaisseur doit être constante sur tout l'échantillon, la toile émeri doit être collée de telle sorte que la traction se fasse bien dans l'axe de l'éprouvette de polymère.

Par ailleurs, la régulation en température est également une source de problème puisque l'échantillon est immergé dans le bain d'huile seulement quelques dizaines de secondes avant l'étirement. Il est préférable, quand cela est possible, que le bâti de la machine soit chaud avant le montage de l'échantillon, car son introduction dans le bain est susceptible de modifier la température près de l'échantillon. Les expériences se déroulant près de la transition vitreuse, une variation de quelques dixièmes de degré n'est pas négligeable. La

¹ W. A Lee, R. A. Rutherford, *Polymer Handbook 2nd edition*, III-139

circulation d'huile doit donc être suffisante pour pallier ce problème, mais toutefois pas trop violente pour ne pas créer de remous qui fausseraient la mesure.

Mentionnons aussi que sous le seul effet de la pesanteur, l'échantillon peut avoir tendance à se déformer (notamment au dessus de $T_g + 20^\circ\text{C}$ ou pour les faibles masses moléculaires). Le choix d'une huile de densité proche de celle de l'échantillon peut limiter cette source d'erreur.

En résumé, ces expériences ne pardonnent rien : au moindre défaut, l'échantillon casse ou la déformation n'est pas homogène, des fissures peuvent apparaître et l'échantillon se briser.

A-2.4 Allure des courbes

La contrainte se décompose en une série d'exponentielles décroissantes :

$$\sigma(t) = \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_{\text{ter}}}\right) \quad (7)$$

La courbe de relaxation va donc présenter une décroissance rapide au début –liée à la relaxation des modes à temps courts c'est-à-dire pour p grand) puis, aux grands temps, un épaulement correspondant au passage du temps le plus long pour $p = 1$. La figure III-1 représente l'évolution de la contrainte mesurée en fonction du temps. La première partie, où la contrainte croît, correspond à l'étirement de l'échantillon. La seconde partie, décroissante, correspond à la relaxation de l'échantillon. Sont représentées deux courbes correspondant à deux échantillons de même composition et étirés de façon identique auxquels nous avons imposé des temps de relaxation t_R différents. Nous observons bien une superposition des courbes, démontrant ainsi la reproductibilité de nos expériences.

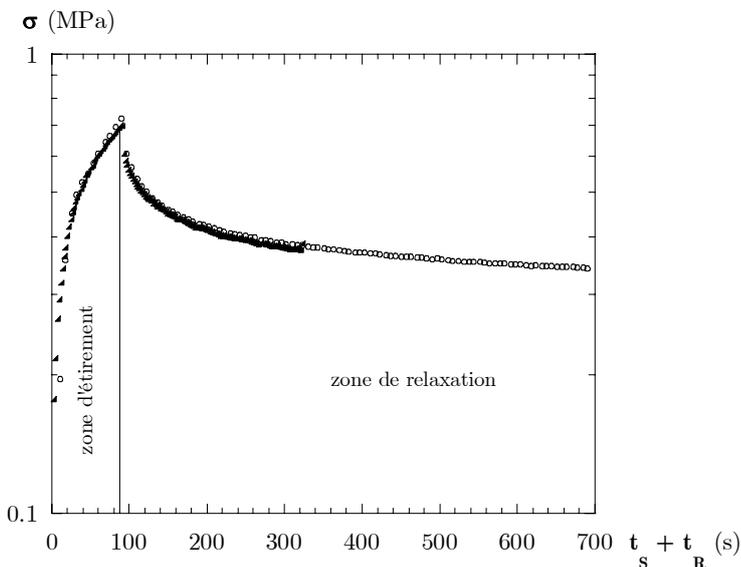


Figure A-1 Représentation de la contrainte σ en fonction du temps $t_s + t_R$, pour l'échantillon 2% PMS20 / 98%PS linéaire $700\,000\text{ g.mol}^{-1}$

○ $t_R = 600$ s

▲ $t_R = 230$ s

t_s = temps d'étirement

t_R = temps de relaxation

B- CHOIX DES ÉCHANTILLONS DNPA

A partir de l'ensemble des PM qui ont été synthétisés, nous avons décidé d'étudier plusieurs types d'échantillons :

- en solution, notamment pour définir le facteur de forme $P(q)$;
- en fondu pour aussi extrapoler la forme de l'objet et définir l'interpénétration entre les objets.

Dans toutes les séries de mesures, le paramètre longueur de branche intervient.

La dénomination des échantillons contient le nom du PM présent dans la solution ou le fondu. Les échantillons ayant été mis en œuvre préalablement aux mesures (!), nous avons utilisé leur dénomination courante, issue de l'étape de synthèse des PMs (chap.).

B-1 Solutions

B-1.1 Solvant thêta : cyclohexane

Suivant la nature du PM (100% H ou 100% D), le cyclohexane D ou H est utilisé afin de créer un contraste objet/solvant. Dans le cas des PM 100% D, le solvant utilisé est un mélange de cyclohexane H et D. En effet, il est alors possible d'éteindre le tronç de polynorbornène. Le pourcentage de cyclohexane D y_{cycloD} à introduire est calculé de la façon suivante :

$$\frac{b_{NB}}{V_{NB}} = \frac{y_{cycloH} b_{cycloH}}{V_{cycloH}} + \frac{(1-y_{cycloH}) b_{cycloD}}{V_{cycloD}} \quad \Rightarrow \quad y_{cycloH} = 12.3\%$$

avec b = longueur de diffusion en cm et v = volume spécifique en cm^3 .

Les échantillons sont mesurés en condition de solvant thêta, c'est-à-dire à $T = T_\theta$, dont la valeur dépend du système considéré (tableau B-1).

L'objectif est de caractériser nos PMs et de déterminer le facteur de forme afin de simuler leur conformation en l'absence de forces de volume exclu. Lors des mesures précédentes en DNPA (juin 2002), l'agrégation des PMs a été observée pour une concentration de 5% ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de PM dans le cyclohexane. Pour éviter de rencontrer ce type de désagrément, nous travaillons ici à $c_{PM} = 1\%$ (tableau B-2). Ajoutons que ces mesures doivent aussi permettre la comparaison avec celles obtenues pour les fondus (vois plus loin).

Tableau B-1 T_θ du polystyrène dans le cyclohexane

	T_θ ($^\circ\text{C}$)
PS-D/cycloH	30.5
PS-H/cycloH	34.5
PS-D/cycloD	35

PS-H/cycloD 38-40

Remarque : Nous avons rencontré des problèmes lors de la mise à température des cellules sur le passeur d'échantillons. Peut-être certaines mesures ont-elles ainsi été effectuées à une température inférieure à la température T_θ , donc en condition de mauvais solvant.

Tableau B-2 PMs dans le cyclohexane

solution	Φ_{PM} (%)	c_{PM} (g.cm ⁻³)
PMs14-1-cycloD100	0.94	0.010049
PMs15-1-cycloD100	0.97	0.010378
PMs16-1-cycloD100	1.02	0.010912
PMs17-1-cycloD100	0.96	0.010196
PMs19-1-cycloD100	0.83	0.008857
PMs21-1-cycloD100	0.83	0.008817
PMs22-1-cycloD100	0.84	0.008971
PMs18-1-cycloD12,3	0.69	0.007890
PMs20-1-cycloD12,3	0.72	0.008198

B-1.2 Bon solvant : Toluène

Le toluène est un bon solvant du polystyrène. Ces mesures devraient donc permettre d'observer l'effet des forces de volume exclu. Notons qu'il n'est ici pas possible d'éteindre le tronc de polynorbornène, dont nous négligerons la diffusion. En effet, le pourcentage massique de PNB est de $5 \cdot 10^{-3}$ % pour le PMs19, $4 \cdot 10^{-2}$ % pour le PMs21 et $3 \cdot 10^{-2}$ % pour le PMs17, ce qui reste très faible.

Tableau B-3 PMs dans le toluène

solution	Φ_{PM} (%)	c_{PM} (g.cm ⁻³)
PMs19-0,5-toluD100	0.45	0.004778
PMs19-1-toluD100	0.89	0.009476
PMs19-2-toluD100	1.76	0.018773
PMs21-0,5-toluD100	0.44	0.004708
PMs21-1-toluD100	0.86	0.009188
PMs21-2-toluD100	1.76	0.018714

B-1.3 Bon solvant : CS₂

Le CS₂ est lui aussi un bon solvant du polystyrène. Nous l'utilisons pour les PMs partiellement deutériés car, en présence de ε benzène D, il est possible d'éteindre le PS hydrogéné et de n'observer ainsi que les branches marquées de l'objet. Le pourcentage de benzène D $y_{benzèneD}$ à introduire est calculé de la façon suivante :

$$\frac{b_{PS-H}}{V_{PS-H}} = \frac{y_{benzèneD} b_{BenzèneD}}{V_{BenzèneD}} + \frac{(1-y_{BenzèneD}) b_{CS_2}}{V_{CS_2}} \quad \Rightarrow \quad y_{Benzène D} = 4.7 \%$$

Annexe B : Choix des échantillons

avec b = longueur de diffusion en cm et v = volume spécifique en cm^3 . Les solutions sont donc préparées à partir d'un mélange de 95.3% de CS_2 et 4.7% de benzène D (tableau III-4).

A nouveau, nous négligerons la diffusion due au tronc de PNB.

D'autre part, deux échantillons sont préparés afin de vérifier qu'il n'existe pas d'adsorption préférentielle du benzène D sur le polystyrène H (un échantillon de polystyrène linéaire hydrogéné dans le CS_2 pur et un dans le mélange $\text{CS}_2 + \varepsilon$ benzène D).

Tableau B-4 PMs avec x% de branches deutériées dans le $\text{CS}_2 +$ benzène D

solution	Φ_{BzD} (%)	Φ_{PM} (%)	$\Phi_{\text{PS-H théorique}}$ (%)	c_{PM} (g.cm^{-3})	$c_{\text{PS-D théorique}}$ (g.cm^{-3})	% théorique en masse PS-D dans PM
PMs23-1- CS_2 95,3%	4.70	1.02	0.93	0.01101	0.00108	9.8
PMs23-5- CS_2 95,3%	4.70	5.76	5.25	0.06203	0.00608	9.8
PMs24-1- CS_2 95,3%	4.70	1.14	0.94	0.01247	0.00249	20
PMs24-5- CS_2 95,3%	4.70	5.66	4.65	0.06196	0.01239	20
PMs25-1- CS_2 95,3%	4.70	1.13	0.59	0.01250	0.00625	50
PMs25-5- CS_2 95,3%	4.70	5.65	2.94	0.06261	0.03131	50

B-2 Fondus

En ce qui concerne l'ensemble des échantillons solides, nous négligerons la diffusion du tronc de PNB. Au sujet de leur préparation, plusieurs techniques ont été testées mais la plus efficace s'est avérée celle utilisant une presse hydraulique chauffante. Cependant, dans le cas des fondus constitués à 100 % de PM, il était ensuite impossible d'extraire l'échantillon, pour cause d'effritement. De ce fait, ces échantillons sont directement moulés dans leur porte-échantillon, entre deux plaques de quartz, puis placés sur un four à température désirée. La vitre supérieure est ensuite progressivement abaissée. Une fois le film formé, il est maintenu à température afin de lui laisser le temps de relaxer.

B-2.1 Mélange d'un PM 100% D avec son homologue 100% H

Cette série de mesure (Tableau B-5) est destinée à l'extrapolation de la forme et du type d'interpénétration entre objets voisins. Elle pourra être comparée avec les mesures en solvant thêta, qui correspond à l'absence de forces de volume exclu.

Tableau B-5 Fondus PMsD/PMsH

mélange pour fondu	Φ_{PM} (%)	c_{PM} (g.cm^{-3})
20% PMs18 / 80% PMs21	19.01	0.2177
20% PMs20 / 80% PMs16	19.29	0.2209

Annexe B : Choix des échantillons

10%PMs20/90%PMs16	11.15	0.1277
2%PMs20/90%PMs16	2.23	0.0255

B-2.2 Mélange d'un PM 100% D dans un PS linéaire 100% H

Ces échantillons (Tableau B-6 à -8) sont constitués d'un PM 100% D et d'un polystyrène linéaire 100% H dont la masse est variable : soit 700 000 g.mol⁻¹, soit 70 000 g.mol⁻¹. Suivant la longueur du polystyrène linéaire et des branches du PM, ce dernier peut modifier sa conformation, et le taux d'interpénétration du PS linéaire dans le PM peut lui aussi varier. La démixtion entre les deux types de polymères n'est pas à exclure et les PMs pourraient éventuellement s'organiser de façon à éviter toute interpénétration de la part du PS linéaire.

Tableau B-6 Fondus PMs18/PSlinéaireH

mélange pour fondu	Φ_{PM} (%)	c_{PM} (g.cm ⁻³)
10% PMs18 / PS lin 70	11.28	0.1292
2%PMs18/PSlin70	1.77	0.0203
10% PMs18 / PS lin 700	1.86	0.0213
7% PMs18 / PS lin 700	4.69	0.0537
5% PMs18 / PS lin 700	6.64	0.0761
2% PMs18 / PS lin 700	9.32	0.1067
10%PMs18/PSlin17	8.28	0.0948
10%PMs18/PSlin280	7.96	0.0912
10%PMs18/PSlin371	8.54	0.0978
10%PMs18/PSlin100	9.79	0.1121
10%PMs18/PSlin100bis	10.89	0.1247
50%PMs18/50%PSlin100	50.11	0.5739
10%PMs18/PSlin100	9.79	0.1121

Tableau B-7 Fondus PMs20/PSlinéaireH

mélange pour fondu	Φ_{PM} (%)	c_{PM} (g.cm ⁻³)
10% PMs20 / PS lin 70	9.38	0.1074
2%PMs20/PSlin70	1.9408	0.0222
10% PMs20 / PS lin 700	9.14	0.1047
7% PMs20 / PS lin 700	6.42	0.0735
5% PMs20 / PS lin 700	4.54	0.0520
2% PMs20 / PS lin 700	1.76	0.0202
2%PMs20/23%PMs16/75%PSlin700	0.9957	0.0114
2%PMs20/48%PMs16/50%PSlin700	2.2124	0.0253
2%PMs20/73%PMs16/25%PSlin700	1.9896	0.0228
2%PMs20/73%PMs16/25%PSlin700bis	2.0975	0.0240
2%PMs20/73%PMs16/25%PSlin700bis	1.9993	0.0229

Annexe B : Choix des échantillons

2%PMs20/PSlin17	1.9780	0.0227
10%PMs20/PSlin17	8.5250	0.0977

Tableau B-8 Fondus PMsH/PSlinéaireD

mélange pour fondu	Φ_{PM} (%)	c_{PM} (g.cm ⁻³)
2%PMs17/98%PSlinD960	2.49	0.0265
10%PMs17/90%PSlinD960	10.57	0.1125
2%PMs15/98%PSlinD960	2.04	0.0218
10%PMs15/90%PSlinD960	10.34	0.1102
2%PMs14/98%PSlinD960	2.01	0.0214
10%PMs14/90%PSlinD960	10.42	0.1109
2%PMs21/98%PSlinD690	1.93	0.0205
10%PMs21/90%PSlinD690	10.29	0.1096

B-2.3 PMs partiellement deutériés

La préparation de fondus à partir des PMs partiellement deutériés conduit à l'observation de la conformation d'une branche dans le solide en extrapolant à concentration nulle en branches de polystyrène deutérié. L'objectif est ici de définir si la branche est plus ou moins étirée et s'il existe un enchevêtrement entre branches d'un même objet ou d'objets voisins. Nous avons donc pour cela préparé trois films correspondant aux trois PMs partiellement deutériés.

Par la suite, nous nous sommes intéressé à la conformation d'un branche du PM dans une matrice de PS linéaire et avons mis en forme trois fondus de mélange PM partiellement deutérié / PS linéaire, dont nous avons fait varier la masse molaire.

Tableau B-9 Fondus PMs23/PSlinéaireH

mélange pour fondu	Φ_{PM} (%)	Φ_D (%)	c_{PM} (g.cm ⁻³)
10%PMs23/PSlin700	1.2013	8.90	0.0084
10%PMs23/PSlin70	1.5126	11.20	0.0106
10%PMs23/PSlin17	1.1685	8.66	0.0082

C- DNPA : TRAITEMENT DES DONNÉES¹

C-1 Expression de l'intensité diffusée

L'intensité $I(q)$ (nombre de coups par unité de volume, comptés par le détecteur, divisé par l'angle au solide et par le temps de comptage) mesurée sur les spectromètres petits angles (PACE, PAXY et PAXE, du réacteur Orphée à Saclay) peut être écrite de la manière suivante :

$$I_X(q, \lambda) = A \cdot \Phi \cdot e_X \cdot T_X \cdot \Delta\Omega \cdot [V^{-1} \cdot d\sigma(q, \lambda) \cdot d\Omega]_X \quad (8)$$

où A est l'aire de la section de diffusion du faisceau incident ou de l'échantillon, et Φ le flux de neutrons incidents sur ce dernier. L'intensité incidente est donc $I_{incid} = (A\Phi)$. L'angle solide de collection du détecteur considéré est :

$$\Delta\Omega = S/D^2$$

où S est l'aire de ce dernier et D la distance entre l'échantillon et celui-ci.

La transmission de l'échantillon $T(\lambda)$ est égale à :

$$T(\lambda) = \frac{I_{transmis}(\lambda)}{I_{incident}(\lambda)} = \exp[-\mu(\lambda) \cdot e] \quad (9)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et $\mu_{dif}(\lambda) = \int_0^{4\pi} [V^{-1} \cdot d\sigma(q, \lambda)/d\Omega] d\Omega$, le coefficient d'atténuation apparent. $\mu_{Abs}(\lambda)$ est l'absorption réelle due à la capture des neutrons.

C-2 Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

S'il le faut, tous les spectres sont d'abord ramenés à l'unité d'aire du détecteur. Le spectre des bruits de fond électronique et ambiant, $I(\theta)_{BdF}$ est ensuite soustrait de chacune des courbes de diffusion. Pour pouvoir être comparés entre eux, les spectres résultants sont enfin divisés par les transmissions correspondantes. On obtient ainsi :

$$I_X^{(1)}(q, \lambda) = \frac{[I_X(q, \lambda) - I(\theta)_{BdF}]}{S \cdot T_X} \quad (10)$$

C-3 Soustraction d'un "témoin"- normalisation

Si l'échantillon est contenu dans une cellule de mesure, la diffusion de cette dernière est soustraite de l'ensemble. En l'absence de cellule, c'est le spectre que donne le faisceau direct qui doit être retranché. Tous les spectres sont ensuite ramenés à la même épaisseur

Annexe C : Exploitation des résultats

d'échantillon.

Ainsi, le traitement que nous avons appliqué aux intensités brutes est le suivant :

$$I_{\text{traité}}(q) = \frac{\left(\frac{I_{\text{éch}}(q)}{e_{\text{éch}} T_{\text{éch}}} - \frac{I_{\text{témoin}}(q)}{e_{\text{témoin}} T_{\text{témoin}}} \right)}{\left(\frac{I_{\text{cycloH}}(q)}{e_{\text{cycloH}} T_{\text{cycloH}}} - \frac{I_{\text{cellule vide}}(q)}{e_{\text{cellule vide}} T_{\text{cellule vide}}} \right)} \quad (11)$$

La division par un diffuseur incohérent, le cyclohexane H, permet de corriger l'efficacité des cellules du multi-détecteur.

La valeur absolue $I(q)$, en cm^{-1} , est obtenue en multipliant $I_{\text{traité}}(q)$ par le facteur de normalisation F , qui est défini de la façon suivante :

$$F = \frac{\langle (I_{\text{cyclo H}} - I_{\text{cellule vide}}) \rangle}{\left[0.1 \times d\Omega \times \left(\frac{\Sigma_{\text{transmission}}}{\text{moniteur}} \right) \times \text{Att} \right]} \quad (12)$$

où $d\Omega$ est l'angle au solide et est défini par $d\Omega = 2\pi R dR / D^2$, avec R se rapportant au détecteur et pris en compte par le logiciel et $dR = 1$ cm (pour PACE, R est déjà dans la division).

C-4 Détermination du témoin idéal - difficultés rencontrées

C-4.1 Configurations

◆ PACE

Grands q :

D _{affichée} = 1200 mm	D _{vraie} = 1070.8 mm	λ = 5 Å	
collimation :	φ ₃ = OUT	guide = OUT	φ ₂ = 22 mm IN
diviseur = 103	atténuateur = 12		
graphite + plexi 12	Σ = 18 691	}	Atténuation = 503.37
graphite seul	Σ = 9 408 561		

q intermédiaires :

D _{affichée} = 3330 mm	D _{vraie} = 3201 mm	λ = 6 Å	
collimation :	φ ₃ = OUT	guide = IN	φ ₂ = 16 mm IN
diviseur = 102	atténuateur = 10		
graphite + plexi 10	Σ = 99 652	}	Atténuation = 207.5
graphite seul	Σ = 20 673 438		

faisceau sur anneaux : Σ = 155 559 moniteur = 0.2

Annexe C : Exploitation des résultats

Petits q :

$D_{\text{affichée}} = 4630 \text{ mm}$ $D_{\text{vraie}} = 4500.9 \text{ mm}$ $\lambda = 12 \text{ \AA}$
collimation : $\varphi_3 = 12 \text{ mm IN}$ guide = OUT $\varphi_2 = 22 \text{ mm IN}$
diviseur = 63 atténuateur = 2
graphite + plexi 2 $\Sigma = 144 \text{ 792}$ } Atténuation = 4.634
graphite seul $\Sigma = 671 \text{ 010}$ }
faisceau sur anneaux : $\Sigma = 237 \text{ 980}$ moniteur = 0.2 (cellule 7-8)
Transmission du faisceau vide = 988 430 / moniteur

◆ PAXY

Petits q :

$D_{\text{affichée}} = 4470 \text{ mm}$ $D_{\text{vraie}} = 4500.9 \text{ mm}$ $\lambda = 10 \text{ \AA}$
collimation : $\varphi_3 = 12 \text{ mm IN}$ guide 2 m = OUT guide 5 m = IN $\varphi_2 = 16 \text{ mm}$
Beam H = 6800
Beam V = 3000
 $X_1 = 62, X_2 = 70, Y_1 = 59, Y_2 = 69$ atténuateur = 2

q intermédiaires :

$D_{\text{affichée}} = 3100 \text{ mm}$ $\lambda = 6 \text{ \AA}$
collimation : $\varphi_3 = \text{OUT}$ guide 2 m = IN guide 5 m = IN $\varphi_2 = 16 \text{ mm}$
Beam H = 6805
Beam V = 3000
 $X_1 = 59, X_2 = 68, Y_1 = 59, Y_2 = 69$ atténuateur = 8

C-4.2 Solutions

C-4.2.1 Cyclohexane - Toluène

En ce qui concerne le témoin des solutions dans le cyclohexane ($e = 1 \text{ mm}$), nous avons procédé par étalonnage en mesurant l'intensité diffusée par des mélanges de cyclohexane : $\phi V_{\text{cyclohexane D}} + (1 - \phi) V_{\text{cyclohexane H}}$, à même épaisseur de cellule que les échantillons. Nous avons ensuite tracé l'intensité moyenne diffusée en fonction de la transmission T et ceci pour chacune des configurations utilisées. Pour la transmission T et l'épaisseur de l'échantillon e , nous déterminons alors l'intensité moyenne du témoin idéal (cf. Fig. C-1). Quant aux solutions dans el toluène, l'épaisseur des cellules est de 5 mm, nous avons étalonné des témoins de toluène 100% H et 100% D ($e = 5 \text{ mm}$) et comparé leur intensité avec celle de cyclohexane 100%H et 100%D ($e = 1$ et 5 mm) (cf. Fig. C-2).

Annexe C : Exploitation des résultats

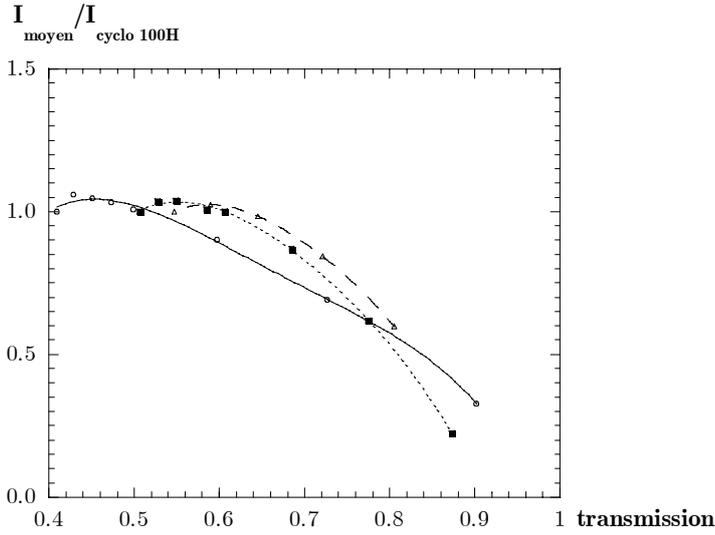


Figure C-1 Représentation la valeur moyenne de l'intensité en fonction de la transmission

Mélanges cyclohexane H-D 1 mm
PACE

- petits q
- q intermédiaires
- △ grands q

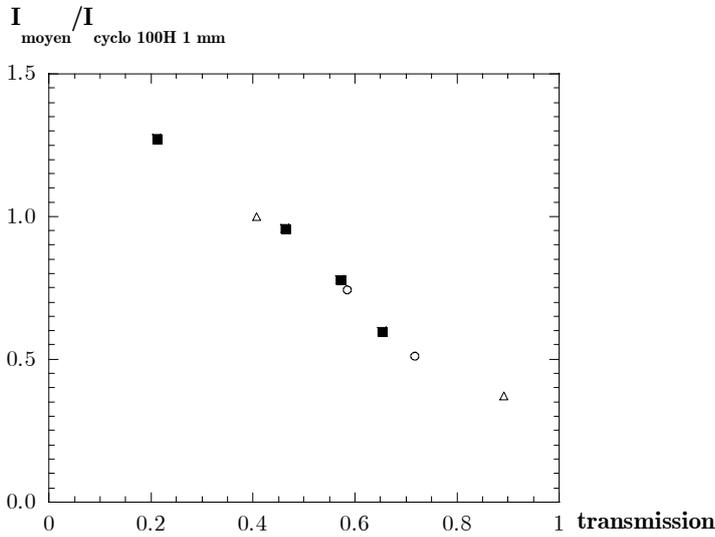


Figure C-2 Représentation la valeur moyenne de l'intensité en fonction de la transmission

Mélanges toluène H-D 5 mm
Mélanges cyclohexane H-D 5 mm
PACE

- toluène 5 mm / cyclo 100H 1mm
- cyclo 5 mm / cyclo 100H 1mm
- △ cyclo 1 mm / cyclo 100H 1mm

◆ CS₂-Benzène

La soustraction du bruit de fond est ici plus complexe que dans le cas précédent. En effet, l'intensité diffusée par l'échantillon s'écrit :

$$I_{\text{échantillon}}(q) = T_{\text{échantillon}} \cdot e_{\text{échantillon}} \cdot [S_{\text{échantillon}}(q) + B_{\text{échantillon}}^{\text{inc}} + \chi_{\text{échantillon}}] + T_{\text{échantillon}} \cdot B(q) + B_{\text{env}} \quad (13)$$

et celle du témoin :

$$I_{\text{témoin}}(q) = T_{\text{témoin}} \cdot e_{\text{témoin}} \cdot [B_{\text{témoin}}^{\text{inc}} + \chi_{\text{témoin}}] + T_{\text{témoin}} \cdot B(q) + B_{\text{env}} \quad (14)$$

Le témoin idéal de l'échantillon est alors :

$$I_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}}(q) = T_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}} \cdot e_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}} \cdot [B_{\text{échantillon}}^{\text{inc}} + \chi_{\text{échantillon}}] + T_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}} \cdot B(q) + B_{\text{env}} \quad (15)$$

Ce qui donne au final, pour le traitement de l'échantillon :

$$\frac{I_{\text{échantillon}}(q)}{T_{\text{échantillon}} \cdot e_{\text{échantillon}}} - \frac{I_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}}(q)}{T_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}} \cdot e_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}}} = S_{\text{échantillon}}(q) + (\chi_{\text{échantillon}} - \chi_{\text{témoin idéal}}) + B(q) \left[\frac{1}{e_{\text{échantillon}}} - \frac{1}{e_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}}} \right] + B_{\text{env}} \left[\frac{1}{T_{\text{échantillon}}} - \frac{1}{T_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}}} \right] \quad (16)$$

or $(\chi_{\text{échantillon}} - \chi_{\text{témoin idéal}})$ est négligeable et $e_{\text{échantillon}} = e_{\text{témoin idéal}}^{\text{idéal}}$, ce qui donne :

Annexe C : Exploitation des résultats

$$S_{\text{éch}}(q) = \frac{I_{\text{éch}}(q)}{T_{\text{éch}} \cdot e_{\text{éch}}} - \frac{I_{\text{témoin}}^{\text{idéal}}(q)}{T_{\text{témoin}}^{\text{idéal}} \cdot e_{\text{témoin}}^{\text{idéal}}} - B_{\text{env}} \left[\frac{1}{T_{\text{éch}}} - \frac{1}{T_{\text{témoin}}^{\text{idéal}}} \right] \quad (17)$$

Les témoins sont préparés à partir du mélange CS₂ + 4.7% de Benzène D au quel nous ajoutons de l'éthyl-benzène H (EBzH) pour compenser la diffusion du PSH dans nos solutions. La transmission d'un tel témoin est la suivante :

$$-\ln T_{\text{témoin}} = \mu_{\text{CS}_2} [1 - \phi_{\text{EBzH}}] + \mu_{\text{EBzH}} \phi_{\text{EBzH}} \quad (18)$$

À partir d'une solution uniquement constituée du mélange CS₂ + 4.7% de Benzène D, il nous est possible de calculer μ_{CS_2} :

$$\mu_{\text{CS}_2} = -\ln T \Rightarrow \mu_{\text{CS}_2} = -\ln(0.816) = 0.204 \quad (19)$$

Ensuite, connaissant la transmission d'une solution (95.31% CS₂ + 4.7% de Benzène D) + ϕ_{EBzH} , nous remontons à μ_{EBzH} :

$$\mu_{\text{EBzH}} = \frac{-\ln T_{\text{témoin}} - \mu_{\text{CS}_2} [1 - \phi_{\text{EBzH}}]}{\phi_{\text{EBzH}}} \quad (20)$$

$$\phi_{\text{EBzH}} = 10.85\%, \quad T_{\text{témoin}} = 0.469 \Rightarrow \mu_{\text{EBzH}} = 5.255$$

Il faut ensuite tenir compte du bruit de fond incohérent, qui a pour origine d'une part le benzène D ($B_{\text{inc BzD}}$) et d'autre part le PS H ($B_{\text{inc PSH}}$).

$$B_{\text{inc total}} = \phi_{\text{CS}_2} \frac{N_c b_c}{V_{\text{CS}_2}} B_{\text{inc CS}_2} + \phi_{\text{BzD}} \frac{N_c b_c + N_H b_H}{V_{\text{BzD}}} B_{\text{inc BzD}} \quad (21)$$

où N_c et N_H sont respectivement le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule concernée, b_c et b_H les longueurs de diffusion des atomes de carbone et d'hydrogène, v_i le volume molaire de la molécule et B_{inc_i} le bruit de fond associé à la molécule. L'application numérique donne :

$$B_{\text{inc total}} = 95.3\% \frac{0.015}{60} B_{\text{inc CS}_2} + 4.7\% \frac{13}{88} B_{\text{inc BzD}} = 0.24 \times 10^{-3} B_{\text{inc CS}_2} + 6.94 \times 10^{-3} B_{\text{inc BzD}}$$

Nous avons donc une contribution majoritaire (97%) du benzène D dans le bruit de fond incohérent total et décidons donc de négliger la contribution du CS₂. La valeur moyenne de la solution de CS₂ / Benzène D est $\langle I \rangle = 205 = B_{\text{inc BzD}}$.

Le bruit de fond incohérent d'une solution (95.31% CS₂ + 4.7% de Benzène D) + ϕ_{EBzH} attribué à EBzH est défini de la façon suivante : $B_{\text{inc EBzD}} = \langle I_{\text{CS}_2+\text{BzD}+\text{EBzH}} \rangle - \langle I_{\text{CS}_2+\text{BzD}} \rangle$.

Pour $\phi_{\text{EBzH}} = 10.95\%$, $B_{\text{inc EBzD}} = 920$.

Construisons à présent le témoin idéal pour une solution de PM partiellement deutéré dans le mélange CS₂ / Benzène D :

- la transmission du témoin idéal est définie ainsi : $-\ln T_{\text{témoin idéal}} = \mu_{\text{CS}_2} [1 - \phi_{\text{PSH}}] + \mu_{\text{EBzH}} \phi_{\text{PSH}}$;

- le bruit de fond incohérent est le suivant : $B_{\text{inc PSH}} = B_{\text{inc BzD}} + \phi_{\text{PSH}} B_{\text{inc H}}$

Annexe C : Exploitation des résultats

où $B_{\text{inc H}} = B_{\text{inc EBzH}} = \frac{(B_{\text{inc total}} - B_{\text{inc BzD}})}{f_{\text{EBzH}}}$ A.N.: $B_{\text{inc H}} = 8402$

Notre bruit de fond est donc basé sur l'intensité diffusée par une solution de (95.31% CS₂ + 4.7% de Benzène D) + ϕ_{EBzH} , à laquelle nous imposons la transmission $T_{\text{témoin idéale}}$ et ajoutons un bruit de fond incohérent calculé en fonction de la fraction volumique de PSH dans l'échantillon.

Observations générales

Le tracé en $q^{5/3}I = f(q)$ (cf. Fig. C-3) montre bien la présence du plateau caractéristique d'une chaîne en bon solvant, qui caractérise donc le comportement de la branche de PS.

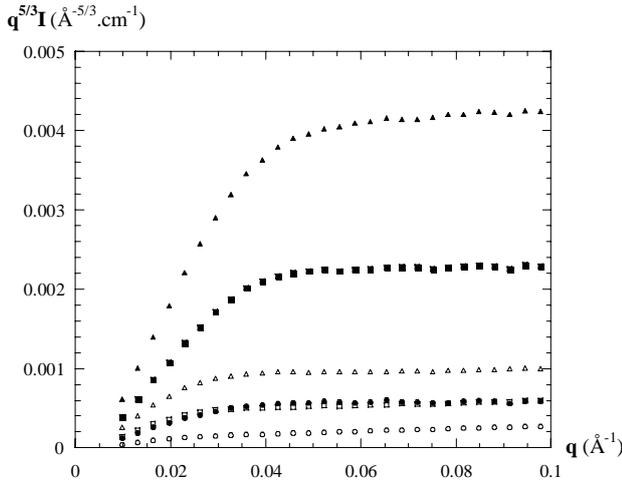


Figure C-3 Tracé de $q^{5/3}I(q)$

PMS23 $x_{D1 \text{ théorique}} = 9,8\%$, $c_{PM} = 1\%$ (○) et 5% (●)

PMS24 $x_{D2 \text{ théorique}} = 20\%$, $c_{PM} = 1\%$ (□) et 5% (■)

PMS25 $x_{D3 \text{ théorique}} = 50\%$, $c_{PM} = 1\%$ (△) et 5% (▲)

La hauteur V_i des plateaux observés en $q^{5/3}I=f(q)$ dépend à la fois de la concentration en PM c_{PM} et du pourcentage massique de branches marquées x_D par PM. Pour chacune des c_{PM} (1 et 5%), nous avons calculé les rapports des valeurs des plateaux V_i/V_j . On peut en effet écrire :

$$V_i \propto x_{Di} \cdot c_{PM} \Rightarrow \text{ex } \frac{V_3}{V_2} = \frac{x_{D3} \cdot c_{PM25-1\%}}{x_{D2} \cdot c_{PM24-1\%}} \Rightarrow \frac{x_{D3}}{x_{D2}} = \frac{V_3}{V_2} \times \frac{c_{PM24-1\%}}{c_{PM25-1\%}}$$

$$\text{et } \frac{V'_3}{V_3} = \frac{x_{D3} \cdot c_{PM25-5\%}}{x_{D3} \cdot c_{PM25-1\%}} = \frac{c_{PM25-5\%}}{c_{PM25-1\%}}$$

Or, nous ne vérifions pas la dernière relation $\frac{V'_i}{V_i} = \frac{c_{PM} = 5\%}{c_{PM} = 1\%}$ et nous limiterons donc à extrapoler les solutions à $c_{PM} = 1\%$. Connaissant les valeurs des trois plateaux, il est possible de remonter au pourcentage de branches marquées x_D , en imposant le pourcentage maximal possible pour chacun des PMs (déterminé à partir des conditions de synthèse et du taux de conversion de la polymérisation).

Nous sommes ainsi parvenus à définir les fractions massiques suivantes :

- $x_{D1} = 13,5 \%$
- $x_{D2} = 31,2 \%$
- $x_{D3} = 56 \%$

C-4.3 Fondus

Nous avons procédé par étalonnage en mesurant l'intensité diffusée par des fondus de mélanges constitués de PS linéaire H et D. Nous avons fait varier d'une part la fraction volumique de PS D et d'autre part, l'épaisseur. La figure C-4 présente le tracé de $-\ln T = f(e)$ pour les différents témoins et quelques échantillons, possédant différentes épaisseurs et fraction volumique H et D. Nous avons ensuite tracé l'intensité moyenne diffusée en fonction de la transmission T et ceci pour chacune des configurations utilisées. Pour la transmission et l'épaisseur de l'échantillon, nous déterminons alors l'intensité moyenne du témoin idéal (cf. Fig. C-5 configuration : q intermédiaires). Nous pouvons remarquer que l'intensité des témoins de plus faible épaisseur 100% PS H et D est très élevée. Nous avons donc soustrait aux échantillons de plus faible épaisseur des témoins recomposés d'intensité plus faible.

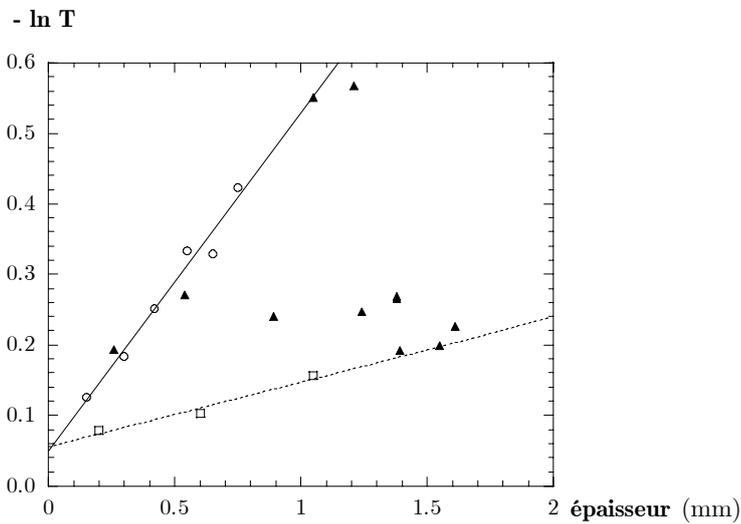


Figure C-4 Tracé de $-\ln T = f(e)$
q intermédiaires

PACE

- témoins 100% PS-H
- témoins 100% PS-D
- ▲ série d'échantillons

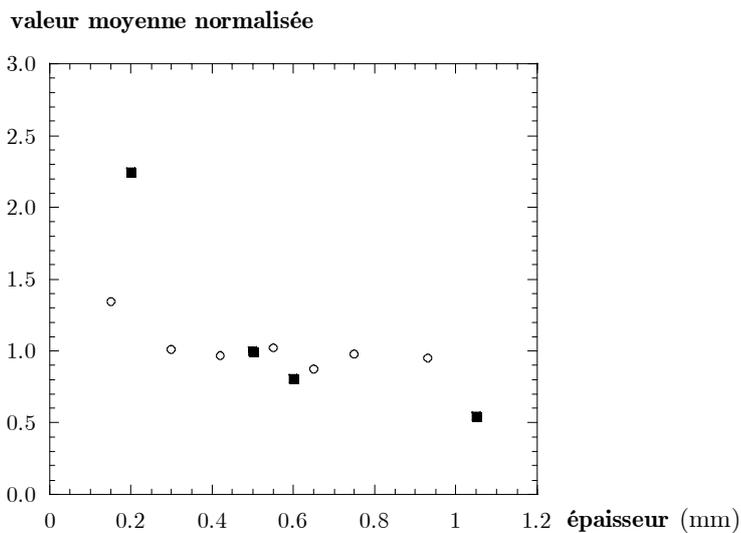


Figure C-5 Intensité moyenne normalisée
q intermédiaires

PACE

- témoins 100% PS-H normalisé à $I_{100\%H e=0.5mm}$
- témoins 100% PS-D normalisé à $I_{100\%D e=0.5mm}$

En ce qui concerne les données sur PAXY, nous avons procédé de même. La figure C-6 présente $-\ln T = f(e)$ pour l'ensemble des échantillons, qui possèdent tous une fractin

Annexe C : Exploitation des résultats

volumique de PS D $\phi_{PSD} = 2\%$.

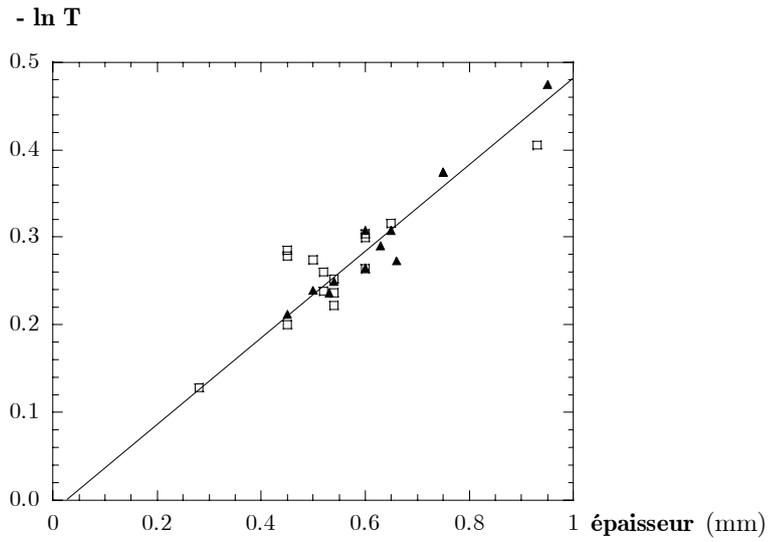


Figure C-6 Tracé de $-\ln T = f(e)$

q intermédiaires

PAXY

▲ série d'échantillons **Junin 2004**

□ série d'échantillons **Septembre 2004**

¹ P. Calmettes, *J. Phys. IV France*, **1999**, 9, 90

Résumé

Les polymacromonomères (PMs) sont des polymères ramifiés bien définis issus de la polymérisation de macromonomères. Les méthodes de synthèse utilisées ici (polymérisation anionique et polymérisation procédant par métathèse et ouverture de cycle) nous ont permis de travailler dans les conditions d'une polymérisation "vivante" et d'obtenir des PMs (branches de polystyrène (PS) et tronc de polynorbornène) possédant une distribution régulière et élevée de branches. La DNPA s'est avérée idéale pour décrire de façon quantitative la conformation des PMs, en offrant la possibilité de marquer nos polymères sans altérer leur architecture grâce au marquage sélectif. Différents modèles géométriques, tels que des modèles de micelles à cœur sphérique ou cylindrique, ont été ajustés aux facteurs de forme expérimentaux mesurés par DNPA, en solution comme en fondu. Nous avons démontré que l'architecture influence directement la conformation des PMs et leurs interactions avec le milieu environnant. Notamment, sous certaines conditions apparaît une démixtion purement entropique, due à la structure intrinsèque de PMs dans les mélanges PMs – PS linéaire. Par ailleurs, les propriétés mécaniques et le comportement dynamique des PMs sont fortement modifiés par la structure ramifiée des PMs. Nous avons mené une étude en rhéologie oscillatoire et comparé la réponse viscoélastique des PMs à celle du PS linéaire. Afin d'établir de façon précise la dynamique de relaxation des PMs, des films étirés puis relaxés ont été étudiés par DNPA. L'interprétation des résultats obtenus est complexe et s'est faite à l'aide d'un modèle de micelle modifié (combinant un cœur ellipsoïdal et des branches modélisées par le modèle de réseau fantôme).

Mots-clefs : polymacromonomères, polymères ramifiés, diffusion de neutron aux petits angles, rhéologie, polymère étiré, modèles de micelle

Abstract

Polymacromonomers (PMs) are well-defined branched polymers resulting from macromonomer polymerisation. The PM investigated in this work have been prepared using anionic and ring-opening metathesis polymerizations, which can be carried out under "living" conditions. Our final PMs (polystyrene (PS) branches and polynorbornene backbone) show a regular and narrow branch distribution. Our aim was to describe in a quantitative way the PM conformation. SANS was a key technique as it allowed us to label PMs without modifying their architecture. Different geometric models have been applied to fit experimental form factors, measured by SANS, such as form factors of micelles with spherical or cylindrical cores, for PMs in solution as well as in the melt. Architecture has been shown to strongly influence the PM conformation and their interactions with the environment. Furthermore, pure entropic demixion induced by the structure of PM has been evidenced under specific conditions in PM – linear PS blends. Besides, rheological investigation has been performed to define dynamics of the PM relaxation, which strongly differs from that of linear polymers. Branches are responsible for the specific response of our PMs. Further understanding has been provided by investigating the relaxation of the chain conformation after a quick elongation step of PM/linear blends films using SANS. The relaxation rate and process appear to differ depending on the scale investigated, from the statistical unit to the global size. Complex interpretation of the spectra has been carried out using a modified micelle form factor (combination of an ellipsoidal core with the phantom model applied to describe the branches conformation).

Key-words: polymacromonomers, branched polymers, Small Angle Neutron Scattering, rheology, elongated polymer, micelle models