



**HAL**  
open science

## Séparation de phase des mélanges de polymères

Mabrouk Benhamou

► **To cite this version:**

Mabrouk Benhamou. Séparation de phase des mélanges de polymères. DEA. Cours de DEA (37 pages). Ce cours est dispensé en Troisième Cycle de "Physique des Polymères", à la Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, depuis plusieurs années., 2006. cel-00092975

**HAL Id: cel-00092975**

**<https://cel.hal.science/cel-00092975v1>**

Submitted on 12 Sep 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.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Mélanges de polymères linéaires.</b>	<b>3</b>
1	Théorie de Flory-Huggins. . . . .	4
2	Diagramme de phase. . . . .	8
3	Facteur de structure. . . . .	10
<b>2</b>	<b>Approximation de la phase aléatoire.</b>	<b>15</b>
1	Introduction. . . . .	15
2	Application aux fondus de polymères. . . . .	16
2.1	Principe de la méthode. . . . .	16
2.2	Fonction réponse des chaînes idéales. . . . .	17
2.3	Calcul self-consistent de la fonction réponse. . . . .	19
3	Application aux mélanges binaires de polymères. . . . .	20
4	Application aux solutions ternaires. . . . .	22
5	Application de la RPA aux mélanges à plusieurs composantes. . . . .	26
<b>3</b>	<b>Mélanges de polymères linéaires-cycliques ou cycliques-cycliques.</b>	<b>29</b>
1	Facteur de forme. . . . .	30
1.1	Cas d'une chaîne linéaire. . . . .	30

1.2	Cas d'une chaîne cyclique. . . . .	31
2	Mélanges de polymères linéaires-cycliques. . . . .	34
3	Mélanges de polymères cycliques-cycliques. . . . .	35

# Chapitre 1

## Mélanges de polymères linéaires.

Le but de ce chapitre<sup>1</sup> est un rappel succinct de l'étude thermodynamique de la séparation de phase d'un mélange de deux polymères chimiquement incompatibles.

D'entrée de jeu, nous rappellerons l'essentiel de la théorie de Flory-Huggins, qui permet, en particulier, la détermination de la nature du diagramme de phase composition-température.

Ensuite, l'accent sera mis sur le facteur de structure, qui est directement proportionnel à l'intensité diffusée dans une expérience de diffusion de lumière, de rayons-X ou de neutrons. En fait, le facteur de structure est d'une importance capitale pour l'étude des propriétés critiques du mélange, c'est-à-dire au voisinage de la température critique où la séparation de phase a lieu.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux références classiques [1, 2].

---

<sup>1</sup>Cours dispensé en Troisième Cycle de "Physique des Polymères", à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca.

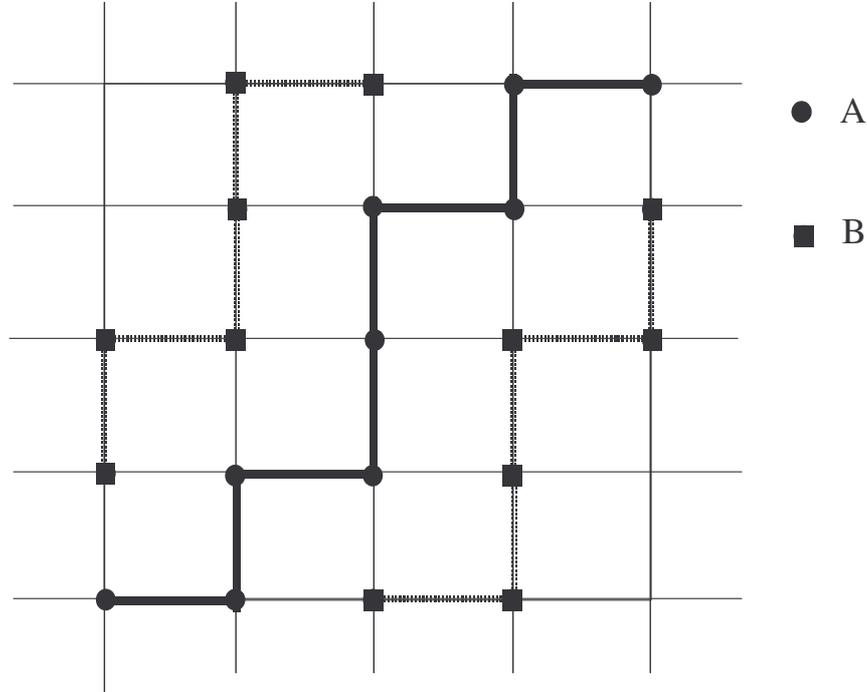


Figure 1.1: Réseau de Flory-Huggins, où un site donné est occupé par un monomère  $A$  ou un monomère  $B$ .

## 1 Théorie de Flory-Huggins.

Considérons un mélange binaire de deux polymères  $A$  et  $B$ , de nature chimique différente. Afin d'assurer une bonne miscibilité entre les deux polymères, nous supposons que le mélange est porté à haute température. Désignons par  $N_A$  et  $N_B$ , les degrés de polymérisation respectifs des polymères  $A$  et  $B$ , et par  $\phi_A$  et  $\phi_B$ , les fractions en monomère correspondantes. Ces fractions sont définies par

$$\phi_A = \frac{n_A N_A}{n_A N_A + n_B N_B}, \quad (1.1)$$

$$\phi_B = \frac{n_B N_B}{n_A N_A + n_B N_B}, \quad (1.2)$$

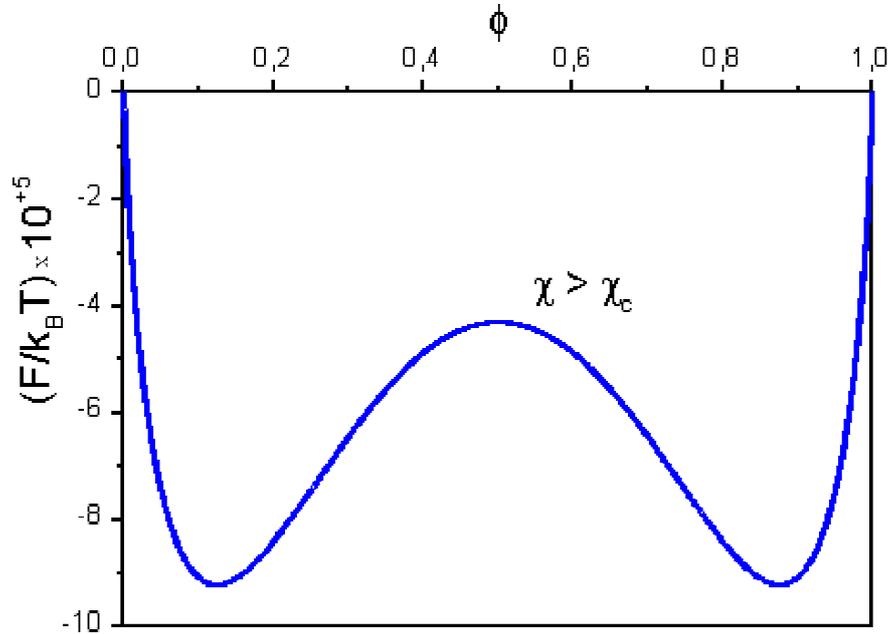


Figure 1.2: Allure de l'énergie libre de Flory-Huggins, en fonction de la composition, à basse température.

où  $n_A$  et  $n_B$  sont, respectivement, les nombres de chaînes  $A$  et  $B$  par unité de volume. Pour des mélanges incompressibles, l'on a la condition usuelle

$$\phi_A + \phi_B = 1 . \quad (1.3)$$

Nous poserons  $\phi_A = \phi$ , donc  $\phi_B = 1 - \phi$ .

Si les degrés de polymérisation  $N_A$  et  $N_B$  des deux polymères sont fixés, alors les variables d'état thermodynamiques sont au nombre de deux :  $(\phi, T)$ , où  $T$  est la température absolue. Pour étudier les états d'équilibre du mélange, nous aurons besoin de l'expression de l'énergie libre, qui est naturellement fonction des deux variables  $(\phi, T)$ . Cette éner-

gie libre a été calculée dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins [1], qui consiste à représenter les chaînes de polymère par des chemins aléatoires sur un réseau régulier tridimensionnel, tel que chaque site est occupé soit par un monomère  $A$  soit par un monomère  $B$  (Fig. 1.1). Donc, nous pouvons regarder la fraction en monomères  $\phi$  comme la probabilité pour qu'un site soit occupé par un monomère  $A$ .

L'énergie libre de Flory-Huggins,  $F$ , est une somme de deux contributions : un terme d'entropie décrivant le nombre d'arrangements des chaînes  $A$  et  $B$  dans le réseau, pour une fraction  $\phi$  donnée, et un terme décrivant les interactions entre monomères adjacents.

Par ailleurs, l'entropie du mélange a été calculée approximativement, en assimilant l'ensemble des monomères à un gaz parfait. L'entropie par site est alors [1, 2]

$$-\frac{S}{k_B} \Big|_{site} = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln (1-\phi) . \quad (1.4)$$

Ici,  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Si l'on se limite aux seules interactions à deux corps, l'énergie interne du mélange contient trois termes, qui décrivent les interactions entre deux monomères de même type,  $k_B T \chi_{ii} \phi_i^2 / 2$  ( $i = A, B$ ), où de nature différente,  $k_B T \chi_{AB} \phi_A \phi_B$ . L'énergie interne par site est alors

$$\frac{U}{k_B T} \Big|_{site} = \frac{1}{2} \chi_{AA} \phi^2 + \frac{1}{2} \chi_{BB} (1-\phi)^2 + \chi_{AB} \phi (1-\phi) . \quad (1.5)$$

En ignorant les termes linéaires et les termes constants, l'énergie interne du mélange par site devient

$$\frac{U}{k_B T} \Big|_{site} = \chi \phi (1-\phi) , \quad (1.6)$$

où  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory

$$\chi = \chi_{AB} - \frac{1}{2} (\chi_{AA} + \chi_{BB}) . \quad (1.7)$$

Les coefficients  $\chi_{ij}$  ( $i, j = A, B$ ) sont respectivement les énergies d'interaction polymère  $A$ -polymère  $A$ , polymère  $B$ -polymère  $B$  et polymère  $A$ -polymère  $B$ . Ce sont d'ailleurs des

énergies de type van der Waals, et l'on écrit

$$\chi_{ij} = -K\alpha_i\alpha_j, \quad (1.8)$$

où  $\alpha_i$  ( $i = A, B$ ) est la polarisabilité du monomère  $i$  et  $K$  une certaine constante positive.

En combinant les relations (1.7) et (1.8), nous parvenons au résultat

$$\chi = \frac{K}{2}(\alpha_A - \alpha_B)^2 > 0. \quad (1.9)$$

Cette expression nous indique que le paramètre d'interaction de Flory  $\chi$  est défini positif; ce qui défavorise alors le contact entre monomères de nature chimique différente (ségrégation chimique entre polymères  $A$  et  $B$ ). Notons que le paramètre  $\chi$  est une fonction de la température, et sa dépendance est de la forme

$$\chi = C + \frac{D}{T}. \quad (1.10)$$

Ici,  $C$  et  $D$  sont des constantes dépendant de la nature chimique des deux polymères. La formule ci-dessus suggère la possibilité d'utiliser la variable  $\chi$  au lieu de la variable température  $T$ .

L'énergie libre du mélange (par site) est la somme des deux contributions (1.4) et (1.6)

$$\left. \frac{F}{k_B T} \right|_{site} = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi). \quad (1.11)$$

L'allure (à basse température) de cette énergie est schématisée sur la Fig. 1.2.

En principe, à partir de l'expression précédente de l'énergie libre, nous pouvons déduire les propriétés thermodynamiques, en particulier la structure du diagramme de phase. C'est précisément le but de la section suivante.

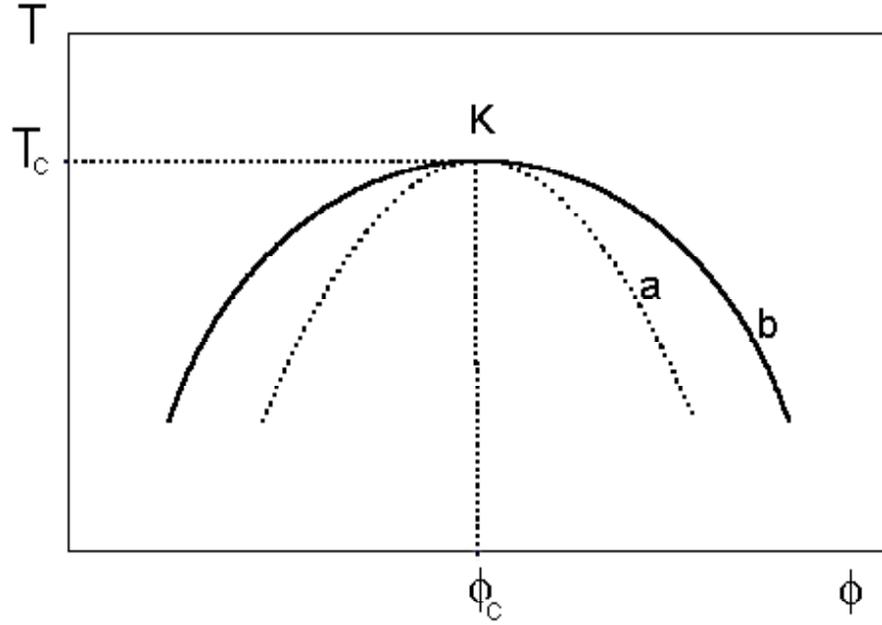


Figure 1.3: Diagramme de phase d'un mélange binaire de polymères, dans le plan des variables  $(\phi, \chi)$ . Ici, la courbe, en trait plein, est la binodale, et en pointillés, la spinodale.  $K$  étant le point critique de démixion, où les deux courbes sont tangentes.

## 2 Diagramme de phase.

Le diagramme de phase qui nous intéresse, sera tracé dans le plan des variables  $(\phi, \chi)$ . Pour l'obtenir, nous allons procéder par étape. Rappelons d'abord la définition des potentiels chimiques  $\mu_A$  et  $\mu_B$  des polymères  $A$  et  $B$

$$\mu_A = \left. \frac{\partial F_{tot}}{\partial n_A} \right|_{n_B} = \left. \frac{\partial (\Omega F)}{\partial n_A} \right|_{n_B}, \quad (1.14)$$

$$\mu_B = \left. \frac{\partial F_{tot}}{\partial n_B} \right|_{n_A} = \left. \frac{\partial (\Omega F)}{\partial n_B} \right|_{n_A}, \quad (1.15)$$

où  $F_{tot}$  est l'énergie libre totale et  $\Omega$  est le volume occupé par le mélange.

La quantité la plus intéressante est plutôt le potentiel chimique d'échange  $\mu = \mu_A - \mu_B$ , qui est donné par

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial \phi} . \quad (1.16)$$

En dérivant la relation (1.11) par rapport à la composition  $\phi$ , nous obtenons comme expression du potentiel chimique d'échange

$$\mu = \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} + \frac{1}{N_A} \ln \phi - \frac{1}{N_B} \ln(1 - \phi) + \chi(1 - 2\phi) . \quad (1.17)$$

Nous rappelons que la courbe de coexistence est le lieu des points où il y a égalité des potentiels chimiques, c'est-à-dire  $\mu_A = \mu_B$ , ou encore  $\mu = \mu_A - \mu_B = 0$ . En annulant  $\mu$  dans la relation (1.17), nous obtenons l'équation de la courbe de coexistence

$$\chi = \frac{1}{1 - 2\phi} \left( \frac{1}{N_B} - \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_A} \ln \phi + \frac{1}{N_B} \ln(1 - \phi) \right) . \quad (1.18)$$

D'un autre côté, la spinodale est le lieu des points où la compressibilité isotherme du mélange,  $\kappa_T$ , diverge. Ceci correspond à la condition

$$\kappa_T^{-1} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial \phi} \right|_T = 0 . \quad (1.19)$$

Explicitement, l'on a

$$\chi = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1 - \phi)} \right) . \quad (1.20)$$

Physiquement parlant, la spinodale est la limite de métastabilité du mélange.

La courbe de coexistence et la spinodale sont tangentes au point critique de démixion, de coordonnées  $(\phi_c, \chi_c)$  ou  $(\phi_c, T_c)$ , défini par les deux conditions

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial \phi} \right)_T = 0 , \quad \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \phi^2} \right)_T = 0 . \quad (1.21)$$

Ici,  $T_c$  et  $\phi_c$  représentent la température et la fraction critiques.  $\chi_c$  étant le paramètre critique de Flory, qui est donné par une relation analogue à (1.10), avec  $T = T_c$ . Des

relations (1.17) et (1.21), nous déduisons les coordonnées du point critique

$$\phi_c = \frac{N_B^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}} , \quad \chi_c = \frac{\left(N_A^{1/2} + N_B^{1/2}\right)^2}{2N_A N_B} . \quad (1.22)$$

Pour les mélanges symétriques, où les polymères  $A$  et  $B$  ont le même degré de polymérisation ( $N_A = N_B = N$ ), nous avons simplement

$$\phi_c = \frac{1}{2} , \quad \chi_c = \frac{2}{N} . \quad (1.23)$$

Faisons remarquer que, comme l'indique la relation (1.23), la valeur du paramètre critique  $\chi_c$  est d'autant plus petit que la masse moléculaire des chaînes est plus grande.

Finalement, pour les mélanges symétriques, le diagramme de phase est illustré par la Fig. 1.3.

Ayant esquissé la structure du diagramme de phase, il nous reste à déterminer l'expression du facteur de structure. Le calcul se fera dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire [2], qui sera esquissée, en détail, au chapitre suivant.

### 3 Facteur de structure.

Revenons, maintenant, au diagramme de phase (Fig. 1.3), et supposons qu'on est dans la phase homogène (ou phase désordonnée), mais très proche du point critique. Dans cette phase, les fluctuations de la composition locale sont très importantes. D'ailleurs, ces fluctuations peuvent être mises en évidence par des expériences de diffusion de lumière [3–7]. La quantité mesurable dans ces expériences est la fonction de corrélation composition-composition

$$G_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \langle \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) \rangle - \langle \phi_i(\vec{r}_i) \rangle \langle \phi_j(\vec{r}_j) \rangle . \quad (1.24)$$

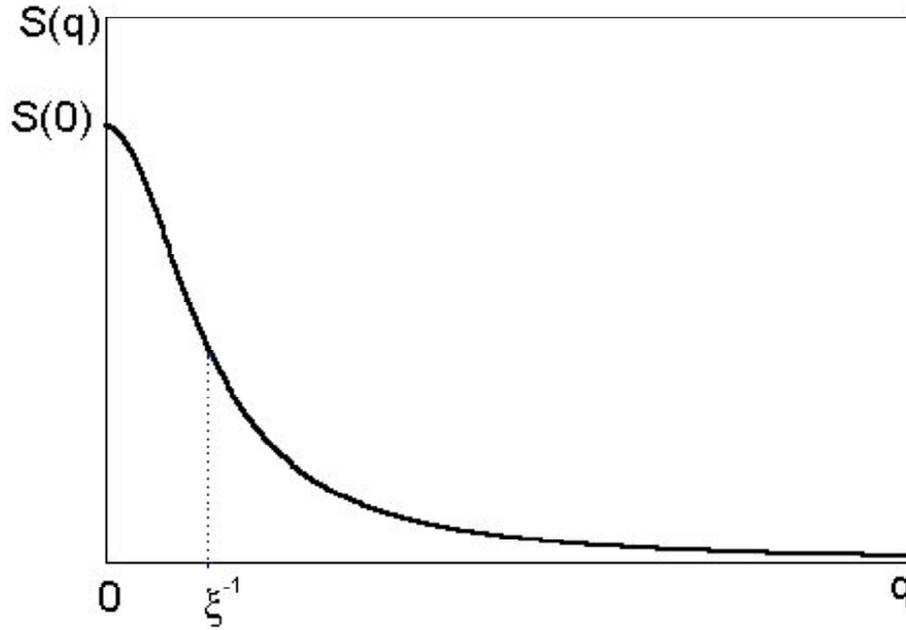


Figure 1.4: Allure du facteur de structure, en fonction du module  $q$  du vecteur d'onde.

Ici, les indices  $i$  et  $j$  représentent les diverses espèces présentes ( $i, j = A, B$ ), et  $\langle \cdot \rangle$  désigne la valeur moyenne thermique. La condition d'incompressibilité (1.3) impose qu'il n'y a qu'une seule fonction de corrélation indépendante, et nous écrivons

$$G_{AA} = G_{BB} = -G_{AB} \equiv G . \quad (1.25)$$

Dans une expérience de diffusion, la quantité mesurable est plutôt la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $G_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ , ou encore facteur de structure

$$S(\vec{q}) = a^{-3} \int d\vec{r} \exp\{i\vec{q} \cdot \vec{r}\} G(\vec{r}) , \quad (1.26)$$

où  $a$  est la taille du monomère, et  $\vec{q}$  le vecteur d'onde de transfert, dont le module est

donné par la relation classique

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) . \quad (1.27)$$

Ici,  $\lambda$  et  $\theta$  sont, respectivement, la longueur d'onde incidente et l'angle de diffusion.

Notons que le facteur de structure peut être déterminé à partir de l'énergie libre (1.11), en notant qu'au voisinage du point critique, les fluctuations de la composition sont très importantes. Il est donc naturel de considérer plutôt l'écart de la composition à sa valeur critique [2]

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - \phi_c . \quad (1.28)$$

Par développement de l'énergie libre (1.11) au second ordre autour de la composition critique  $\phi_c = 1/2$  (ou encore autour de  $\psi = 0$ ), l'on obtient

$$\frac{F[\psi]}{k_B T} = a^{-3} \int d\vec{r} \left[ \frac{1}{2} (\chi_c - \chi) \psi^2 + \frac{a^2}{2} (\nabla\psi)^2 \right] . \quad (1.29)$$

Dans cette expression, le terme en gradient est introduit pour tenir compte de l'énergie interfaciale. Dans la formule précédente,  $\chi_c = 2/N$  est le paramètre critique de Flory.

Il serait commode de se placer dans l'espace de Fourier et d'écrire

$$\psi(\vec{r}) = a^{-3} \int d\vec{q} \exp\{-i\vec{q} \cdot \vec{r}\} \tilde{\psi}(\vec{q}) . \quad (1.30)$$

Ce qui conduit à

$$\frac{F[\tilde{\psi}]}{k_B T} = a^{-3} \frac{1}{2} \int d\vec{q} [\chi_c - \chi + a^2 q^2] \left| \tilde{\psi}(\vec{q}) \right|^2 . \quad (1.31)$$

Or  $S(\vec{q}) = \left\langle \left| \tilde{\psi}(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle$ , et l'on obtient [2]

$$S(q) = \frac{1}{\chi_c - \chi + a^2 q^2} . \quad (1.32)$$

C'est l'expression recherchée du facteur de structure, qui indique que ce dernier est une *Lorentzienne*. Notons qu'à angle de diffusion nul ( $q = 0$ ), ce facteur donne la compressibilité

$$k_B T \kappa_T = S(0) \sim (\chi_c - \chi)^{-\gamma_t} . \quad (1.33)$$

Comme conséquence, la compressibilité diverge à la transition, c'est-à-dire à  $\chi = \chi_c$ , avec un exposant critique trivial  $\gamma_t = 1$ .

Nous pouvons donc affirmer que la séparation de phase est une transition de phase, qui se passe à  $q = 0$ .

La courbe représentant le facteur de structure est illustrée par la Fig. 1.4. Cette courbe décroît très vite au-delà d'une valeur typique  $\xi_t^{-1}$ , où  $\xi_t \sim a(\chi_c - \chi)^{-\nu_t}$  est la longueur de corrélation thermique, qui diverge au point critique avec un exposant trivial  $\nu_t = 1/2$ .

En guise de conclusions, notons d'abord que la théorie de Flory-Huggins sur-estime le calcul de l'entropie, mais sous-estime l'énergie d'interaction. Mais la combinaison des deux donne miraculeusement de bons résultats.

En second lieu, nous soulignons que le diagramme de phase ainsi que le facteur de structure sont conformes aux prédictions de l'expérience. Donc, la théorie de Flory-Huggins, entant qu'une théorie de champ moyen, est une bonne candidate pour décrire la transition de démixion des mélanges binaires de polymères. D'ailleurs, comme l'a montré de Gennes [2], pour des mélanges de polymères de haute masse moléculaire, le domaine critique autour du point critique est tellement étroit que la théorie de champ moyen reste valable.

# Bibliographie

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, 1953).
- [2] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979).
- [3] T. Csiba et al., *J. Phys. II (Paris)* **1**, 381 (1991).
- [4] L. Ould Kaddour, C. Strazielle, *Polymer* **28**, 459 (1987).
- [5] R. Borsali, M. Duval, M. Benmouna, *Macromolecules* **22**, 816 (1989).
- [6] M.R. Aven, C. Cohen, *Macromolecules* **23**, 476 (1990).
- [7] L. Giebel, R. Borsali, E.W. Fischer, G. Meier, *Macromolecules* **23**, 4054 (1990).

# Chapitre 2

## Approximation de la phase aléatoire.

Dans ce chapitre<sup>1</sup>, nous présentons l'essentiel de la méthode dite *Approximation de la Phase Aléatoire* (RPA), appliquée aux mélanges de polymères à l'état fondu ou en solution. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur aux références [1 – 3].

### 1 Introduction.

Depuis un temps considérable, la notion de la RPA a connu de larges applications. Elle est apparue, par exemple, en théorie de Debye-Hückel traitant des électrolytes [4]. Par la suite, ce concept a été étendu par Bohm, Pines et Nozières [5], pour étudier les problèmes associés aux électrons dans un solide. L'extension de la méthode aux polymères revient à Edwards [6] et à de Gennes [1].

Nous commencerons par un appel bref de l'essentiel de cette méthode, appliquée d'abord aux polymères à l'état fondu. Puis, nous décrirons son extension aux mélanges

---

<sup>1</sup>Cours dispensé en Troisième Cycle de "Physique des Polymères", à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca.

de polymères avec ou sans solvant.

## 2 Application aux fondus de polymères.

### 2.1 Principe de la méthode.

Le principe de la RPA est basé sur la fonction de réponse  $S(\vec{r}, \vec{r}')$ , qui est définie en appliquant un potentiel de perturbation faible  $W$  en un point  $\vec{r}'$ , et cherchant le changement de la densité des monomères,  $\delta\phi$ , en un point  $\vec{r}$ . A un facteur de normalisation près, cette même fonction est identique à la fonction de corrélation densité-densité  $\langle \delta\phi(\vec{r}') \delta\phi(\vec{r}) \rangle$ .

Pour calculer la fonction réponse dans le cadre de la RPA, l'on suppose que les chaînes sont idéales, mais chacune subit l'action d'un potentiel, qui est la somme de deux contributions. La première est un potentiel extérieur  $W(\vec{r}')$ , alors que la seconde, est un potentiel interne self-consistent, dû à la présence des autres chaînes et contenant un terme linéaire en  $\delta\phi$ .

Pour définir les fonctions réponse, considérons un fondu de chaînes de polymère. Chacune de ces chaînes est formée de  $N$  monomères chimiquement identiques, identifiés par un indice  $n = 1, 2, \dots, N$ , et occupent les sites d'un réseau de type Flory-Huggins [1]. L'on suppose qu'un certain nombre de ces polymères peuvent être *deutérés*.

On désignera par  $\phi_n(r)$  la fraction en monomères d'indice  $n$ , occupant le site  $\vec{r}$ . On applique au site  $\vec{r}'$  un potentiel de perturbation faible  $W(\vec{r}')$ , supposé ne dépendre que de l'indice  $n$  du  $n$ -ième monomère occupant le site  $\vec{r}'$ . Cette perturbation est alors caractérisée par les  $N$  fonctions  $W_1(\vec{r}'), \dots, W_n(\vec{r}'), \dots, W_N(\vec{r}')$ . La fluctuation locale  $\delta\phi_n(\vec{r})$  de la fraction en monomères  $\phi_n(\vec{r})$ , due à la perturbation  $W_m(\vec{r}')$  du  $m$ -ème

monomère occupant le site  $\vec{r}'$ , s'écrit sous la forme

$$\delta\phi_n(\vec{r}) = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{r}'} \sum_m S_{n,m}(\vec{r}, \vec{r}') W_m(\vec{r}') , \quad (2.1)$$

où  $S_{n,m}(\vec{r}, \vec{r}')$  étant la fonction réponse. Le facteur de Boltzmann  $k_B T$  a été introduit, afin de rendre la fonction réponse sans dimensions. Le choix du signe *moins*, au second membre de (2.1), est tout à fait naturel, puisqu'un potentiel répulsif (positif) tendrait à réduire la concentration.

Pour les systèmes invariants par translation spatiale, la fonction réponse  $S_{n,m}(\vec{r}, \vec{r}')$  ne dépend que de la distance relative  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ . Il est alors commode de se placer dans l'espace réciproque et d'écrire

$$S_{n,m}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}'} S_{n,m}(\vec{r} - \vec{r}') \exp\{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\} , \quad (2.2)$$

$$W_n(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}'} W_n(\vec{r}') \exp\{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'\} . \quad (2.3)$$

Par application du théorème de la composition des transformées de Fourier, nous avons

$$\delta\phi_n(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} \sum_m S_{n,m}(\vec{q}) W_m(\vec{q}) . \quad (2.4)$$

Par ailleurs, la fonction réponse peut être reliée directement à la fonction de corrélation de paire, en appliquant le théorème classique d'Yvon [7]

$$S_{n,m}(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \delta\phi_n(\vec{r}) \delta\phi_n(\vec{r}') \rangle . \quad (2.5)$$

C'est l'objet essentiel qu'on veut calculer.

## 2.2 Fonction réponse des chaînes idéales.

Nous commençons par le calcul de la fonction réponse par la RPA d'un système de chaînes idéales (sans interactions), remplissant aléatoirement un réseau, tel que chaque site peut

être occupé par plus d'un monomère. Nous introduirons les interactions par la suite.

Pour une chaîne idéale, la fonction de corrélation,  $S_{n,m}^0(\vec{r})$ , peut être définie par

$$S_{n,m}^0(\vec{r}) = \langle \delta\phi_n(0) \delta\phi_m(\vec{r}) \rangle_0 . \quad (2.6)$$

Le symbole  $\langle \dots \rangle_0$  signifie la valeur moyenne statistique, prise sur toutes les configurations possibles des chaînes idéales. La transformée de Fourier relative à cette fonction de corrélation est

$$S_{n,m}^0(\vec{q}) = \langle \exp \{ i \vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m) \} \rangle_0 . \quad (2.7)$$

Lorsque la différence  $n - m$  est assez large, l'intervalle  $\vec{r}_n - \vec{r}_m$  suit une loi Gaussienne. Par ailleurs, l'on sait que pour toute variable Gaussienne, on peut appliquer le théorème suivant

$$\langle \exp \{ i \vec{q} \cdot \vec{r} \} \rangle_0 = \exp \left\{ -\frac{1}{2} q^2 \langle r^2 \rangle_0 \right\} . \quad (2.8)$$

Dans le cadre de cette loi Gaussienne, la distance carrée moyenne est donnée par

$$\langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle_0 = |n - m| a^2 , \quad (2.9)$$

où  $a$  représente la taille moyenne d'un monomère. La fonction réponse s'écrit alors comme

$$S_{n,m}^0(\vec{q}) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} |n - m| q^2 a^2 \right\} . \quad (2.10)$$

Cette fonction réponse peut être reliée au facteur de forme de la chaîne par

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} S_{n,m}^0(\vec{q}) . \quad (2.11)$$

Nous aurons donc besoin de sommer sur toutes les fonctions réponse  $S_n^0(\vec{q})$ , par rapport à l'indice  $m$

$$S_n^0(\vec{q}) = \sum_m S_{n,m}^0(\vec{q}) . \quad (2.12)$$

Ici,  $S_n^0(q)$  est la fonction réponse du  $n$ -ème monomère due aux perturbations, qui agissent d'une façon identique sur tous les monomères d'une chaîne idéale.

La fonction réponse d'une chaîne de polymère dans un fondu à topologie quelconque, peut être reliée au facteur de forme par

$$S_0(\vec{q}) = N\Phi P(\vec{q}) , \quad (2.13)$$

où  $\Phi$  est la fraction en monomères, et  $N$  le degré de polymérisation des chaînes.

### 2.3 Calcul self-consistent de la fonction réponse.

Soit, à présent, un système dense de chaînes de polymère dont on veut appliquer des potentiels de perturbation assez faibles  $W_n(\vec{r}')$  à tous les monomères. Nous supposons que la fonction réponse sera similaire à celle d'une chaîne idéale, mais elle est soumise, en plus du potentiel de perturbation extérieur  $W$ , à un potentiel self-consistent  $U$ . Au lieu de la relation (2.1), l'on écrit

$$\delta\phi_n(\vec{r}') = -\frac{1}{k_B T} \sum_m \sum_{\mathbf{r}'} S_{n,m}^0(\vec{r}', \vec{r}') [W_m(\vec{r}') + U(\vec{r}')] . \quad (2.14)$$

Dans l'espace réciproque, cette relation est

$$\delta\phi_n(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} \sum_m S_{n,m}^0(\vec{q}) [W_m(\vec{q}) + U(\vec{q})] . \quad (2.15)$$

Le potentiel self-consistent  $U(\vec{r}')$  est introduit dans le but d'assurer la condition d'incompressibilité, c'est-à-dire

$$\sum_n \delta\phi_n(\vec{r}') = 0 , \quad (2.16)$$

où encore, dans l'espace de Fourier,

$$\sum_n \delta\phi_n(\vec{q}) = 0 . \quad (2.17)$$

La relation (2.17) conduit à

$$U(\vec{q}) \sum_{n,m} S_{n,m}^0(\vec{q}) = - \sum_{n,m} S_{n,m}^0(\vec{q}) W_m(\vec{q}) . \quad (2.18)$$

En introduisant le facteur de forme (2.11), le potentiel  $U(\vec{q})$  est alors donné par

$$U(\vec{q}) = - \frac{1}{NP(\vec{q})} \sum_m S_m^0(\vec{q}) W_m(\vec{q}) . \quad (2.19)$$

En reportant cette expression du potentiel dans la relation (2.15), l'on obtient la forme explicite et définitive de la fonction réponse

$$\delta\phi_n(\vec{q}) = - \frac{1}{k_B T} \sum_m S_{n,m}(\vec{q}) W_m(\vec{q}) , \quad (2.20)$$

avec

$$S_{n,m}(\vec{q}) = S_{n,m}^0(\vec{q}) - \frac{S_n^0(\vec{q}) S_m^0(\vec{q})}{NP(\vec{q})} . \quad (2.21)$$

Cette dernière relation constitue le résultat *central* de la RPA, concernant les fondus de polymères [8].

Notons que la relation précédente a été vérifiée expérimentalement par Cotton et ses collaborateurs [9], en considérant un système de polymères chimiquement identiques formant un copolymère en tribloc, qui est le polystyrène *H*-polystyrène *D*-polystyrène *H*. Ici, *D* indique un hydrogène lourd.

### 3 Application aux mélanges binaires de polymères.

Dans cette section, nous rappelons l'extension de la RPA pour la détermination du facteur de structure des mélanges formés par deux polymères *A* et *B*, de nature chimique différente. Nous désignons par  $N_A$  et  $N_B$ , les degrés de polymérisation respectifs des deux polymères, et par  $\phi_A$  et  $\phi_B$ , les fractions en monomères correspondantes.

On applique alors des potentiels de perturbation faibles  $\delta W_A$  et  $\delta W_B$  aux monomères  $A$  et  $B$ ; ce qui conduit à des fluctuations locales  $\delta\phi_A$  et  $\delta\phi_B$ . En première approximation, on peut supposer que le potentiel de perturbation  $W$  agit d'une manière indépendante sur les monomères de types  $A$  et  $B$ , alors que la fluctuation locale  $\delta\phi_A$  dépend de la fluctuation  $\delta\phi_B$ . A l'aide de ces hypothèses, nous avons les relations

$$\delta\phi_A(\vec{q}) = -\frac{S_A^0(\vec{q})}{k_B T} [\delta W_A(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) + k_B T \chi_{AB} \delta\phi_B(\vec{q})] , \quad (2.22)$$

$$\delta\phi_B(\vec{q}) = -\frac{S_B^0(\vec{q})}{k_B T} [\delta W_B(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) + k_B T \chi_{BA} \delta\phi_A(\vec{q})] . \quad (2.23)$$

Ici,  $S_A^0(\vec{q})$  et  $S_B^0(\vec{q})$  sont respectivement les facteurs de structure des chaînes idéales  $A$  et  $B$ .  $\chi_{AB} = \chi_{BA}$  étant le paramètre d'interaction de Flory et  $\delta U_0(\vec{q})$  est le potentiel self-consistent, introduit pour assurer la condition d'incompressibilité

$$\delta\phi_A(\vec{q}) + \delta\phi_B(\vec{q}) = 0 . \quad (2.24)$$

En combinant les relations (2.22), (2.23) et (2.24), l'on obtient

$$\delta U_0(\vec{q}) = -\delta W_B(\vec{q}) + \delta\phi_B(\vec{q}) k_B T \left[ \frac{1}{S_B^0(\vec{q})} - \chi_{BA} \right] , \quad (2.25)$$

$$\delta\phi_A(\vec{q}) \left[ \frac{1}{S_A^0(\vec{q})} - \chi_{AB} \right] = -\frac{1}{k_B T} [\delta W_A(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q})] , \quad (2.26)$$

et en reportant (2.25) dans (2.26), nous aboutissons à

$$\delta\phi_A(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} [S_{AA}(\vec{q}) \delta W_A(\vec{q}) + S_{AB}(\vec{q}) \delta W_B(\vec{q})] . \quad (2.27)$$

De la même manière, nous avons

$$\delta\phi_B(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} [S_{BB}(\vec{q}) \delta W_B(\vec{q}) + S_{BA}(\vec{q}) \delta W_A(\vec{q})] . \quad (2.28)$$

En fait, à cause de la condition d'incompressibilité, il n'y a qu'une seule fonction de corrélation indépendante,

$$S_{AA} = S_{BB} = -S_{AB} = -S_{BA} \equiv S , \quad (2.29)$$

avec

$$S^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{S_A^0(\vec{q})} + \frac{1}{S_B^0(\vec{q})} - 2\chi_{AB} . \quad (2.30)$$

Cette dernière relation est le résultat central de la RPA. L'inverse du facteur de structure de l'espèce  $A$  est la somme des inverses des facteurs de structure des chaînes idéales, de laquelle on soustrait, deux fois, le paramètre d'interaction de Flory.

## 4 Application aux solutions ternaires.

Considérons, à présent, un mélange ternaire constitué de deux polymères incompatibles  $A$  et  $B$  immergés dans un même solvant  $S$ . Le but est la détermination du facteur de structure du mélange ternaire, par application de la RPA. Nous désignerons par  $\phi_A$  et  $\phi_B$ , les fractions en monomères  $A$  et  $B$ , et par  $\phi_S$  la fraction volumique du solvant. Pour la commodité, nous introduirons la fraction en monomères totale  $\phi = \phi_A + \phi_B$ , et la proportion  $x = \phi_A/\phi$  du polymère  $A$  dans le mélange. Nous supposons que le mélange ternaire est incompressible, c'est-à-dire  $\phi + \phi_S = 1$ .

Pour le calcul de la fonction réponse, par utilisation de la RPA, on applique des potentiels de perturbation  $\delta W_A$ ,  $\delta W_B$  et  $\delta W_S$ , respectivement aux polymères et au solvant, et on cherche les variations des fractions  $\delta\phi_A$ ,  $\delta\phi_B$  et  $\delta\phi_S$ , qui en résultent.

Dans l'espace de Fourier, ces variations s'écrivent comme

$$\delta\phi_A(\vec{q}) = -\chi_A^0 [\delta W_A(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) + k_B T \chi_{AB} \delta\phi_B(\vec{q}) + k_B T \chi_{AS} \delta\phi_S(\vec{q})] , \quad (2.31)$$

$$\delta\phi_B(\vec{q}) = -\chi_B^0 [\delta W_B(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) + k_B T \chi_{BA} \delta\phi_A(\vec{q}) + k_B T \chi_{BS} \delta\phi_S(\vec{q})] , \quad (2.32)$$

$$\delta\phi_S(\vec{q}) = -\chi_S^0 [\delta W_S(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) + k_B T \chi_{SA} \delta\phi_A(\vec{q}) + k_B T \chi_{SB} \delta\phi_B(\vec{q})] . \quad (2.33)$$

Ici,  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AS}$  et  $\chi_{BS}$  désignent les paramètres d'interaction de Flory entre polymère  $A$ -polymère  $B$ , polymère  $A$ -solvant et polymère  $B$ -solvant. Les quantités  $\chi_j^0$  ( $j = A, B, S$ ) représentent les compressibilités des chaînes idéales. La compressibilité peut être reliée au facteur de structure par

$$k_B T \chi_j^0(\vec{q}) = S_j^0(\vec{q}) . \quad (2.34)$$

Le potentiel self-consistent  $\delta U_0(\vec{q})$  est introduit pour assurer la condition d'incompressibilité

$$\delta\phi_A(\vec{q}) + \delta\phi_B(\vec{q}) + \delta\phi_S(\vec{q}) = 0 . \quad (2.35)$$

Une combinaison des relations (2.31) à (2.33) et (2.35) donne

$$\delta U_0(\vec{q}) = -\delta W_S(\vec{q}) + \left( \frac{1}{\chi_S^0} - k_B T \chi_{AS} \right) \delta\phi_A(\vec{q}) + \left( \frac{1}{\chi_S^0} - k_B T \chi_{BS} \right) \delta\phi_B(\vec{q}) . \quad (2.36)$$

En reportant (2.36) dans (2.31) et (2.32), l'on obtient alors un système d'équations linéaires à deux inconnus indépendants  $\delta\phi_A(\vec{q})$  et  $\delta\phi_B(\vec{q})$

$$[1 - \psi_{AA}(\vec{q})] \delta\phi_A(\vec{q}) - \psi_{AB}(\vec{q}) \delta\phi_B(\vec{q}) = -\chi_A^0(\vec{q}) \delta W'_A(\vec{q}) , \quad (2.37)$$

$$-\psi_{BA}(\vec{q}) \delta\phi_A(\vec{q}) + [1 - \psi_{BB}(\vec{q})] \delta\phi_B(\vec{q}) = -\chi_B^0(\vec{q}) \delta W'_B(\vec{q}) , \quad (2.38)$$

avec

$$\psi_{AA}(\vec{q}) = -\chi_A^0(\vec{q}) \left[ \frac{1}{\chi_S^0(\vec{q})} - 2k_B T \chi_{AS} \right] , \quad (2.39)$$

$$\psi_{AB}(\vec{q}) = -\chi_A^0(\vec{q}) \left[ \frac{1}{\chi_S^0(\vec{q})} - k_B T (\chi_{AS} + \chi_{BS} - \chi_{AB}) \right] , \quad (2.40)$$

$$\psi_{BA}(\vec{q}) = -\chi_B^0(\vec{q}) \left[ \frac{1}{\chi_S^0(\vec{q})} - k_B T (\chi_{AS} + \chi_{BS} - \chi_{AB}) \right] . \quad (2.41)$$

Notons que la quantité  $\psi_{BB}(\vec{q})$  est définie de la même façon que  $\psi_{AA}(\vec{q})$ , en y remplaçant  $A$  par  $B$ . D'un autre côté, le potentiel  $\delta W'$  est donné par

$$\delta W'_A(\vec{q}) = \delta W_A(\vec{q}) - \delta W_S(\vec{q}) , \quad (2.42)$$

$$\delta W'_B(\vec{q}) = \delta W_B(\vec{q}) - \delta W_S(\vec{q}) . \quad (2.43)$$

On peut avoir une relation entre les  $\psi$  et la fonction de corrélation, en définissant les quantités suivantes

$$U_A(\vec{q}) = \frac{1}{S_S^0(\vec{q})} - 2\chi_{AS} , \quad (2.44)$$

$$U_{AB}(\vec{q}) = U_{BA}(\vec{q}) = \frac{1}{S_S^0(\vec{q})} - \chi_{BS} - \chi_{AS} + \chi_{AB} . \quad (2.45)$$

A l'aide de ces notations, les relations (2.39) à (2.41) se réécrivent

$$\psi_{AA}(\vec{q}) = -U_A(\vec{q}) S_A^0(\vec{q}) , \quad (2.46)$$

$$\psi_{AB}(\vec{q}) = -U_{AB}(\vec{q}) S_A^0(\vec{q}) , \quad (2.47)$$

$$\psi_{BA}(\vec{q}) = -U_{BA}(\vec{q}) S_B^0(\vec{q}) , \quad (2.48)$$

ou en notation matricielle,

$$\psi(\vec{q}) = -U(\vec{q}) S^0(\vec{q}) . \quad (2.49)$$

La solution du système (2.37)-(2.38) permet de déterminer les fluctuations des concentrations des polymères  $A$  et  $B$

$$\delta\phi_A(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} \left[ S_{AA}(\vec{q}) \delta W'_A(\vec{q}) + S_{AB}(\vec{q}) \delta W'_B(\vec{q}) \right] , \quad (2.50)$$

$$\delta\phi_B(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} \left[ S_{BB}(\vec{q}) \delta W'_B(\vec{q}) + S_{BA}(\vec{q}) \delta W'_A(\vec{q}) \right] , \quad (2.51)$$

où les facteurs de structure partiels  $S_{AA}$ ,  $S_{BB}$  et  $S_{AB}$  sont donnés par

$$S_{AA}(\vec{q}) = \frac{1}{D(\vec{q})} S_A^0(\vec{q}) [1 + U_B(\vec{q}) S_B^0(\vec{q})] , \quad (2.52)$$

$$S_{AB}(\vec{q}) = S_{BA}(\vec{q}) = -\frac{1}{D(\vec{q})} U_{AB}(q) S_A^0(\vec{q}) S_B^0(\vec{q}) . \quad (2.53)$$

Le facteur de structure  $S_{BB}(\vec{q})$  se déduit de (2.52) en y remplaçant  $A$  par  $B$ . Le dénominateur  $D(\vec{q})$  est donné par

$$D(\vec{q}) = [1 + U_A(\vec{q}) S_A^0(\vec{q})] [1 + U_B(\vec{q}) S_B^0(\vec{q})] - U_{AB}^2 S_A^0(\vec{q}) S_B^0(\vec{q}) , \quad (2.54)$$

avec

$$S_A^0(\vec{q}) = x \phi N_A P_A(\vec{q}) , \quad (2.55)$$

$$S_B^0(\vec{q}) = (1 - x) \phi N_B P_B(\vec{q}) . \quad (2.56)$$

Le facteur de structure du polymère  $A$  peut être déduit des formules précédentes, en tenant compte du fait que  $S_S^0 = \phi_S$  et que la qualité du solvant est la même vis-à-vis des deux polymères ( $\chi_{AS} = \chi_{BS} = \chi_{PS}$ ), et  $\chi = \chi_{AB}$

$$S^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{x \phi N_A P_A(\vec{q})} + v + \frac{(v + \chi)^2 (1 - x) \phi N_B P_B(\vec{q})}{1 + v (1 - x) \phi N_B P_B(\vec{q})} , \quad (2.57)$$

où  $v$  est le paramètre *volume exclu* (sans dimensions), défini par

$$v = \frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} . \quad (2.58)$$

Notons que la RPA peut se généraliser aisément au cas des systèmes à plusieurs composantes. C'est l'objectif de la section suivante.

## 5 Application de la RPA aux mélanges à plusieurs composantes.

Considérons alors un mélange à plusieurs composantes. Comme avant, et pour déterminer la fonction réponse par la RPA, on applique à l'ensemble un potentiel de perturbation faible  $W$ . Dans ce cas, les équations (2.31) à (2.33) se généralisent aisément, et l'on a sous forme matricielle

$$\delta\phi(\vec{q}) = -\chi_0(\vec{q}) [\delta W(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) \xi + \chi \delta\phi(\vec{q})] . \quad (2.59)$$

Dans cette expression,  $\delta\phi(\vec{q})$ ,  $\delta W(\vec{q})$  et  $\xi$  représentent, respectivement, les vecteurs colonne  $(\delta\phi_\sigma, \delta\phi_\gamma, \dots, \delta\phi_z)$ ,  $(\delta W_\sigma, \delta W_\gamma, \dots, \delta W_z)$  et  $(1, 1, \dots, 1)$ .  $\chi$  est une matrice carrée décrivant les paramètres d'interaction de Flory, et  $\chi_0$  une matrice carrée diagonale, dont les éléments sont les susceptibilités  $\chi_\sigma^0, \chi_\gamma^0, \dots, \chi_z^0$  des composantes  $\sigma, \gamma, \dots, z$ . Le potentiel  $\delta U_0$  (un scalaire) est introduit pour assurer la condition d'incompressibilité, qui est donnée

$$\xi^T \cdot \delta\phi(\vec{q}) = 0 , \quad (2.60)$$

où  $\xi^T$  est le transposé de  $\xi$ .

Faisons jouer à la composante  $\gamma$  un rôle particulier. Dans ces conditions, la fluctuation de la concentration s'écrit, à l'aide de (2.59), comme

$$\delta\phi_\gamma(\vec{q}) = -\chi_\sigma^0 [\delta W_\gamma(\vec{q}) + \delta U_0(\vec{q}) + k_B T \chi_{\gamma\sigma} \delta\phi_\sigma(\vec{q}) + k_B T \chi_{\gamma\tau} \delta\phi_\tau(\vec{q}) + \dots] . \quad (2.61)$$

Comme précédemment, à partir de la condition d'incompressibilité, on détermine l'expression du potentiel  $\delta U_0$ , qu'on combine avec les relations (2.61) et (2.60), pour déterminer la fluctuation de la composition

$$\delta\phi(\vec{q}) = -\chi_0 [\delta W'(\vec{q}) + k_B T U(\vec{q}) \delta\phi(\vec{q})] , \quad (2.62)$$

avec

$$\delta W'(\vec{q}) = \begin{bmatrix} \delta W_\sigma(\vec{q}) - \delta W_\gamma(\vec{q}) \\ \dots\dots\dots \\ \delta W_z(\vec{q}) - \delta W_\gamma(\vec{q}) \end{bmatrix} . \quad (2.63)$$

La résolution du système (2.62) donne

$$\delta\phi(\vec{q}) = -\frac{1}{k_B T} S(\vec{q}) \delta W'(\vec{q}) , \quad (2.64)$$

avec

$$S^{-1}(\vec{q}) = S_0^{-1}(\vec{q}) + U(\vec{q}) . \quad (2.65)$$

Ici,  $S^{-1}(\vec{q})$  représente l'inverse de la matrice "facteurs de structure", qui est carrée d'ordre  $(z - 1)$ , obtenue dans le cadre de la RPA.  $U(\vec{q})$  est une matrice carrée d'ordre  $z - 1$  décrivant l'énergie d'interaction au sein du système. La relation (2.65) est connue sous le nom de la *formule de Zimm*.

Notons que la relation de Zimm permet de retrouver les expressions des facteurs de structure des mélanges à deux ou à trois composants décrits précédemment.

Enfin, signalons que cette approche sera étendue, au Chapitre 3, aux mélanges de polymères linéaires et cycliques.

# Bibliographie

- [1] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1979).
- [2] J.-F. Joanny, *Thèse de Troisième Cycle*, Université Paris IV, 1978.
- [3] M. Benmouna, T.A. Vilgis, H. Benoît, *Macromolecules* **27**, 4481 (1991).
- [4] R. Robinson, R.Stokes, *Electrolyte Solutions* (Butterworths, London, 1959).
- [5] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids* (Benjamin, New-York, 1963).
- [6] S.F. Edwards, *Proc. Soc. London* **88**, 265 (1966).
- [7] J. Yvon, *Les Corrélations et l'Entropie en Mécanique Statistique Classique* (Dunod, Paris, 1965).
- [8] P.-G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* **31**, 235 (1970).
- [9] F. Boué et al., *Neutron Inelastic Scattering*, 1977, Volume 1, page 563, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978.

# Chapitre 3

## Mélanges de polymères linéaires-cycliques ou cycliques-cycliques.

Dans ce chapitre<sup>1</sup>, nous nous proposons de déterminer le facteur de structure des mélanges de polymères linéaire-cyclique ou cyclique-cyclique, de nature chimique différente. Nous commencerons d'abord par un rappel de calcul des facteurs de forme des chaînes linéaires et cycliques. Dans l'étape qui suivra, nous appliquerons la RPA à ces mélanges.

---

<sup>1</sup>Cours dispensé en Troisième Cycle de "Physique des Polymères", à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca.

# 1 Facteur de forme.

## 1.1 Cas d'une chaîne linéaire.

Le facteur de forme d'une chaîne de polymère à  $N$  maillons est définie par la moyenne statistique suivante

$$P_l(\vec{q}) = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}'_i - \vec{r}'_j)\} \rangle, \quad (3.1)$$

où  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde de transfert, dont le module est donné par

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (3.2)$$

Ici,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident et  $\theta$  l'angle de diffusion.

Dans le régime de Guinier [1, 2], nous avons

$$P_l(q) \simeq 1 - \frac{q^2 R_l^2}{d} + \dots, \quad (qR_l \ll 1), \quad (3.3)$$

où  $R_l$  est le rayon de giration, qui peut être mesuré dans une expérience de diffusion de rayons-X [1]. Dans l'expression (3.3),  $d$  est la dimension de l'espace. La relation de Guinier donne alors accès au rayon de giration.

Maintenant, nous cherchons à déterminer la forme globale du facteur de forme  $P_l(\vec{q})$ , en fonction du vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$ . Pour cela, remarquons d'abord que le facteur  $\langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}'_i - \vec{r}'_j)\} \rangle$ , dans la relation (3.1), n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de la distribution  $P_{ij}(\vec{r})$ , qui représente la probabilité de trouver deux monomères  $i$  et  $j$  à une distance  $r = |\vec{r}|$ . L'expression de cette probabilité est donnée par la formule suivante [1, 2]

$$P_{ij}(\vec{r}) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}'_i + \vec{r}'_j) \rangle = \left[ \frac{2\pi |i-j| a^2}{d} \right]^{-d/2} \exp \left( -\frac{d}{2} \frac{r^2}{|i-j| a^2} \right). \quad (3.4)$$

Nous avons alors

$$P_l(q) = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \exp\left(-\frac{|i-j|a^2q^2}{2d}\right). \quad (3.5)$$

Ici,  $a$  représente la taille moyenne d'un monomère.

En langage de chaîne continue [2], la relation précédente devient

$$P_l(q) = \frac{1}{S^2} \int_0^S ds \int_0^S ds' \exp\left(-\frac{|s-s'|q^2}{2}\right), \quad (3.6)$$

où  $S = Na^2/d$  est l'aire *Brownienne* de la chaîne, et  $0 \leq s \leq S$  la coordonnée marquant un point le long de la chaîne. Ici,  $N$  est le degré de polymérisation de la chaîne réelle.

Nous rappelons la relation donnant le rayon de giration d'une chaîne idéale [2]

$$R_l^2 = \frac{dS}{6}. \quad (3.7)$$

L'intégrale double au second membre de l'égalité (3.6) se calcule aisément, et l'on a

$$P_l(q) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) \equiv g_D(q), \quad (3.8)$$

avec la notation

$$u = Sq^2/2, \quad (3.9)$$

et où  $g_D(q)$  est la fonction de Debye. Un développement de cette fonction, à l'ordre 1 en  $u$ , donne

$$P_l(q) \simeq 1 - \frac{u}{3} + \dots, \quad (u \ll 1). \quad (3.10)$$

## 1.2 Cas d'une chaîne cyclique.

Le facteur de forme relative à une chaîne cyclique est donné, dans le cadre du modèle continu, par

$$P_c(q) = \frac{1}{S^2} \int_0^S ds \int_0^S ds' \langle \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]) \rangle. \quad (3.11)$$

Pour une chaîne cyclique, les deux bouts de la chaîne sont fixés à l'origine ; ce qui est traduit par la condition suivante

$$\vec{r}(0) = \vec{r}(S) = \vec{0} . \quad (3.12)$$

Explicitement, la valeur moyenne dans l'égalité (3.11) est

$$\langle \exp(i \vec{q} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]) \rangle = \frac{\int d\{\vec{r}\} \delta_d[\vec{r}(0) - \vec{r}(S)] \delta_d[\vec{r}(0)] e^{i \vec{q} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]} P_0\{\vec{r}\}}{\int d\{\vec{r}\} \delta[\vec{r}(0)] P_0\{\vec{r}\}} , \quad (3.13)$$

où

$$P_0\{\vec{r}\} = \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^S ds \left(\frac{d\vec{r}}{ds}\right)^2\right) \quad (3.14)$$

est le poids Brownien.  $\delta_d$  étant la distribution de Dirac dans un espace à  $d$  dimensions.

Ecrivons

$$\delta_d[\vec{r}(S) - \vec{r}(0)] = \int_{\mathbf{R}^d} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} e^{i \vec{k} \cdot [\vec{r}(S) - \vec{r}(0)]} . \quad (3.15)$$

A l'aide de ces considérations, nous avons

$$\begin{aligned} \langle e^{i \vec{q} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]} \rangle &= \int_{\mathbf{R}^d} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \langle e^{-i \vec{k} \cdot [\vec{r}(S) - \vec{r}(s')]} \rangle \langle e^{i(\vec{q} + \vec{k}) \cdot [\vec{r}(s') - \vec{r}(s)]} \rangle \\ &\times \langle e^{i \vec{k} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(0)]} \rangle . \end{aligned} \quad (3.16)$$

L'on sait que, pour les grandes valeurs de  $s - s'$ , la différence  $\vec{r}(s) - \vec{r}(s')$  suit une loi Gaussienne. Nous avons alors, d'après le théorème fondamental des lois Gaussiennes,

$$\langle \exp(i \vec{q} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]) \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2d} q^2 \langle [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]^2 \rangle\right) . \quad (3.17)$$

D'un autre côté, l'on a

$$\langle [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]^2 \rangle = d |s - s'| , \quad (3.18)$$

soit

$$\langle \exp(i \vec{q} \cdot [\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]) \rangle = \int_{\mathbf{R}^d} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} e^{-sk^2/2} e^{-|s'-s|(\vec{k} + \vec{q})^2/2} e^{-(S-s')k^2/2} . \quad (3.19)$$

Cette intégrale Gaussienne multiple se calcule aisément. En reportant le résultat de cette intégration dans la formule (2.11), nous trouvons

$$P_c(q) = \frac{2}{S^2} (2\pi S)^{-\frac{d}{2}} \int_0^S du \int_0^{S-u} dv \exp\left(-\frac{vq^2}{2} + \frac{v^2}{2S}q^2\right) . \quad (3.20)$$

Suite à un changement de variables, nous obtenons

$$P_c(q) = \frac{2}{S^2} (2\pi S)^{-\frac{d}{2}} e^{-\frac{1}{8}q^2 S} \int_0^S du \int_{-\frac{q}{2}\sqrt{\frac{S}{2}}}^{\frac{q}{2}\sqrt{\frac{S}{2}} - \frac{qu}{\sqrt{2S}}} e^{t^2} dt . \quad (3.21)$$

Une intégration par parties donne

$$P_c(q) = \frac{2}{\sqrt{u}} e^{-\frac{u}{4}} \int_0^{\sqrt{\frac{u}{4}}} e^{t^2} dt , \quad (3.22)$$

où on a utilisé la notation  $u = q^2 S/2$ . L'intégrale précédente définit la *fonction hypergéométrique dégénérée* [3]. Nous obtenons, en définitive,

$$P_c(q) = \Phi\left(1; \frac{3}{2}; -\frac{u}{4}\right) \equiv g_c(q) . \quad (3.23)$$

La fonction  $g_c(q)$  est connue sous le nom de *fonction de Cassassa*. Ainsi, le facteur de forme d'une chaîne cyclique est décrit par la fonction hypergéométrique dégénérée, de paramètre supérieur 1, de paramètre inférieur 3/2, et d'argument  $-u/4$ . Un développement de cette fonction, à l'ordre 1 en  $u$ , donne

$$P_c(q) \simeq 1 - \frac{u}{6} + \dots , \quad (u \ll 1) . \quad (3.24)$$

Cette formule nous donne accès au rayon de giration,  $R_c$ , d'une chaîne cyclique. Nous en déduisons

$$R_c^2 = \frac{1}{2} R_l^2 , \quad (3.25)$$

où  $R_l$  est celui d'une chaîne linéaire, relation (3.7). L'expression (3.25) est compatible avec le fait qu'une chaîne linéaire occupe un volume plus grand que celui occupé par une chaîne cyclique.

Une analyse simple montre que

$$P_l(q) < P_c(q) , \quad (3.30)$$

pour toute valeur du vecteur d'onde de transfert. Cette inégalité traduit le fait que les fluctuations locales de la concentration à l'intérieur d'une chaîne linéaire sont plus importantes que celles à l'intérieur d'une chaîne cyclique.

## 2 Mélanges de polymères linéaires-cycliques.

Considérons un mélange binaire d'un polymère cyclique  $A$  et d'un polymère linéaire  $B$ , supposés de même degré de polymérisation  $N$ . Dans ce cas, le facteur de forme du polymère  $A$  est donné par la fonction de Cassassa  $g_C(q)$ , relation (3.23), et celui de  $B$  par la fonction de Debye  $g_D(q)$ , relation (3.8).

Dans le cadre de la RPA, le facteur de structure est donné par (voir Chapitre 2)

$$S_{cd}^{-1}(q) = \frac{1}{S_c^0(q)} + \frac{1}{S_l^0(q)} - 2\chi , \quad (3.31)$$

où

$$S_c^0(q) = \phi N P_c(q) = \phi N g_C(q) \quad (3.32)$$

et

$$S_l^0(q) = (1 - \phi) N P_l(q) = (1 - \phi) N g_D(q) \quad (3.33)$$

sont, respectivement, les facteur de structure des chaînes idéales cyclique et linéaire, et  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory.

Pour comprendre l'influence des chaînes cycliques sur la compatibilité du mélange binaire, il est utile de comparer le facteur de structure  $S_{cl}(q)$ , défini par la relation (3.31), à celui d'un mélange de deux polymères linéaires

$$S_{ll}^{-1}(q) = \frac{1}{N\phi g_D(q)} + \frac{1}{N(1-\phi)g_D(q)} - 2\chi, \quad (3.34)$$

Comme  $P_l(q) < P_c(q)$ , alors  $S_{cl}(q) > S_{ll}(q)$ . En effet, ceci est dû à une réduction des fluctuations de composition par la présence de chaînes cycliques.

La conclusion essentielle est que la présence des polymères cycliques entraîne un élargissement du domaine de compatibilité.

### 3 Mélanges de polymères cycliques-cycliques.

Considérons un mélange binaire de deux polymères cycliques incompatibles  $A$  et  $B$ , supposés du même degré de polymérisation  $N$ . Dans ce cas, le facteur de forme des chaînes idéales  $A$  ou  $B$  est donné par la fonction de Cassassa  $g_C(q)$ , définie précédemment.

Le facteur de structure de l'espèce  $A$ , dans le cadre de la RPA, est alors

$$S_{cc}^{-1}(q) = \frac{1}{N\phi g_C(q)} + \frac{1}{N(1-\phi)g_C(q)} - 2\chi, \quad (3.35)$$

où  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory entre les monomères de types  $A$  et  $B$ , et  $\phi$  la fraction volumique en monomères du polymère  $A$ .

Il est alors légitime de comparer ce facteur de structure à ceux des mélanges linéaire-cyclique ou linéaire-linéaire, donnés, respectivement, par les formules (3.31) et (3.34). Nous montrons aisément les inégalités

$$S_{ll} < S_{cl} < S_{cc}, \quad (3.36)$$

et ceci pour toutes les valeurs du vecteur d'onde de transfert. Ces inégalités montrent que le facteur de structure augmente, à chaque fois qu'on remplace une chaîne linéaire par une chaîne cyclique. En effet, les polymères cycliques tendent à réduire les fluctuations de composition.

# Bibliographie

- [1] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979).
- [2] J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymers en Solution : Leur Modélisation et Leur Structure* (Les Editions de Physique, Paris, 1987).
- [3] I.S. Gradshten, I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New-York, 1980).