HAL
open science

OBSERVATION DU CROSS-OVER SPATIAL POUR LA FONCTION DE CORRÉLATION DE PAIRE DES POLYMÈRES EN SOLUTION

B. Farnoux

To cite this version:

B. Farnoux. OBSERVATION DU CROSS-OVER SPATIAL POUR LA FONCTION DE CORRÉLATION DE PAIRE DES POLYMÈRES EN SOLUTION. Journal de Physique Colloques, 1976, 37 (C1), pp.C1-267-C1-269. 10.1051/jphyscol:1976141 . jpa-00216469

HAL Id: jpa-00216469

https://hal.science/jpa-00216469

Submitted on 4 Feb 2008

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.

JOURNAL DE PHYSIQUE *Colloque* C1, *supplément au n*° 1, *Tome* 37, *Janvier* 1976, *page* C1-267

OBSERVATION DU *CROSS-OVER* SPATIAL POUR LA FONCTION DE CORRÉLATION DE PAIRE DES POLYMÈRES EN SOLUTION

B. FARNOUX (**)

Groupe CRM (*)-CEN Saclay (**)

Résumé. — Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles par des polymères en solution demi-diluée ont permis de déterminer la fonction de corrélation de paire de segments de n'importe quelle chaîne. Dans le domaine du vecteur de diffusion

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

(λ longueur d'onde, θ angle de diffusion) compris entre $1/R$ et $1/l$ (R rayon de giration et l longueur de l'unité statistique du polymère) les résultats montrent que les polymères en solution semi-diluée présentent une organisation à grande échelle particulière : elle est mise en évidence par le *cross-over* spatial de la fonction de corrélation, entre une forme lorentzienne et une forme dite de volume exclu. On note que la forme lorentzienne est valable dans un domaine spatial plus étendu que prévu.

Abstract. — The neutron small angle scattering technique allows observation of the monomer pair correlation function for polymers in semi dilute solution. In the range of the scattering vector

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

(λ wavelength, θ scattering angle) defined by $1/R < q < 1/l$ (R radius of gyration, l statistical unit length of the polymer) the results lead to the conclusion that polymers in semi dilute solutions exhibit a large scale organisation ; this organisation is reflected by the cross-over of the pair correlation function between a lorentzian form and a socalled exclued volum form. It can also be noticed that the lorentzian form is valid in a larger spatial range than expected.

Des exposés précédents [1, 2] ont montré que lorsque la concentration dépasse une certaine valeur C^* qui est le point de recouvrement des chaînes, les polymères en solution présentent une organisation très caractéristique. Elle est reflétée par les exposants *anormaux* de la concentration [3] dans les expressions de la pression osmotique $\pi \sim C^{9/4}$, du carré de la distance bout à bout $R^2 \sim C^{1/4}$ ou de la longueur d'écran $\xi \sim C^{-3/4}$.

Nous nous proposons de comprendre cette organisation par l'étude de la fonction de corrélation de paire, c'est-à-dire par l'étude de son changement de comportement en fonction de la concentration. Le problème se pose de la façon suivante : pour un polymère composé de N maillons, la transformée de Fourier $\mathcal{S}(q)$ de la fonction de corrélation, définie pour des vecteurs de diffusion q compris dans le domaine $1/R < q < 1/l$ (R rayon de giration, l longueur de l'unité statistique du polymère), est connue dans deux cas limites : lorsque la concentration tend vers zéro et lorsqu'elle tend vers la densité du polymère. D'une façon générale $\mathcal{S}(q)$ s'écrit sous la forme [4]

$$\mathcal{S}(q) = \frac{12}{(ql)^{1/\nu} + \mathcal{O}(1/N)} \tag{1}$$

où ν est l'exposant du volume exclu. Il prend la valeur 3/5 pour C tendant vers zéro et 1/2 pour C tendant vers la densité du polymère. La fonction de corrélation subit donc un changement de comportement lorsque la concentration augmente : elle passe d'une forme dite de volume exclu à une forme lorentzienne dite gaussienne.

Théoriquement ce changement de comportement peut être décrit soit par une variation continue de la valeur de l'exposant ν : pour une valeur donnée de la concentration il ne prend qu'une seule valeur. Soit que les deux valeurs de ν coexistent et c'est le domaine de validité de ces deux valeurs qui varie en fonction de la concentration. Par continuité entre les deux comportements extrêmes, on est alors obligé d'introduire un *cross-over* dans l'espace des q. La distance définissant ce changement de comportement est naturellement introduite par la longueur d'écran ξ définie par Daoud [2]. La ligne $\xi^{-1} \sim C^{3/4}$ sépare le plan (q, c) en deux

(*) CRM, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France.

(**) CEN, Saclay, DPh-G/SPSRM, B. P. n° 2, 91190 Gif/Yvette, France.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1976141

parties : un domaine où $q\xi < 1$, c'est le domaine gaussien dans lequel ν prend la valeur 1/2 et un domaine où $q\xi > 1$, c'est le domaine du volume exclu dans lequel la valeur de ν est 3/5. Pour une concentration donnée C cette ligne ξ^{-1} donne un point de *cross-over* q^*. Pour un polymère de masse infinie, l'hypothèse d'homogénéité impose que pour cette concentration le changement de comportement se fait en q suivant la forme

$$\mathcal{S}(q) \sim \frac{1}{q^2} F(q/q^*) \qquad (2)$$

où $F(q/q^*)$ est une fonction universelle inconnue, qui pour $q/q^* < 1$ est une constante et pour $q/q^* > 1$ se comporte comme $(q/q^*)^{1/3}$.

Les résultats expérimentaux que nous présentons concernent des solutions où toutes les chaînes sont identiques et pour des concentrations supérieures à C^*. Le comportement d'une chaîne dans une solution de polymère est présenté dans [5]. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées avec l'appareillage du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Une revue de la technique et une description de l'appareillage sont données dans [6]. Les échantillons sont des solutions de polystyrène deutérié, de masse $M_1 = 5 \times 10^5$ et $M_2 = 1{,}1 \times 10^6$. Le solvant est du sulfure du carbone et la concentration de recouvrement $C^* = 0{,}010$ g cm^{-3}. Les concentrations utilisées sont $C_1 = 0{,}040$ g cm^{-3} et $C_2 = 0{,}025$ g cm^{-3}. Le domaine du vecteur de diffusion est

$$10^{-2}\ \text{Å}^{-1} < q < 10^{-1}\ \text{Å}^{-1}\,.$$

La figure 1 montre la variation de l'inverse de l'intensité

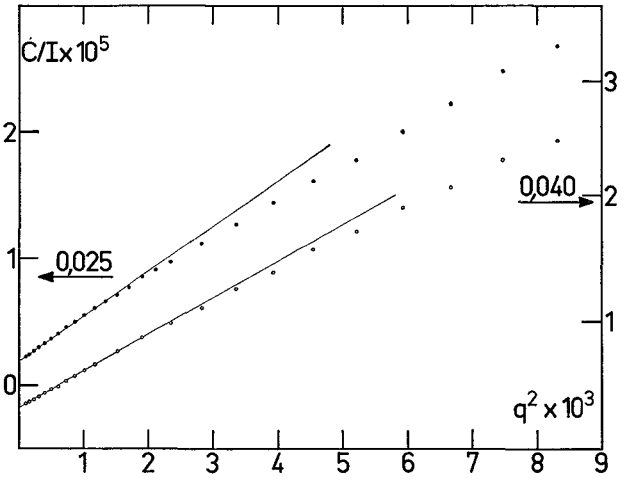

FIG. 1. — Variation de l'inverse de l'intensité diffusée par des solutions de polystyrène en fonction du carré du vecteur de diffusion, pour deux valeurs de la concentration :

● $C_2 = 0{,}025$ g cm^{-3} et ○ $C_1 = 0{,}040$ g cm^{-3},

pour plus de clarté les origines des intensités ont été décalées. Pour des vecteurs de diffusion assez petits ces points se placent sur une droite.

diffusée en fonction du carré du vecteur de diffusion. Pour des vecteurs de diffusion assez petits les points se placent sur une droite et la variation de l'intensité est bien représentée par une forme lorentzienne

$$\mathcal{S}(q) \sim \frac{1}{q^2 + K^2}\,.$$

Par contre, pour des vecteurs de diffusion plus grands les points s'écartent de la droite d'une façon significative. Lorsque les mêmes résultats sont représentés en fonction de $q^{5/3}$, ce sont les points correspondants aux grandes valeurs de q qui se placent sur une droite.

Cette représentation indique que pour ces échantillons, la fonction de corrélation $\mathcal{S}(q)$ subit un changement de comportement en q, mais elle ne permet pas de déterminer la forme de la fonction F de l'expression (2), ni la valeur du point de *cross-over* avec une bonne précision. Dans ce but les résultats sont transformés de la façon suivante : l'intensité mesurée est multipliée par $(q^2 + K^2)$, où K^2 est défini à partir de la figure 1 par l'intercept de la droite passant par les points expérimentaux et l'axe q^2. Le résultat est porté en fonction de $q^{1/3}$ et est présenté sur la figure 2. Les

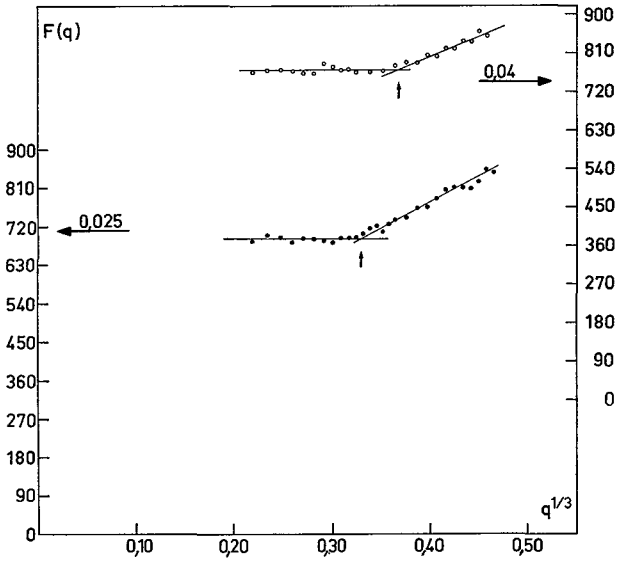

FIG. 2. — Fonction $F(q)$ pour les deux concentrations C_1 et C_2. Les symboles sont les mêmes que dans la figure précédente. Ici encore les origines ont été décalées verticalement pour éviter le chevauchement des points. Les flèches indiquent les valeurs de q^* pour chaque concentration déterminées par l'intersection des deux droites obtenues par une méthode de moindres carrés.

flèches verticales indiquent les points de *cross-over* (voir légende). Cette représentation met en évidence les deux types de comportement : type gaussien pour $q < q^*$ et type volume exclu pour $q > q^*$. Les valeurs des q^* sont déterminées avec une bonne précision ($\Delta q/q = 1{,}5$ %). Le tableau suivant présente les résultats :

C g cm^{-3}	K Å^{-1}	q^* Å^{-1}	q_1^*/q_2^*	$(C_1/C_2)^{3/4}$
—	—	—	—	—
0,040	0,033 5	0,049 4	1,38	1,42
0,025	0,022 6	0,035 9		

La théorie prévoit que la valeur du point de *cross-over* doit être proportionnelle à $C^{3/4}$. La comparaison des deux dernières colonnes du tableau montre qu'il en est bien ainsi. Cependant les valeurs de q^* ne sont pas égales aux valeurs de K mais systématiquement plus grandes. Ceci indique que la forme lorentzienne est valable dans un domaine de vecteur d'onde plus grand que prévu. Ce fait a été signalé récemment par Aharoni et Fisher [7].

La détermination des valeurs de q^* permet de représenter les points suivant la fonction universelle $F(q/q^*)$ en utilisant la variable réduite q/q^*. Ce résultat est porté sur la figure 3 : les points obtenus pour les deux concentrations se placent sur une courbe unique.

Les résultats présentés confirment que pour des concentrations supérieures à C^*, les solutions de polymères présentent une organisation particulière : pour des distances inférieures à une distance caractéristique r^* la chaîne polymérique se comporte comme une chaîne soumise aux interactions de volume exclu. Pour des distances supérieures, la chaîne se comporte comme une chaîne gaussienne. Cette organisation donne naissance au *cross-over* spatial de la fonction de corrélation. L'expérience nous a permis de le mettre en évidence pour la première fois et de montrer que la forme lorentzienne est valable dans un domaine spatial plus étendu que prévu.

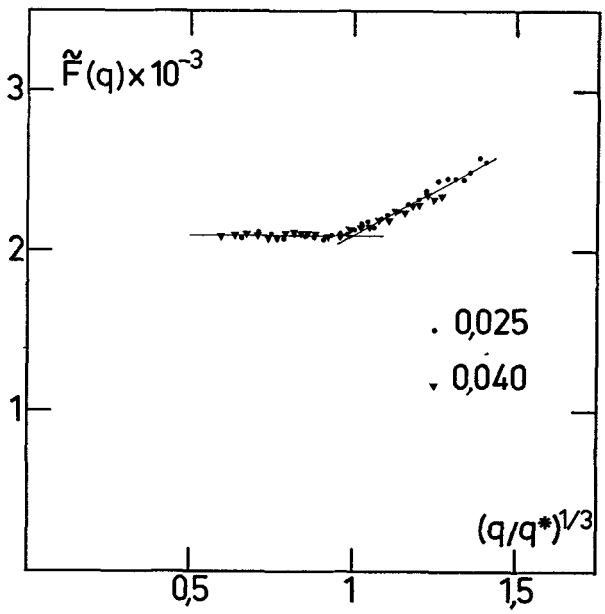

FIG. 3. — Fonction universelle $\hat{F}(q) = F(q/q^*)$ pour les résultats de la figure 1, portée en fonction de la variable réduite $(q/q^*)^{1/3}$.

Bibliographie

[1] DES CLOISEAUX, J., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C1-255.

[2] DAOUD, M., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C1-265.

[3] DAOUD, M., COTTON, J. P., FARNOUX, B., JANNINK, G., SARMA, G., BENOIT, H., DUPLESSIX, C., PICOT, C. et DE GENNES, P. G., *Macromolécules* **8** (1975) 804.

[4] COTTON, J. P., DECKER, D., FARNOUX, B., JANNINK, G., OBER, R. et PICOT, C., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 1170.

[5] FARNOUX, B., DAOUD, M., DECKER, D., JANNINK, G. et OBER, R., *J. Physique Lett.* **36** (1975) L-35.

[6] COTTON, J. P., DECKER, D., BENOIT, H., FARNOUX, B., HIGGINS, J., JANNINK, G., OBER, R., PICOT, G. et DES CLOISEAUX, J., *Macromolécules* **7** (1964) 863.

[7] FISHER, M. E. et AHARONY, A., *Phys. Rev. B* **10** (1974) 2818.