

Conclusion

Au terme de cette étude, nous souhaitons souligner quelques axes possibles de recherche qui ont été évoqués, soit parce qu'ils prolongeraient directement certains des résultats présentés, soit parce qu'il est apparu qu'un approfondissement était nécessaire.

L'étude de la statique d'une chaîne (paragraphe 3.2.5), d'une brosse et d'une étoile (paragraphe 4.3.3) dans un fondu chimiquement différent, a fait apparaître un régime de conformation (régime d'incompatibilité marginale) qu'il pourrait être possible de mettre en évidence. Il en est de même du régime gaussien d'une étoile comportant quelques bras seulement, plongée dans un fondu compatible (paragraphe 4.3.2).

L'écart entre les mesures rhéométriques et les prédictions des modèles de reptation pour les polymères fondus traduit une sorte d'effet de mémoire du milieu. La modélisation actuelle de cet effet (paragraphe 3.4.4) est cependant incomplète (car elle s'applique telle quelle seulement aux masses moléculaires extrêmement élevées).

Elle est fondée sur la description de l'influence qu'a le mouvement d'une chaîne donnée sur le mouvement de reptation des autres chaînes. Il n'est pas impossible que le fait de considérer plutôt une région de l'espace et l'ensemble des mouvements de chaînes dans cette région (paragraphe 5.5.1) puisse constituer le fondement d'une approche plus générale.

Des prédictions sur la longueur de pénétration d'un fondu dans une brosse greffée de façon assez dense ont été présentées (section 4.4). Certains tests indirects par des études de mouillage ont été réalisés dans certains régimes. Des mesures directes de profils de concentration par diffusion de neutrons devraient être possibles également, mais il est difficile de préparer des brosses suffisamment denses pour tester l'ensemble des régimes.

Un développement théorique pourrait donc être mené pour le cas des couches de chaînes adsorbées irréversiblement, qui pourraient avoir un comportement similaire à celui d'une brosse.

L'étude du glissement d'un polymère fondu sur une brosse (chapitre 5) a permis de donner une description assez précise du comportement des chaînes greffées et libres.

Un test expérimental serait néanmoins souhaitable pour comparer la validité des modèles existants. Pour les régimes où les expériences de glissement ne permettent pas de trancher, une possibilité de test serait l'étude de la diffusion de polymères en étoile (à faible nombre de bras) dans des fondus compatibles de molécules plus longues.

Des développements théoriques sont également souhaitables, notamment quant à la

description du comportement des chaînes à forte densité de greffage et à grande vitesse (transition à V^{**} au-delà de σ^{**} , voir la conclusion du chapitre 5), quant aux effets de la polydispersité et quant aux décalages d'ordre de grandeur absolus entre les valeurs de longueur d'extrapolation prédites et les valeurs mesurées.

La méthode de séparation décrite au chapitre 6 devrait permettre de fractionner des solutions de polymères branchés statistiques. Il serait intéressant d'étudier les conditions de sa mise en œuvre concrète. Par ailleurs, il serait utile d'évaluer sa résolution pour d'autres types de polymères branchés, comme des copolymères branchés ou des homopolymères en peigne par exemple.

L'étude de la construction d'un gel olympique (chapitre 7) fait apparaître une piste possible: si la synthèse d'un tel gel est réalisable pratiquement et si les conditions expérimentales du point de gel peuvent être déterminées avec précision (masse molaire des molécules, concentration), alors par contre-coup, il serait possible d'extraire de l'information sur la conformation des molécules dans un fondu de polymères en anneau de grande taille, un point encore débattu.

L'étalement d'une goutte d'hélium superfluide pourrait faire apparaître une stratification du liquide, accompagnée d'un mouvement à vitesse constante de la marche entre les couches (chapitre 8). Une observation de la constitution de gradins permettrait seule de confirmer la description proposée.

Conclusion

We now wish to emphasize a few possible research directions that were indicated in the course of this study, either because they would directly follow some of the results, or because it appeared that further work was required.

The study of the static conformations of a chain (paragraph 3.2.5), of a brush and of a star (paragraph 4.3.3) in a chemically different melt, led to the description of the marginal incompatibility regime, which it should be possible to observe. The same remark applies to the Gaussian conformation regime of a star with only a few arms in a compatible melt (paragraph 4.3.2).

The discrepancy between rheometric measurements on molten polymers and the predictions of the reptation models is linked to some memory effects of the polymeric medium. The current modelization of this effect (paragraph 3.4.4) is incomplete, however, since it only applies to very high molecular masses as such.

It relies on the description of the influence of the movement of one, given chain, on the reptation movement of other chains. In contrast, considering a region in space and the chain movements within this region (paragraph 5.5.1) might constitute the basis for a more general approach.

Predictions for the penetration length of a melt inside a densely grafted brush were presented in section 4.4. Indirect tests were carried out in some of the regimes using wetting properties. Direct concentration profile measurements using neutron scattering should also be possible, but sufficiently dense brushes for a test of all the regimes are very difficult to prepare.

Theoretical developments should therefore be carried out for layers of irreversibly adsorbed chains, which might behave very similarly to dense brushes.

The slippage of a polymer melt on a brush was studied (chapter 5) and led to rather precise a description of the behaviour of grafted and mobile chains.

An experimental test would be useful, however, for comparing the validities of current models. For regimes where slippage experiments are unable to give a clear answer, a possible test would be to study the diffusion of star polymers (with only a few arms) in compatibles melts of longer molecules.

Theoretical developments are also needed, especially for the description of chain behaviour at high grafting densities and at high velocities (transition at V^{**} beyond σ^{**} , see conclusion of chapter 5), for polydispersity effects and for the reported discrepancies

between predicted and measured values concerning absolute orders of magnitude of the extrapolation length.

The separation method described in chapter 6 should allow for a fractionation of statistically branched polymer solutions. It would be interesting to study how it could be set up practically. It would also be useful to estimate its performance for other types of branched polymers, like branched copolymers or comb polymers, for instance.

Studying the construction of an olympic gel (chapter 7) leads to possible developments: if the synthesis of such a gel is feasible and if it is possible to determine precisely the experimental conditions of the gelation point (molar masses of the molecules, concentration), then it should be possible, conversely, to extract information concerning the molecule conformations in a melt of large, non-concatenated polymer rings, which are still a matter of debate.

The spreading of a superfluid helium droplet might display a stratification of the liquid and a movement of the steps between layers at constant velocity (chapter 8). Only an observation of such steps could confirm the description that is given.