

INTRODUCTION

Robert Rubin commence ainsi son article “Un modèle de marche aléatoire pour l’adsorption d’une chaîne polymère sur une surface” dans le *Journal of Chemical Physics* d’Octobre 1965 : “Les théories de mécanique statistique pour l’adsorption d’une chaîne polymère à la surface d’une solution ont été exhaustivement étudiées”. Et pourtant...

D’abord, un peu d’histoire. L’idée de l’existence de chaînes macromoléculaires, émise par Staudinger dans les années 20 s’est imposée progressivement. La théorie a fait son apparition dans ce domaine avec Kuhn¹ qui, en 1930, appliqua des méthodes statistiques aux polymères, en les représentant par des marches aléatoires. Les limites de cette représentation ont d’ailleurs été très vite reconnues et c’est encore Kuhn² qui en 1934 calcule de façon approchée l’écart à la loi de comportement gaussien, en tenant compte des interactions entre les unités de la chaîne. Mais il va falloir attendre que des méthodes plus précises de caractérisation des propriétés physiques des polymères se mettent en place pour que, dans les années quarante, on arrive par exemple à pouvoir mesurer la masse d’un polymère d’après la viscosité d’une solution diluée de ce même polymère. En 1949 Paul Flory^{3,4} introduisit une description plus fine des interactions de volume exclu entre les monomères et calcula le gonflement d’une chaîne, en fonction de l’écart au point θ , température pour

2 *Introduction*

laquelle la statistique de la chaîne polymère est gaussienne. L'outil préféré des théoriciens resta néanmoins la chaîne gaussienne jusqu'à ce que les théories de champs auto-cohérents aient été appliquées aux polymères par S.F. Edwards⁵.

C'est donc sur l'adsorption de chaînes gaussiennes que portèrent les premiers travaux théoriques de Robert Simha^{6,7,8} et ses collaborateurs, en 1953. La chaîne adsorbée était alors considérée comme une marche aléatoire soumise à une condition de réflexion sur une paroi (gradient de la concentration de monomères nul à la paroi). Les auteurs calculaient les caractéristiques géométriques de la chaîne adsorbée (distribution de monomères perpendiculairement à la surface, nombre de points de la chaîne en contact avec la surface) et en déduisaient les propriétés thermodynamiques (équilibre entre le nombre de chaînes adsorbées et la densité de chaînes dans le solvant, chaleur d'adsorption). Une chaîne adsorbée signifiait alors "une chaîne ayant au moins un segment sur la surface". Le modèle a été raffiné dans la décennie suivante, surtout grâce aux contributions de Silberberg^{9,10}, de DiMarzio^{11,12,13} et collaborateurs et de Rubin¹⁴ qui introduisirent entre autres les notions de compétition entre énergie libre d'adsorption et perte d'entropie, de paroi impénétrable (concentration nulle à la paroi) et de seuil d'adsorption. Quelques efforts¹⁵ ont été fournis pour essayer de rendre compte des effets de volume exclu et de l'interpénétration des chaînes dans la couche adsorbée ; mais la statistique est restée essentiellement gaussienne, et la thermodynamique, celle de chaînes s'adsorbant de façon isolée sur la surface. Autant dire que la comparaison avec les données expérimentales demeurerait très difficile.

La décennie de 1960 a vu des progrès importants dans la compréhension du comportement des polymères en solution. Des méthodes numériques de plus en plus puissantes (dénombrements exacts, Monte-Carlo), permettent de tester les distributions statistiques de marches aléatoires auto-évitantes, qui représentent les polymères de façon beaucoup plus réaliste. D'un autre côté, le formalisme de champs auto-cohérents appliqué aux polymères fournit une base solide pour la mécanique statistique de ces objets. Mais c'est en établissant en 1972 la correspondance entre statistique de polymères et phénomènes critiques que de Gennes introduit la description "moderne" des polymères en solution. Des nouvelles techniques expérimentales (diffusion de neutrons, diffusion quasi-élastique de la lumière) permettent par ailleurs de tester ces théories et apportent une image très fine de la conformation de ces objets dans une gamme de concentrations très étendue.

En adaptant un formalisme matriciel de description de chaînes gaussiennes développé par DiMarzio et Rubin, Roe¹⁶, puis Scheutjens et Fleer^{17,18}, construisent une méthode de calcul numérique pour étudier les couches adsorbées de polymères. Pour la première fois

une théorie d'adsorption va pouvoir être comparée de manière détaillée aux expériences, car les interactions de volume exclu entre monomères et les effets de gradient de concentration au voisinage de la paroi sont pris en compte¹⁹. Mais la théorie reste une approximation de champ-moyen : les forces que subissent les monomères ne dépendent que des propriétés moyennes ; les fluctuations de concentration, si importantes dans les systèmes polymères ne sont pas considérées. C'est encore de Gennes²⁰ qui, en 1981, comble cette lacune en s'inspirant du travail de Cahn sur les transitions de mouillage et de celui de Widom sur les transitions liquide-gaz.

Le côté expérimental reste, jusqu'aux années 70, relativement isolé du travail théorique²¹. La principale raison en est sûrement que les modèles théoriques sont encore très loin de la réalité expérimentale. Mais la dynamique des travaux n'est pas moindre pour autant. Une application particulière de l'adsorption des polymères motive spécialement ces travaux. Il s'agit de la stabilisation colloïdale, c'est-à-dire de la prévention contre l'agrégation de particules solides en suspension. L'idée est très simple : si les particules s'agrègent (principalement à cause de forces de van der Waals), protégeons les de façon stérique, par une couche enveloppante. Les polymères sont les candidats idéaux pour la formation de cette couche protectrice. Evidemment la connaissance des mécanismes de la stabilisation permet aussi d'effectuer l'opération inverse de précipitation de particules solides en suspension dans un solvant. Le champ d'application de ces techniques est énorme : depuis la purification des eaux usagées, en passant par la fabrication de peintures — citons au passage la très ancienne fabrication d'encre de Chine par adjonction de blanc d'œuf au noir de charbon — jusqu'à la fabrication de poudres céramiques, sans oublier la séparation de minéraux, la production d'huiles lubrifiantes ou la fabrication du papier. Les propriétés d'adsorption des polymères ne concernent évidemment pas uniquement la stabilisation colloïdale : de nombreux procédés ayant recours au traitement des surfaces utilisent en effet des propriétés interfaciales des polymères. On pourrait citer à ce propos la modification de propriétés de mouillage, d'adhésion et l'ancrage de cristaux liquides, ou encore la séparation chromatographique. En outre la fabrication d'alliages polymères (matériaux à forte résistance d'impact, membranes...) fait largement appel aux propriétés émulsifiantes et compatibilisatrices des copolymères (polymères à plusieurs séquences chimiques).

La proposition de modèles de plus en plus réalistes a diminué l'écart entre théorie et expérience et une série de résultats sur l'épaisseur, le profil de concentration ou la réponse élastique dans les couches adsorbées en bon-solvant, a confirmé le rôle des propriétés critiques des polymères dans les configurations adsorbées. Face à la variété de situations

expérimentales et de domaines d'application des polymères adsorbés, la théorie se révèle néanmoins insuffisante : elle reste essentiellement applicable à des situations modèles en laboratoire. Plusieurs facteurs y contribuent.

- D'abord les surfaces colloïdales ne sont pas planes et si, pour des polymères de taille plus petite que les particules l'effet de courbure n'est pas important, dans de nombreux cas pratiques il faut tenir compte de cet effet. Un autre écart à la planéité se manifeste par exemple par la présence constante d'une rugosité et même dans certains cas par le caractère fractal de la surface. Quelques efforts ont ainsi été effectués pour étendre les théories de champ moyen ou de bon-solvant, originellement conçues pour des surfaces planes, aux surfaces courbes, rugueuses ou fractales.
- Ensuite les surfaces sont très souvent supposées parfaitement homogènes dans le sens où les interactions surface-polymère se distribuent de façon continue à l'interface. On néglige de cette façon les hétérogénéités provoquées par les défauts chimiques (liaisons spécifiques des impuretés chimiques) ou physiques (marches, amas...).
- Finalement l'adsorption a presque toujours été considérée par rapport à des molécules constituées d'une seule espèce chimique (les homopolymères). Or, même si on se cantonne au seul groupe des polymères linéaires, il existe une grande variété de structures polymères constituées de plusieurs espèces chimiques. Il s'agit des copolymères, qui prennent le nom de copolymères séquencés, dans le cas où les monomères chimiquement identiques sont groupés au long de la chaîne. La pluralité chimique introduit des nouvelles possibilités d'interaction et on a une large gamme de comportements de surface possibles.

Dans ce travail nous nous plaçons dans une perspective d'extension des travaux théoriques sur l'adsorption, dans deux directions précises.

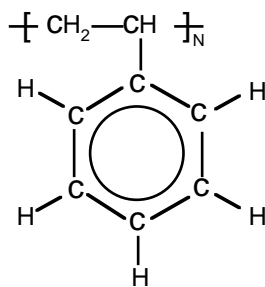
- Tout en gardant la structure homopolymère de nos chaînes, nous étudierons d'abord l'influence des hétérogénéités de surface — tout particulièrement sur la saturation de la surface — et les effets combinés de la concentration de volume et de la géométrie (courbure, dimension fractale) sur les principales caractéristiques des couches adsorbées. Nous insistons sur la détermination de quantités expérimentalement observables telles que le nombre total de chaînes adsorbées par particule ou la tension interfaciale.
- Ensuite, en gardant l'approximation de surface plane et homogène nous étudions le comportement interfacial de plusieurs architectures copolymères : copolymères biséquencés et séquencés statistiques. Dans le souci d'aborder des cas expérimentalement pertinents nous considérons l'adsorption de copolymères biséquencés dans un

solvant sélectif et dans un solvant non sélectif ainsi que l'adsorption de copolymères séquencés en solution diluée. Nous ne négligerons pas pour autant les traitements plus académiques, mais aussi porteurs de renseignements importants, des cas d'adsorption de chaînes gaussiennes isolées.

L'organisation de cet ouvrage reflète cette double perspective et se présente sous la forme suivante. Les deux premiers chapitres seront consacrés à la présentation sommaire de résultats théoriques et expérimentaux sur le comportement des polymères en volume (chapitre I) et en surface (chapitre II). Les deux chapitres suivants concernent nos travaux sur l'adsorption d'homopolymères. Le rôle de l'hétérogénéité des surfaces sera discuté dans le chapitre III. Le chapitre IV abordera la stabilisation colloïdale. La première partie de ce chapitre s'inspire des résultats connus, la deuxième illustre une démarche expérimentale de diffusion quasi-élastique de la lumière. Les trois derniers chapitres concernent les copolymères. Le chapitre V est à ce titre particulier car il s'attache au comportement des copolymères en solvant sélectif et la formation de mésophases. Le lecteur découvrira néanmoins au chapitre VI le rapport intime entre le comportement de volume et les propriétés de surface des copolymères adsorbés en solvant sélectif. La deuxième partie de ce chapitre traite de l'adsorption de copolymères biséquencés en solvant non sélectif. Le VIIème chapitre sera consacré à l'adsorption de copolymères séquencés statistiques et nous y développerons une analyse double. D'abord nous aborderons le cas académique de l'adsorption d'une chaîne gaussienne, puis nous étendrons l'étude au cas plus réaliste de l'adsorption de copolymères en solution diluée. Dans la conclusion nous discuterons les résultats obtenus et les prolongements éventuels qu'ils peuvent susciter.

LES POLYMÈRES EN SOLUTION

L'objet polymère le plus simple du point de vue conceptuel — même s'il n'est pas toujours le plus facile à synthétiser ou à extraire — est l'homopolymère, *chaîne linéaire* formée par la répétition exacte de maillons de base, les monomères. Le plus étudié par les physiciens est sans doute le polystyrène (*PS*)



dont le monomère styrène est représenté ci-dessus. Les deux premiers atomes de carbone assurent la continuité de la chaîne et sont ornés par trois atomes d'hydrogène et un noyau benzénique. Le degré de polymérisation N indique que ce motif élémentaire se répète N fois, ce nombre pouvant varier couramment de façon continue de quelques unités jusqu'à quelques milliers, voire des dizaines de milliers dans quelques cas. Des objets connexes d'une taille aussi importante — une mole de *PS* d'indice de polymérisation $N = 10^3$

pèse cent kilogrammes — ont des propriétés physiques bien particulières dont les échelles caractéristiques sont mésoscopiques — entre le nm des phénomènes microscopiques et le micron, limite inférieure des phénomènes macroscopiques. Au niveau le plus fin de l'analyse de la structure de la chaîne, on pourrait s'intéresser par exemple à l'angle défini par trois monomères consécutifs, ou à l'encombrement stérique de chaque unité vis à vis de ses voisines. L'échelle de taille du monomère est, du point de vue de la description physique de la chaîne, une longueur de coupure inférieure. Les phénomènes caractéristiques de la nature polymère des objets se manifestent d'abord dans les échelles intermédiaires comprises entre le nanomètre et le micron et plus indirectement dans les comportements macroscopiques (viscosité, élasticité, gonflement, etc.). Le *polymère* dont il sera question apparaît donc comme un long objet unidimensionnel, caractérisé certes par des grandeurs locales comme la *rigidité* ou le *volume exclu*, mais pour lequel nous ignorerons l'aspect intrinsèquement discontinu du niveau atomique ^{4,22,23,24}.

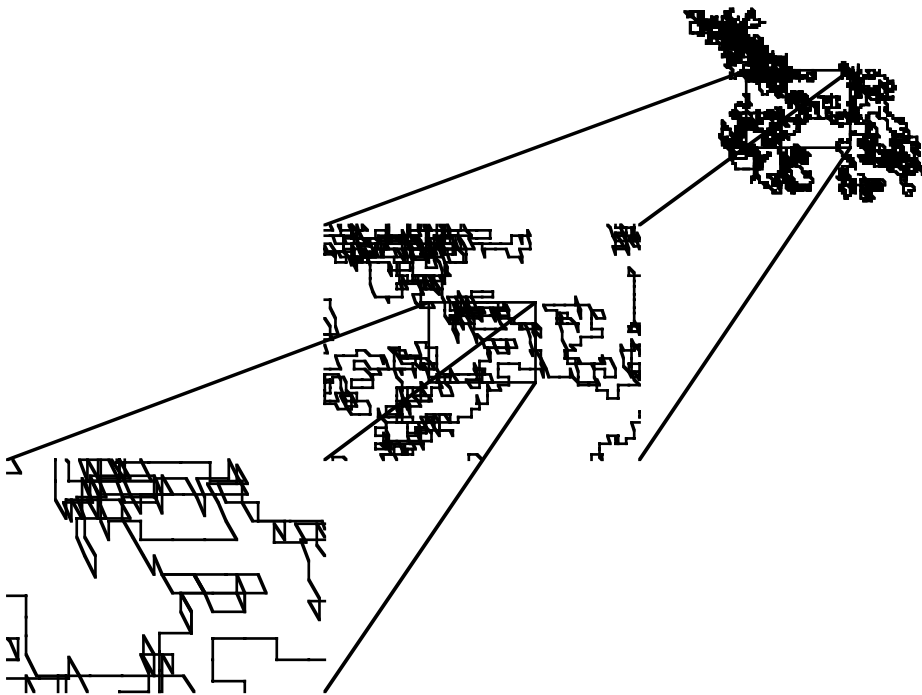


Figure I.1. Zoom sur une chaîne gaussienne tridimensionnelle. Aux grandes échelles les détails du réseau carré sont imperceptibles.

Dans ce chapitre nous nous attachons à la description sommaire des principales caractéristiques géométriques et thermodynamiques de tels objets linéaires.

I.1 Chaîne isolée.

I.1.a La chaîne gaussienne

Le paradigme du polymère linéaire est la chaîne gaussienne, modèle idéalisé mais très simple, permettant de calculer analytiquement la plupart des grandeurs physiques pertinentes et décrivant correctement la statistique de la chaîne pour une température précise, la température de compensation de Flory θ . Dans ce modèle les segments de base, de taille a , s'articulent librement et l'orientation du $N^{\text{ième}}$ monomère est indépendante de celles des monomères précédents ou suivants. En particulier la chaîne peut se recouper, deux monomères pouvant occuper simultanément la même place. Sans perte de généralité il est pratique de limiter à un nombre fini les orientations possibles en inscrivant la chaîne sur un réseau de coordination z donnée: la chaîne gaussienne est alors équivalente à une marche aléatoire sur le réseau. Puisque la chaîne est formée d'une suite de N ($\gg 1$) événements indépendants (l'événement étant ici l'orientation du $N^{\text{ième}}$ monomère), la loi des grands nombres donne directement la probabilité de trouver au point \mathbf{R}' l'extrémité d'une chaîne de N segments dont le premier se trouve au point \mathbf{R} . Cette loi s'écrit²², dans un espace de dimension d :

$$G_N^0(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left(\frac{d}{2\pi N a^2} \right)^{\frac{d}{2}} \exp \left\{ -\frac{d(\mathbf{R} - \mathbf{R}')^2}{2N a^2} \right\}. \quad (\text{I.1})$$

G_N^0 est indifféremment nommé *propagateur* de la chaîne ou *fonction de Green* de la chaîne ou encore *poids statistique* de la chaîne. L'indice 0 indique ici le caractère gaussien du propagateur. Toutes les grandeurs $A(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ — ne dépendant donc que de \mathbf{R} et \mathbf{R}' — ont des valeurs moyennes données par

$$\langle A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle = \frac{\int \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}') A(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{\int \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}')} \quad (\text{I.2})$$

Par exemple, la valeur moyenne du vecteur bout à bout $\langle \mathbf{R} - \mathbf{R}' \rangle$ est, du fait de l'invariance par rotation, toujours nulle. La taille caractéristique de l'objet est donnée par la fluctuation de cette grandeur autour de sa valeur moyenne :

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle (\mathbf{R} - \mathbf{R}')^2 \rangle = N a^2. \quad (\text{I.3})$$

L'exposant ν reliant la taille de la chaîne à son indice de polymérisation ($R \simeq N^\nu a$) vaut donc $\frac{1}{2}$ pour une chaîne gaussienne. Remarquons que ν est l'inverse de la dimension fractale du polymère²⁵.

La *concentration moyenne* de monomères $c(\mathbf{R})$ s'exprime aussi en fonction du propagateur de la chaîne. Soit en effet un point \mathbf{R} de l'espace. Chaque conformation de la chaîne qui recoupe au moins une fois ce point contribue à cette concentration. Prenons une de ces conformations et admettons que le recoupement s'est effectué au bout de n pas. La contribution à la concentration de cette conformation particulière est proportionnelle à $G_n(\mathbf{R}', \mathbf{R}) G_{N-n}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')$ et la concentration totale est la somme de toutes ces contributions c'est-à-dire la somme sur toutes les valeurs possibles de n, \mathbf{R}' et \mathbf{R}'' :

$$c(\mathbf{R}) = \frac{\sum_{n=0}^N \int d\mathbf{R}_0 \int d\mathbf{R}_N G_n(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_n) G_{N-n}(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_N)}{\int d\mathbf{R}_0 \int d\mathbf{R}_N G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}. \quad (\text{I.4})$$

La concentration d'une chaîne gaussienne libre est uniforme dans tout l'espace et vaut $c^0 = \frac{N}{V}$ pour un volume total V .

Du point de vue thermodynamique, la chaîne gaussienne est un objet purement entropique, toutes les conformations particulières ayant la même énergie interne, que nous prendrons égale à zéro. Considérons par exemple le cas de la chaîne inscrite dans un réseau. L'entropie $S(R)$ associée aux configurations dont la distance bout à bout vaut R , s'exprime par la formule de Boltzmann comme

$$S(R) = K_B \ln[z^N G_N^0(R)] \quad (\text{I.5})$$

z étant la coordination du réseau et K_B la constante de Boltzmann. Dans un système d'unités de température où $K_B = 1$, l'énergie libre de la chaîne s'écrit, en combinant (I.1) et (I.5) :

$$F(R) = F_0 + T \frac{d}{2} \frac{R^2}{Na^2} \quad (\text{I.6})$$

où F_0 est fonction de N, d, a et z mais indépendant de R . La chaîne gaussienne se comporte donc comme un oscillateur harmonique de constante élastique $d \frac{T}{Na^2}$. La valeur de l'énergie libre de la chaîne étirée d'une longueur R ne dépend que d'une certaine puissance du rapport de ses deux longueurs géométriques : la distance d'étirement et le rayon d'équilibre. On fera souvent usage de ce type de lois physiques, nommées *lois d'échelle*, qui s'expriment comme lois de puissance des rapports sans dimension des grandeurs physiques du système.

I.1.b La chaîne en bon solvant.

La chaîne gaussienne n'est évidemment pas un bon modèle pour des chaînes polymères réelles, deux monomères ne pouvant pas occuper la même place. Par ailleurs les interactions effectives entre monomères (compte tenu de l'effet du solvant) peuvent être

répulsives ou attractives. En général pour un même solvant, on peut passer, par changement de température, d'une situation où les polymères se dissolvent bien à une situation de ségrégation où le solvant ne gonfle absolument pas les chaînes.

Les premières tentatives de description de la statistique des chaînes réelles en bon solvant ont été effectuées par Flory vers la moitié du siècle⁴. L'esprit de cette approche est d'utiliser des résultats connus de la statistique gaussienne et de la thermodynamique de *champ moyen* pour estimer les propriétés des polymères. Pour une chaîne en bon solvant — les monomères se repoussent et la chaîne est donc gonflée par rapport à sa taille gaussienne — on est conduit à estimer le rayon de la chaîne en faisant le bilan entre l'énergie d'étirement et l'énergie de volume exclu :

$$F(R) = \frac{d}{2} \frac{R^2}{Na^2} + \frac{\nu a^d}{2} \frac{N^2}{R^d} \quad (\text{I.7})$$

où ν , fonction de la température, est le paramètre sans dimension de volume exclu. Le premier terme du membre de droite (l'étirement d'une chaîne gaussienne) favorise les petites tailles. Le deuxième, l'énergie de volume exclu, prend en compte les interactions à deux corps. C'est un terme de champ moyen car la densité locale d'énergie est prise comme étant proportionnelle à la densité moyenne de paires de monomères, écartant ainsi la possibilité d'existence de fluctuations de concentration. Il favorise les grandes tailles parce que celles-ci diminuent le nombre de points de la chaîne en interaction mutuelle. Le rayon qui minimise l'expression (I.7) vaut :

$$R \simeq N^{\frac{3}{d+2}} a. \quad (\text{I.8})$$

Cette estimation du rayon de la chaîne est connue sous le nom de rayon de Flory. En dimension 3 l'exposant ν vaut donc $\frac{3}{5}$. L'estimation de Flory donne des valeurs de ν très proches des valeurs expérimentales — voir par exemple figure (I.7). Ce type d'approche est très utile si on veut dégager rapidement les comportements globaux des grandeurs à estimer mais ne peut être utilisé pour prédire les préfacteurs des lois d'échelle. Néanmoins, les deux termes utilisés dans l'expression de l'énergie libre sont erronés²³. Nous verrons plus loin que, du fait de l'existence de corrélations de concentration à longue portée, la contribution élastique ainsi que la contribution de volume exclu sont surestimées. On ne peut donc pas s'attendre à ce que les valeurs de l'énergie minimale soit correctes.

Une approche plus détaillée du point de vue statistique a été développée par S.F. Edwards⁵ qui a appliqué les idées de *champs auto-cohérents* aux polymères. Ici encore, les séquences consécutives de la chaîne sont décorrélatées entre elles, ce qui s'exprime par

l'existence d'une loi de composition des propagateurs partiels. En effet, étant données les probabilités de trouver les extrémités de la séquence de taille N aux points $(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')$ et celles de la séquence de taille M aux points $(\mathbf{R}'', \mathbf{R}')$ l'indépendance statistique donne la probabilité de réaliser une configuration particulière dont les deux extrémités se trouvent aux points $(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$: elle s'exprime comme le produit des probabilités partielles. La probabilité totale est la somme de toutes les probabilités des configurations particulières réalisant l'événement *avoir les extrémités aux points* $(\mathbf{R}'', \mathbf{R}')$, ce qui s'exprime par

$$G_{N+M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \int d\mathbf{R}'' G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') G_M(\mathbf{R}'', \mathbf{R}'). \quad (\text{I.9})$$

En général, chaque monomère est soumis à un potentiel extérieur $U(\mathbf{R})$. La probabilité gaussienne associée au $N^{\text{ième}}$ pas de la chaîne doit donc être pondérée par le facteur de Boltzmann : $\exp\{-\frac{U(\mathbf{R}_N)}{T}\}$. En utilisant l'Eq.(I.9) pour $M = 1$ on peut écrire

$$G_{N+1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = e^{-\frac{U(\mathbf{R}')}{T}} \int d\mathbf{R}'' G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') G_1^0(\mathbf{R}'', \mathbf{R}') \quad (\text{I.10})$$

Quand le potentiel $U(\mathbf{R})$ varie doucement sur des distances de l'ordre de la taille du monomère on peut effectuer un développement de Taylor de $G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')$ autour du point \mathbf{R}' car G_1^0 est une fonction très piquée autour de ce point (voir figure I.2).

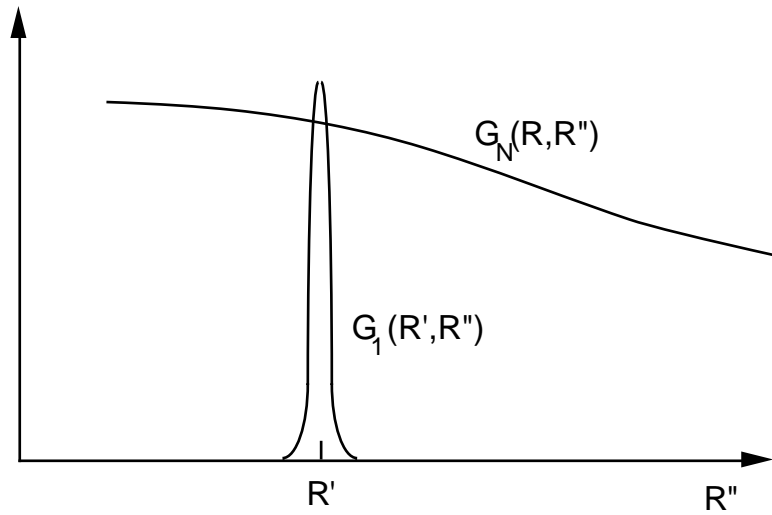


Figure I.2 Allure des fonctions $G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')$ et $G_1^0(\mathbf{R}'', \mathbf{R}')$ en fonction de \mathbf{R}'' . La fonction G_1^0 approche une fonction delta centrée sur \mathbf{R}' .

On peut alors effectuer l'intégration de l'Eq.(I.9) et, après développement du facteur de Boltzmann au premier ordre en U , on obtient l'équation

$$\frac{\partial G_N}{\partial N}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left[\frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - U(\mathbf{R}) \right] G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \quad (\text{I.11})$$

qui a une forme analogue à l'équation de Shroedinger de la Mécanique Quantique.

Si le potentiel extérieur n'a pas de dépendance explicite en N la solution de l'Eq.(I.11) s'écrit

$$G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = a^3 \sum_k \psi_k^*(\mathbf{R}') \psi_k(\mathbf{R}) \exp\{-\epsilon_k N\} \quad (\text{I.12})$$

où ψ_k et ϵ_k sont respectivement les fonctions et valeurs propres de l'équation

$$\left[\frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - U(\mathbf{R}) + \epsilon_k \right] \psi_k(\mathbf{R}) = 0. \quad (\text{I.13})$$

Très souvent les écarts entre la valeur propre de l'état fondamental ϵ_0 et les valeurs propres suivantes $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots$ sont supérieures à $\frac{1}{N}$ ce qui permet, dans une bonne approximation, de ne garder que le premier terme de la somme de l'Eq.(I.12). Selon cette approximation, connue sous le nom d'*approximation du fondamental dominant*, la concentration — équation (I.12) — s'exprime directement en fonction des fonctions propres ψ_k

$$c(\mathbf{R}) = N |\psi(\mathbf{R})|^2. \quad (\text{I.14})$$

La détermination des propriétés statistiques des polymères s'est vue ainsi doter d'un programme systématique : pour un potentiel extérieur donné, on calcule les fonctions et valeurs propres de l'équation (I.13), construisant ensuite le propagateur d'après la relation (I.12). Si on veut rendre compte des interactions mutuelles à l'intérieur de la chaîne, il faut introduire de façon auto-cohérente le potentiel subi par chaque monomère. Pour cela, on remarque que les interactions de volume exclu agissant sur le monomère n sont proportionnelles à la concentration locale des autres monomères,

$$\frac{U_v(\mathbf{R}_n)}{\mathbf{T}} = v a^d \sum_{m=1}^N \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = v a^d c(\mathbf{R}_n) \quad (\text{I.15})$$

si on suppose que ces interactions sont à très courte portée. La solution asymptotique⁵ de l'équation (I.11) pour ce potentiel auto-cohérent conduit, dans la limite des grands N à un propagateur de forme gaussienne dont l'écart quadratique moyen vaut, en dimension trois,

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{6}{5}} \left(\frac{v}{3\pi} \right)^{\frac{2}{5}} N^{\frac{6}{5}} a^2 \quad (\text{I.16})$$

qui a la même dépendance d'échelle que le résultat de Flory. Remarquons que le potentiel auto-cohérent devient, dans l'approximation du fondamental dominant,

$$U(\mathbf{R}) = v N |\psi(\mathbf{R})|^2 \quad (\text{I.17})$$

L'approche de champ moyen décrite dans les paragraphes précédents néglige complètement les corrélations à longue portée de la concentration en monomères. Ces corrélations sont pourtant importantes du fait de la connectivité de la chaîne : un changement local de concentration peut se répercuter à des distances très supérieures à la taille du monomère. Ces effets de corrélation à longue portée sont importants dans les transitions de phase de nombreux systèmes physiques et un grand effort de compréhension — particulièrement sur les systèmes magnétiques — avait été initié par K. G. Wilson²⁶ et développé ensuite par de nombreux auteurs^{27,28}. La technique appliquée a été celle du groupe de renormalisation. L'idée de base est que, très proche d'un point critique, les fluctuations des grandeurs physiques — comme la concentration — se développent à toutes les échelles du système qui devient alors invariant par transformation d'échelle. Ceci veut dire que si on construit une relation de récurrence qui relie les valeurs des grandeurs physiques en question à différentes échelles, cette relation doit avoir des points fixes, c'est-à-dire des points qui justement restent invariants sous la transformation. Une correspondance formelle a été établie par de Gennes^{29,30} entre les propriétés critiques d'un modèle de spin particulier — le modèle de Potts à nombre de composantes nul — et le poids statistique associé à la chaîne en bon solvant. Plus précisément, soit $\Gamma_N(\mathbf{R})$ le nombre total de chemins amenant la chaîne en N pas, de l'origine au point \mathbf{R} . Alors le propagateur de la chaîne s'écrit :

$$G_N(0, \mathbf{R}) = \frac{\Gamma_N(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \Gamma_N(\mathbf{R})} \quad (\text{I.18})$$

Le théorème de de Gennes montre qu'il existe une transformation qui relie $\Gamma_N(\mathbf{R})$ à la fonction de corrélation des spins du modèle de Potts. Il est alors possible de mettre en correspondance les résultats connus pour les transitions de phase et les grandeurs caractérisant le comportement statistique du polymère²². Pour une dimension de l'espace suffisamment élevée ($d \geq 4$) les effets de corrélation à longue distance ne sont pas pertinents. Pour un polymère dans un espace de dimension égale ou supérieure à quatre³¹ la probabilité d'interactions mutuelles devient très petite et les interactions de volume exclu négligeables : la chaîne est gaussienne dans ces dimensions (remarquons que la théorie de Flory — voir (I.7) — donne le bon exposant en dimension 4). Du point de vue technique il est alors possible de prédire les valeurs des exposants critiques par un développement en dimension $4 - \epsilon$. En particulier l'exposant ν a pu ainsi être calculé : $\nu = \frac{1}{2}(1 + \frac{\epsilon}{8} + \frac{15}{256}\epsilon^2)$, ce qui donne une valeur de $\nu = 0.592$ pour $\epsilon = 1$. Des résultats plus récents³² obtenus par différentes méthodes donnent une valeur de ν plus précise: $\nu = 0.5880$. Remarquons tout de même que toutes ces valeurs sont assez proches de la valeur de Flory et que dans

la plupart des cas on pourra se contenter d'écrire $\nu = \frac{3}{5}$.

Nous avons vu qu'à partir du type de la statistique de la chaîne — son propagateur — il est possible de calculer les principales grandeurs physiques caractérisant le polymère. D'une manière plus simple, il est possible de retrouver ces grandeurs par des arguments d'échelle. Par exemple, en ce qui concerne la force f de réponse à un étirement x de la chaîne gonflée on a forcément³³

$$x = R_F \left(R_F \frac{f}{T} \right)^m \quad (\text{I.19})$$

car R_F et $\frac{T}{f}$ sont les seules deux longueurs du problème et le rayon quadratique moyen est justement dû aux forces de fluctuation spontanées. Pour des faibles étirements, le régime d'étirement doit être linéaire ce qui fixe l'exposant m à la valeur $m = 1$. La chaîne gonflée réagit aux faibles déformations comme un ressort de constante élastique $k \sim \frac{T}{N^{\frac{6}{5}} a^2}$, plus petite donc que celle de la chaîne gaussienne — voir(I.6). Pour les forts étirements, la réponse doit devenir linéaire avec la masse, ce qui fixe la valeur de l'exposant dans cette limite à $2/3$. La réponse élastique d'une chaîne gonflée présente donc deux différences importantes par rapport à la réponse d'une chaîne idéale : (a) dans le domaine de la réponse linéaire la raideur est plus faible ; (b) aux fortes déformations la réponse devient non-linéaire.

I.1.c La chaîne effondrée.

Les interactions effectives monomère-monomère peuvent devenir attractives à basse température, le paramètre v de volume exclu devenant alors négatif⁴. Dans ce cas la chaîne a tendance à exclure le maximum de solvant de son intérieur car ceci augmente la concentration moyenne et diminue la valeur de $-vc^2$, son énergie d'interaction à deux corps . La concentration augmentant, les interactions mutuelles à trois corps deviennent nombreuses. Au point θ (où $v = 0$) les interactions à deux corps s'annulent, celles à trois corps régissent le comportement de la chaîne. Elles sont presque toujours positives et très peu dépendantes de la température. Ces deux contributions — correspondant donc aux deux premiers termes du développement du viriel en champ moyen — dominent l'énergie libre (il est aisé, a posteriori, de vérifier que la contribution élastique est négligeable pour toutes les dimensions de l'espace), que nous écrivons sous la forme

$$F(R) = \frac{v}{2} N^2 \left(\frac{a}{R} \right)^d + \frac{w}{6} N^3 \left(\frac{a}{R} \right)^{2d} \quad (\text{I.20})$$

où w est de l'ordre de l'unité et exprime le volume exclu associé aux interactions à trois corps. La minimisation par rapport à R donne le résultat suivant pour le rayon :

$$R \simeq N^{\frac{1}{d}} \left(\frac{w}{v} \right)^{\frac{1}{d}} a \quad (\text{I.21})$$

Il est intéressant de formuler ce résultat en termes géométriques. L'effondrement de la chaîne sur elle-même est plus difficilement réalisable aux petites échelles — le nombre de contacts à trois corps serait alors plus élevé — et chaque monomère voit localement un environnement de chaîne idéale. Il existe donc une *longueur d'écran* au dessous de laquelle la statistique de la chaîne est gaussienne et au dessus de laquelle cette statistique est du type collapsé. On peut donc diviser la chaîne en petites sous-unités de taille ξ , nommées “blobs” dans le jargon des polyméristes.

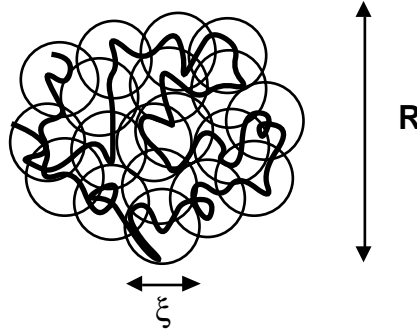


Figure I.3 Chaîne collapsée. $\xi = \frac{w}{v} a$; $R \simeq N^{\frac{1}{d}} \xi^{\frac{1}{d}} a$.

ξ étant la distance sur laquelle le propagateur reste gaussien, le nombre g de monomères dans le blob de cette taille est évidemment $g = \left(\frac{\xi}{a} \right)^2$. Il y a donc $\frac{N}{g}$ séquences et le volume de la chaîne collapsée est $\frac{N}{g} \xi^d$ soit un rayon de

$$R \simeq N^{\frac{1}{d}} \xi^{\frac{1}{d}} a \quad (\text{I.22})$$

Par comparaison des expressions (I.21) et (I.22) on obtient $\xi = \frac{w}{v} a$. Proche du point θ , ξ devient de l'ordre du rayon de la chaîne et le polymère est gaussien. Pour des valeurs négatives de volume exclu v de l'ordre de l'unité tout le solvant a été expulsé et le polymère est un globule compact de phase fondue.

I.2 Polymères fondus et solutions semi-diluées.

L'analyse précédente décrit bien la statistique d'un ensemble de chaînes à condition que la concentration de la solution soit suffisamment petite pour que les chaînes se trouvent

en moyenne très éloignées de leurs voisines (solution diluée). Dans ce cas nous pouvons visualiser la solution comme un gaz de sphères de taille $R = N^{\frac{3}{5}}a$. Pour une concentration supérieure à la concentration de recouvrement $c^* = \frac{N}{R^3}$ la solution est semi-diluée et les chaînes interagissent fortement. Dans la limite où les chaînes remplissent tout l'espace — absence de solvant — la seule condition agissant sur la concentration de monomères est que la densité soit partout uniforme et égale à 1. Ceci empêche les corrélations spatiales de se manifester et les chaînes sont purement gaussiennes. Nous pouvons exprimer ceci plus simplement en remarquant que les polymères fondus ont la densité des liquides où les seules fluctuations existantes (loin d'une transition de phase du deuxième ordre) sont à l'échelle du monomère.

En bon solvant, et pour des concentrations inférieures à celle de la phase fondue, les monomères sont localement entourés de molécules du solvant et donc gonflées. Mais, contrairement au cas des solutions diluées, *les fluctuations de densité responsables du gonflement ne peuvent pas se faire sentir sur toute la chaîne* : à partir d'une distance ξ , il y a suffisamment de monomères pour que les interactions soient écrantées, comme dans un fondu³⁴. La solution semi-diluée est un fondu de blobs de taille ξ !

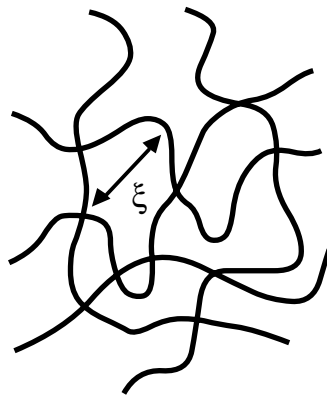


Figure I.4 Solution semi-diluée de chaînes en bon solvant. Les interactions locales, à une échelle plus petite que ξ sont du type volume exclu. Aux grandes distances ces interactions sont écrantées et la chaîne a un comportement gaussien.

Ces notions intuitives ont été formalisées par des Cloizeaux³⁵, qui a le premier remarqué que l'analogie établie par de Gennes pouvait être étendue aux solutions semi-diluées, le modèle de spin correspondant étant alors celui de Potts à nombre de composantes nul sous l'action d'un champ extérieur. Il devient possible — tout au moins en ce qui concerne la détermination des exposants critiques — de remonter à partir des résultats connus des systèmes magnétiques à la détermination de la densité d'énergie et de la longueur

de corrélation d'une solution semi-diluée. En particulier, la densité d'énergie a la forme universelle

$$F = \beta \frac{T}{a^3} \phi^{\frac{\nu d}{\nu d - 1}} \quad (\text{I.23})$$

où $\phi = ca^3$ est la fraction volumique de monomères, et la constante β indépendante de l'indice de polymérisation. La longueur de corrélation ξ est la taille des domaines de fluctuation de concentration, c'est-à-dire que la taille des régions qui fluctuent spontanément sous une énergie de l'ordre de $k_B T$. On doit alors avoir $\xi^3 F = T$ ce qui donne la dépendance en concentration de cette longueur d'écran

$$\xi \sim a \phi^{\frac{\nu}{1-\nu d}} \quad (\text{I.24})$$

En introduisant la valeur de Flory dans les expressions précédentes on a

$$F = \beta \frac{T}{a^3} \phi^{\frac{9}{4}} ; \quad \xi \sim a \phi^{-\frac{3}{4}} \quad (\text{I.25})$$

La taille du polymère a un comportement global gaussien — la chaîne est une chaîne gaussienne de blobs de taille ξ — corrigé par une légère variation avec la concentration :

$$R = \frac{N}{\left(\frac{\xi}{a}\right)^{\frac{5}{6}}} \xi = N^{\frac{1}{2}} \phi^{-\frac{1}{8}} \quad (\text{I.26})$$

Remarquons que, physiquement, la forme de la densité d'énergie (I.24) exprime l'indépendance des propriétés locales de la solution semi-diluée vis-à-vis de la masse des chaînes et que cette condition fixe, à elle seule, la valeur de l'exposant. En effet, pour des concentrations inférieures à c^* la densité d'énergie de la solution est celle d'un gaz dilué de particules de masse N et donc proportionnelle à $\frac{c}{N}$. Le raccordement entre le régime dilué et semi-dilué ayant lieu à la concentration de recouvrement c^* on est amené à la forme d'échelle

$$F = T \frac{c}{N} \left(\frac{c}{c^*}\right)^m \quad (\text{I.26})$$

Si on impose que, pour des concentrations supérieures à c^* , l'énergie devienne indépendante de N on retrouve pour m la valeur de l'exposant de la relation (I.24).

I.3 Quelques méthodes expérimentales...

I.3.a La diffusion élastique.

Les polymères sont des objets dont la taille varie entre quelques nanomètres et quelques dizaines voire une centaine de nanomètres, aussi faut-il choisir une radiation dont la

longueur d'onde puisse varier dans cette plage. L'outil de choix des expérimentateurs est la diffusion de neutrons mais les considérations qui suivent s'appliquent aussi à la diffusion des rayons-X ou de la lumière.

Dans une expérience de diffusion on illumine les M points diffusants de l'objet avec une onde plane d'amplitude A et on recueille l'intensité diffusée avec un détecteur selon une direction faisant un angle θ avec la direction de l'onde incidente. L'information contenue dans l'intensité porte sur la distribution des positions des centres diffuseurs car, sous un angle donné, l'amplitude détectée est déterminée par la superposition de toutes les ondes diffusées. En négligeant la diffusion multiple on a donc la figure d'interférence

$$I(\mathbf{q}) = AA^* = a^2 \left\langle \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}} \right\rangle \quad (\text{I.27})$$

où \mathbf{q} est le vecteur de diffusion de module $q = |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, λ la longueur d'onde de la radiation considérée et a l'amplitude de diffusion. La moyenne est à effectuer sur toutes les configurations possibles du système.

Pour une solution de \mathcal{N} chaînes d'indice de polymérisation N , il est utile de séparer dans la relation (I.27) les centres diffusants appartenant à des chaînes différentes et d'écrire³⁶

$$I(q) = a^2 \left\langle \sum_{m=1}^{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i^m - \mathbf{R}_j^n)} \right\rangle \quad (\text{I.28})$$

où m, n sont les indices des différentes chaînes et i, j les différents monomères. Par exemple \mathbf{R}_j^n est le j ième monomère de la chaîne n . Les chaînes étant ici toutes identiques et le système isotrope, on peut dans la somme précédente effectuer la séparation entre les contributions provenant des interférences entre monomères d'une même chaîne et celles provenant de chaînes différentes. Il vient

$$\frac{I(q)}{a^2} = \mathcal{N} \left\langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}} \right\rangle + \mathcal{N}(\mathcal{N} - 1) \left\langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q}\mathbf{u}_{ij}} \right\rangle \simeq \mathcal{N}S(q) + \mathcal{N}^2P(q) \quad (\text{I.29})$$

\mathbf{u}_{ij} étant le vecteur séparant deux monomères de deux chaînes différentes.

$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}} \rangle$, le facteur de forme d'une chaîne isolée, contient les informations sur la distribution de monomères dans une chaîne et est le terme prédominant dans la région où le vecteur de diffusion est de l'ordre de l'inverse du rayon des chaînes. $P(q)$ contient les informations concernant les positions relatives des centres de masses des différentes chaînes

et vaut, dans les régimes très dilués où les distances u_{ij} sont très grandes et le vecteur de diffusion caractéristique très petit

$$P(q) = -vN^2S^2(q) \quad (\text{I.30})$$

où v , le coefficient de volume exclu, est approximativement donné par la fraction volumique d'une chaîne en solution — pour des sphères dures v est exactement 8 fois supérieur à la fraction volumique des sphères³⁷. La relation (I.30) vient du fait qu'il est toujours possible d'écrire le vecteur liant deux centres diffusants de deux chaînes différentes \mathbf{u}_{ij} comme la somme $\mathbf{R}_{j0} - \mathbf{R}_{i0} + \mathbf{u}_{m,n}$ où les vecteurs \mathbf{R}_{i0} relient le centre de masse de la chaîne n à son monomère i , les vecteurs \mathbf{R}_{j0} le centre de masse de la chaîne m à son monomère j et $\mathbf{u}_{m,n}$ les centres de masse des polymères m et n entre eux. Pour les très fortes dilutions, le paramètre de volume exclu v , n'est autre que la moyenne $\langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{u}_{ij}} \rangle$, la moyenne de la somme sur les facteurs $e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{0j}}$ étant par définition proportionnelle à $S(q)$. En reportant ce résultat dans l'expression (I.29), en normalisant l'intensité diffusée par le volume irradié par le faisceau incident et si on remarque que la contribution intermoléculaire à l'intensité diffusée est faible pour les régimes dilués, on obtient la formule de Zimm³⁸, bien connue des expérimentateurs

$$\frac{a^2c}{I(q)} = \frac{1}{S(q)} + 2A_2c \quad (\text{I.31})$$

avec c la concentration en monomères de la solution (nombre de monomères par mètre cube) et A_2 le second coefficient du viriel. $A_2 = Vv \sim R^3$ est maintenant la moitié du volume effectif d'une chaîne en solution.

En ce qui concerne une chaîne gaussienne, le facteur de forme est facilement calculable car on connaît exactement la fonction de distribution des vecteurs $r_{i,j}$ qui n'est rien d'autre que $G_N(r_i, r_j)$, le propagateur de la chaîne. Effectuant d'abord la transformation de Fourier sur G_N et ensuite la sommation sur les différentes paires de monomères on trouve aisément :

$$S(q) = \frac{2N}{[q^2R_G^2]^2} \left[e^{-q^2R_G^2} + q^2R_G^2 - 1 \right] = \begin{cases} N \left[1 - \frac{q^2R_G^2}{3} \right] & \text{pour } q^2R_G^2 \ll 1 \\ \frac{2N}{q^2R_G^2} & \text{pour } q^2R_G^2 \gg 1 \end{cases} \quad (\text{I.32})$$

R_G est le rayon de giration de la chaîne défini comme la distance quadratique moyenne des points de la chaîne à son centre de masse $\mathbf{R}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathbf{R}_n$;

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{cm})^2 \rangle \quad (\text{I.33})$$

Pour une chaîne gaussienne on a $R_G^2 = \frac{R^2}{6}$.

Pour des chaînes ayant une statistique quelconque on se place à un vecteur de diffusion plus petit que le rayon de giration de la chaîne — régime dit de Guinier — et on développe le facteur de forme en puissances de \mathbf{qR}_{ij} :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle 1 - \frac{1}{6} q^2 \mathbf{R}_{ij}^2 + \dots \rangle = N \left[1 - \frac{q^2 R_G^2}{3} \right] + \dots \quad (\text{I.34})$$

car d'après la définition du rayon de giration on a aussi :

$$R_G^2 = \frac{1}{2N} \sum_{n,m=1}^N \langle \mathbf{R}_{nm}^2 \rangle \quad (\text{I.35})$$

L'équation de Zimm (I.31) pour l'intensité diffusée par une solution diluée de polymères est alors réécrite pour les petits angles comme

$$\frac{a^2 c}{I(q)} = \frac{1}{N} \left[1 + \frac{q^2 R_G^2}{3} \right] + 2A_2 c \quad (\text{I.35})$$

La figure (I.5) montre un diagramme de Zimm où on a porté la valeur de $\frac{a^2 c}{I(q)}$ en fonction de celles de $c + q^2$. L'extrapolation linéaire de ces courbes pour $c \rightarrow 0$ et $q \rightarrow 0$ permet de déterminer respectivement la valeur du rayon de giration et le second coefficient du viriel.

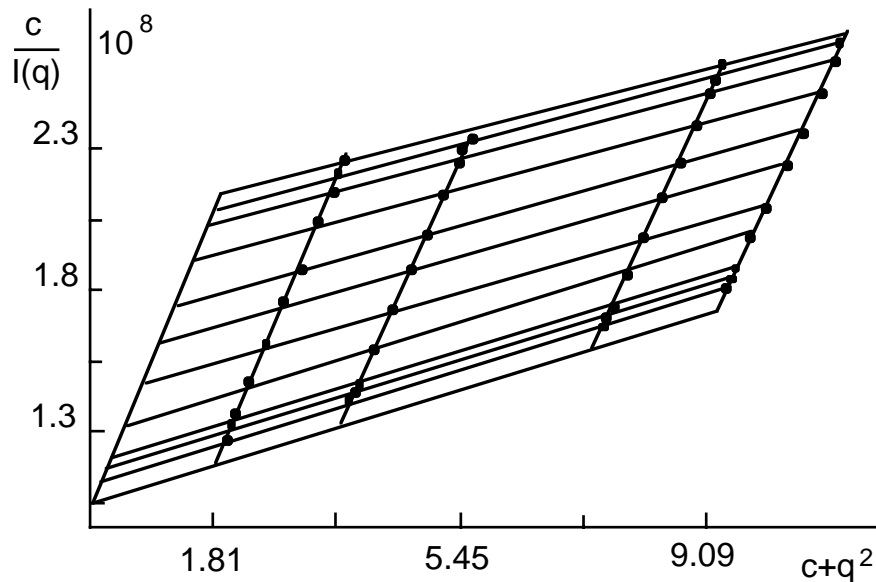


Figure I.5 Diagramme de Zimm pour un échantillon de polystyrène linéaire dans le toluène³⁹. Les trois paramètres obtenus par extrapolation à $q = 0$ et $c = 0$ sont $N = 9900$, $R_G = 502 \text{ \AA}$ et $A_2 = 3.32 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

La méthode du diagramme de Zimm, aux petits angles est, en principe, utilisable seulement pour les solutions de chaînes diluées et on pourrait donc penser qu'on ne peut en déduire des informations sur les régimes semi-dilués ou fondus. En effet, une technique particulière de marquage des chaînes peut permettre de connaître les configurations des chaînes dans ces situations concentrées : il suffit en effet de créer dans la solution deux familles de chaînes dont une ait une amplitude de diffusion — le paramètre a dans les formules précédentes — nettement supérieure à l'autre. Elle dominera dans ce cas l'intensité totale. Si la concentration de chaînes marquées est suffisamment petite, la formule de Zimm est encore valable et il devient par exemple possible de connaître le rayon de giration des molécules en solution semi-diluée ou concentrée. La figure (I.6) montre des résultats de diffusion de neutrons sur des chaînes polystyrène dans le sulfure de carbone. Les atomes d'hydrogène de quelques chaînes ont été remplacés par du deutérium, qui a une amplitude de diffusion beaucoup plus grande.

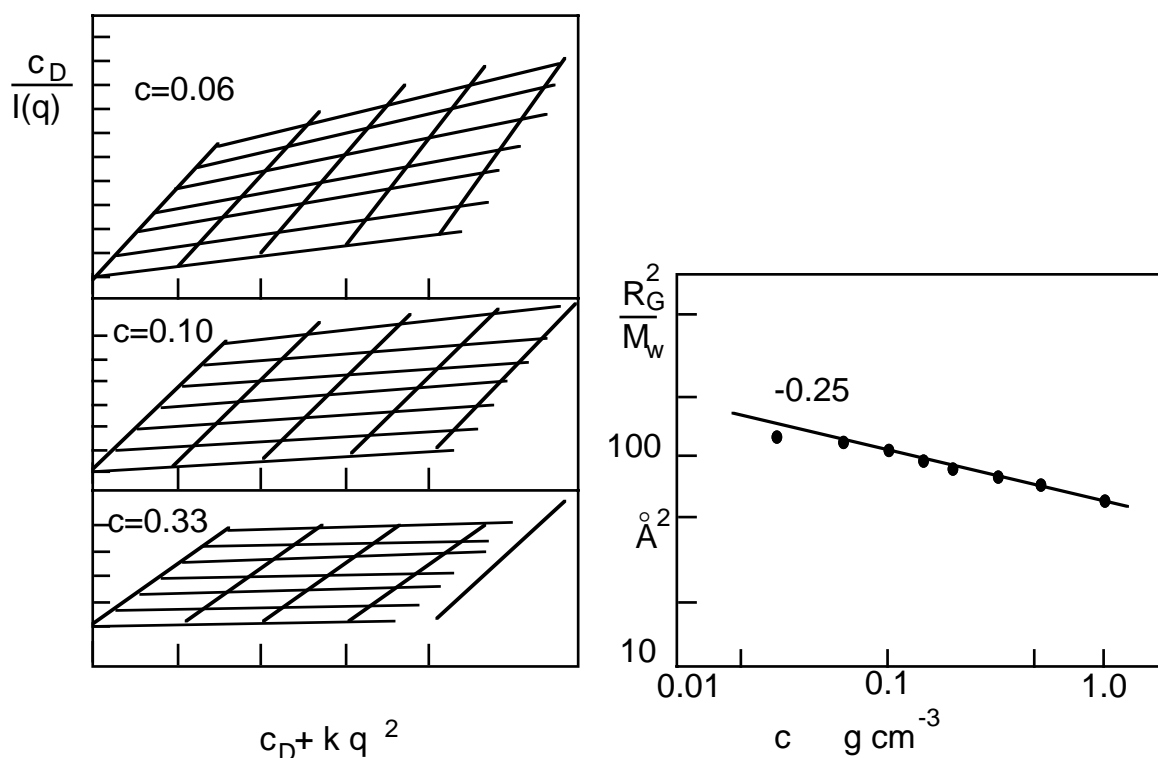


Figure I.6 Diagramme de Zimm pour une collection de chaînes polymères deutérées³⁰. La concentration totale c est dans le régime semi-dilué, mais la concentration de chaînes marquées c_D est très diluée. La variation du rayon de giration de la chaîne en solution semi-diluée avec la concentration est en excellent accord avec les prévisions théoriques.

Le rapport des préfacteurs dans les intensités diffusées est de l'ordre de 0.1 %, et on ne voit pratiquement que les chaînes deutérées. Les résultats de la variation du rayon

de giration avec la concentration en régime semi-dilué est en excellent accord avec les prévisions théoriques — équation (I.26).

Si toutes les chaînes sont identiques le contraste prédominant sera celui des chaînes avec solvant deutéré, et on a des informations sur la longueur de corrélation ξ . Dans la même série d'expériences³⁰ Jannink *et al.* ont obtenu une variation de la longueur de corrélation avec la puissance 0.72 de la concentration, en excellent accord avec les prévisions théoriques — voir équation (I.24).

I.3.b Diffusion quasi-élastique

Les techniques de diffusion quasi-élastique d'une radiation mesurent les corrélations temporelles de l'intensité diffusée par les particules en mouvement. La technique la plus adaptée aux valeurs des coefficients de diffusion et des tailles de polymères est la diffusion quasi-élastique de la lumière (D.Q.E.L)⁴⁰. Par cette technique, on peut avoir accès à la fonction de corrélation des amplitudes diffusées, définie comme

$$I_1(t) = \langle A(0)A^*(t) \rangle \quad (\text{I.36})$$

Le cas standard d'application de la D.Q.E.L. est la mesure du coefficient de diffusion d'une particule en suspension. Le mouvement étant du type Brownien, la probabilité de trouver en \mathbf{R} , à l'instant t , une particule qui se trouvait à l'origine des coordonnées à l'instant 0 est donnée par la loi gaussienne

$$G_t(\mathbf{R}, 0) = \left(\frac{1}{4\pi Dt} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{\mathbf{R}^2}{4Dt} \right] \quad (\text{I.37})$$

D étant le coefficient de diffusion de la particule. Dans une solution diluée les interactions hydrodynamiques à l'intérieur de la chaîne sont violemment écartées et la friction ζ associée au déplacement dans le solvant n'est pas celle de N petites sphères de taille du monomère (modèle de Rouse) mais celle d'une grande sphère de la taille de la pelote de polymère (modèle de Zimm)⁴¹. En supposant une forme sphérique pour la pelote, la relation de Stokes donne pour la friction⁴²

$$\zeta = 6\pi\eta_s R_H \quad (\text{I.38})$$

où η_s est la viscosité du solvant et R_H le rayon hydrodynamique de la chaîne. Il suffit maintenant d'exprimer le coefficient de diffusion en fonction de la friction (formule d'Einstein $D = \frac{T}{\zeta}$) pour obtenir la relation d'Einstein-Stokes

$$D = \frac{T}{6\pi\eta_s R_H} \quad (\text{I.39})$$

Effectuant la transformée de Fourier sur $G_t(\mathbf{R}, 0)$ on obtient la fonction d'auto-corrélation (I.36) sous la forme

$$\langle I(t) \rangle = B \exp\{-q^2 Dt\} \quad (\text{I.40})$$

où B est une constante de l'appareil⁴⁰. La figure (I.7) montre la variation du coefficient de diffusion mesuré par cette méthode avec la masse moléculaire M , pour le polyisoprène dans le cyclohexane.

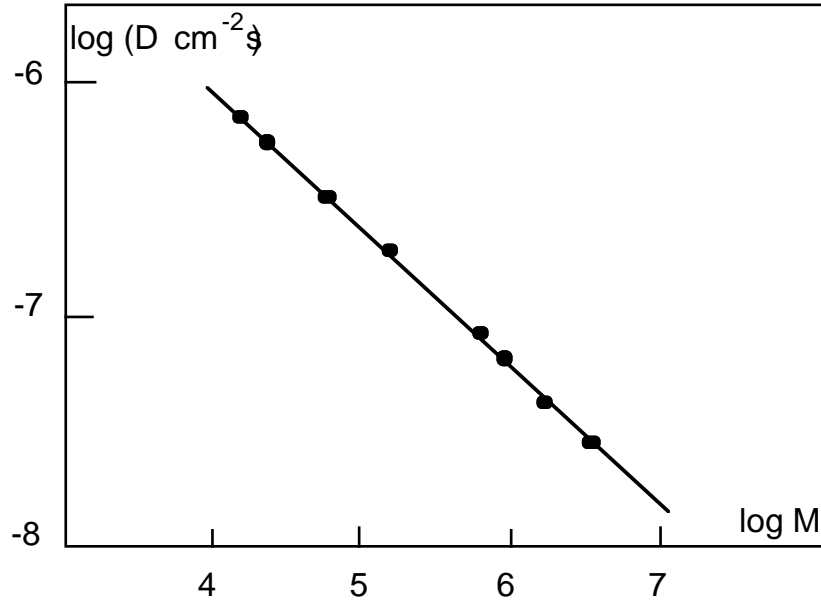


Figure I.7 Coefficient de diffusion à dilution infinie pour le polyisoprène dans le cyclohexane⁴³. L'exposant ν est ici très proche de la valeur théorique $\nu_{exp} = 0.585$; $\nu_{th} = 0.588$.

I.3.c Mesure de viscosité

Les solutions auxquelles on a rajouté une fraction (même très faible) de polymères voient leur viscosité η augmenter de façon très prononcée. En solution très diluée l'écart à la viscosité du solvant η_s est linéaire en concentration et on représente les résultats de mesure de viscosité sous la forme de viscosité réduite $[\eta]$

$$[\eta] = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = 1 + kc \quad (\text{I.41})$$

où c est la concentration de monomères. k contient des informations sur le rayon des molécules. Pour une solution très diluée de petites billes, Einstein a montré que la viscosité réduite se mettait sous la forme

$$[\eta] = 1 + \frac{5}{2}\Phi \quad (\text{I.42})$$

où Φ est la fraction volumique des sphères en solution (pour les polymères ce coefficient est légèrement différent de 2.5)⁴¹. Reliant Φ à la concentration en monomères on obtient

$$k \sim N^{3\nu-1} \quad (\text{I.43})$$

La pente de la courbe (I.41) dépend d'une puissance de la masse des chaînes et explique donc la forte augmentation des viscosités même pour de faibles concentrations. La figure suivante présente un exemple de détermination de l'exposant de Flory par cette méthode.

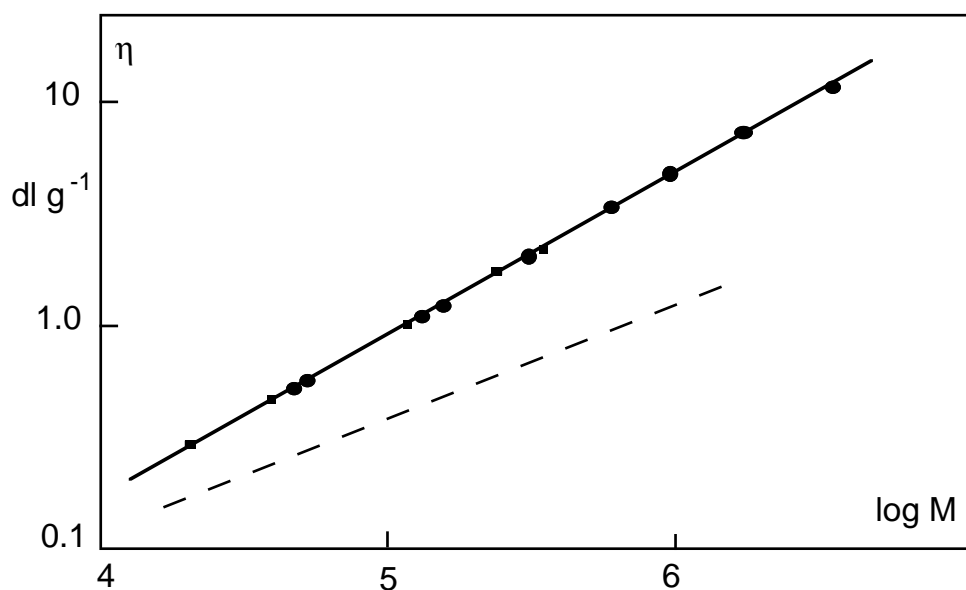


Figure I.8 Viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire pour le polyisoprène dans le cyclohexane⁴³. La courbe en pointillé indique la pente théorique.

Ces exposants obtenus par viscosimétrie sont en général plus petits que ceux obtenus par les autres méthodes. Ceci n'a pas encore d'explication définitive mais pourrait être dû à des effets de taille finie, les chaînes utilisées n'étant pas suffisamment grandes pour que le régime asymptotique soit atteint.

POLYMÈRES AUX INTERFACES

La présence d'une paroi introduit, dans beaucoup de systèmes physiques, un changement des propriétés caractéristiques du volume comme l'aimantation dans les systèmes magnétiques⁴⁴, la concentration de constituants d'une solution⁴⁵, etc. La particularité des interfaces polymères réside dans l'étendue de la région sur laquelle se répercutent les interactions avec la surface. La connectivité des polymères entraîne, même pour des interactions à courte portée — quelques dixièmes de nanomètre — des changements sur une région de l'ordre de la taille des polymères. Dans le cas de greffage, par exemple, l'épaisseur de la zone interfaciale peut même atteindre des dimensions supérieures au dixième de micromètre^{46,47,48}.

La surface que nous considérons dans ce chapitre est plane, isotrope et idéalisée dans le sens où toutes les interactions avec le polymère se distribuent de manière homogène dans le plan. Une autre façon d'exprimer ceci est de remarquer que, dans de telles conditions, seule la direction normale au plan (axe des z) est pertinente pour la description des modifications introduites par la surface dans le système.

Il est utile d'ébaucher une classification de différents types de surfaces en ce qui concerne les *interactions effectives* qu'elles exercent sur les polymères. Par interactions effectives on

veut préciser que l'état de référence du potentiel d'interaction est celui de l'interface en présence du solvant mais en l'absence de polymère.

- *Les parois impénétrables* ou surfaces solides se caractérisent par l'existence d'un potentiel répulsif impénétrable à l'origine des coordonnées. L'interface impénétrable peut avoir un comportement global attractif vis-à-vis des polymères, si le potentiel comporte une composante négative. Le minimum de la partie attractive du potentiel peut être plus au moins prononcé, sa position est toujours centrée à une distance de la surface de l'ordre de la taille d'un monomère.

- *Les parois pénétrables* ou interfaces liquide-liquide permettent au polymère d'avoir une probabilité de présence non-nulle sur les parties positives et négatives de l'axe des z . Dans le cas idéalisé où les deux solvants seraient également bons pour la chaîne et néanmoins incompatibles on aurait un potentiel nul partout sauf autour de l'origine où une composante soit attractive soit répulsive pourrait se manifester.

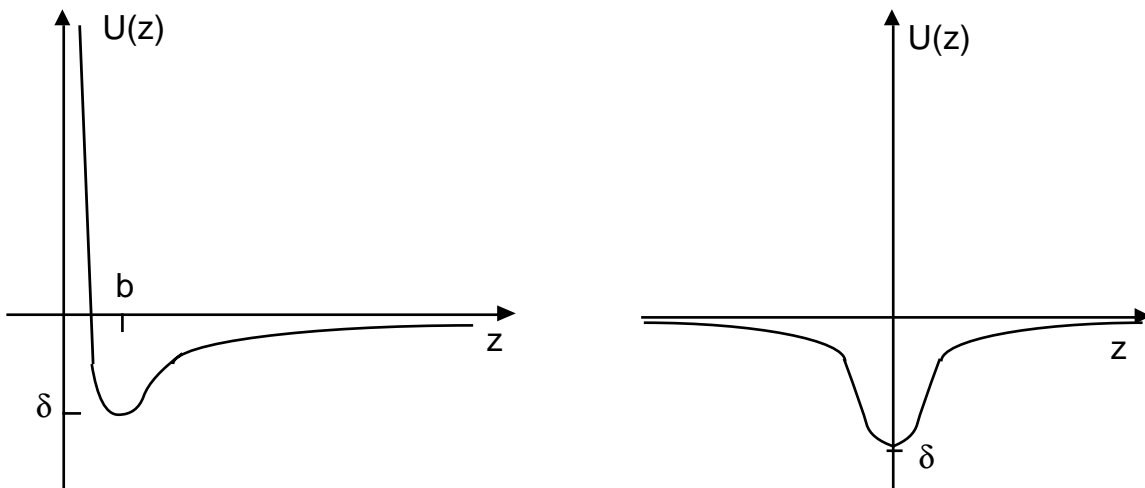


Figure II.1. Potentiels caractéristiques des surfaces impénétrables (a), et pénétrables (b).

Les interactions de surface agissant sur les polymères conduisent à augmenter ou à diminuer la probabilité de présence de celui-ci près des interfaces, la concentration moyenne de monomères y est donc respectivement plus élevée ou plus basse que la concentration de volume : ce sont les régimes d'attraction et de déplétion autour desquels nous centrerons notre discussion. Dans ce chapitre, nous présenterons quelques résultats bien établis sur les propriétés des polymères aux interfaces. Nous discuterons d'abord le comportement de chaînes isolées, ensuite le comportement interfacial de solutions de polymères. Puis nous étudierons le cas du greffage en bon solvant. Un bref résumé de quelques techniques

expérimentales et des principaux résultats qu'elles ont permis de mettre en évidence conclura ce chapitre.

II.1 Chaîne gaussienne près d'une interface.

L'étude d'une chaîne isolée est un cas d'école : la surface est saturée même pour des petites concentrations de polymères en solution^{19,49}. Dans les conditions expérimentales normales il est en effet très difficile de travailler à des concentrations suffisamment faibles pour que l'adsorption des chaînes individuelles puisse être suivie. Cette étude présente néanmoins deux forts intérêts. D'abord elle permet de dégager la plupart des phénomènes pertinents pour la description de l'adsorption ou de la déplétion. Ensuite, ses résultats sont directement comparables aux simulations numériques qui donnent des renseignements directs sur la conformation et la statistique des chaînes.

Le formalisme d'Edwards est particulièrement bien adapté à cette étude de chaîne gaussienne en présence d'une interface. Il suffit en effet de résoudre l'équation (I.13) pour le potentiel $U(z)$ représentant le type d'interface en question. Remarquons que cette équation est séparable dans les variables x, y, z : dans les directions parallèles au plan, les chaînes demeurent dans un espace infini et le propagateur s'écrit toujours $G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = G_N(z, z') G_N^0(x, x') G_N^0(y, y')$. D'ores et déjà, nous omettrons systématiquement d'écrire ses composantes xy . Dans les paragraphes suivants, nous présenterons quelques cas-type de calculs de propagateur et de profil de concentration, décrivant d'abord la déplétion, ensuite l'adsorption et finalement le greffage.

II.1.a Etats non-adsorbés : déplétion totale et confinement ; déplétion partielle.

Nous cherchons à calculer le propagateur d'une chaîne gaussienne dans un espace semi-infini, où la concentration est nulle pour toute la partie négative de l'axe des z . Le potentiel est donc infini pour les valeurs de z négatives, et nul ailleurs. La solution de l'équation (I.13) s'écrit dans ce cas

$$\psi(z) = A(e^{ikz} - e^{-ikz}) \quad (\text{II.1})$$

où A est un facteur de normalisation qui peut être calculé d'après la relation

$$\int_0^\infty c(z) dz = \frac{N}{S} \quad (\text{II.2})$$

car nous avons N monomères dans le volume V . S est l'aire totale de la surface. L'approximation du fondamental dominant n'est pas valable ici mais il est possible d'effectuer de

façon exacte la somme (I.13) sur tous les états k . On obtient ainsi, après normalisation, le propagateur d'une chaîne dans l'espace semi-infini ^{50,11,51}:

$$G_N(z, z') = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp \left\{ \frac{3(z - z')^2}{2Na^2} \right\} - \exp \left\{ \frac{3(z + z')^2}{2Na^2} \right\} \right] \quad (\text{II.3})$$

et le profil de concentration correspondant — équation(I.4) — s'écrit

$$c(z) = \frac{N}{V} \frac{1}{\left[1 - \left[\frac{2a^2 N}{3\pi S} \right]^{\frac{1}{2}} \right]} \left[2 \operatorname{erf}(\bar{z}) - \operatorname{erf}(2\bar{z}) + \frac{4\bar{z}}{\sqrt{\pi}} \left(\exp \left\{ -\bar{z}^2 \right\} - \exp \left\{ -4\bar{z}^2 \right\} \right) \right. \\ \left. + 8\bar{z}^2 \left(\operatorname{erfc}(2\bar{z}) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\bar{z}) \right) \right] \quad (\text{II.4})$$

en fonction de la variable sans dimension $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2 N} \right)^{\frac{1}{2}} z$. La fonction erreur⁵² erf est définie par $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x du e^{-u^2}$ et erfc est la fonction erreur complémentaire $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$. La figure suivante montre ce profil de concentration.

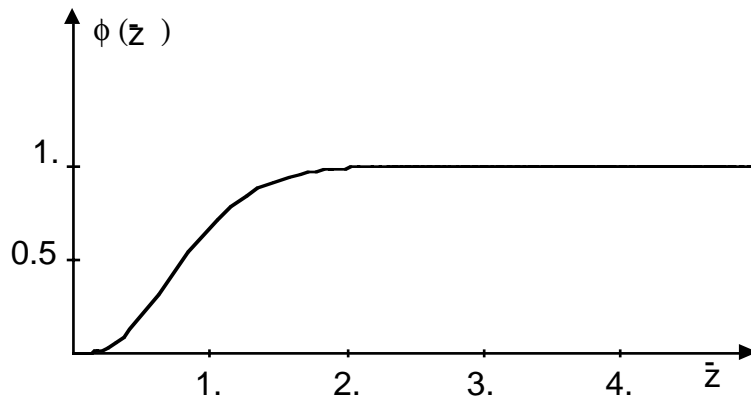


Figure II.2. Profil de concentration d'une chaîne gaussienne au voisinage d'une paroi impénétrable.

La concentration s'annule à l'origine comme z^2 et rejoint la concentration moyenne de volume pour des distances supérieures à son rayon. Il est bien visible que la chaîne évite cette région de taille $N^{\frac{1}{2}}a$ près de la surface impénétrable. Ceci est dû à la perte d'entropie conformationnelle (pour des distances de l'interface plus petites que le rayon de la chaîne celle-ci a moins de conformations accessibles) qui est énergétiquement défavorable. Une autre manière de visualiser la différence de comportement de la chaîne près de l'interface ou en volume est de fixer une de ses extrémités à une distance z_0 de la paroi et calculer la composante R_z de son rayon moyen

$$R_z^2 = \langle (z - z_0)^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty dz (z - z_0)^2 G_N(z, z_0)}{\int_0^\infty dz G_N(z, z_0)} \quad (\text{II.5})$$

Insérant dans la relation précédente l'expression du propagateur G_N pour les parois impénétrables dans cette expression on obtient

$$R_z^2 = \frac{Na^2}{3} \left[1 + \frac{\frac{2}{\pi} \bar{z}_0 e^{-\bar{z}_0^2} - \bar{z}_0^2 \operatorname{erfc}(\bar{z}_0)}{\operatorname{erf}(\bar{z}_0)} \right] \quad (\text{II.6})$$

où nous avons utilisé comme précédemment la variable sans dimensions $\bar{z}_0 = \left(\frac{3}{2a^2N}\right)^{\frac{1}{2}} z_0$. Quand la chaîne est suffisamment éloignée de la surface ($z_0 \gg N^{\frac{1}{2}}a$) on retrouve le rayon gaussien non perturbé $R_z^2 = \frac{Na^2}{3}$ (remarquons au passage que, du fait de l'isotropie du système on a bien $R^2 = 3R_z^2 = Na^2$). Par contre, si on fixe une extrémité de la chaîne très proche de l'interface ($z_0 \rightarrow 0$) son rayon moyen perturbé devient le double¹¹ du précédent $R_z^2 = 2\frac{Na^2}{3}$: la majorité des monomères est repoussée et la chaîne est globalement étirée.

A titre d'exemple, nous pouvons calculer aussi le propagateur et le profil de concentration d'une chaîne confinée entre deux surfaces planes impénétrables distantes d'une longueur D . Les états propres ont la même forme que (II.1) mais les valeurs de k sont discrètes et obéissent à la condition $k = n\frac{\pi}{D}$. Les valeurs propres ϵ_k s'écrivent

$$\epsilon_k = n^2 \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{a}{D}\right)^2 \quad (\text{II.7})$$

D'après cette relation il est évident que pour des distances de rapprochement des surfaces inférieures à $N^{\frac{1}{2}}a$ la somme (I.12) est dominée par le premier terme — approximation du fondamental dominant. Dans ce cas le propagateur prend la forme simple^{53,54,55} :

$$G_N(z, z') = \frac{2}{D} \sin\left[\frac{\pi z}{D}\right] \sin\left[\frac{\pi z'}{D}\right] e^{-\frac{\pi^2 N}{6} \left(\frac{a}{D}\right)^2} \quad (\text{II.8})$$

En utilisant la relation (I.14) on obtient pour le profil de concentration

$$c(\bar{z}) = \frac{2N}{DS} \sin^2\left[\frac{\pi z}{D}\right] \quad (\text{II.9})$$

Il est aussi aisé de comptabiliser l'augmentation d'énergie due au confinement. La fonction de partition $Z(D)$ s'écrit en effet comme

$$Z(D) = \int_0^D dz \int_0^D dz' G_N^c(z, z') = \frac{8}{\pi^2} D e^{-\frac{\pi^2 N}{6} \left(\frac{a}{D}\right)^2} \quad (\text{II.10})$$

où nous avons, sans perte de généralité, normalisé à un la fonction de partition d'une chaîne gaussienne en volume. Ceci revient à considérer comme nulle l'énergie du premier état propre de l'équation (I.13). La variation d'énergie libre $\Delta F = -T \ln \left[\frac{Z(D)}{Z(\infty)}\right]$ vaut

$$\Delta F = \frac{\pi^2 N}{6} \left(\frac{a}{D}\right)^2 \quad (\text{II.11})$$

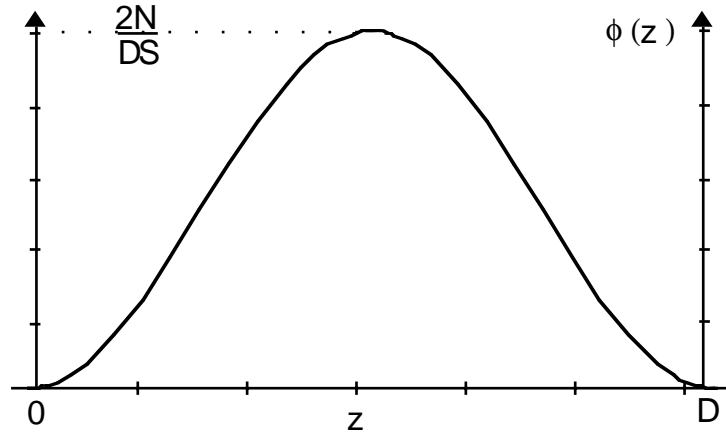


Figure II.3. Profil de concentration d'une chaîne gaussienne confinée entre deux parois impénétrables. La distance entre parois est beaucoup plus petite que le rayon de la chaîne.

Ce dernier résultat aurait pu être obtenu par des considérations d'échelle²³. En effet les deux seules longueurs présentes dans le problème sont la taille de la chaîne et la distance de confinement. L'énergie de confinement doit donc être de la forme $\Delta F = T \left(\frac{R}{D}\right)^m$. La puissance est fixée par les forts confinements ($D \sim a$) où il faut payer une énergie de l'ordre de $k_B T$ pour chaque monomère, c'est-à-dire proportionnelle à N . Ceci donne $m = 2$ et on retrouve, au coefficient près, la relation (II.11).

La paroi impénétrable est bien-entendu une situation extrême^{56,57} et les potentiels réels présentent souvent une composante attractive — voir figure (II.1). Le minimum de la partie attractive est situé à une distance b de l'interface, et sa valeur absolue est mesurée par le paramètre δ . La portée du potentiel ainsi que la valeur de b sont de l'ordre de la taille d'un monomère. Il est donc raisonnable de remplacer le potentiel réel par une fonction delta centrée à une distance b de l'origine des coordonnées:

$$U(z) = -T \frac{\delta a}{6} \delta(z - b) \tag{II.12}$$

On assure ainsi le bon comportement asymptotique du profil dans la région extérieure au potentiel, les détails de la variation autour de $z = b$ (qui dépendent de la forme explicite du potentiel) n'étant évidemment pas correctement décrits par cette approximation. Le potentiel est toujours infini pour les valeurs de z négatives. Dans un modèle discret sur réseau, l'utilisation de la fonction $\delta(z - b)$ serait équivalente à l'attribution d'une énergie de contact $-\frac{\delta a}{6}$ à tous les monomères situés sur la première couche.

Les solutions de l'équation (I.13), pour les régions intérieure (I) et extérieure (II) à b sont

$$\begin{cases} \psi_I(z) = A[e^{ikz} - e^{-ikz}] & \text{pour } z \leq b \\ \psi_{II}(z) = B[e^{ik(z+D_s)} - e^{-ik(z+D_s)}] & \text{pour } z \geq b \end{cases} \tag{II.13}$$

où kD_s est une phase à déterminer. Ces solutions sont soumises à la condition de raccordement

$$\left. \frac{d\psi_{II}(z)}{dz} \right|_{z=b^+} - \left. \frac{d\psi_I(z)}{dz} \right|_{z=b^-} = -\frac{\delta}{a}\psi(b) \quad (\text{II.14})$$

qui peut être déduite par intégration de l'équation (I.13). Cette dernière expression fixe la valeur de la phase

$$\cotg[k(b + D_s)] - \cotg(kb) = -\frac{\delta}{\delta_c kb} \quad (\text{II.15})$$

où $\delta_c = \frac{a}{b}$ est la valeur maximale de δ dans l'état non-lié. Nous verrons plus loin qu'au dessus de cette valeur critique la chaîne s'adsorbe sur la surface et que la concentration tend vers zéro à l'infini.

Pour des grandes valeurs de N , la somme (I.12) est dominée par les faibles valeurs de k . On peut donc écrire dans cette limite ($k \rightarrow 0$),

$$D_s = a \frac{\delta}{\delta_c} \frac{1}{\delta_c - \delta} \quad (\text{II.16})$$

et extraire de (I.12) la forme du propagateur dans la région extérieure:

$$G_N(z, z') = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp \left\{ \frac{3(z - z')^2}{2Na^2} \right\} - \exp \left\{ \frac{3(z + z' + 2D_s)^2}{2Na^2} \right\} \right] \quad (\text{II.17})$$

La distance D_s caractérise la pente logarithmique du profil de concentration au point b . On a en effet

$$\frac{1}{c(b)} \left. \frac{dc(z)}{dz} \right|_{z=b^+} = \frac{2}{\psi_{II}(b)} \left. \frac{d\psi_{II}(z)}{dz} \right|_{z=b^+} = \frac{2}{b + D_s} \quad (\text{II.18})$$

Si la force attractive δ est nulle la distance D_s est nulle aussi et on retrouve la distance d'extrapolation du profil purement répulsif au point b . Si δ approche la valeur critique δ_c cette distance devient infinie ($D \rightarrow \frac{a}{\delta_c - \delta}$, si $\delta \rightarrow \delta_c$) et le profil reste plat à l'extérieur de b : l'attraction compense exactement la répulsion.

II.1.b Etats adsorbés : parois pénétrable et impénétrable.

Dans les cas précédents la concentration en surface est toujours inférieure ou égale à la concentration à l'infini. En outre, celle-ci est toujours différente de zéro, ce qui montre la non-localisation de la chaîne à l'interface. Dans le langage de la mécanique quantique on parlerait d'états non-liés. Nous nous intéressons maintenant aux cas où la chaîne restant localisée à l'interface^{11,12,14,13,58,59}, la concentration à l'infini est donc nulle (états liés).

Si on ne s'intéresse pas au détail du profil de concentration, on peut estimer la longueur de confinement de la chaîne par un argument de Flory⁶⁰. Soit en effet D la distance sur

laquelle la chaîne est confinée au voisinage de l'interface : l'augmentation de l'énergie libre de la chaîne, due à une perte d'entropie, est donnée par l'équation (II.11) du paragraphe précédent. D'autre part, si la chaîne a une fraction f de monomères en contact avec la surface, elle verra son énergie abaissée d'un facteur $-T\gamma Nf$, où γ est l'énergie libre gagnée par chaque monomère en contact avec la surface (nous verrons plus loin que la valeur exacte de γ dépend du type d'interface). La fraction de monomères en contact avec l'interface peut être définie comme la fraction de monomères présents dans la première couche

$$f = \frac{c(0)}{\int_0^\infty c(z) dz} \quad (\text{II.19})$$

Comme la chaîne est confinée dans une distance D le profil de concentration doit être une fonction du type

$$c(z) = c(0) \vartheta\left(\frac{z}{D}\right) \quad (\text{II.20})$$

avec la fonction $\vartheta(x)$ tendant vers l'unité pour x tendant vers zéro, et vers zéro pour x tendant vers l'infini. On a donc à un facteur numérique près

$$f = \frac{a}{D} \quad (\text{II.21})$$

et l'énergie de Flory s'écrit

$$\frac{F}{T} = -\gamma \frac{a}{D} N + \left(\frac{a}{D}\right)^2 N \quad (\text{II.22})$$

Minimisant par rapport à D

$$D \sim \frac{a}{\gamma} \quad (\text{II.23})$$

La longueur de confinement varie inversement avec l'énergie d'adsorption. Si celle-ci devient de l'ordre de $k_B T$ par monomère la chaîne est essentiellement dans une géométrie bi-dimensionnelle, tous les monomères étant confinés dans les toutes premières couches au voisinage de l'interface.

En résumant, l'approche de Flory permet d'estimer la longueur de confinement de la chaîne adsorbée mais ignore le caractère pénétrable ou impénétrable de la surface. Elle ne permet pas non plus d'accéder à la forme du profil de concentration. Pour répondre à ces questions, nous devons résoudre l'équation (I.13) en cherchant cette fois-ci les états liés de la fonction d'onde ψ_k qui correspondent à la localisation de la chaîne à l'interface.

Pour une surface pénétrable idéale le potentiel est nul partout sauf à l'origine des coordonnées où nous le représentons comme précédemment par la forme

$$U(z) = -T \frac{\delta a}{6} \delta(z) \quad (\text{II.24})$$

Les états propres de l'équation (I.13) pour ce potentiel sont des états liés pour toute valeur positive de δ — le seuil d'adsorption δ_c est donc nul ($\delta_c = 0$) — et le profil de concentration décroît exponentiellement à partir de la surface⁶¹ :

$$c(z) = \frac{N}{SD} \exp \left\{ -\frac{2|z|}{D} \right\} \quad (\text{II.25})$$

S est l'aire totale de la surface et la distance D est donnée par

$$D = \frac{2a}{\delta} \quad (\text{II.26})$$

en accord avec l'estimation de Flory. La discontinuité du profil de concentration en $z = 0$ est due à la forme particulière du potentiel utilisé. Dans la réalité, le changement de pente autour de l'origine se fait de façon continue sur une distance de l'ordre de quelques unités monomères. Ces résultats ont été obtenus dans l'approximation du fondamental dominant, qui est valable pour des valeurs de l'énergie d'adsorption satisfaisant

$$\delta \gg \sqrt{\frac{24}{N}} \quad (\text{II.27})$$

Géométriquement, ceci signifie que la distance de confinement doit être beaucoup plus petite que la taille de la chaîne

$$D \ll a \left(\frac{N}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.28})$$

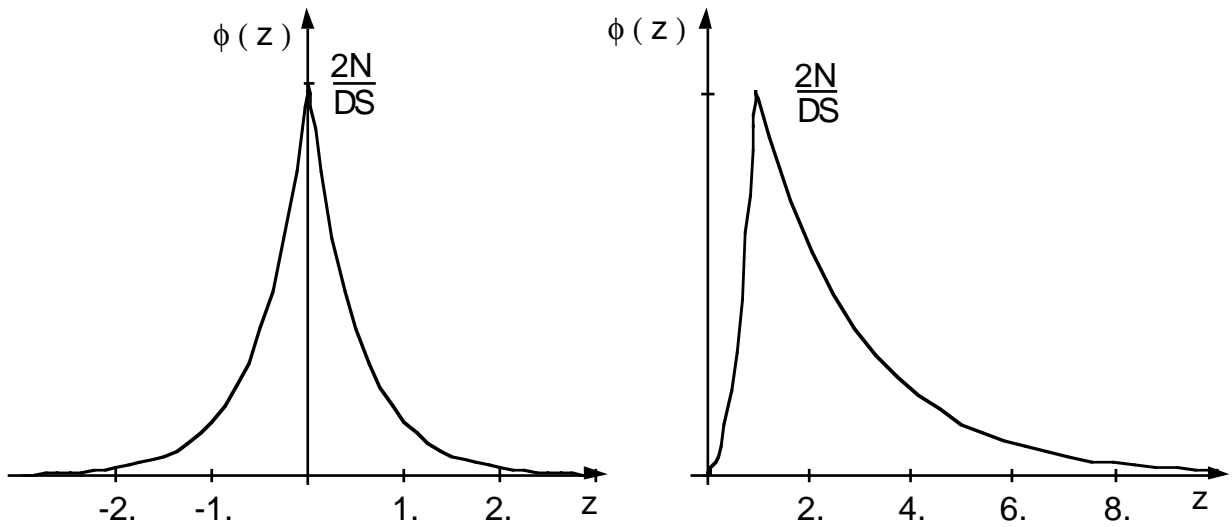


Figure II.4. Profil de concentration d'une chaîne gaussienne adsorbée. **a** Paroi pénétrable. **b** Paroi impénétrable.

Dans le cas d'une surface impénétrable nous cherchons les états liés de l'équation (I.13) pour le potentiel (II.12) — le potentiel est infiniment répulsif à l'origine et l'attraction centrée au point $z = b$. Les solutions sont de la forme

$$\begin{cases} \psi_I(z) = A(e^{\frac{z}{D}} - e^{-\frac{z}{D}}) & 0 < z < b \\ \psi_{II}(z) = B e^{-\frac{z}{D}} & z > b \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

A et B sont des constantes à déterminer par les conditions de raccordement et de normalisation. La valeur de D est fixée de façon unique par la condition (II.14) sur la discontinuité des dérivées premières qui s'écrit dans ce cas

$$\coth \left[\frac{a}{D\delta_c} \right] = \frac{\delta D}{a} - 1 \quad (\text{II.30})$$

Cette équation a une solution pour toutes les valeurs de l'énergie d'adsorption supérieures à la valeur du seuil $\delta_c = \frac{a}{b}$. Plus on essaye de rapprocher du mur répulsif le point d'ancrage de la partie attractive plus il devient difficile de localiser la chaîne. Dans la pratique $b \sim a$ et $\delta_c \sim 1$. Pour des valeurs de δ proches du seuil on a

$$D \simeq \frac{a}{\delta - \delta_c} \quad (\text{II.31})$$

en accord avec la prévision de l'approche de Flory si on remplace γ par $\delta - \delta_c$. Le profil de concentration dans l'approximation du fondamental dominant s'écrit

$$\begin{cases} c(z) = \frac{N}{SD} \frac{4a/D}{e^{2b/D} - 2b/D - 1} \text{sh}^2 \left[\frac{z}{D} \right] & 0 < z < b \\ c(z) = \frac{N}{SD} \frac{4a/D}{e^{2b/D} - 2b/D - 1} \text{sh}^2 \left[\frac{b}{D} \right] e^{-2\frac{(z-b)}{D}} & z > b \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Dans la région I ($0 < z < b$) on a bien un profil parabolique caractéristique d'une paroi purement répulsive — voir figure (II.4). A l'extérieur, pour des valeurs de δ autour du seuil nous avons une forme de profil similaire à celle des parois pénétrables

$$c(z) = \frac{N2}{SD} e^{-2\frac{z}{D}} \quad (\text{II.33})$$

Les chaînes gaussiennes adsorbées présentent donc des profils de concentration qui décroissent exponentiellement à partir de la surface. La longueur caractéristique de cette décroissance exponentielle dépend de l'énergie libre effective d'adsorption des monomères. La surface impénétrable diffère de la surface pénétrable essentiellement par l'existence d'un seuil d'adsorption non nul. Ce seuil d'adsorption est de nature entropique. En effet la présence d'une paroi répulsive réduisant le nombre de conformations accessibles à

la chaîne dans le voisinage de l'interface, il faut dépenser une énergie plus grande pour amener les monomères près du potentiel attractif. Il reste que, par une translation triviale de l'origine de l'énergie libre d'adsorption et en ignorant les détails dans la première couche d'adsorption, les deux cas deviennent parfaitement similaires.

L'adsorption d'un polymère permet de réduire son énergie d'un facteur $\Delta F = -T N \gamma^2$. Bien entendu si cette énergie est plus petite que $k_B T$ l'agitation thermique l'emporte et l'adsorption n'a pas lieu. Dans l'espace des paramètres (γ, N) il y donc une ligne définie par

$$\gamma = N^{-\varphi} \quad ; \quad \varphi = \frac{1}{2} \quad (\text{II.34})$$

séparant les régimes adsorbé et non-adsorbé. Cette remarque introduit la notion d'exposant de raccordement φ qui, dans le cas gaussien est sans grande importance^{62,63,64} mais qui est, pour une chaîne réelle, à l'origine d'un changement important dans le comportement d'adsorption, connu sous le nom *d'effet proximal*.

II.1.c Etats greffés : parois pénétrable et impénétrable.

Il est possible de confiner un polymère non-adsorbant près d'une interface par la création d'un lien définitif entre un monomère et la surface. Ceci peut être accompli par exemple au moyen d'une liaison de covalence. Du point de vue de la description statistique du polymère on a alors un degré de liberté de moins puisque la position d'un des monomères (disons le premier), est connue et la concentration devient dans ce cas^{62,57,11}

$$c(z) = \frac{\int_{n=0}^N dn \int dz' G_n(z_s, z) G_{N-n}(z, z')}{\int dz G_N(z_s, z)} \quad (\text{II.35})$$

où z_s est la coordonné en surface — $z_s = 0$ pour la surface pénétrable et $z_s = b$ pour la surface impénétrable.

Si la surface est pénétrable on obtient, en reportant le propagateur gaussien dans l'expression précédente

$$c(\bar{z}) = \frac{1}{aS} \sqrt{\frac{6N}{\pi}} \left[\exp(-\bar{z}^2) - |\bar{z}| \operatorname{erfc}(|\bar{z}|) \right] \quad (\text{II.36})$$

où $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2N} \right)^{\frac{1}{2}} z$. Il n'y a pas dans ce cas de perte d'entropie conformationnelle et l'épaisseur de la couche greffée est de l'ordre du rayon de la chaîne. Remarquons que

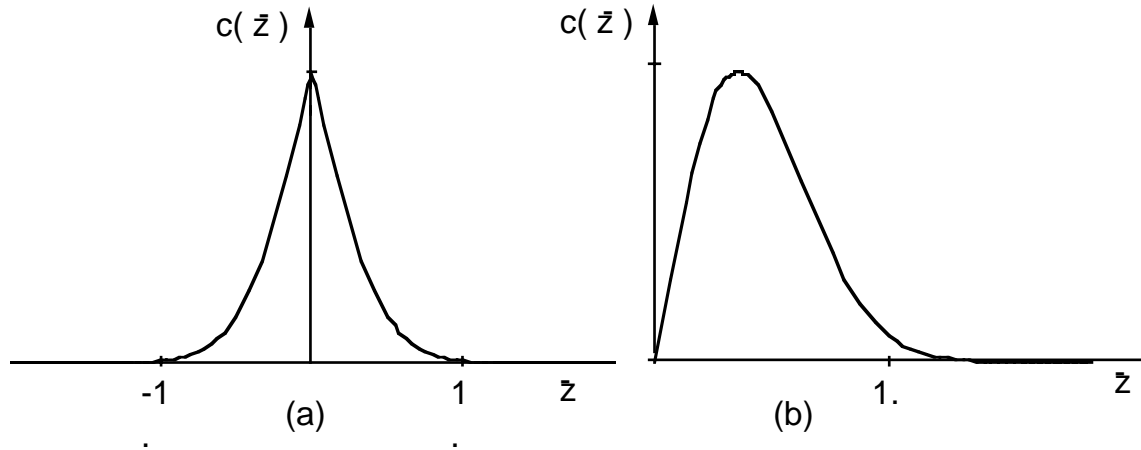


Figure II.5. Profil de concentration d'une chaîne gaussienne greffée. **a** Paroi pénétrable. **b** Paroi impénétrable.

cette formule nous donne directement N_0 , le nombre de fois où une chaîne gaussienne coupe un plan passant par son origine. N_0 est en effet égal au nombre de monomères sur la surface, soit $N_0 = aSc(0) = \sqrt{\frac{6N}{\pi}} \sim N^{\frac{1}{2}}$.

Le calcul du profil de concentration pour des parois impénétrables ou semi-pénétrables (greffage sous déplétion totale ou partielle) peut être effectué de la même manière. La différence principale réside dans l'existence d'une zone de déplétion qui s'étend sur une distance de l'ordre du rayon de la chaîne — voir figure (II.5). Les expressions résultantes étant assez longues nous préférons illustrer le cas où les deux bouts de la chaîne sont greffés sur une surface. Nous avons pour ce cas de greffage de boucles, un autre degré de liberté de moins et l'expression pour le calcul du profil se réduit à

$$c(z) = \frac{\int_{n=0}^N dn G_n(z_s, z) G_{N-n}(z, z_s)}{G_N(z_s, z_s)} \quad (\text{II.37})$$

En ce qui concerne le cas pénétrable, le profil reste qualitativement le même, l'épaisseur de la chaîne étant divisée par deux et la concentration en surface augmentée d'un facteur de $\pi/2$.

Pour la surface impénétrable, le profil a aussi, qualitativement, la même forme

$$c(\bar{z}) = \frac{1}{aS} \left(\frac{3\pi N}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 - e^{-4\bar{b}}} \left[\text{erfc}(2\bar{z} - 2\bar{b}) + \text{erfc}(2\bar{z} + 2\bar{b}) - 2 \text{erfc}(2\bar{z}) \right] \quad z > b \quad (\text{II.38})$$

où $\bar{b} = \left(\frac{3}{2a^2N} \right)^{\frac{1}{2}} b$. Pour des petites valeurs de $(z - b)$ la concentration varie linéairement avec la distance à l'interface

$$c(z) = \frac{8}{aS} \sqrt{\frac{3N}{2}} z \quad z > b \quad (\text{II.39})$$

atteignant un maximum autour de $\bar{z} = \frac{1}{2}$ et décroissant ensuite sur une distance du même ordre. Pour des distances inférieures à b le profil suit une variation parabolique, s'annulant à l'origine. Remarquons qu'il y a toujours $N^{\frac{1}{2}}$ monomères sur le plan passant par l'origine de la chaîne.

II.2 Adsorption d'une chaîne gonflée.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'il est possible de fournir une description assez détaillée des modifications introduites par la présence d'une surface sur les propriétés statistiques d'une chaîne gaussienne. En particulier, les profils de concentration, les rayons moyens et les énergies mises en jeu peuvent être calculés de façon précise. Il n'en va pas de même dès que l'interaction de volume exclu entre les monomères devient différente de zéro. En effet, les corrélations de concentration à longue portée deviennent alors importantes et l'approche de champ auto-cohérent utilisée précédemment n'est plus applicable. Là encore, il demeure possible d'établir une correspondance entre les comportements interfaciaux des systèmes magnétiques et ceux des systèmes polymères. Dans les lignes qui suivent, nous présentons brièvement ces résultats, d'abord comme une extension ingénue des arguments de Flory, puis en tenant compte des effets proximaux, spécifiques à l'adsorption d'une chaîne gonflée sur une paroi impénétrable.

Le gonflement d'un polymère modifie^{23,60} l'énergie nécessaire à son confinement sur une distance D . Soit, en effet, comme précédemment, $\Delta F = T \left(\frac{R_F}{D} \right)^m$ la forme de l'énergie de confinement sur une distance D d'une chaîne de rayon $R_F = N^{\frac{3}{5}}a$ en bon solvant. La nécessité de comportement linéaire en N pour les confinements extrêmes ($D \sim a$ fixe l'exposant $m = \frac{5}{3}$). L'énergie de Flory pour une chaîne adsorbée en bon solvant s'écrit donc

$$\frac{F}{T} = -\gamma \frac{a}{D} N + \left(\frac{a}{D} \right)^{\frac{5}{3}} N \quad (\text{II.40})$$

Le premier terme rend compte, comme pour le cas gaussien, de l'énergie gagnée — donc abaissée — par contact avec la surface. Notons que ce terme ne dépend pas de la qualité du solvant, la seule hypothèse faite pour son estimation est que le profil de concentration est une fonction exclusive de $\frac{z}{D}$ — équations (II.20,II.21). Minimisant par rapport à D on obtient

$$D \simeq a\gamma^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{II.41})$$

soit une énergie

$$\frac{F}{T} \simeq -N\gamma^{\frac{5}{2}} \quad (\text{II.42})$$

ce qui laisserait supposer un exposant de raccordement $\varphi = \frac{2}{5}$. Or l'analogie magnétique⁴⁴, des résultats de simulation par la méthode de Monte-Carlo⁶² ou des extrapolations de dénombrement exacts de configurations⁶⁵ montrent des exposants de raccordement beaucoup plus proches de $\varphi = \frac{3}{5}$, ce qui implique des énergies d'adsorption plus fortes que celles prédites par les arguments de Flory. Cette valeur plus élevée de l'énergie d'adsorption indique une sous-estimation du nombre effectif de monomères en contact avec la surface : la fraction f est clairement plus élevée que prévu. Cet effet peut être expliqué⁶³ par l'introduction dans le profil de concentration d'une divergence aux petites distances de la paroi (région proximale) :

$$c(z) = c(0) \left(\frac{a}{z}\right)^m \vartheta\left(\frac{z}{D}\right) \quad (\text{II.43})$$

où m est un exposant caractérisant cette divergence. En utilisant la relation (II.19) on obtient pour la fraction f

$$f = \left(\frac{a}{D}\right)^{1-m} \quad (\text{II.44})$$

soit après minimisation de l'énergie de Flory une distance de confinement

$$D \simeq \left(\frac{a}{\gamma}\right)^{\frac{2}{3} + m} \quad (\text{II.45})$$

et une énergie d'adsorption

$$\frac{F}{T} \simeq -N\gamma \frac{5}{3m+2} \quad (\text{II.46})$$

définissant un exposant de raccordement $\varphi = \frac{2+3m}{5}$. Comparant avec le résultat numérique pour φ cité ci-dessus on déduit la valeur pour l'exposant de divergence du profil $m \simeq \frac{1}{3}$. Remarquons que le même raisonnement peut être effectué pour la chaîne gaussienne où on a $\varphi = \frac{1-m}{2}$. La valeur numérique de l'exposant de raccordement $\varphi = \frac{1}{2}$ fixant m à la valeur nulle correspondant à l'inexistence d'effet proximal dans le cas gaussien.

L'écrasement de la chaîne adsorbée sur la paroi implique le passage d'un comportement statistique tridimensionnel à un comportement bidimensionnel ; dans la limite des très fortes adsorptions, la distance de confinement devient de l'ordre d'un monomère et le polymère vit dans un espace à deux dimensions. Malgré cela, pour une chaîne gaussienne le rayon moyen bidimensionnel $R_{xy}^2 = \frac{2N}{3}$ reste constant pour toutes les valeurs du confinement D : la chaîne gaussienne reste gaussienne à deux dimensions. La chaîne de volume doit avoir un comportement complètement différent, les corrélations de concentration dans l'espace bidimensionnel étant beaucoup plus fortes qu'à trois dimensions. L'exposant de Flory devient en effet plus grand $\nu_{d=2} = \frac{3}{4}$. Le polymère a donc à deux dimensions une

dimension linéaire plus grande que dans l'espace tridimensionnel. Nous pouvons calculer le raccordement entre ces deux régimes différents, la loi d'échelle s'écrivant

$$R = R_F \left(\frac{R_F}{D} \right)^m \quad (\text{II.47})$$

où $R_F = N^{\frac{3}{5}}a$ est le rayon gonflé à trois dimensions. Si la distance de confinement est de l'ordre d'un monomère nous devons retrouver le résultat bidimensionnel $R \sim N^{\frac{3}{4}}$. On a donc $m = \frac{1}{4}$ et le rayon parallèle du polymère adsorbé s'écrit

$$R = N^{\frac{3}{4}}a \left(\frac{a}{D} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II.48})$$

II.3 Solutions d'homopolymères aux interfaces.

Dans les situations expérimentales normales la couche adsorbée est formée en présence d'une concentration finie de polymères en volume. Cette couche est caractérisée thermodynamiquement par une énergie libre totale \mathcal{F} , un volume \mathcal{V} et un nombre de chaînes \mathcal{N} . L'adsorption se fait sans restriction de volume de la couche et sans restriction de son nombre de chaînes. Le volume joue le rôle de réservoir qui fixe la pression et le potentiel chimique. L'équilibre thermodynamique est donc atteint⁶⁶ pour le minimum du grand potentiel Ψ

$$\Psi(\mathcal{N}, \mathcal{V}) = \mathcal{F}(\mathcal{N}, \mathcal{V}) - \mu_{ex} \mathcal{N} + \Pi_{ex} \mathcal{V} \quad (\text{II.49})$$

où μ_{ex} est le potentiel chimique d'une chaîne en solution et Π_{ex} la pression extérieure exercée sur la couche. Parce que l'adsorption se fait le plus souvent à surface totale constante, il est plus commode de considérer le grand potentiel par unité de surface, Ω :

$$\Omega(\sigma, L) = \frac{\Psi}{S} = F(\sigma, L) - \mu_{ex} a^{-2} \sigma + \Pi_{ex} L \quad (\text{II.50})$$

qui dépend maintenant de l'énergie libre par unité de surface F , du nombre de chaînes par unité de surface $a^{-2}\sigma$ et de l'épaisseur de la couche L , grandeurs obtenues par le changement de variables $F = \frac{\mathcal{F}}{S}$, $\sigma = \frac{\mathcal{N}}{S}$ et $L = \frac{\mathcal{V}}{S}$. A l'équilibre thermodynamique nous avons donc

$$\begin{cases} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma} = 0 & \text{soit } \mu_{ex} = \frac{\partial F a^2}{\partial \sigma} \\ \frac{\partial \Omega}{\partial L} = 0 & \text{soit } \Pi_{ex} = -\frac{\partial F}{\partial L} \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

La description thermodynamique précédente fait le bilan global des énergies mises en jeu dans l'équilibre entre la couche adsorbée et la solution extérieure, ce qui nous permet

par exemple de prédire la variation du nombre de chaînes par unité de surface σ pour les petites valeurs des concentrations de la solution, en écrivant^{60,64} :

$$\frac{\Omega a^2}{T} = \sigma N \gamma^{\frac{5}{3}} + \sigma \ln \sigma - \frac{\mu_{ex}}{T} \sigma \quad (\text{II.52})$$

Le premier terme dans l'expression de droite est l'énergie libre d'adsorption par unité de surface, donnée par équation (II.46) en prenant un exposant proximal $m = 1/3$; le deuxième rend compte de l'entropie de surface du "gaz dilué" de chaînes adsorbées ; le potentiel chimique s'écrit pour des solutions diluées $\frac{\mu_{ex}}{T} \simeq \ln \Phi$ — Φ étant la fraction volumique des chaînes. Nous supposons la pression extérieure négligeable, ce qui est le cas dans le régime de solution diluée en l'absence de force extérieure appliquée directement sur la couche. En minimisant l'équation ci-dessus par rapport à σ on obtient la concentration de surface en chaînes :

$$\sigma \simeq \Phi e^{N \gamma^{\frac{5}{3}}} \quad (\text{II.53})$$

Elle croît linéairement avec la fraction volumique et exponentiellement avec l'indice de polymérisation. Pour les grandes chaînes les isothermes $\sigma = \sigma(\Phi)$ sont en général du type "haute affinité"; après un variation linéaire très rapide elles atteignent un plateau indiquant la saturation complète de l'interface. Cette saturation se fait en deux étapes décrites en détail par Bouchaud *et al.*^{67,68} : aux très basses concentrations les chaînes adsorbées vivent essentiellement à deux dimensions dans un régime dilué de "crêpes" de taille $R \sim N^{\frac{3}{4}}$ — équation (II.44).

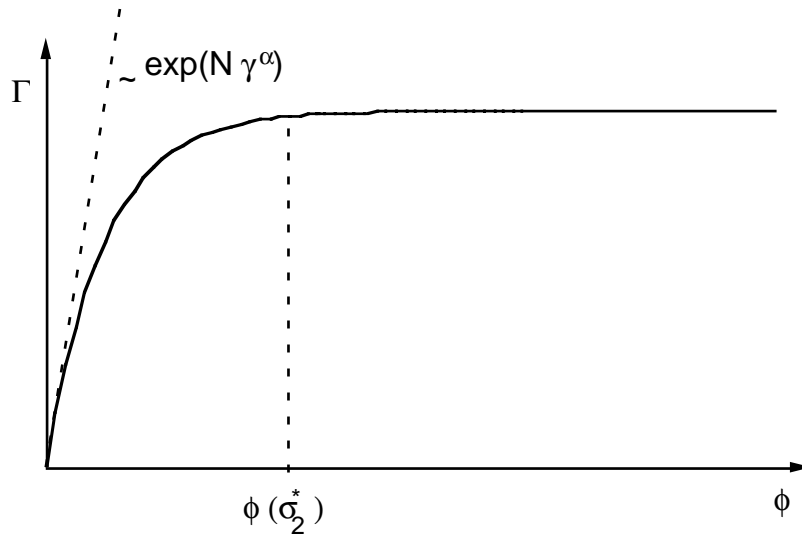


Figure II.6. Isotherme d'adsorption ($\Gamma = \sigma N$). Le plateau est atteint pour des fractions volumiques de chaînes très petites : $\Phi(\sigma_2^*) \sim \exp\{-N \gamma^{5/3}\}$.

Dès que la concentration de surface en chaînes atteint des valeurs de l'ordre de $\sigma_1^* = \frac{a^2}{R^2}$ — soit une concentration en volume $\Phi(\sigma_1^*)$, définie par la relation (II.53) — on a recouvrement des chaînes et, pour des valeurs de σ supérieures, un régime semi-dilué de surface s'installe. La saturation complète de la surface, correspondant au début du plateau des isothermes — voir figure (II.6) — nécessite une masse adsorbée de l'ordre de la monocouche.

Le régime de plateau s'installe donc pour des taux de couverture σ_2 définis par la relation $N\sigma_2^* \simeq 1$. La fraction volumique en chaînes $\Phi(\sigma_2^*)$ est encore exponentiellement petite en N et, dans la pratique, les régimes en dessous du plateau sont, pour les homopolymères, expérimentalement inaccessibles. Nous montrerons au chapitre VI qu'ils peuvent être plus facilement contrôlés si on utilise des copolymères biséquencés en solvant non-sélectif.

La couche adsorbée n'est pas, en général, homogène dans la direction perpendiculaire au plan. Nous avons déjà constaté pour les chaînes isolées que la concentration dépend de la coordonnée z . La différence entre le profil d'adsorption d'une seule chaîne et celui d'une solution réside dans leur comportement à l'infini : dans le premier cas, le profil tend vers zéro tandis que dans le second, il tend vers une valeur finie. Pour rendre compte de cette variation, il faut considérer l'énergie libre par unité de surface dans chaque tranche dz de la couche. $F(z)$ étant la densité d'énergie libre par unité de volume, on a une énergie libre par unité de surface $F(z) dz$ dans la tranche dz . La relation (II.50) peut être donc réécrite en fonction de cette densité d'énergie $F(z)$ comme²⁰

$$\Omega = \Omega_s + \int_0^\infty dz \{F(z) - \mu_{ex} a^{-3} \phi(z) + \Pi_{ex}\} \quad (\text{II.54})$$

où $\phi(z) = a^3 c(z)$ est la fraction volumique de monomères et μ_{ex} le potentiel chimique des monomères — à l'infini on retrouve, bien sûr, la fraction volumique $\phi(\infty) = \phi_b$. Ω_s est la contribution spécifique de la surface au potentiel et dépend de la tension interfaciale solide-liquide γ_0 et de la densité de monomères en contact avec la paroi ϕ_s . Cette contribution peut être écrite en première approximation comme

$$\Omega_s = \gamma_0 + \frac{T}{a^2} \gamma_1 \phi_s \quad (\text{II.55})$$

γ_1 étant alors le gain en énergie de la surface couverte à une fraction ϕ_s . L'intégrale dans l'expression (II.54) peut être prise de zéro à l'infini car, par définition, en volume ($z \rightarrow \infty$)

$$F_b - \mu_{ex} a^{-3} \phi_b + \Pi_{ex} = 0 \quad (\text{II.56})$$

Le potentiel chimique extérieur et la pression extérieure d'origine osmotique sont fixés par

la densité d'énergie en volume, F_b

$$\begin{cases} \mu_{ex} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{N}} = \frac{\partial F_b}{\partial \phi_b} \\ \Pi_{ex} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{V}} = \phi_b \frac{\partial F_b}{\partial \phi_b} - F_b \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

Le grand potentiel de l'équation (II.54) dépend maintenant de la forme du profil de concentration et nous devons effectuer une minimisation fonctionnelle pour trouver le profil à l'équilibre thermodynamique. Dans les deux paragraphes suivants, nous discuterons les formes de densité d'énergie à utiliser et en déduirons les profils de concentration en champ moyen et en bon solvant.

II.3.a Champ moyen : approche de Cahn-de Gennes.

Nous montrerons d'abord^{23,20} que cette approche thermodynamique est, pour une forme particulière de la fonctionnelle d'énergie, cohérente avec la description statistique introduite par Edwards. Considérons le paramètre d'ordre

$$\psi(z) = \phi^{\frac{1}{2}}(z) \quad (\text{II.58})$$

et le développement de Landau de la densité d'énergie en puissances du paramètre d'ordre et de son gradient

$$F(z) = \frac{a^2}{6} \left[\frac{d\psi(z)}{dz} \right]^2 + G(\psi^2(z)) \quad (\text{II.59})$$

Le terme en gradient exprime la contribution élastique des chaînes, associée à leur perte d'entropie. Le deuxième terme dans le membre de droite est l'énergie de volume exclu. En champ moyen on a

$$G(\psi^2(z)) = \frac{v}{2} \psi^4(z) \quad (\text{II.60})$$

En reportant cette forme dans l'équation (II.54) et en minimisant fonctionnellement par rapport à $\psi(z)$ on obtient l'équation d'Edwards (I.13)

$$\left[-\frac{a^2}{6} \frac{d^2}{dz^2} + v\psi^2(z) - \frac{\mu_{ex}}{T} \right] \psi(z) = 0 \quad (\text{II.61})$$

avec le potentiel auto-cohérent $\frac{U(z)}{T} = v\psi(z)^2$. Les relations thermodynamiques (II.58) découlent normalement de l'équation précédente : le potentiel chimique est fixé par le fait que la courbure du profil de concentration est nulle à l'infini

$$\frac{\mu_{ex}}{T} = v \psi_b^2 \quad (\text{II.62})$$

et la pression extérieure assure que la dérivée première du profil s'annule également à l'infini. Pour vérifier ceci, il suffit de considérer l'intégrale première de l'équation (II.61)

$$-\frac{a^2}{6} \left[\frac{d\psi(z)}{dz} \right]^2 + \frac{v}{2} \psi^4(z) - \frac{\mu_{ex}}{T} \psi^2(z) + \Pi_{ex} = 0 \quad (\text{II.63})$$

pour vérifier qu'on a bien

$$\Pi_{ex} = \frac{v}{2} \psi_b^4 \quad (\text{II.64})$$

résultat en accord avec l'équation (II.57), où on prend la densité d'énergie en volume F_b

$$F_b = \frac{v}{2} \psi_b^4 \quad (\text{II.65})$$

La minimisation fonctionnelle de (II.54) doit être faite à concentration en surface ψ_s^2 variable car le profil de concentration doit rendre minimum le grand potentiel qui dépend explicitement de ψ_s^2 . Pratiquement, la minimisation du grand potentiel par rapport à la concentration de surface introduit une condition sur la pente logarithmique du profil à l'origine

$$\frac{1}{\psi_s} \frac{d\psi}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{6\gamma_1}{a} = -\frac{1}{D} \quad (\text{II.66})$$

où D est la longueur d'extrapolation habituelle, positive pour l'adsorption ($\gamma_1 < 0$) et négative pour la déplétion ($\gamma_1 > 0$). Les profils de concentration pour l'adsorption et pour la déplétion — voir figure (II.7) — sont donnés par les carrés de solutions de l'équation (II.61) qui satisfont la condition aux limites (II.65)

$$\begin{cases} \phi(z) = \phi_b \coth^2 \left[\frac{z+z_s}{\xi} \right] & \text{pour } \gamma_1 < 0 \\ \phi(z) = \phi_b \operatorname{th}^2 \left[\frac{z+z_s}{\xi} \right] & \text{pour } \gamma_1 > 0 \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

où ξ est une longueur de corrélation de la solution en champ moyen

$$\xi = \frac{a}{\sqrt{3v\phi_b}} \quad (\text{II.68})$$

et z_s une longueur qui dépend implicitement de D par l'intermédiaire de la relation

$$D = \xi \operatorname{sh} \left[\frac{z_s}{\xi} \right] \operatorname{ch} \left[\frac{z_s}{\xi} \right] \quad (\text{II.69})$$

ou, de façon équivalente,

$$\phi_s^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{\phi_b}{\phi_s} \right] = -\sqrt{\frac{12}{v}} \gamma_1 \quad (\text{II.70})$$

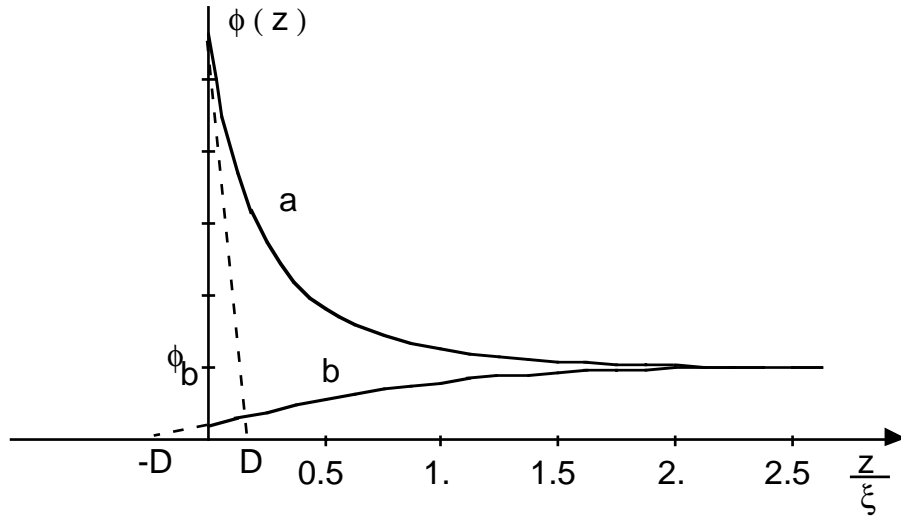


Figure II.7. Profils de concentration. **a** Adsorption. **b** Déplétion.

Dans la limite de fortes adsorptions ou de fortes déplétions ($|D| \ll \xi$) les profils de concentration comportent trois régions distinctes :

- *La région proximale* ($z < D$), où le profil dépend des détails de l'interaction monomère-surface et où, en bon solvant, se manifestent les “effets proximaux” discutés ci-dessus pour l'adsorption d'une chaîne et que nous aborderons plus loin dans le cadre de l'adsorption en bon solvant.

- *La région centrale* ($D < z < \xi$), où l'on a une variation du profil en loi de puissance

$$\begin{cases} \phi(z) = \frac{1}{3v} \left(\frac{a}{z+D} \right)^2 & \text{pour l'adsorption } (\gamma_1 < 0) \\ \phi(z) = 3v\phi_b^2 \left(\frac{z+D}{a} \right)^2 & \text{pour la déplétion } (\gamma_1 > 0) \end{cases} \quad (\text{II.71})$$

- *La région distale* ($z > \xi$), où le profil rejoint très rapidement (exponentiellement) la valeur de volume

$$\begin{cases} \phi(z) = \phi_b \left[1 + e^{-2\frac{z+D}{\xi}} \right] & \text{pour l'adsorption } (\gamma_1 < 0) \\ \phi(z) = \phi_b \left[1 - e^{-2\frac{z+D}{\xi}} \right] & \text{pour la déplétion } (\gamma_1 > 0) \end{cases} \quad (\text{II.72})$$

La longueur de corrélation ξ est l'épaisseur caractéristique de la couche. Pour une couche adsorbée en solution semi-diluée cette longueur est plus petite que le rayon de la chaîne ($R = N^{\frac{1}{2}}a$ en champ moyen). Dans le régime dilué, l'épaisseur de la couche est évidemment limitée par la taille des chaînes. Pour la concentration de recouvrement on a $R = \xi(\phi^*)$.

L'adsorption ou la déplétion entraînent, par rapport au cas de la surface neutre ($\gamma_1 = 0, D = \infty$, profil plat jusqu'à la paroi) l'existence d'un excès (positif ou négatif) de

monomères dans le voisinage de l'interface. Cet *excès de surface* — aire hachurée dans la fig.(II.8) — est défini par

$$\Gamma = \frac{1}{a^3} \int_0^\infty dz [\phi(z) - \phi_b] \quad (\text{II.73})$$

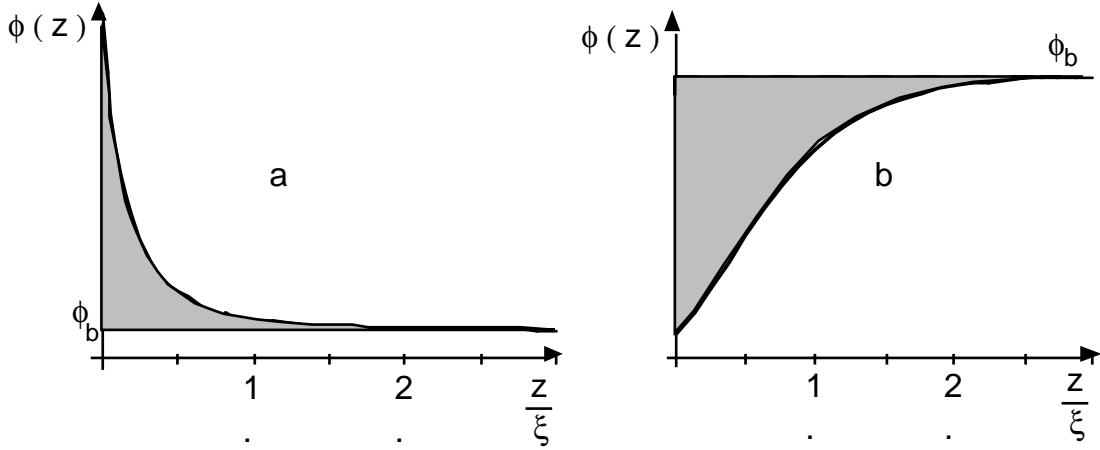


Figure II.8. L'aire hachurée est l'excès de surface. **a** Adsorption. **b** Déplétion.

et vaut dans cette approche de champ moyen

$$\Gamma = \frac{1}{a^2} \frac{1}{\sqrt{3v}} \left[\phi_s^{1/2} - \phi_b^{1/2} \right] \quad (\text{II.74})$$

soit, en régime d'adsorption ou de déplétion fortes

$$\begin{cases} \Gamma = \frac{1}{3va^2} \left(\frac{a}{D} \right) \sim \gamma_1 & \text{pour l'adsorption } (\gamma_1 < 0) \\ \Gamma = -\frac{\phi_b^{1/2}}{a^2\sqrt{3v}} \sim \phi_b \xi & \text{pour la déplétion } (\gamma_1 > 0) \end{cases} \quad (\text{II.75})$$

Les fortes adsorptions amènent naturellement un grand excès de monomères au voisinage de l'interface. Il est remarquable que cet excès, comme d'ailleurs la forme du profil de concentration aux faibles distances, ne dépende presque pas de la concentration en volume. Ceci vérifie l'existence d'un plateau dans les isothermes $\Gamma = \Gamma(\phi_b)$: une fois la surface saturée en monomères, le taux de couverture devient pratiquement indépendant de la concentration en volume — voir figure (II.6). Les fortes déplétions éloignent les chaînes sur une distance ξ entraînant un déficit en monomères par unité de surface de l'ordre de $\xi\phi_b$.

Le changement de l'énergie interfaciale dû à l'existence d'adsorption ou de déplétion est représenté, à l'équilibre, par l'écart entre la valeur du grand potentiel pour une surface neutre ($\gamma = 0$) et celle en présence de polymère. Insérant l'équation (II.63) dans l'expression

fonctionnelle du grand potentiel (II.54) et minimisant par rapport à ϕ_s on obtient

$$\Omega - \gamma_0 = -\frac{T}{6a^2} \sqrt{\frac{v}{3}} \phi_s^{\frac{3}{2}} \left[1 + 3\frac{\phi_b}{\phi_s} - 4\left(\frac{\phi_b}{\phi_s}\right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (\text{II.76})$$

L'adsorption forte ($\phi_s \gg \phi_b$) conduit donc à un abaissement de l'énergie interfaciale de l'ordre de $T\gamma_1^3$,

$$\Omega - \gamma_0 \simeq -\frac{T}{a^2} \left(\frac{a}{D}\right)^3 \simeq -\frac{T}{a^2} \gamma_1^3 \quad (\text{II.77})$$

tandis que la déplétion forte ($\phi_s \ll \phi_b$) augmente cette énergie d'un facteur de l'ordre de

$$\Omega - \gamma_0 \simeq \frac{T}{a^2} \left(\frac{a}{\xi}\right)^3 \quad (\text{II.78})$$

qui est indépendant de γ_1 .

Cette description détaillée, en champ moyen, a le mérite de montrer les principaux phénomènes mis en jeu lors de l'adsorption ou de la déplétion. En essayant de résumer nous insisterons sur les points suivants :

- La concentration moyenne en volume est en général perturbée près de la paroi sur une distance de l'ordre de la longueur de corrélation de la solution en volume (c'est-à-dire de la taille de la chaîne, pour une solution diluée).
- La concentration en surface ϕ_s peut être plus grande (adsorption) ou plus petite (déplétion) que celle de volume, suivant que le contact effectif paroi-monomères baisse ou augmente l'énergie interfaciale.
- Pour des adsorptions fortes, les grandeurs caractérisant la couche adsorbée (profil de concentration, excès de surface, énergie interfaciale) ne dépendent que de l'énergie d'interaction paroi-monomère, et sont en particulier indépendantes des concentrations volumiques et de la taille des chaînes.

II.3.b Bon solvant : approche de Widom-Cahn-de Gennes.

Pour tenir compte des effets de bon solvant — en négligeant pour le moment les effets proximaux, ce qui est tout au moins correct pour des adsorptions fortes ($\gamma_1 \sim 1$) — nous pouvons encore utiliser l'approche précédente, à condition de prendre la densité d'énergie de volume en bon solvant — relation (I.23) — et d'effectuer les modifications nécessaires sur le terme entropique de la fonctionnelle d'énergie (II.54). Cette méthode, introduite par

B. Widom⁶⁹ pour les interfaces liquide–gaz, et reprise par de Gennes²⁰, consiste à écrire la fonctionnelle d'énergie sous la forme suivante :

$$F(z) = \frac{\alpha a^2}{6\phi_b^{\frac{4}{5}}(\phi + \phi_b)^{\frac{9}{20}}} \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \beta\phi^{\frac{9}{4}} \quad (\text{II.79})$$

α et β étant des constantes numériques. Le potentiel chimique et la pression osmotique extérieure — équations(II.57) — s'écrivent :

$$\begin{cases} \mu_{ex} = \frac{9\beta}{4}\phi_b^{\frac{5}{4}} \\ \Pi_{ex} = \frac{5\beta}{4}\phi_b^{\frac{9}{4}} \end{cases} \quad (\text{II.80})$$

Ceci conduit , après minimisation du grand potentiel à l'équation différentielle

$$\left(\frac{d\phi(z)}{dz} \right)^2 = \frac{\beta}{\alpha} \left[\phi^{\frac{9}{4}} + \frac{5}{4}\phi_b^{\frac{9}{4}} - \frac{9}{4}\phi_b^{\frac{5}{4}} \right] \phi_b^{\frac{4}{5}}(\phi + \phi_b)^{\frac{9}{20}} \quad (\text{II.81})$$

qui n'a pas de solution analytique mais qui permet de prévoir les comportements du profil dans la région centrale — où pour des adsorptions fortes la concentration est très supérieure à la concentration de volume ($\phi \gg \phi_b$) — et dans la région distale où la concentration devient de l'ordre de la concentration de volume.

- Dans la région centrale ($D < z < \xi_b$) on a

$$\begin{cases} \phi(z) \simeq \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{a}{z+D} \right)^{\frac{4}{3}} & \text{pour l'adsorption } (\gamma_1 < 0) \\ \phi(z) \simeq \phi_b \left(\frac{z+D}{\xi_b} \right)^{\frac{5}{3}} & \text{pour la déplétion } (\gamma_1 > 0) \end{cases} \quad (\text{II.82})$$

où ξ est une longueur de corrélation de volume définie par

$$\xi_b = \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \phi_b^{-\frac{3}{4}} a \quad (\text{II.83})$$

et $D = D(\phi_s)$ la longueur d'extrapolation définie par rapport à la concentration de surface qui minimise le grand potentiel. Notons au passage que, dans le cas du bon solvant, la relation (II.67) ne définit pas directement cette longueur.

Dans le cas de l'adsorption, il est utile de donner une image physique de la variation particulière du profil avec la distance à la paroi — voir figure (II.9). En effet, les chaînes étant en bon solvant, lors de l'adsorption la concentration en monomères au voisinage de la surface devient supérieure à la concentration de recouvrement des chaînes en solution. Les chaînes dans la couche adsorbée se trouvent donc dans un régime semi-dilué de longueur

de corrélation locale $\xi(z) = \phi^{-\frac{3}{4}}(z)$ — équation (I.25). Mais la seule longueur géométrique dans le problème est la distance à la paroi et nous devons avoir forcément $\xi(z) = z$. Ceci redonne la forme d'échelle du profil de concentration calculé ci-dessus. Les chaînes adsorbées peuvent donc être représentées par une couche auto-similaire en ce sens que la taille du blob représentatif des corrélations à la distance z de la paroi est elle même de l'ordre de z .

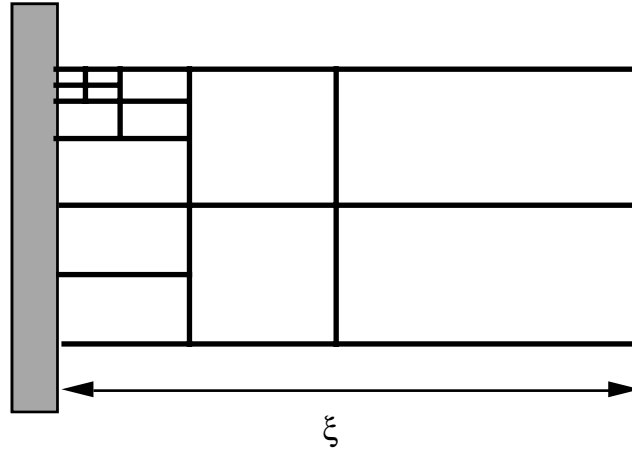


Figure II.9. Image auto-similaire pour la couche d'adsorption.

Autrement dit, la chaîne s'adsorbe en formant des boucles de toutes les tailles. La distribution en taille des boucles peut d'ailleurs être calculée⁷⁰ si on remarque simplement que les boucles les plus grandes sont celles qui vont le plus loin dans le solvant — voir figure (II.10). Soit alors $g_n a^{-2}$ le nombre de boucles par unité de surface de taille supérieure à z . Ces boucles ont, bien sûr, des masses supérieures à $n(z) = (\frac{z}{a})^{\frac{5}{3}}$. Dans une tranche infinitésimale du profil à une distance z , il y a $\phi(z) a^{-3} dz$ monomères par unité de surface.

Ces monomères proviennent des boucles dont la masse est supérieure à $n(z)$ et nous avons donc l'égalité

$$g_n dn = \phi(z) \frac{dz}{a^3} \tag{II.84}$$

qui définit la distribution de boucles de masses supérieures à n comme

$$g_n \simeq a^{-2} n^{-\frac{6}{5}} \tag{II.85}$$

Par définition on a aussi la relation suivante entre g_n et S_n le nombre par unité de surface de boucles de masse n

$$g_n = \int_n^N dn S_n \tag{II.86}$$

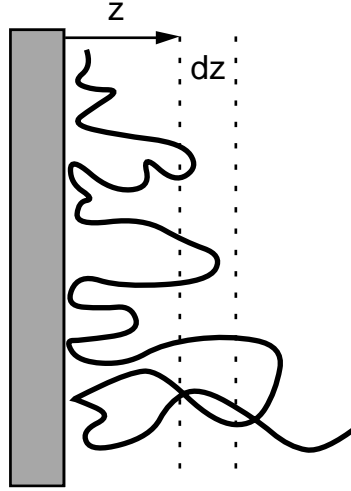


Figure II.10. Toutes les boucles de taille supérieure à z contribuent à la concentration dans la tranche dz .

ce qui détermine S_n

$$S_n = a^{-2} n^{-\frac{11}{5}} \quad (\text{II.87})$$

Les relations précédentes fixent aussi la distribution en taille $S(l)$ par l'application de la relation masse-taille en bon solvant $l = an^{\frac{3}{5}}$ et par l'égalité $S_n dn = S(l)dl$. Cette distribution est très large car les valeurs des moments de la distribution croissent avec l'ordre du moment. Les polyméristes parlent alors d'une forte polydispersité de la distribution.

- Dans la région distale le profil décroît exponentiellement vers la valeur de la concentration en volume

$$\begin{cases} \phi(z) = \phi_b \left[1 + e^{-\frac{z+D}{\xi_b}} \right] & \text{pour l'adsorption } (\gamma_1 < 0) \\ \phi(z) = \phi_b \left[1 - e^{-\frac{z+D}{\xi_b}} \right] & \text{pour la déplétion } (\gamma_1 > 0) \end{cases} \quad (\text{II.88})$$

Pour la forte adsorption ($\phi_s \gg \phi_b$) ou la forte déplétion il est aussi possible de calculer les contributions principales à l'énergie interfaciale. En insérant les relations (II.79) et (II.81) dans la forme fonctionnelle du grand potentiel, on obtient, après intégration et minimisation par rapport à ϕ_s , la concentration de surface à l'équilibre

$$\begin{cases} \phi_s \sim \gamma_1^2 & \text{forte adsorption } \phi_s \gg \phi_b \\ \phi_s \sim \phi_b^{\frac{5}{3}} \gamma_1^{-\frac{4}{3}} & \text{forte déplétion } \phi_s \ll \phi_b \end{cases} \quad (\text{II.89})$$

et l'énergie interfaciale qui lui correspond :

$$\begin{cases} \Omega - \gamma_0 \simeq -\frac{T}{a^2} \phi_s^{\frac{3}{2}} \sim -\frac{T}{a^2} \gamma_1^3 & \text{forte adsorption } \phi_s \gg \phi_b \\ \Omega - \gamma_0 \simeq -\frac{T}{a^2} \phi_b^{\frac{3}{2}} & \text{forte déplétion } \phi_s \ll \phi_b \end{cases} \quad (\text{II.90})$$

La dépendance de l'énergie interfaciale avec ϕ_s a la même forme qu'en champ moyen!! — comparer à l'équation (II.77). Ceci n'est en fait qu'une coïncidence curieuse due à ce que nous utilisons pour les valeurs de l'exposant ν en bon solvant, la valeur de Flory $\nu = \frac{3}{2+d}$, d étant la dimension de l'espace. Soit en effet τ l'exposant reliant la longueur de corrélation ξ_b à la concentration dans le volume ϕ_b : $\xi_b \sim \phi_b^{-\tau}$. Nous avons vu — voir équation (I.24) — qu'elle pouvait être écrite en fonction de ν et de d : $\tau = \frac{\nu}{\nu d - 1}$. L'approche de champ moyen est valable en dimension 4, dimension critique supérieure pour laquelle les effets de volume exclu deviennent négligeables. En combinant les expressions précédentes on obtient en dimension 4 : $\tau = \frac{1}{2}$ — équation (II.68). En bon solvant on retrouve la valeur $\tau = \frac{3}{4}$ de l'équation (II.83) . L'exposant de dépendance de l'énergie interfaciale avec la concentration de surface peut être re-calculé d'une façon plus générale en fonction de τ , et on trouve une dépendance en $\tau(d - 1)$. Si nous reportons dans cette relation la valeur de Flory pour l'exposant ν , nous trouvons une valeur constante égale à $3/2$.

Il est intéressant d'exprimer l'énergie interfaciale d'adsorption en fonction de la longueur d'extrapolation D . On a d'après les relations (II.82) et (II.88) :

$$\Omega - \gamma_0 \simeq -\frac{T}{D^2} \quad (\text{II.91})$$

La densité d'énergie caractéristique du système est de l'ordre de $k_B T$ par blob soit de l'ordre de $T\xi_b^{-3}(z)$. L'intégration de cette densité d'énergie sur toute la couche est dominée par la borne inférieure D et redonne (II.91). Ceci peut rendre compréhensible le résultat de champ moyen en D^{-3} — équation (II.77) : 3 est en effet la dimension d'une surface de l'espace à 4 dimensions où l'analyse de champ moyen s'applique.

La valeur de l'excès de surface peut être calculée directement par intégration sur les profils de concentration — équation(II.82) :

$$\begin{cases} \Gamma \simeq \frac{1}{a^2} \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{1}{3}} \sim \gamma_1^{\frac{1}{2}} (1 - (\xi/a)^{-1/3}) & \text{pour l'adsorption } (\gamma_1 < 0) \\ \Gamma = -\phi_b \frac{\xi - D}{a^3} & \text{pour la déplétion } (\gamma_1 > 0) \end{cases} \quad (\text{II.92})$$

Pour des solutions diluées l'effet de taille finie des chaînes peut être important car le terme de correction varie avec une puissance petite de la masse : $\Gamma = \Gamma_\infty(1 - N^{-1/5})$ — voir figure (II.12).

Les résultats obtenus en champ moyen restent qualitativement valables en ce qui concerne la description de la couche adsorbée en bon solvant. Les modifications majeures apportées par la description précédente se rapportent à la bonne dépendance d'échelle des grandeurs caractéristiques : profil de concentration, excès de surface et énergie interfaciale.

II.2.c Effets proximaux

Une modification essentielle^{62,63} doit néanmoins être encore introduite dans la description précédente, pour tenir compte des effets proximaux — voir paragraphe II.1.c — sur l'adsorption d'une seule chaîne en bon solvant. Ces effets étant la conséquence du comportement critique près des surfaces impénétrables pour les systèmes polymères, il est raisonnable de supposer qu'ils restent importants quand plusieurs chaînes sont présentes.

Nous avons vu que ces effets se traduisaient par l'existence d'une divergence du profil de concentration dans la région proximale, le profil de concentration prenant alors la forme

$$\phi(z) = \phi_s \left(\frac{a}{z}\right)^m \vartheta\left(\frac{z}{D}\right) \quad (\text{II.93})$$

Si on impose en $z = D$ le raccordement de cette forme à celle du profil extérieur non-perturbé par les effets proximaux, on obtient

$$\phi(z) = \left(\frac{a}{z}\right)^m \left(\frac{a}{z+D}\right)^{\frac{4}{3}-m} \quad (\text{II.94})$$

soit une concentration de surface ($z = a$) :

$$\phi_s = \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{4}{3}-m} = \frac{a}{D} \quad (\text{II.95})$$

si nous prenons la valeur de $m = \frac{1}{3}$. Deux contributions majeures déterminent l'énergie interfaciale : le nombre de monomères par unité de surface en contact avec l'interface, et les fluctuations dans la couche adsorbée — équations (II.55) et (II.91). Après minimisation par rapport à D on obtient

$$D \sim \gamma_1^{-1} \quad (\text{II.96})$$

Les effets proximaux renforcent donc le nombre de monomères présents en surface et consécutivement l'énergie interfaciale et l'excès de surface — se référer aux expressions (II.89,II.90,II.92) :

$$\begin{cases} \phi_s \sim \gamma_1 \\ \Gamma \sim \frac{\gamma_1^{\frac{1}{3}}}{a^2} \\ \Omega - \Omega_0 = -\frac{T}{a^2} \gamma_1^2 = \end{cases} \quad (\text{II.97})$$

II.3.d Forces entre deux couches adsorbées.

L'étude de la réponse élastique de deux couches adsorbées amenées au contact présente deux intérêts majeurs. D'abord le signe et la grandeur de cette force détermine l'efficacité

de la stabilisation colloïdale par adsorption de polymères discutée au chapitre IV. Ensuite, des mesures directes de la force en fonction de la distance de rapprochement des plaques sont désormais possibles (ces expériences sont décrites au paragraphe II.4 ci-dessous). Suivant les lignes générales de la référence 71 nous introduirons dans ce paragraphe la possibilité d'une compression extérieure agissant sur la couche adsorbée.

Considérons d'abord le cas où l'adsorption a lieu à l'équilibre thermodynamique, la couche adsorbée pouvant échanger des chaînes avec le volume. La structure de l'énergie libre est similaire à celle de l'équation (II.54) à condition évidemment de limiter le domaine d'intégration à la moitié de la distance inter-plaques L et de rajouter la pression extérieure mécanique P qui maintient les plaques à cette distance :

$$\Omega = \Omega_s + \int_0^L dz \{F(z) - \mu_{ex} a^{-3} \phi(z) + \Pi_{ex} + P\} \quad (\text{II.98})$$

La minimisation fonctionnelle détermine la forme du gradient du profil. En champ moyen on a

$$-\frac{a^2}{6} \left[\frac{d\psi(z)}{dz} \right]^2 + G(\psi^2(z)) - \frac{\mu_{ex}}{T} \psi^2(z) + \Pi_{ex} + P = 0 \quad (\text{II.99})$$

La dérivée du profil doit, par symétrie, être nulle à la distance L , ce qui fixe la pression

$$P = - \left[G(\psi^2(L)) + -\frac{\mu_{ex}}{T} \psi^2(L) + \Pi_{ex} \right] \quad (\text{II.100})$$

Remarquons que nous avons bien une pression mécanique nulle pour les très grandes distances de séparation car, dans le volume, la relation (II.56) est toujours valable. La stabilité thermodynamique impose par ailleurs une courbure positive au potentiel thermodynamique $G(\psi^2) - \frac{\mu_{ex}}{T} \psi^2 + \Pi_{ex}$. Ce potentiel étant nul à l'infini, on a toujours, pour des distances tels que $\psi(z) > \psi_b$, une pression P négative, c'est-à-dire une force attractive entre les plaques !

Nous n'avons donc pas, à l'équilibre thermodynamique, une action stabilisante des couches adsorbées. Cette situation peut changer si on impose l'irréversibilité de l'adsorption. Cette irréversibilité existe dans les faits car la barrière de potentiel qu'une chaîne doit franchir pour se désorber est très grande. Les temps de désorption peuvent donc être très longs et, à l'échelle de l'expérience, l'adsorption est irréversible.

Du point de vue des couches adsorbées, tout se passe alors comme si le nombre total de chaînes sur la surface était fixé. Il n'y a donc pas d'échange avec le volume, et le potentiel chimique de la couche n'est plus fixé par le potentiel chimique du volume mais par une condition initiale déterminant le taux de couverture de la surface. Il est possible

de montrer que, dans ce cas, en champ moyen, la pression P est exactement nulle car le travail effectué pour maintenir les chaînes dans la couche adsorbée — $\int dz \mu\phi$ — est exactement égal à l'énergie libre des chaînes à l'interface soit $-\gamma\phi_s + \int dz F$. Ceci est dû à la forme quadratique de l'énergie libre en champ moyen et n'est plus exact si on prend en compte, par exemple, l'énergie de volume exclu à trois corps. En bon solvant la forme de la densité d'énergie n'est pas quadratique et l'effet net sur la pression mécanique P est répulsif. On obtient la forme d'échelle suivante dans la région centrale :

$$P = \frac{T}{L^3} \quad (\text{II.100})$$

Pour la région distale, la pression doit décroître très rapidement vers zéro comme $P \sim \exp\{-L/\xi\}$. Au paragraphe II.4.c nous présenterons quelques résultats expérimentaux qui confirment globalement cette description.

II.4 Polymères greffés en bon solvant.

Une couche de polymères adsorbés, comme celle décrite dans les paragraphes précédents, ne dépasse jamais une épaisseur de l'ordre du rayon de la chaîne en bon solvant $R_F = N^{\frac{3}{5}}a$. Le greffage de polymères sur des particules colloïdales a justement été développé⁷² pour augmenter l'épaisseur de la couche stérique de façon à assurer l'efficacité de l'utilisation de polymères dans la stabilisation de petites particules colloïdales en solution.

Les chaînes greffées en bon solvant avec une densité telle que le nombre de chaînes par unité de surface σ soit plus petit que

$$\sigma^* = \left(\frac{a}{R}\right)^2 \quad (\text{II.101})$$

restent sous la forme de chaînes isolées, et l'épaisseur de la couche greffée est de l'ordre du rayon de la chaîne. Si le nombre de chaînes par unité de surface est supérieur à σ^* les effets d'interaction mutuelles deviennent très importants car la fraction volumique de monomères ϕ dans la couche greffée est alors très nettement supérieure à la fraction volumique de recouvrement $\phi^* = N^{-\frac{4}{5}}$. Cette densité élevée constitue d'ailleurs la différence essentielle avec la couche adsorbée. En effet, pour des adsorptions fortes, on a toujours l'équivalent d'une monocouche couvrant complètement la surface. Dans le cas du greffage il y a l'équivalent de $N\sigma$ monocouches. Cette valeur peut être très grande. Avec un indice de polymérisation commun de l'ordre de 1000 et un taux d'occupation de surface réaliste (disons $0.01 < \sigma < 0.1$) il est possible d'avoir, par greffage, dix à cent fois plus de monomères par unité de surface que sur une couche adsorbée.

Les paramètres physiques importants pour la description d'une telle couche sont, bien sûr, l'épaisseur L , la densité de points de greffage σ , le profil de concentration à l'équilibre $\phi(z)$, et l'énergie de greffage. Une première approche pour la détermination de ces paramètres a été développée par Alexander^{73,74,60} sur la base d'une image géométrique simple — figure (II.11) — qui suppose une concentration constante presque partout dans la couche (sauf dans le premier et le dernier blob) et une distribution des extrémités libres des chaînes très piquée à une distance L de la paroi.

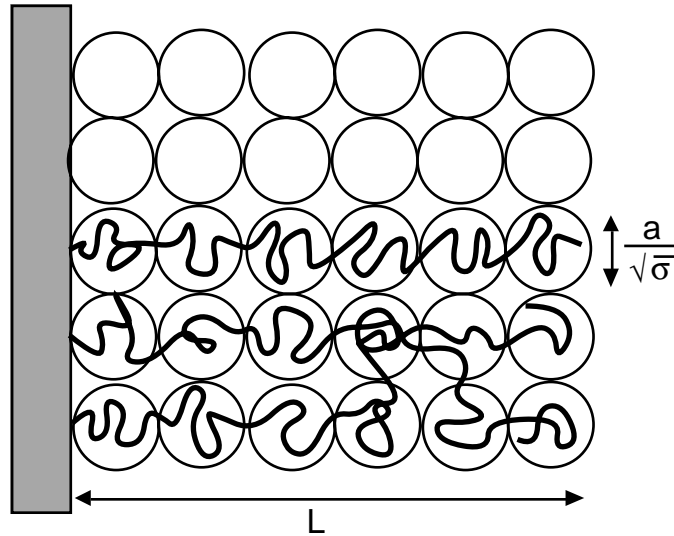


Figure II.11. Modèle de blobs pour une couche de polymères greffés.

Les chaînes greffées sont en bon solvant, sur une paroi neutre, ce qui implique que le grand potentiel donné par l'équation(II.50) ne comporte pas de terme γ_1 d'interaction surface-polymères.

- En champ moyen l'énergie peut être calculée de la façon suivante : chaque chaîne étant étirée par rapport à sa taille d'équilibre, son entropie diminue et son énergie augmente en conséquence d'un facteur $T\frac{3}{2}\frac{L^2}{N}$. D'autre part, chaque chaîne occupe un volume $\frac{La^2}{N\sigma}$ et la fraction volumique moyenne ϕ dans la couche est $\frac{N\sigma}{La^2}$ monomères par unité de volume. En prenant la densité d'énergie due au volume exclu en champ moyen ($F(\phi) = \frac{v}{2}\phi^2$) et en intégrant sur l'épaisseur de la couche nous aboutissons à une énergie libre par unité de surface

$$F = \frac{T}{a^2} \left[\frac{3}{2} \frac{L^2}{Na^2} \sigma + \frac{v}{2} N^2 \sigma^2 \frac{a}{L} \right] \tag{II.102}$$

En minimisant par rapport à L , on obtient l'épaisseur d'équilibre

$$L = \left(\frac{v}{6}\right)^{\frac{1}{3}} N\sigma^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.103})$$

Comme dans toutes les approches de Flory, la valeur à l'équilibre des paramètres minimisés a le bon comportement d'échelle, mais les valeurs de l'énergie minimale ne prennent de sens qu'en champ moyen. Il serait ici encore possible d'effectuer un changement sur la forme de l'énergie libre de façon à tenir compte correctement des bons comportements d'échelle, de la densité d'énergie de volume exclu et de l'entropie⁷³. Nous préférons néanmoins nous cantonner à une description d'échelle, plus transparente du point de vue de la physique du système.

• L'épaisseur de la couche peut être (re)déduite en remarquant que les deux seules longueurs présentes dans le problème sont l'épaisseur L et la distance moyenne entre points greffés $D = a\sigma^{-\frac{1}{2}}$. Le comportement d'échelle de l'épaisseur doit donc être de la forme

$$L = R_F \left(\frac{R_F}{D}\right)^m \quad (\text{II.104})$$

de façon à assurer le bon raccordement de l'épaisseur au rayon non-perturbé pour les petites couvertures de surface ($D \geq R_F$). Dans la limite des densités de surface très élevées, les chaînes sont complètement étirées et l'épaisseur doit être proportionnelle à N . Ceci donne un exposant de $m = \frac{2}{3}$ en accord avec (II.103). En reportant l'épaisseur d'équilibre dans l'expression de la fraction volumique ϕ , nous confirmons que les seules deux longueurs du problème sont L et D , car on trouve $\xi = D$.

L'énergie interfaciale peut être calculée en comptant le nombre de blobs par unité de surface. Le blob a une taille donnée par la longueur de corrélation d'une solution semi-diluée $\xi \sim a\phi^{-\frac{3}{4}}$ et correspond à une densité d'énergie de $T\xi^{-3}$. Il y a donc dans la couche $N\left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{5}{3}}$ blobs par chaîne soit une énergie par unité de surface donnée par

$$F = \frac{T}{a^2} N \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{5}{3}} \sigma = \frac{T}{a^2} N\sigma^{\frac{11}{6}} \quad (\text{II.105})$$

La réponse élastique de la couche à une pression extérieure peut être aussi prédite par une analyse d'échelle. En effet pour des pressions extérieures plus petites que la densité d'énergie dans la couche greffée $\Pi_0 = \frac{T}{D^3}$, l'épaisseur de la couche reste inchangée. La forme d'échelle de l'épaisseur sous une pression extérieure est donc

$$L = Na\sigma^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\Pi_0}{\Pi_{ex}}\right)^m \quad (\text{II.106})$$

Pour de très fortes compressions nous avons une densité dans la couche greffée proche de l'unité : $\frac{Na\sigma}{L} \simeq 1$ ce qui fixe la valeur de l'exposant à $m = \frac{4}{9}$ et l'épaisseur de la couche comprimée à :

$$L = Na\sigma \left(\frac{T}{a^3 \Pi_{ex}} \right)^{\frac{4}{9}} \quad (\text{II.107})$$

Cette description d'Alexander de la couche greffée est trop restrictive en ce qui concerne les degrés de liberté effectifs des extrémités non greffées des chaînes. Suivant une idée originale de Semenov, Milner *et al.*⁷⁵ ont déterminé le profil de concentration de la couche greffée, dans le cas où les extrémités libres des chaînes peuvent être à une distance quelconque de la paroi. Le profil à l'équilibre a une forme parabolique au lieu de la fonction de Heaviside supposée par l'approche précédente. La partie extérieure de la couche étant moins dense, la résistance à une faible pression extérieure est plus petite. Aux fortes compressions la réponse est celle donnée par la relation (II.107). Ceci ne change évidemment pas les dépendances d'échelle de l'épaisseur ou de l'énergie, mais cette méthode permet le calcul exact des coefficients numériques.

II.5 Les polymères aux interfaces : quelques résultats expérimentaux.

Il existe actuellement une gamme très variée de méthodes expérimentales donnant accès aux paramètres physiques pertinents pour la description du comportement des polymères aux interfaces^{19,49}. Nous présenterons dans les prochains paragraphes les paramètres obtenus par quelques unes de ces méthodes, et l'image physique qui s'en dégage.

II.5.a Le taux de couverture.

Classiquement, on adsorbe une quantité précise de polymères en solution sur des particules colloïdales en suspension, dont on connaît bien la surface disponible. Après adsorption, on sépare les particules par centrifugation, et on mesure, par spectroscopie ultra-violet ou une autre technique la concentration en polymères dans le surnageant. On a ainsi accès au nombre total de chaînes par unité de surface qui sont attachées irréversiblement aux particules en suspension. C'est le paramètre taux de couverture σ que nous avons introduit précédemment. On parle aussi d'*adsorbance* Γ si on exprime cette masse connectée aux parois en nombre de monomères par unité de surface ($\Gamma a^2 = N\sigma$). En régime de forte adsorption et de concentration diluée, l'adsorbance est approximativement égale à *l'excès de surface* — équation (II.73). Si la concentration en volume devient plus importante,

l'adsorbance sera supérieure à l'excès de surface. Il faut alors tenir compte des contributions à la masse adsorbée de monomères qui n'appartiennent pas au profil de concentration, mais qui sont connectés à la surface via les chaînes adsorbées. Nous aurons l'occasion d'y revenir et de présenter, au paragraphe III.2 une description globale de l'adsorbance obtenue par adsorption à partir de solutions concentrées.

La figure suivante montre la variation de l'adsorbance des polymères de Polyvinylpyridine sur silice en fonction de la concentration en volume de polymère. L'effet d'augmentation du degré d'affinité des isothermes avec la masse moléculaire est patent (voir équation (II.53) et discussion). On peut aussi remarquer l'augmentation des valeurs du plateau avec la masse conformément à l'équation (II.92).

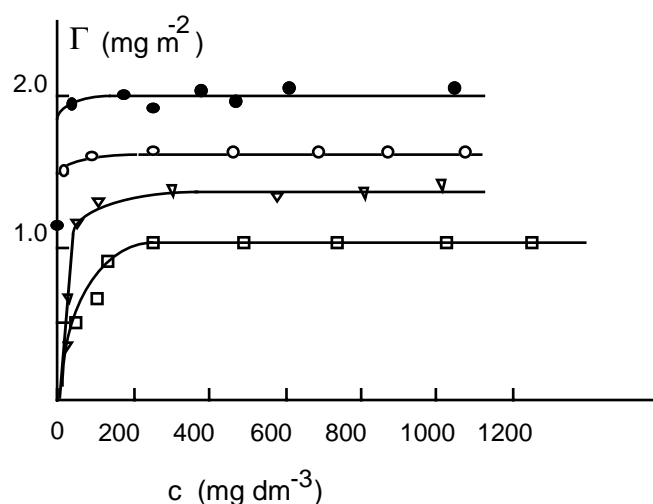


Figure (II.12) Isothermes d'adsorption du PVP sur de la silice en solution de dioxane⁷⁶. Les masses respectives sont : **a** - 3 880 ; **b** - 31 800 ; **c** - 72 300 ; **d** - 1 580 000.

En ce qui concerne *l'excès de surface*, la mesure de tension interfaciale est peut-être la méthode la mieux adaptée à sa détermination^{77,78}. Il existe plusieurs géométries de mesures adaptées à l'interface liquide-vapeur. Une très simple du point de vue conceptuel, est la balance de Wilhelmy²². Le principe est le suivant : une plaquette solide est suspendue à une balance et plongée perpendiculairement à la surface libre d'un liquide.

Le liquide mouille la surface et un équilibre s'établit entre la gravité et les forces capillaires qui tirent le ménisque vers le haut. La force f exercée sur la plaquette est donc proportionnelle à la différence entre les tensions interfaciales solide-vapeur γ_{sv} et solide-liquide γ_{sl} ,

$$f = 2L(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \quad (\text{II.108})$$

L est l'extension de la ligne de contact eau-solide et le facteur 2 tient compte du fait que les deux surfaces de la plaquette sont mouillées par le fluide. Au repos, l'équilibre des tensions exige que la différence entre la tension solide-liquide et solide-vapeur soit égale à la projection sur la surface de la tension liquide-vapeur γ_{lv} . Soit θ l'angle de contact liquide solide. On a alors :

$$f = 2L\gamma_{lv} \cos \theta \tag{II.109}$$

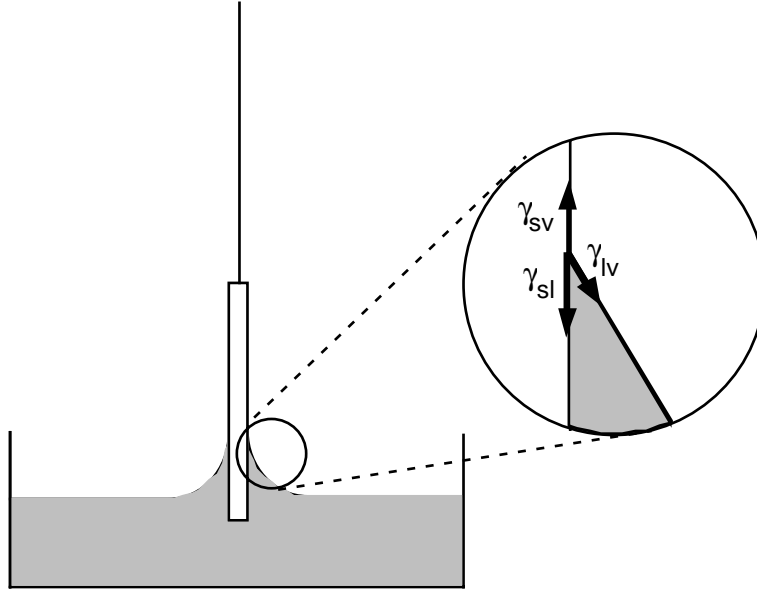


Figure (II.13) Balance de Wilhelmy. La loupe montre la composition des tensions interfaciales.

Les situations les plus simples sont celles où il y a mouillage total, l'angle de contact θ étant alors nul. Une mesure du poids effectif de la plaquette permet la détermination de la tension interfaciale liquide-vapeur. Remarquons que cette tension, en absence de pression extérieure s'exerçant sur la couche n'est autre que la valeur d'équilibre du grand potentiel de surface définie plus haut — équation (II.8). Soit une variation infinitésimale dA de l'aire de l'interface air-liquide (ceci s'appliquerait bien entendu à tout autre interface), le travail nécessaire pour effectuer cette variation vaut, par définition, $\gamma_{lv} dA$ et est égal à la variation de l'énergie libre de l'interface. Nous avons donc

$$\gamma_{lv} = \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A} \right|_{V,N} = -\sigma \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} \right|_L + F = \Omega_{eq} \tag{II.110}$$

En outre, on déduit aussi directement de l'équation (II.54) la formule de Gibbs

$$\sigma = -a^2 \frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial \mu_{ex}} \tag{II.111}$$

ou de façon équivalente

$$\Gamma^{ex} = -\frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial \mu} \quad (\text{II.112})$$

μ_{ex} étant comme précédemment le potentiel chimique des chaînes en solution et μ celui des monomères.

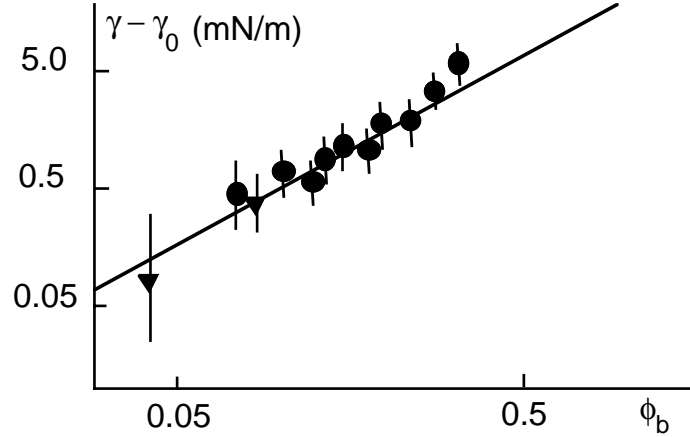


Figure (II.14) Tension interfaciale dans système toluène polystyrène pour lequel l'interface liquide-vapeur est répulsive⁷⁷. L'écart de tension interfaciale varie comme la puissance 1.3 de la fraction volumique de polymère, en bon accord avec (II.75). La technique utilisée mesure la force nécessaire à l'arrachement d'un tore plongé dans le liquide.

- Pour des solutions très diluées il est raisonnable d'approcher le potentiel chimique μ_{ex} par la formule du gaz idéal

$$\mu_{ex} = T \ln \Phi \quad (\text{II.113})$$

où Φ est la fraction volumique des chaînes en solution. Φ et γ_{lv} étant déterminés expérimentalement on en déduit les valeurs de l'excès de surface. Lors de l'adsorption la tension interfaciale décroît d'abord linéairement avec une pente très raide ($\sim e^N \gamma^{\frac{5}{3}}$, équation II.52). Une fois le plateau des isothermes atteint, la variation est beaucoup plus douce.

- Dans le régime semi-dilué la variation de la tension interfaciale est donnée par la formule (II.75) en champ moyen et (II.27) en bon solvant. Remarquons que pour des fortes répulsions la dépendance de γ_{lv} avec la fraction volumique est la même en champ moyen ou en bon-solvant. Un des avantages de cette mesure est la possibilité de son application aussi bien aux régimes d'adsorption que de déplétion — voir figure(II.14).

II.5.b La fraction p de monomères adsorbés

La valeur de p , c'est-à-dire la fraction de monomères par unité de surface en contact avec celle-ci ($p = \frac{\phi_s}{\Gamma}$), peut être déterminée, entre autres, par des techniques spectroscopiques

^{19,49}: résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), spectroscopie infra-rouge (I.R.) ou visible, etc. Elles mesurent la perte de mobilité ou le changement d'états vibrationnels lors de la fixation du monomère sur l'interface. Les résultats de ces mesures sont normalement portés en fonction des excès de surface, comme sur la figure suivante.

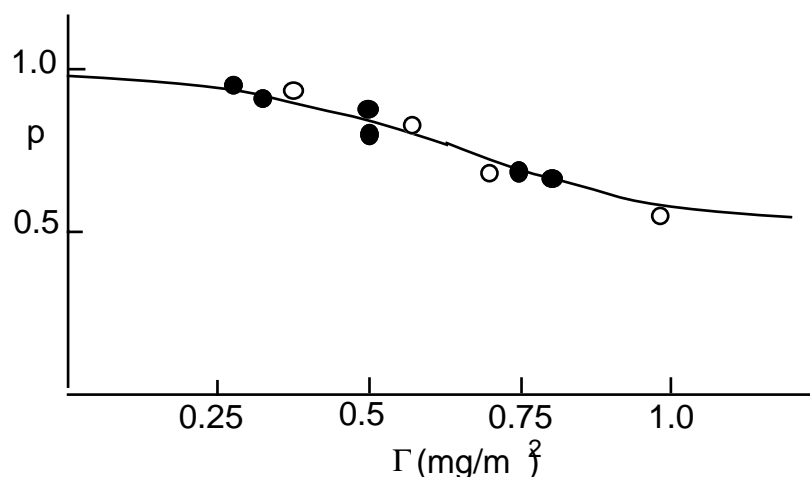


Figure (II.15) Mesures par R.P.E. et N.M.R. de la fraction de poly-vinyl-pyridine (P.V.P.) adsorbé sur la silice en bon-solvant⁷⁶.

Ces résultats précis ont été interprétés sur la base de la théorie de champ moyen de Scheutjens et Fleer. De manière qualitative, ils sont en accord avec les étapes d'adsorption décrites précédemment : aux bas taux de couverture les chaînes sont essentiellement isolées sur la surface et la fraction de monomères en contact avec la surface reste constante. Pour des taux de couverture élevés, la couche adsorbée devient de plus en plus tridimensionnelle et une partie de plus en plus grande de la masse adsorbée contribue à former des boucles dans le solvant, abaissant le rapport entre la densité de surface et l'excès de surface.

II.5.c L'épaisseur de la couche et le profil de concentration.

En ce qui concerne les couches adsorbées, la variation du profil de concentration avec la distance à la paroi est très douce (en loi de puissance) ce qui implique d'ailleurs une distribution très polydisperse de la taille des boucles. Les couches greffées ont une variation plus nette du profil de concentration mais la distribution des extrémités libres des chaînes est assez large. Les différentes mesures d'épaisseur de la couche étant sensibles à différents moments de ces distributions, il est donc naturel de ne pas évoquer l'épaisseur de la couche

en soi mais plutôt de lui associer une méthode de mesure. On parle alors d'épaisseur hydrodynamique, ellipsométrique, etc.

- Une des premières méthodes utilisées pour mesurer l'épaisseur de couches adsorbées a été la *méthode hydrodynamique*^{61,79} : un tube capillaire très fin — ou une collection de canaux capillaires de taille bien connue — est traversé par une solution de polymères qui s'adsorbent sur la surface. Le rayon R des tubes est ainsi réduit d'un facteur L_H , l'épaisseur hydrodynamique de la couche adsorbée. Comme le coefficient de Darcy entre le débit de liquide J et le gradient de pression appliqué ∇P varient comme la puissance quatrième du rayon, l'épaisseur hydrodynamique peut être déduite immédiatement du rapport des débits avant et après adsorption. Pour un gradient appliqué constant

$$L_H = R \left[1 - \left(\frac{J}{J_0} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (\text{II.114})$$

où J_0 est le débit de liquide pur avant adsorption et J le débit de liquide pur après adsorption. Conceptuellement très simple, cette mesure permet de déduire un rayon d'écrantage d'interactions hydrodynamiques. Il est évidemment dépendant du modèle de profil de concentration supposé. Ainsi pour des profils exponentiels tels que ceux des chaînes gaussiennes adsorbées — voir section I.1 — l'épaisseur hydrodynamique est, aux corrections logarithmiques près, égale à deux fois la longueur caractéristique de la décroissance exponentielle ($L_H = 4D$ dans notre notation). Pour le cas du bon solvant le calcul précis n'est pas réalisable. Il est néanmoins possible d'estimer cette longueur en évoquant des arguments d'échelle dynamiques²⁰. L'idée physique est que le champ de cisaillement imposé par le flux de solvant est très écranté à l'intérieur du profil de concentration, laissant prévoir une épaisseur de l'ordre du rayon de giration des chaînes. Cette prévision est en accord avec quelques résultats expérimentaux concernant l'adsorption d'homopolymères. Par exemple, ceux de Kato⁸⁰ donnent une variation de l'épaisseur hydrodynamique avec la masse des polymères, proche de l'exposant de Flory ($L_H \sim N^{0.56}$), mais il existe aussi des résultats contradictoires qui donnent des exposants plus élevés⁸¹.

- *La diffusion quasi-élastique de la lumière* permet aussi, comme nous l'avons vu au premier chapitre, une mesure du rayon hydrodynamique de particules colloïdales en solution. En principe, effectuant deux mesures de coefficient de diffusion sur des particules seules et d'autres avec des polymères adsorbés, il est possible d'en déduire, par la différence des rayons hydrodynamiques, l'épaisseur L_H de la couche adsorbée. Nous discuterons plus en détail au chapitre IV les difficultés de ce type de mesure qui font que, à notre connaissance,

aucune étude systématique de la variation de l'épaisseur de la couche avec la masse des polymères neutres adsorbés n'ait été, pour le moment, effectuée.

- Une autre méthode très tôt mise en œuvre pour la mesure des épaisseurs de couches adsorbées de polymères utilise la réflexion de la lumière sur une interface plane. Ces mesures, dites d'ellipsométrie^{82,83,84}, déterminent le rapport complexe entre les coefficients de réflexion R_s et R_p , respectivement des ondes polarisées perpendiculairement et parallèlement au plan incident^{84,85}. Ce rapport dépend de deux paramètres, Ψ et Δ , mesurés expérimentalement :

$$\frac{R_p}{R_s} = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{II.115})$$

Si on suppose que la couche interfaciale est homogène, elle sera caractérisée par un indice n et une épaisseur e . Une mesure ellipsométrique permet alors de remonter à n et e à partir de Ψ et de Δ . Les premières mesures d'épaisseur de couche adsorbée ont été faites selon cette approximation. Plus récemment Charmet et de Gennes⁸⁴ ont montré qu'il était possible d'obtenir des renseignements plus détaillés sur le profil de la couche interfaciale. En effet, en supposant que la présence de la couche induit une faible variation de l'indice optique à l'interface ($\delta n(z) = n(z) - n_0 \ll 1$) il est possible, dans le cas des couches d'épaisseur plus petites que la longueur d'onde de la lumière utilisée, de montrer que les paramètres ellipsométriques dépendent des premiers moments de $\delta n(z)$:

$$\Gamma_n = \int_0^\infty dz \delta n(z) z^n \quad (\text{II.116})$$

Dans les conditions expérimentales normales il est possible d'extraire les deux premiers moments Γ_0 et Γ_1 . Dans le cas de la couche homogène l'épaisseur est donnée par le rapport

$$e = 2 \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} \quad (\text{II.117})$$

Pour la couche adsorbée $\delta n(z) \sim (a/z)^{-\frac{4}{3}}$. Dans ce cas, où la variation de l'écart à l'indice est une loi de puissance plus petite que -1 , le moment d'ordre zero est insensible à la longueur de coupure supérieure — R_F pour les solutions diluées. La relation (II.117) définit alors une épaisseur effective qui dépend de R_F :

$$e_{ell} \simeq R_F^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II.118})$$

Kawaguchi, étudiant l'adsorption de chaînes de polystyrène sur des surfaces de chrome et de platine^{83,86}, en solution de tetrachlorure de carbone, a trouvé une variation de l'épaisseur effective avec la puissance 0.40 de la masse moléculaire, en excellent accord avec

l'analyse précédente (ce résultat expérimental a précédé de quelques années les prédictions théoriques...).

- Ces dernières années, on a commencé à pouvoir tester localement la réponse élastique de la couche adsorbée à une force extérieure appliquée. Ce type de mesure, développé d'abord par Tabor et Winterton⁸⁷ pour des interfaces solide-vapeur, puis étendu par Israelachvili et Adams⁸⁸ pour des interfaces solide-liquide et appliqué systématiquement aux mesures de propriétés interfaciales des polymères par J. Klein⁸⁹, repose sur la détermination de la force nécessaire pour amener deux surfaces en contact. La précision sur les valeurs de la force (une petite fraction de μN) et de la distance entre les surfaces (une fraction de nm) permet de déceler avec précision le point où les effets stériques des couches adsorbées sur les surfaces commencent à se faire sentir. Dans quelques géométries une mesure directe du taux de couverture en surface est possible par réflectométrie⁹⁰.

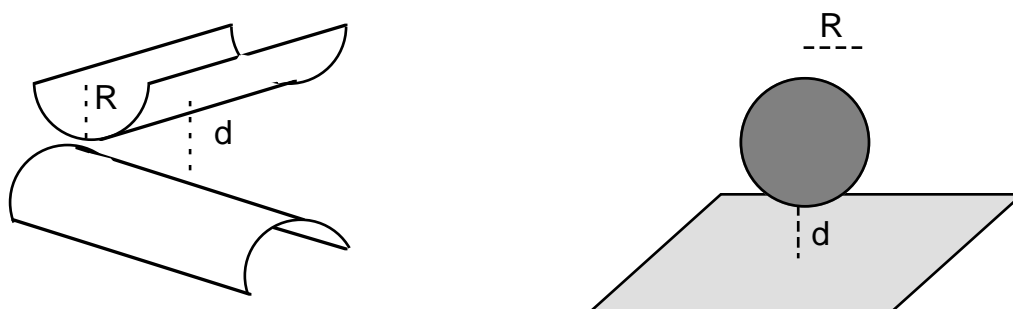


Figure II.16. Géométries utilisées dans la mesure de forces moléculaires. **a** Surfaces cylindriques de mica⁹¹. **b** Couple sphère de quartz sur plan d'alumine⁹².

La détection de l'épaisseur des couches adsorbées est un peu délicate car la région extérieure présente une très faible résistance à l'interpénétration — précisons aussi qu'on opère par différence, retranchant à chaque fois les interactions présentes dans le solvant pur, ce qui introduit de nouvelles sources d'erreur. Il faut alors évoquer la sensibilité finie de l'appareil pour comprendre les variations de l'épaisseur avec la masse plus faibles que celles attendues⁹³ — exposant 0.43 au lieu de 0.58. Il serait sûrement intéressant de coupler la mesure du “détachement de la force” avec une mesure locale de la viscosité, tel que le permettent certaines géométries expérimentales^{92,94}.

Pour des couches de polymères greffés la réponse est plus forte et l'interpénétration n'est pas présente. Même si une mesure systématique de la variation de l'épaisseur avec la

masse moléculaire n'a pas été encore entreprise, un accord très raisonnable (écart de 20%) entre les épaisseurs obtenues et les valeurs espérées théoriquement a été obtenu⁹⁰. Cette comparaison est possible par la mesure *in situ* du taux de couverture de la surface.

- *Réponse élastique.* Les expériences de mesure de forces agissant entre les surfaces rapprochées permettent aussi de tester les prédictions théoriques, en ce qui concerne la forme de la courbe de réponse élastique $f = f(L)$. Nous avons vu au paragraphe II.2.d qu'il est possible d'utiliser le formalisme de Cahn-de Gennes pour calculer de façon détaillée — analytiquement en champ moyen et numériquement en bon solvant — les profils de concentration sous compression et les forces respectives agissant sur les plaques. Nous en rappelons ici les principaux résultats.

Le taux de couverture étant fixe — dans la pratique l'adsorption est irréversible — lors de la compression en bon solvant la réponse de la couche est répulsive. A l'équilibre la pression extérieure appliquée Π_{ex} est égale à la pression osmotique dans la couche. On a donc, dans la zone centrale ($D < L < R_G$),

$$\Pi_{ex} \sim \frac{T}{\xi^3(z)} \sim \frac{T}{z^3} \quad (\text{II.119})$$

Pour des distances inter-plaques plus petites, on est dans la zone proximale et la situation est moins claire. Si on néglige les effets proximaux, la concentration dans cette région est presque constante et la variation de la pression avec la distance L est celle obtenue pour une brosse — voir équation (II.107). Nous ne connaissons aucune analyse détaillée de l'effet de la singularité du profil de concentration dans la réponse élastique. P.G. de Gennes et P. Pincus⁶³ ont conjecturé que, pour un taux de couverture compatible avec les conditions d'irréversibilité, seule la concentration moyenne contribue à la pression, la réponse dans ce cas devenant celle d'une brosse. D'un autre côté Klein *et al.*⁹¹ ont argumenté que, pour des distances aussi petites, la concentration est élevée et la densité d'énergie appropriée à la description de la couche est celle de champ moyen. Dans ce cas, la dépendance de la force avec la distance devrait être de la forme $f(L) \sim \frac{1}{L}$. La figure (II.17) présente la réponse d'une couche de polymères adsorbés en bon solvant.

Il existe clairement un régime intermédiaire où la force varie de façon inverse au cube de la distance. Pour des grandes distances ce type de réponse est compatible avec une coupure exponentielle dans le profil de concentration.

Les résultats expérimentaux pour les polymères greffés en bon solvant sont, quant à eux, en très bon accord avec les prédictions théoriques — $f \sim L^{-\frac{9}{4}}$, figure (II.18).

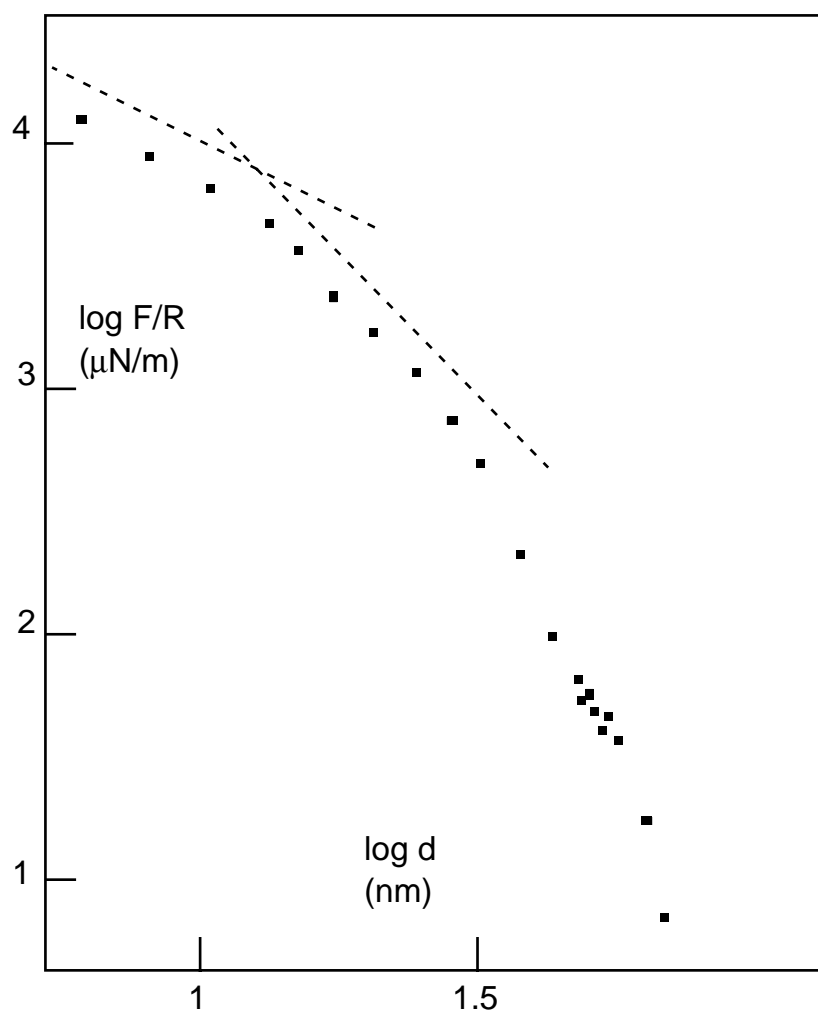


Figure II.17 Force entre deux surfaces cylindriques de mica dans une solution de polyoxyéthylène (P.E.O.)⁹¹. Le polymère est adsorbé de manière irréversible. La force est normalisée par le rayon R des surfaces cylindriques. Cette grandeur est, dans la limite où les distances inter-plaques sont faibles devant le rayon R , la mesure de l'énergie interfaciale Ω , c'est-à-dire une intégrale de la pression Π_{ex} .

- *Diffusion de neutrons.* La description de la couche adsorbée en termes de grille auto-similaire dont le profil de concentration varie dans la zone centrale avec une loi de puissance de la distance à la paroi, a reçu, nous l'avons constaté dans les paragraphes précédents, quelques confirmations expérimentales importantes. Une étude assez récente⁹⁵ par diffusion de neutrons du polydiméthylsiloxane (P.D.M.S.) adsorbé sur de la silice mésoporeuse est venue renforcer cette image. De plus elle a clarifié le rôle de la contribution à l'intensité diffusée, des fluctuations de concentration dans la zone interfaciale.

Les pores sur lesquelles l'adsorption s'effectue, sont bien séparés les uns des autres. Dans ce cas nous considérons seulement le facteur de forme intra-particules — voir paragraphe I.2. En prenant le solvant comme référence des amplitudes, on obtient pour l'intensité le

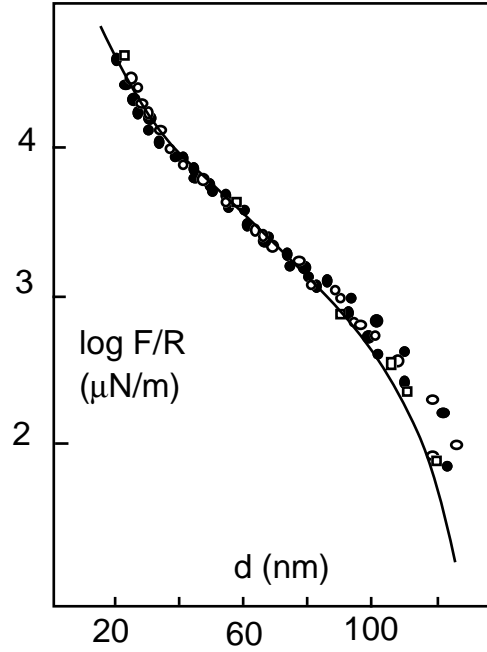


Figure II.18. Réponse élastique des couches greffées de polystyrène sur du mica en bon solvant (toluène)⁹⁰. Les points expérimentaux ont été comparés à la prévision théorique du modèle d'Alexander.

complexe conjugué de la somme des deux contributions du polymère et du solide. On a donc dans l'intensité trois termes de corrélation : solide-solide, solide-polymère et polymère-polymère,

$$I(q) = a_s^2 S_{ss}(q) - a_s a_p S_{sp}(q) + a_p^2 S_{pp}(q) \quad (\text{II.120})$$

Par variation du type de solvant il est possible d'annuler le contraste entre les particules et le solvant ($a_s = 0$), laissant un seul terme dans l'intensité, le facteur de forme polymère-polymère. Si la couche adsorbée est homogène ce terme est simplement le carré de la transformée de Fourier sinus du profil de concentration et dans ce cas il est possible d'inverser la relation

$$S_{pp}(q) = 2\pi \left(\frac{S}{V} \right) \frac{a_p^2}{q^2} \left| \left\langle \int_0^\infty dz \phi(z) e^{iqz} \right\rangle \right|^2 \quad (\text{II.121})$$

pour calculer le profil de concentration. Le facteur $\frac{S}{Vq^2}$ vient de la première intégration sur les directions non-pertinentes de l'espace. T. Cosgrove *et al.*⁹⁶ ont ainsi déterminé les profils de concentration de couches adsorbées de polyoxyéthylène (PEO) sur des particules de polystyrène (latex) : aucune variation d'échelle n'a pu dans ce cas être décelée, les profils obtenus sont toujours exponentiels.

Toujours pour des contrastes particule-solvant nuls, si la couche n'est pas homogène, c'est-à-dire si les fluctuations de concentration sont importantes, le facteur de forme $S_{pp}(q)$

comporte un autre terme dont les lois d'échelle permettent de prédire la variation avec le vecteur de diffusion. Si l'inverse de ce dernier est d'une longueur inférieure à la taille de la chaîne en solution, on s'attendrait à une variation du type

$$S_{pp}(q) \sim q^{-\frac{4}{3}} \quad (\text{II.121})$$

Ce type de variation n'a pas pu, pour le moment être mis en évidence.

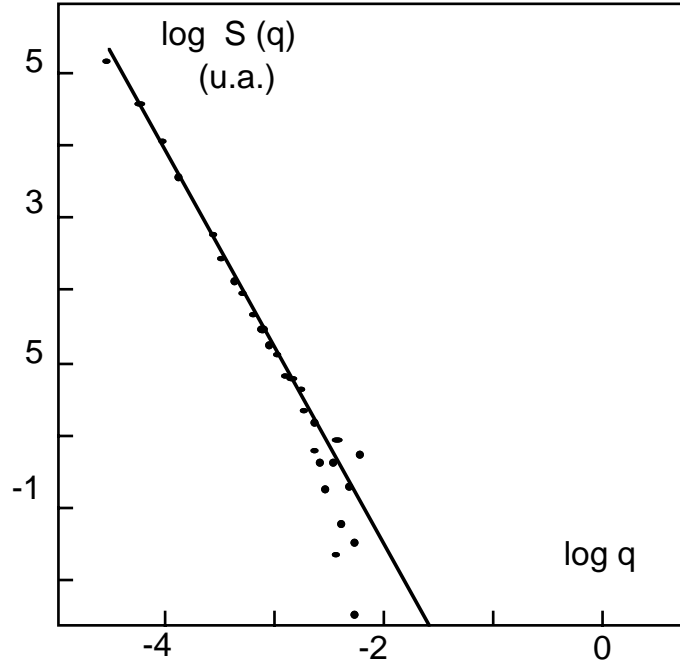


Figure (II.19) Logarithme du facteur de forme polymère-solide $S_{ps}(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q^{95} . Le facteur de forme varie comme $q^{-2.65}$.

Si le contraste particule-solvant n'est pas nul, l'équation (II.120) possède trois inconnues. Le facteur de forme solide-solide peut être déterminé par simple élimination du polymère. Des mesures supplémentaires pour plusieurs couples de valeurs (a_s, a_p) permettent d'avoir un nombre suffisant d'équations pour calculer, à chaque q , la contribution des trois différents facteurs de forme. C'est la méthode dite de la variation du contraste. On a alors accès à une information supplémentaire précieuse : le facteur de forme solide-polymère. Celui-ci est la transformée de Fourier sinus du profil de concentration (et non pas le carré de cette transformation) qui décrit les corrélations entre les couples de diffuseurs solide-polymère

$$S_{ps}(q) = -4\pi a_s a_p \int_0^\infty dz \phi(z) \frac{\sin(qz)}{q^3} \sim q^{-\frac{8}{3}} \quad \text{pour un profil en } z^{-\frac{4}{3}} \quad (\text{II.122})$$

C'est en mesurant cette contribution à l'intensité que L. Auvray *et al.* ont apporté la première preuve expérimentale directe (non-moyennée) de l'existence d'un profil de concentration auto-similaire.

- *Réflexion de neutrons.* Cette technique, qui s'est développée très récemment,^{97,98} exploite l'influence de la couche interfaciale de polymères sur le coefficient de réflexion d'un faisceau de neutrons. Elle rappelle par sa conception les mesures d'ellipsométrie, et en effet le traitement formel de celle-ci est en partie applicable à la reflectométrie neutronique, l'indice "optique" de la couche adsorbée étant ici une fonction de l'écart entre les longueurs de diffusion du polymère et du solvant.

La reflectivité R dépend évidemment de l'angle d'incidence du faisceau, et sa valeur varie très rapidement autour de l'angle de réflexion totale. Pour cet angle, le moment de transfert q dans la direction normale à la surface est nul et les résultats sont exprimés en fonction de ce paramètre. En réflexion de neutrons, la longueur d'onde est inférieure à l'épaisseur de la couche, et l'information sur le profil a une forme différente de celle obtenue en ellipsométrie. Ici, on a :

$$R(q) = f[Im\Gamma(2q)] \quad (\text{II.123})$$

où $\Gamma(2q)$ est la transformée de Fourier du profil : $\Gamma(q) = \int_0^\infty dz \exp\{iqz\}[\phi(z) - \phi_b]$. X. Sun *et al.* on appliqué⁹⁸ cette méthode à des interfaces air-liquide sur lesquelles des polymères de P.D.M.S. avaient été adsorbés. Dans la région où les valeurs de q ne sont pas trop petits on s'attend, pour un profil auto-similaire en $-4/3$, à une variation de l'écart à la reflectivité de Fresnel avec une loi de puissance en -2.49 . Les résultats expérimentaux ont révélé une variation avec un exposant de -2.61 , montrant donc un accord raisonnable.

SURFACES HÉTÉROGÈNES

Ce chapitre est consacré à une approche plus réaliste de l'adsorption, dans laquelle nous essayerons de dépasser les contraintes de planéité et d'homogénéité qui ont régi les premiers travaux.

D'abord, tout en restant dans une géométrie plane, nous considérerons la possibilité de saturation des interfaces. La saturation intervient comme une condition géométrique supplémentaire qui peut contraindre le système dans un équilibre thermodynamique particulier. En effet, lorsqu'on rajoute des polymères dans un solvant, une certaine fraction de chaînes migre vers la région interfaciale de façon à équilibrer les potentiels chimiques de surface et de volume. Si le nombre de sites disponibles en surface est fini — ce qui peut être le cas lorsque l'adsorption a lieu sur des sites spécifiques (défauts, impuretés chimiques, etc.) — le potentiel chimique de surface peut rester bloqué à une valeur différente de celle du volume et il n'est pas possible d'atteindre le plateau classique des isothermes d'adsorption.

Ensuite nous discuterons l'influence de la géométrie de la surface, de sa dimension fractale et de la fraction volumique de polymères sur l'adsorbance. Nous serons amenés à résumer l'influence de ces paramètres dans un diagramme “rayon de courbure de la surface – fraction

volumique de polymères”.

III.1 Interfaces planes saturables.

L’approximation de surface plane et homogène donne sans doute une très bonne perspective sur les principales caractéristiques des couches adsorbées. Néanmoins, il est légitime d’explorer les limites de cette approximation, en essayant de tenir compte de façon plus réaliste des hétérogénéités toujours présentes en plus ou moins grand nombre. Ces hétérogénéités peuvent avoir des origines et des formes très différentes, qu’il s’agisse de la planéité de la surface ou de sa composition. Il est rare de trouver, par exemple, une surface dont la rugosité soit plus petite que le nm . En outre, même pour une très faible rugosité, les défauts de surface — marches, amas, etc. — sont toujours présents, chacun d’entre eux pouvant avoir des interactions spécifiques avec le liquide environnant et avec les monomères éventuellement adsorbés ou repoussés. La spécificité des liaisons est aussi déterminante en ce qui concerne l’influence des impuretés chimiques, une surface globalement répulsive peut, grâce à la présence d’impuretés, devenir attractive. De plus, la présence d’impuretés est parfois indispensable pour obtenir une propriété particulière d’une interface (pouvoir catalyseur, propriétés de mouillage, etc.). Quelques études théoriques ont été entreprises sur l’influence de certains de ces paramètres, en particulier celle de la rugosité⁹⁹, et sur l’importance des sites spécifiques pour la localisation interfaciale de chaînes gaussiennes¹⁰⁰.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de discuter le phénomène de saturation des interfaces, par des polymères adsorbés, à partir d’une solution semi-diluée. Cette saturation peut avoir lieu chaque fois que la surface ne dispose que d’une fraction de sites disponibles pour l’adsorption — associés par exemple à la présence de défauts ou d’impuretés chimiques. Si nous rendons la surface discrète, comme s’il s’agissait d’une grille de carrés de la taille du monomère, on aurait alors un échiquier dont une fraction f de carrés noirs (les points attractifs) serait distribuée aléatoirement sur tout le plan.

Récapitulons brièvement la description de la couche adsorbée ou repoussée sur une surface plane homogène donnée dans la section (II-2). Nous associons à la couche une fonction thermodynamique, le grand potentiel de l’équation (II.8), qui fait le bilan global des échanges d’énergie entre la région interfaciale et le volume. Cette fonction peut être, nous l’avons vu, séparée en deux termes, le premier d’origine exclusivement interfaciale, le deuxième qui tient compte des effets de la variation de concentration en volume

$$\Omega = \Omega_s(\phi_s) + \Omega_v(\phi_s, \phi_v) \quad (\text{III.1})$$

C'est la minimisation fonctionnelle de Ω_v qui détermine le profil de concentration dans la couche de polymères. La contribution de surface a la forme (II.55) :

$$\Omega_s = \gamma_0 + \gamma_1 \phi_s \quad (\text{III.2})$$

et le grand potentiel atteint sa valeur minimale pour une concentration de surface $\phi_s(\gamma_1, \phi_b)$ particulière, qui ne dépend que de l'énergie libre d'adsorption γ_1 et de la concentration de volume ϕ_b .

Limitons maintenant la fraction de sites adsorbants disponibles en surface. Ceci pose trois problèmes nouveaux. D'abord, pour chaque site adsorbant, l'interaction attractive surface-polymère s'effectue sur une région bornée de la surface, cette dernière étant, à l'extérieur, purement répulsive. Il est donc légitime de se poser la question du seuil d'adsorption et de la nature du profil au voisinage de la tache adsorbante. Ensuite l'organisation spatiale de ces sites adsorbants introduit un effet de désordre qui change, entre autres, l'entropie de surface de la couche. Finalement, selon que la fraction f de sites disponibles est plus grande ou plus petite que la concentration de surface $\phi_s(\gamma_1, \phi_b)$ qui minimise le grand potentiel, celui-ci pourra ou ne pourra pas atteindre sa valeur minimale ou, de façon équivalente, les potentiels chimiques de surface ou de volume pourront, ou ne pourront pas s'équilibrer. Dans cette première approche de la saturation nous étudierons en détail l'influence du dernier facteur, négligeant ainsi l'effet de désordre et ne prenant en compte que l'effet de l'interaction moyenne des sites adsorbants.

Si la fraction f est grande devant la concentration de surface d'équilibre $\phi_s(\gamma_1, \phi_b)$ le grand potentiel peut atteindre son point minimum $\Omega[\phi_s(\gamma_1, \phi_b)]$ et le changement de la tension interfaciale par effet d'adsorption ou de déplétion est donné par les équations (II.76,II.88) respectivement pour le champ moyen et le bon-solvant. Si la fraction de sites disponibles f est plus petite que ϕ_s l'adsorption arrive à saturation et la concentration en surface ne dépend plus de l'énergie libre d'adsorption γ_1 : elle reste figée à la valeur $\phi_s = f$. Techniquement, ceci signifie que la minimisation fonctionnelle ne peut plus être faite à concentration de surface ϕ_s variable — ce qui introduit la condition de pente logarithmique (II.66) —, mais à ϕ_s constant. Le profil garde dans ce cas la même forme que précédemment mais la valeur de la concentration en surface est fixée à f . La valeur de la longueur d'extrapolation D du profil, qui définit la limite inférieure de la zone centrale, est maintenant fixée de façon implicite par la fraction f — équations (II.67,II.82,II.96).

L'effet le plus significatif de la saturation est que les régimes d'adsorption ou de déplétion, à condition d'être toujours dans le cas où $f < \phi_s(\gamma_1, \phi_b)$, sont maintenant déterminés

par la valeur relative de la fraction de saturation par rapport à la fraction volumique de monomères. Soit $\omega = \frac{f}{\phi_b}$ ce rapport. Alors ω plus grand ou plus petit que l'unité indique une concentration en surface respectivement plus grande ou plus petite que celle de volume et donc l'existence d'un régime d'adsorption ou de déplétion. La valeur d'énergie interfaciale, que nous discutons ensuite dans le cadre du champ moyen dépend de ce paramètre d'une façon moins triviale en ce sens qu'une valeur négative de l'écart à la tension interfaciale du solvant pur n'indique pas forcément — ce qui est toujours le cas pour les surfaces non saturées — l'existence d'un régime d'adsorption. La tension de surface a donc une transition contrôlée par ϕ_b , la fraction volumique de polymères.

Pour expliciter ceci nous écrivons le grand potentiel de surface en champ moyen, qui est donné par l'équation (II.76), pour une concentration de surface f , une concentration de volume ϕ_b et une énergie libre d'adsorption γ_1 :

$$\Omega - \gamma_0 = \frac{T}{a^2} \sqrt{\frac{v}{27}} \left\{ \sqrt{\frac{27}{v}} \gamma_1 f + f^{\frac{3}{2}} \left[1 - 3 \frac{\phi_b}{f} + 2 \left(\frac{\phi_b}{f} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \quad (\text{III.3})$$

Le deuxième terme du membre de droite est toujours positif. La valeur de son minimum, qui annule aussi ce terme, correspond à une concentration en volume égale à la concentration en surface. Nous voyons donc que dans le cas de la déplétion ($\omega < 1$), l'écart à la tension interfaciale du solvant pur peut éventuellement être négatif, si γ_1 est négative. Réalisons le changement de variables suivant : $\alpha = \frac{27\gamma_1}{\sqrt{3v\phi_b}} = \frac{3}{2} \frac{\xi}{D}$, où D est la longueur d'extrapolation définie en (II.66) et ξ la longueur de corrélation du volume donnée par l'équation (II.77). Le grand potentiel de surface devient

$$\Omega - \gamma_0 = \frac{T}{a^2} \sqrt{\frac{v}{27}} \phi_b^{\frac{3}{2}} \left\{ \alpha \omega + 2 - 3\omega^{\frac{1}{2}} + \omega^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (\text{III.4})$$

Il est maintenant aisé de voir que pour des valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ($\gamma_1 < 0, \alpha < 0$) la tension interfaciale peut être égale à celle du solvant pur, tandis que pour des valeurs positives de α elle est toujours supérieure. Ceci est montré par la figure (III.1) où nous avons porté la variation de l'écart à la tension du solvant pur, en fonction du rapport ω . L'écart a été normalisé par la tension interfaciale d'une surface en déplétion totale. A concentration de volume fixée, la variation de α exprime une modification dans l'énergie libre d'adsorption γ_1 . Les points où les courbes deviennent indépendantes de ω correspondent aux points où les concentrations de saturation f sont égales à $\phi_s(\gamma_1, \phi_b)$. Dans le cas attractif ($\alpha < 0$), un écart nul est obtenu pour :

$$\Omega - \gamma_0 = 0 \Rightarrow \begin{cases} \phi_b \simeq \frac{3}{4} \frac{\xi}{D} f & \text{pour } \frac{\xi}{D} \gg 1 \\ \phi_b \simeq f \left[1 + \left(\frac{3}{2} \frac{\xi}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \right] & \text{pour } \frac{\xi}{D} \ll 1 \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Nous avons vu au paragraphe II.2 — voir équation(II.90) — que la dépendance de l'énergie interfaciale avec la concentration de surface ou de volume avait, en bon solvant, les mêmes exposants qu'en champ moyen.

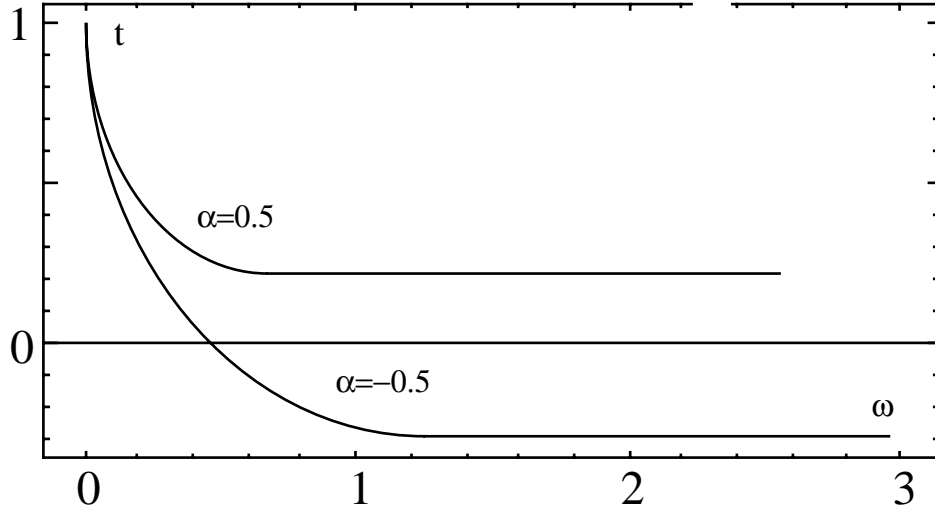


Figure III.1 Tension interfaciale d'une surface saturée ($f < \phi_s$), exprimée par l'écart à la tension du solvant pur, à concentration en volume ϕ_b constante. L'écart a été porté en unités réduites : $t=t(\omega)$, où $t = (\Omega - \gamma_0)a^2/T\sqrt{27/4v\phi_b^{-3/2}}$. **a** Cas répulsif. **b** Cas attractif. Pour des valeurs de f plus grandes que $f = \phi_s$ le potentiel chimique de surface est égal à celui de volume et la tension interfaciale devient indépendante de la fraction de sites disponibles.

Ceci est dû en fait à l'utilisation de l'exposant de Flory approché — 0.6 au lieu de 0.588. Les implications pour les effets de la saturation sur l'adsorption de polymères en bon solvant sont donc très proches de celles décrites pour le champ moyen, si on néglige les effets proximaux. Les profils de concentration demeurent monotones et suivent les mêmes lois d'échelle, la concentration initiale étant fixée par la fraction f de saturation de la surface. Les régimes d'adsorption ou de déplétion sont déterminés par le rapport ω . La dépendance de la tension interfaciale avec la concentration volumique suit des lois dont les exposants sont très proches de ceux de champ moyen. Enfin, pour le régime le plus intéressant du point de vue expérimental, la tension interfaciale de la solution est égale à celle du solvant pur pour des saturations de l'ordre de $f \sim \phi_b^{3/2}$.

Il serait formellement possible d'étendre les considérations précédentes pour tenir compte des effets proximaux. Néanmoins, ceux ci se manifestent dans les toutes premières couches, là où les détails des interactions sont très importants. L'introduction d'hétérogénéités en surface risque donc de modifier ces effets par le biais d'effets locaux spécifiques aux types d'impuretés. Une analyse plus détaillée est sans aucun doute nécessaire.

Du point de vue expérimental, la mise en évidence de la saturation nécessite le couplage de deux observations complémentaires, une donnant la fraction de sites occupés en surface (R.M.N., I.R., etc.) et l'autre donnant des indications sur le type de profil ou la valeur de la tension interfaciale (diffusion de neutrons, balance de tension, ...).

III.2 Effets de courbure.

L'adsorbance Γ est l'un des paramètres de caractérisation de l'adsorption les plus facilement accessibles à l'expérimentateur. Après adsorption sur une paroi d'une solution de concentration bien définie de polymères, on sépare le surnageant que l'on titre. La différence de concentration en polymères donne la masse adsorbée, si on suppose que l'adsorption s'est effectuée de façon irréversible, ce qui est le cas pour les hautes affinités. Nous pouvons donc définir plus précisément l'adsorbance comme le nombre total de monomères par unité de surface, connectés à la paroi par le processus d'adsorption. Pour le régime de solution diluée l'excès de surface est égal à l'adsorbance car l'épaisseur de la couche adsorbée est de l'ordre de la taille des chaînes en bon solvant. Pour des concentrations plus élevées — régime semi-dilué — l'épaisseur de la couche est de l'ordre de la longueur de corrélation de la solution. L'adsorbance doit dans ce cas être supérieure à l'excès de surface car les monomères qui ne participent pas au profil d'adsorption, c'est-à-dire tous les monomères appartenant à des chaînes adsorbées mais qui se trouvent à des distances de la paroi supérieures à la longueur de corrélation, sont tout de même connectés à la surface et contribuent à l'adsorbance. Dans cette section¹⁰¹ nous nous attacherons donc à l'étude de cette quantité en régime semi-dilué. Nous étendrons nos résultats sur des surfaces planes aux situations d'adsorption sur surfaces sphériques. De plus nous généraliserons ces résultats en dimension deux, aux cas de surfaces de dimension fractale quelconque.

III.2.a Adsorption sur surfaces planes.

Dans une solution diluée le profil de concentration donné par l'équation (II.82) en régime d'adsorption forte ($\gamma \sim 1$, $D \sim a$) est essentiellement décrit par une variation en loi de puissance avec la distance à la paroi. Cette variation, décrite géométriquement comme une grille auto-similaire schématisée sur la figure (II.9), s'étend sur des distances de l'ordre de la taille des chaînes en bon-solvant. Autrement dit, tous les monomères des chaînes adsorbées contribuent au profil de concentration et l'adsorbance Γ est simplement égale à l'excès de surface Γ^{ex} — équation(II.73). En régime d'adsorption forte Γ^{ex} est de l'ordre

du monomère par unité de surface :

$$\Gamma = \Gamma^{ex} \sim \frac{1}{a^2} \quad \text{pour } \phi_b < \phi^* ; \quad \gamma_1 \sim 1 \quad (\text{III.6})$$

En solution semi-diluée, le profil de concentration n'est pas coupé à une distance de l'ordre de la taille des chaînes, mais à une distance de l'ordre de la longueur de corrélation de la solution $\xi \sim \phi^{-\frac{3}{4}}$. Il n'y a donc qu'une fraction des monomères des chaînes adsorbées qui contribue au profil de concentration, le reste des monomères appartenant à la partie du polymère qui s'étend au-delà de la distance ξ — voir figure (III.2). Quant aux chaînes non-adsorbées, elles peuvent faire des incursions dans la région de la couche et contribuent de ce fait au profil.

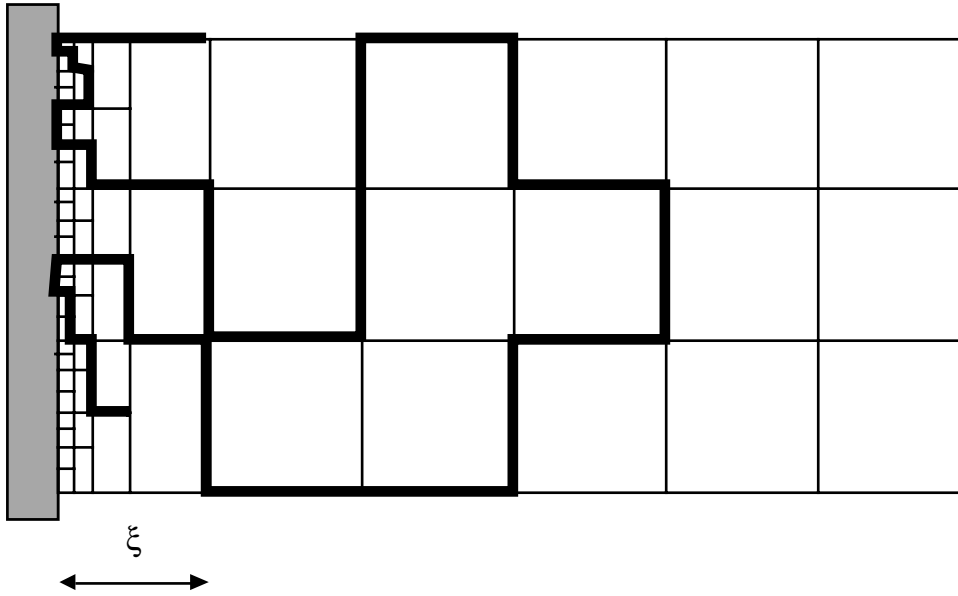


Figure III.2 Monomères contribuant à l'adsorbance.

L'adsorbance est donc supérieure à l'excès de surface. Nous pouvons obtenir une borne supérieure pour Γ par intégration de la concentration entre la surface et le rayon de giration (I.26) d'une chaîne en bon solvant $R(\phi_b) = N^{\frac{1}{2}}\phi_b^{-\frac{1}{8}}$

$$\Gamma \leq \Gamma^{ex} + \phi_b R(\phi_b) \quad \text{pour } \phi_b > \phi^* \quad (\text{III.7})$$

L'adsorbance est toujours supérieure ou égale à l'excès de surface. Mais elle est aussi supérieure ou égale à la deuxième contribution dans l'expression précédente. En effet, si l'énergie libre d'adsorption γ_1 est très proche de zéro, le profil de concentration est

essentiellement plat. Maintenant, en augmentant γ_1 l'adsorbance doit augmenter. On a donc

$$\begin{cases} \Gamma > \Gamma^{ex} \\ \Gamma > \phi_b R(\phi_b) \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Ayant établi la borne (III.7) et les deux bornes inférieures précédentes pour Γ , nous pouvons raisonnablement approcher cette quantité par

$$\Gamma \simeq \Gamma^{ex} + \phi_b \frac{R(\phi_b)}{a^3} \simeq \frac{1}{a^2} \left[1 + N^{\frac{1}{2}} \phi_b^{\frac{7}{8}} \right] \quad (\text{III.9})$$

Ceci introduit naturellement une concentration ϕ_2 de raccordement entre deux régimes : pour des concentration inférieures à ϕ_2 l'adsorbance est égale à l'excès de surface ; pour des concentrations supérieures c'est le deuxième terme qui prédomine. Dans un liquide fondu, ϕ_b est égal à 1 et l'adsorbance simplement donnée par $\Gamma = \frac{R(1)}{a^2} = \frac{N^{\frac{1}{2}}}{a^2}$. Dans un volume de l'ordre de $N^{\frac{3}{2}} a^3$, il y a $N^{\frac{1}{2}}$ chaînes ayant toutes (en moyenne) $N^{\frac{1}{2}}$ points sur la surface. La concentration de raccordement ϕ_2 est plus grande que la concentration de recouvrement ϕ^*

$$\phi_2 \simeq N^{-\frac{4}{7}} = N^{\frac{8}{35}} \phi^* \quad (\text{III.10})$$

Il est intéressant de déterminer la fraction de monomères des chaînes adsorbées en contact avec la surface car si ce paramètre est accessible expérimentalement aux techniques spectroscopiques, et permettrait donc d'effectuer des tests fins sur l'architecture de la couche, il est aussi pertinent pour la description des phénomènes de pontage entre deux surfaces couvertes de polymères (le pontage détermine par exemple le signe des forces entre deux particules colloïdales stabilisées par couche adsorbée ou encore les propriétés d'adhésion des surfaces). La fraction de monomères de chaînes adsorbées en contact avec la surface est, pour l'adsorption forte, l'inverse de l'adsorbance — voir équation (II.19). Le nombre N_0 de monomères en contact avec la surface par chaîne adsorbée est donc donné par $N_0 = \frac{N}{\Gamma a^2}$. Si la solution est diluée on a bien $N_0 \simeq N^{102}$. Dans une solution semi-diluée ce nombre est beaucoup plus petit, tendant dans la limite des fortes concentrations vers la valeur de la chaîne gaussienne

$$N_0 = N^{\frac{1}{2}} \phi_b^{-\frac{7}{8}} \quad (\text{III.11})$$

Ces considérations vont nous permettre de donner une description plus précise de la géométrie d'une solution semi-diluée en contact avec une paroi. Près de la paroi, sur une distance de l'ordre de ξ , la concentration est beaucoup plus élevée que la concentration de volume : c'est la couche adsorbée. Si la concentration est plus grande que la concentration de recouvrement ϕ^* l'épaisseur de la couche adsorbée ξ est égale au rayon de giration de

la chaîne en bon solvant. Si la solution est plus concentrée l'épaisseur de la couche est beaucoup plus petite que le rayon de giration et la chaîne peut être visualisée comme une succession de trains et de boucles, les trains étant les morceaux de la chaîne piégés dans la couche adsorbée. La taille des trains peut être estimée en considérant la solution semi-diluée comme un fondu de blobs de taille ξ . Chaque blob a g monomères et, à cause de la statistique locale de chaîne gonflée on a

$$g = \left(\frac{\xi}{a}\right)^{\frac{5}{3}} \quad (\text{III.12})$$

Un blob appartenant à un train a

$$g_0 \sim g \quad (\text{III.13})$$

monomères en contact avec la surface. Dans une surface d'aire ξ^2 , avec une concentration à la paroi de l'ordre de l'unité on a ξ^2/a^2 monomères et

$$\frac{\xi^2}{g_0} \sim g^{1/5} \quad (\text{III.14})$$

chaînes en contact avec cette surface. La distribution de boucles de la couche self-similaire donnée dans la figure (II.9) impose que, parmi ces chaînes, une seulement soit capable, en moyenne, de s'échapper de la couche adsorbée. Chaque chaîne a donc une probabilité $g^{-1/5}$ de sortir de la couche, ce qui entraîne un nombre de monomères par train de l'ordre de :

$$p \simeq g^{\frac{6}{5}} \simeq \xi^2 \simeq \phi_b^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{III.15})$$

Ceci, d'après l'équation (III.11), entraîne un nombre moyen de boucles dans une chaîne de l'ordre de

$$n_1 \simeq (N/g)^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

Si la concentration volumique est suffisamment petite, toute la masse de la chaîne est encore piégée dans la couche adsorbée, la chaîne n'étant alors formée que de trains. Pour des concentrations suffisamment élevées, de plus en plus de boucles s'échappent de la couche. Le raccordement entre ces deux régimes est donné par la comparaison des tailles des trains et de la masse des chaînes. On obtient une concentration de raccordement ϕ_1

$$\phi_1 \simeq N^{-\frac{2}{3}} \quad (\text{III.17})$$

◇ En dessous de la concentration ϕ_1 tous les monomères des chaînes adsorbées sont confinés à l'intérieur de la couche.

◇ Entre les concentrations ϕ_1 et ϕ_2 les chaînes développent de plus en plus de boucles à l'extérieur de la couche adsorbée.

◇ Pour des concentrations plus élevées, le comportement de la solution est décrit comme celui d'un fondu de blobs de taille ξ .

L'existence de ces deux concentrations a son origine dans la taille finie des chaînes adsorbées et, comme nous constaterons plus loin, dans la différence entre la dimension fractale²⁵ de la surface ($D = 2$) et celle de la chaîne ($D = 5/3$). Même si leur existence paraît claire d'un point de vue théorique, ces concentrations de raccordement sont très difficiles à observer expérimentalement car la plupart des grandeurs caractéristiques de la couche (excès de surface, épaisseur, profil de concentration) ne présentent pas de changement de régime autour de ϕ_1 ou ϕ_2 . Néanmoins la mesure directe de la fraction de monomères par chaîne en contact avec la surface où de l'adsorbance devrait permettre leur observation :

◇ La concentration ϕ_1 détermine le moment où N_0 , le nombre de monomères en contact avec la surface, devient dépendant de la fraction volumique de monomères (en dessous de ϕ_1 on a $N_0 \simeq N$).

◇ La concentration ϕ_2 détermine le moment où l'adsorbance devient dépendante de la fraction volumique de monomères (en dessous de ϕ_2 on a $\Gamma \sim a^{-2}$).

III.2.b Adsorption sur surfaces fractales.

Dans un grand nombre de cas pratiques — agrégats de colloïdes, alumine poreuse, graphite, cellophane, etc. — les régions interfaciales adsorbant les polymères présentent un très fort écart à la surface plane. Pour les faibles rugosités il est encore possible de décrire l'adsorption à l'aide du formalisme de Cahn-de Gennes⁹⁹. Pour des très fortes rugosités la dimension même de la surface devient différente de 2 en ce sens l'aire mesurable dépend de l'unité de mesure²⁵. Ce résultat peut s'exprimer à l'aide de la dimension fractale qui relie justement l'aire à l'échelle de mesure par une loi de puissance : $A \sim R^D$. D est la dimension fractale.

Il est aisé de généraliser les considérations de la section précédente aux surfaces de dimension fractale D plus grande que la dimension fractale de la chaîne ($D = 3/5$). L'adsorption sur des surfaces fractales a été étudiée théoriquement par de Gennes¹⁰³, et voici les principaux résultats :

• La concentration $\phi(z)$ a une distance z de la surface, garde sa structure auto-similaire car celle-ci ne dépend que de la longueur de corrélation locale, fixée par la distance à la paroi.

• L'excès de surface est mesuré par l'intégrale

$$\Gamma^{ex} = \frac{1}{b^D} \int_0^R \phi(z) d\Omega \quad (\text{III.18})$$

où b est la taille macroscopique de la surface et Ω la mesure du volume accessible dans une échelle z : $\Omega(z) = b^D z^{3-D}$. Ceci conduit à un excès de surface

$$\Gamma^{ex} = a^{-D} \quad (\text{III.19})$$

Dans l'esprit du paragraphe précédent nous déterminons l'adsorbance

$$\Gamma = \Gamma^{ex} + \phi_b \frac{\Omega(R)}{a^3 b^D} \simeq \frac{1}{a^D} \left[1 + \phi_b \frac{5+D}{8} N^{\frac{3-D}{2}} \right] \quad (\text{III.20})$$

où le deuxième terme du membre centrale mesure le nombre de monomères dans le volume accessible aux chaînes de taille R . La concentration ϕ_1 est déterminée en considérant que le nombre p de monomères dans un train varie comme $p \sim \xi^D$. Sur une surface fractale les concentrations de raccordement ϕ_1 et ϕ_2 sont données par

$$\begin{cases} \phi_1 \simeq N^{-\beta} & \frac{1}{\beta} = \frac{2}{3-D} - \frac{1}{4} \\ \phi_2 \simeq N^{-\alpha} & \alpha = \frac{4}{3D} \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Les deux concentrations de raccordement sont dépendantes de plusieurs longueurs caractéristiques : celle de la solution — la longueur de corrélation ξ — et celle introduite par la présence de la surface fractale — $\lambda \sim N^{\frac{1}{D}}$. Si la dimension fractale de la surface est égale à celle de la chaîne, les deux concentrations de raccordement deviennent égales à ϕ^* , la concentration de recouvrement des chaînes.

III.2.c Adsorption de solutions semi-diluées sur des particules colloïdales.

La détermination du profil d'adsorption dans une symétrie sphérique peut être résolue par la minimisation fonctionnelle du grand potentiel de surface Ω dans cette géométrie¹⁰⁴. Techniquement, le seul changement à effectuer sur l'équation (II.73) est l'introduction du Laplacien en symétrie sphérique. On obtient en bon-solvant :

$$\frac{m'^2}{r} \frac{d^2 r \psi}{dr^2} = \psi^5 - \psi^{\frac{5}{3}} \psi_b^{\frac{10}{3}} \quad (\text{III.22})$$

où nous avons introduit le paramètre d'ordre $\psi(z) = \phi^{3/8}(z)$. Le choix de ce paramètre d'ordre permet de ramener le terme gradient de la fonctionnelle d'énergie à une forme quadratique. Ce type de résolution a par ailleurs été utilisée par de Gennes¹⁰⁴ dans l'étude du comportement critique d'un mélange binaire autour d'une sphère.

L'équation (III.22) n'a pas de solution analytique complète, mais il est possible soit de la résoudre numériquement, soit de déterminer les régimes asymptotiques, comme nous le ferons ci-dessous. Aux petites distances de la paroi sphérique ($r - b \ll b$) tout se passe comme si la surface était plane. En effet, le terme de courbure dans (III.22) est petit et on a le profil self-similaire de l'équation (II.82). Pour des distances plus grandes, le paramètre d'ordre satisfait à une équation de Laplace et $\psi \sim \frac{1}{r}$. Le raccordement à $r - b = b$ conduit au profil

$$\begin{cases} \phi(r) \simeq \left(\frac{a}{r-b}\right)^{\frac{4}{3}} & \text{pour } b \ll r \ll 2b \\ \phi(r) \simeq b^{\frac{4}{3}} \left(\frac{a}{r}\right)^{\frac{8}{3}} & \text{pour } 2b \ll r \ll \sqrt{b\xi} \\ \phi(r) \simeq \phi_b \left[1 + \exp\left\{-\frac{r}{\xi}\right\}\right] & \text{pour } r \gg \sqrt{b\xi} \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

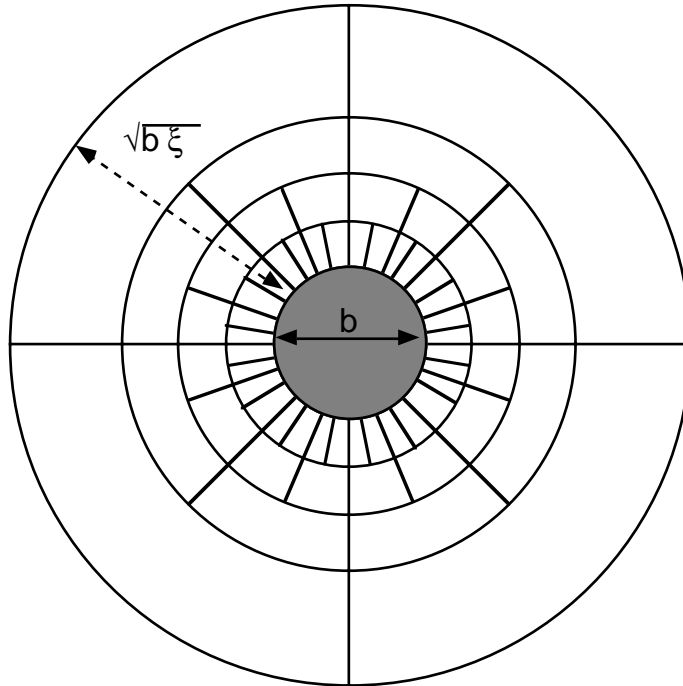


Figure III.3. Couche auto-similaire en géométrie sphérique.

Nous avons donné au paragraphe II.4 une description de la couche adsorbée en termes de distribution de boucles. Une telle description est encore possible dans le cas de l'adsorption sous symétrie sphérique. En utilisant les mêmes arguments, à savoir que les monomères

qui contribuent à la concentration dans le volume infinitésimal $4\pi r^2 dr$ sont ceux dont la masse est supérieure à $r^{5/3}$, on trouve pour la distribution de boucles de taille l

$$\begin{cases} S(l) \simeq \frac{b^2}{l^3} & \text{pour } l \ll b \\ S(l) \simeq \frac{b^{4/3}}{l^{3/2}} & b \ll l \ll \sqrt{b\xi} \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

Par intégration des distributions de taille précédentes, on calcule le nombre total de petites boucles, de taille inférieure à b , ou de grandes boucles, de taille supérieure à b . Ce nombre est proportionnel à $\left(\frac{b}{a}\right)^2$ pour les petites boucles et de l'ordre de l'unité pour les grandes boucles. La solution forme donc une couche diffuse auto-similaire dont les boucles atteignent une taille maximale de l'ordre du rayon b .

La probabilité pour une chaîne adsorbée de former une grande boucle dans la solution est très petite. Néanmoins la distribution de tailles est très large (forte polydispersité) et ces boucles forment le profil de concentration dans le domaine intermédiaire $b \ll l \ll \sqrt{b\xi}$. Pour des distances supérieures à $\sqrt{b\xi}$ la plupart des monomères appartiennent à des chaînes non-adsorbées.

La même description s'applique à l'adsorption sur des particules fractales de taille b et dimension fractale D . Près de la surface nous avons une couche auto-similaire, semblable à celle d'une surface plane. Pour des distances à la surface supérieures au rayon b de la particule, les détails géométriques de la surface ne sont plus importants et le profil extérieur est similaire à celui d'une particule sphérique (III.23).

On peut maintenant calculer ς le nombre total de chaînes connectées aux particules. Nous le notons différemment du nombre de chaînes par unité de surface σ , introduit précédemment. On a évidemment une relation étroite entre ces deux grandeurs et l'adsorbance Γ , soit $\varsigma = \sigma b^D = \frac{\Gamma b^D}{N}$. Nous suivons la même méthode que celle utilisée pour les surfaces planes. Le nombre total de chaînes adsorbées ς est la somme de deux contributions ς_1 et ς_2 . La première dépend de l'excès de surface et peut être directement calculée à partir du profil de concentration (III.23). La deuxième, importante aux fortes concentrations, est estimée à partir de l'adsorption d'un fondu de blobs de taille ξ . Ceci nous amènera d'ailleurs à considérer deux grandes classes de particules : celles dont le rayon est plus petit que la longueur de corrélation ξ des solutions semi-diluées — nous les nommerons *très petites particules* — et celles dont le rayon est supérieur à ξ mais inférieur au rayon de giration des chaînes en solution semi-diluée — nous les désignerons par *petites particules*.

- *Très petites particules* : $b < \xi$. Pour les très petites particules, le rayon étant plus petit que la longueur de corrélation ξ , il n'y a que l'excès de surface qui contribue à

l'adsorbance. La contribution des petites boucles étant de l'ordre de $\left(\frac{b}{a}\right)^D$ monomères et celle des grandes boucles de l'ordre de N monomères nous avons

$$\varsigma = \varsigma_1 = 1 + \frac{b^D}{N} \quad (\text{III.25})$$

Il y a clairement deux régimes. Si b est plus petit que la taille $\lambda = aN^{\frac{1}{D}}$ il n'y a qu'une seule chaîne adsorbée¹⁰⁵, une fraction de la masse de cette chaîne étant suffisante pour saturer la particule — en effet $\left(\frac{b}{a}\right)^D < N$ monomères suffisent. Pour des tailles de particules supérieures à λ il faut plus d'une chaîne pour saturer leur surface et on a $\frac{b^D}{N}$ chaînes adsorbées. La plupart de la masse de ces chaînes est piégée dans la couche adsorbée, sauf quelques grandes boucles qui contribuent au profil de concentration dans la région extérieure. Remarquons que le deuxième régime où plusieurs chaînes sont adsorbées sur la particule n'existe qu'aux basses concentrations. Dès que $\xi < \lambda$, ou de façon équivalente $\phi > \phi_1$, il ne peut y avoir qu'une seule chaîne adsorbée sur une particule de taille inférieure à la longueur de corrélation.

- *Petites particules* : $\xi < b < R(\phi_b)$. Les particules ont dans ce cas un rayon supérieur à la longueur de corrélation, le profil de concentration ne possède donc que sa partie interne et la contribution de l'excès de surface au nombre de chaînes adsorbées est similaire à celle d'une surface plane : $\varsigma_1 = \frac{b^D}{N}$. Pour estimer ς_2 nous procédons comme suit :

- ◊ La solution semi-diluée est considérée comme un fondu de blobs de taille ξ , chacun d'entre eux possédant bien entendu $g = (\xi/a)^{5/3}$ monomères.

- ◊ Les blobs tapissent la surface disponible qui se voit ainsi couverte par $\left(\frac{b}{\xi}\right)^D$ unités.

- ◊ Si le rayon n'est pas trop grand tous les blobs au contact de la surface appartiennent à des chaînes différentes et

$$\varsigma_2 = \left(\frac{b}{\xi}\right)^D \quad (\text{III.26})$$

Dans ce régime nous pouvons distinguer deux régions en concentration. Pour des concentrations volumiques plus petites que ϕ_1 la contribution de l'excès de surface prédomine et le nombre N_0 de monomères par chaîne adsorbée en contact avec la surface est de l'ordre de N (pas de grandes boucles). Si la concentration devient suffisamment élevée ς_2 , est la contribution dominante et le nombre de monomères N_0 devient plus petit que N et de l'ordre du nombre de monomères dans un train soit $p = \left(\frac{\xi}{a}\right)^D$.

- ◊ Dans un fondu il y a $n^{\frac{1}{2}}$ chaînes de masse n dans un volume de l'ordre de $n^{\frac{3}{2}}$. Des objets de taille inférieure au rayon de la chaîne ont donc une probabilité finie d'interagir,

au maximum, avec $n^{\frac{1}{2}}$ chaînes différentes. La contribution de ς_2 est donc limitée à $n^{\frac{1}{2}}$ ce qui limite la validité de ce régime aux rayons inférieurs à $b < \xi \left(\frac{N}{g}\right)^{\frac{1}{2D}}$. Pour des valeurs supérieures de la taille des particules, le nombre de chaînes avec lesquelles la surface peut interagir se stabilise à $n^{\frac{1}{2}}$, soit

$$\varsigma_2 = \left(\frac{N}{g}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.26})$$

L'importance relative des contributions ς_1 et ς_2 dépend de la concentration volumique. Pour des concentrations $\phi_b < \frac{b^{8D/5}}{N^{12/5}}$ le terme d'excès de surface prédomine, N_0 est proportionnel à N . Aux plus grandes concentrations on a $\varsigma = \varsigma_1$ et les chaînes adsorbées forment des petites boucles : $N_0 \simeq \frac{b^D}{N^{1/2}\phi_b^{5/8}} < N$.

◇ Pour des particules de taille supérieure au rayon de giration des chaînes en solution semi-diluée nous pouvons utiliser les résultats des surfaces planes.

III.2.d Diagramme d'adsorption : rayon en fonction de la concentration.

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents peuvent être résumés de façon commode dans un diagramme "rayon des particules–concentration volumique". La figure suivante montre ce diagramme ainsi que les valeurs du nombre de chaînes adsorbées par particule. Il y a d'abord une différence de régime avec le rayon des particules.

- Pour les très faibles rayons une seule chaîne est adsorbée sur la particule. Le nombre de monomères qu'il est possible d'amener au contact de la surface est limité par l'aire de celle-ci. Pour ces petits rayons la chaîne a une masse plus grande que celle nécessaire pour saturer la surface ($\sim b^D$) et le gain d'énergie de contact n'est pas suffisant pour contrebalancer la perte d'entropie de la chaîne : la couche libère des boucles jusqu'à la taille b . Les boucles de taille plus grande sont peu probables mais la distribution est très polydisperse et elles contribuent au profil auto-similaire extérieur.

- Pour des particules de grand rayon la concentration devient un paramètre pertinent.

◇ Aux faibles concentrations, la contribution principale à l'adsorbance est celle de l'excès de surface. Le nombre de chaînes adsorbées par particule est proportionnel à la surface disponible ($\sim \frac{b^D}{N}$) et une fraction finie des monomères de la chaîne sont au contact de la surface ($N_0 \sim N$).

◇ Pour les concentrations élevées, la solution semi-diluée peut être regardée comme un fondu de blobs de taille ξ et il existe plusieurs régimes dépendant de la taille relative du

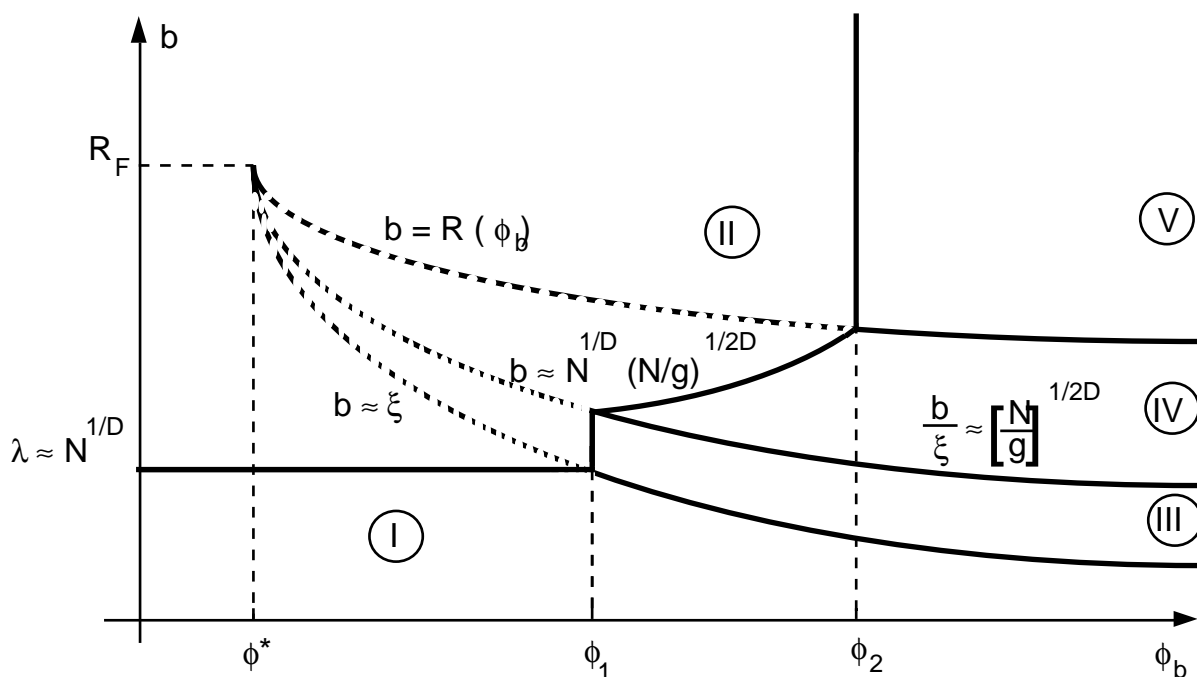


Figure III.4. Les différents régimes de l'adsorption de polymères en solution semi-diluée sur des particules colloïdales de taille b et de dimension fractale D . Le diagramme taille de particule b – concentration en volume (ϕ_b) comporte cinq régions où ζ — le nombre de chaînes adsorbées — prend les valeurs suivantes : I - $\zeta = 1$; II - $\zeta = \frac{b^D}{N}$; III - $\zeta = \frac{b^D}{\xi}$; IV - $\zeta = \frac{N^{1/2}}{g}$; V - $\zeta = b^D N^{\frac{1-D}{2}} \phi_b^{\frac{5+D}{8}}$.

rayon b par rapport à ξ . Les frontières entre ces régimes sont représentées de façon précise mais il ne faut pas oublier qu'elles ont été déterminées par des considérations d'échelle et que, dans la pratique, la frontière est probablement beaucoup plus diluée.

Dans les régimes à faible concentration il apparaît donc — comme par ailleurs l'avait remarqué de Gennes pour le regime diluée¹⁰³ — que les mesures d'adsorbance ne permettent pas de déterminer la dimension fractale de la surface. A plus forte concentration, la variation de la masse des polymères ou de la concentration volumique pourrait, dans certains régimes, donner accès à cette dimension.

Ces résultats sur les particules colloïdales devraient aussi permettre d'aborder l'adsorption dans d'autres géométries confinées, par exemple sur des petites taches adsorbantes dans une surface plane répulsive, ce qui permettrait d'étendre et peaufiner les résultats sur la saturation présentés dans le premier paragraphe de ce chapitre.

STABILISATION COLLOÏDALE

Un des aspects moteurs des travaux sur l'adsorption des polymères aux interfaces est leur utilisation dans la stabilisation ou la déstabilisation de particules en suspension^{72,106}. De nombreux procédés industriels sont en effet confrontés à des solutions de particules solides qu'il serait souhaitable de bien disperser dans le liquide — industrie des peintures, des huiles lubrifiantes ou du papier — ou, inversement, d'éliminer par séparation en deux phases dont une riche en solide — traitement d'eaux usées ou récupération de minéraux. D'un point de vue général il s'agit toujours de contrôler les interactions spécifiques entre les différentes particules ; celles-ci, lors de leur mouvement brownien (induit par l'agitation thermique) peuvent s'agréger ou se repousser. Les forces inter-particules dépendent de nombreux paramètres physico-chimiques, mais le facteur omniprésent est la force de van der Waals. Le signe de cette force, agissant entre deux milieux polarisables séparés par un troisième milieu, dépend des valeurs relatives de leurs constantes diélectriques. Dans la configuration habituelle où un liquide sépare deux milieux solides identiques, l'énergie d'interaction est toujours négative⁴⁵ — la force est donc toujours attractive — et varie, pour les petites distances inter-particules comme l'inverse de la distance. Ceci conduit évidemment à un phénomène d'agrégation irréversible qu'il est nécessaire d'éviter dans certains cas. Il existe deux grands groupes de méthodes utilisables pour éviter ce phénomène :

la stabilisation par addition de groupes chargés¹⁰⁷ — qui utilise donc la répulsion coulombienne entre des charges identiques — et l'addition de polymères qui, par adsorption ou greffage protègent les particules de façon stérique. La première méthode nécessite évidemment l'utilisation d'un liquide polaire, ce qui en exclut la plupart des solvants organiques comme le toluène ou le décane. En outre, les conditions de salinité des solutions, qui déterminent le degré d'écrantage des interactions et donc leur efficacité, sont parfois très difficilement contrôlables ou de mise en oeuvre délicate. Aussi la protection stérique demeure-t-elle une méthode largement utilisée mais de conditions de réussite délicates et non complètement éclaircies. Dans ce chapitre, nous discuterons les conditions d'utilisation des polymères dans la stabilisation colloïdale et exposerons une démarche expérimentale concrète que nous avons eu la possibilité d'effectuer dans les laboratoires d'Exxon.

IV.1 Conditions de stabilisation.

La protection stérique des colloïdes exige une couche adsorbée ou greffée dont la densité doit être intermédiaire entre celle du solvant et celle de la particule colloïdale. En effet, si la couche enveloppant la particule est trop dense, on est ramené à une nouvelle particule de taille plus grande. Ceci amène à exiger impérativement que *le solvant soit un bon solvant pour le polymère utilisé*¹⁰⁸. Dans le cas contraire, même si les chaînes de polymère s'adsorbent, elle ne feront qu'une crêpe dense à la surface des particules. Pour les couches plus diffuses, le paramètre qui mesure leur aptitude de stabilisation est le rapport $r = \frac{F_s}{F_{vdW}}$ entre l'énergie répulsive de deux couches au contact et l'énergie attractive de van der Waals. Pour des surfaces planes, celle-ci s'écrit (en énergie par unité de surface)⁴⁵ :

$$F_{vdW} = -\frac{A}{12\pi d^2} \quad (\text{IV.1})$$

A étant la constante d'Hamacker qui varie entre 0.1 et 10 unités $k_B T$. Par exemple, pour deux surfaces de mica séparées par de l'eau, on trouve $A = 2.2 \cdot 10^{-20} J$ soit 5 unités $k_B T$. Deux particules sphériques de rayon R éloignées d'une distance $2R + d$ se présentent mutuellement une surface de l'ordre de Rd . L'énergie d'interaction est donc de l'ordre de $E = FRd$ où F est l'énergie par unité de surface de l'interaction considérée. Pour les forces de Van der Waals on a donc

$$E_{vdW} \simeq -A \frac{R}{d} \quad (\text{IV.2})$$

ce qui, pour des petites distances devient très supérieur à l'agitation thermique, induisant ainsi le collage permanent des particules.

Le greffage est la méthode qui apporte sans doute le plus grand rapport r au point de contact des deux couches greffées. Soit F_g l'énergie par unité de surface d'une couche de polymères de masse N greffés avec une densité σ de points d'attache. Nous avons vu au paragraphe III.3 que F était de l'ordre de $N\sigma^{\frac{11}{6}}$. Le rapport r calculé au point de contact des couches greffées ($d \sim N\sigma^{\frac{1}{3}}$) est de l'ordre de

$$r \simeq T \frac{N^3}{A} \sigma^{\frac{5}{2}} \quad (\text{IV.3})$$

Il est très supérieur à l'unité, même pour des petites densités de greffage. Il est donc clair que l'utilisation de liaisons covalentes entre des polymères et les particules colloïdales est une méthode efficace de stabilisation. La contre-partie de cette efficacité réside dans le caractère spécial du polymère qui doit être préalablement fonctionnalisé en vue du greffage et dans la difficulté pratique d'obtenir des taux de couverture très forts avec des chaînes de masse élevée.

L'adsorption est une méthode en principe plus accessible car beaucoup de polymères mouillent de façon naturelle les solides qui constituent les particules colloïdales. L'énergie d'interaction est donc négative et l'adsorption s'effectue spontanément en solution, sans traitement préalable. En plus, dans certaines utilisations — fabrication de céramiques, par exemple — il est possible de désorber le polymère et de réduire ainsi le coût du processus. Le type d'interaction entre deux surfaces planes couvertes de polymères n'est pas, néanmoins, facilement déterminable et dépend de la réversibilité de l'adsorption et du degré de saturation. Nous avons constaté (voir II.4.c) qu'en cas de réversibilité de l'adsorption, les chaînes adsorbées peuvent toujours répondre à l'augmentation locale de leur pression osmotique imposée par la diminution de volume accessible lors du rapprochement des deux plans, par migration vers le volume ou par occupation de l'espace encore disponible dans le plan. Ceci détermine une énergie d'interaction toujours négative. A l'équilibre thermodynamique, l'interaction entre les deux plans couverts de polymères adsorbés n'est pas stabilisante vis-à-vis des forces de van der Waals. *Il faut donc être dans des conditions d'adsorption irréversible* pour que, lors du rapprochement des deux plans, l'augmentation de pression osmotique soit prédominante et les forces globales répulsives. Cette irréversibilité existe dans les faits car la barrière de potentiel à franchir par une chaîne lors de la désorption est très grande — proportionnelle à la masse moléculaire fois l'énergie libre de désorption d'un monomère : γN . *En travaillant avec des longues chaînes* il est donc possible d'avoir des temps de désorption très grands devant les temps expérimentaux et donc une action stabilisante. L'énergie par unité de surface est dans ce cas d'adsorption

irréversible — voir équation (II.100) :

$$E_{vdW} \simeq \frac{T}{d^2} \quad (\text{IV.4})$$

Pour des constantes de Hamacker plus petites que $k_B T$ cette énergie répulsive est donc suffisante pour stabiliser les suspensions. Notons tout de même que le rapport r n'est de l'ordre que de A^{-1} . L'utilisation de grandes chaînes, indispensable à cause de l'irréversibilité requise, n'augmente pas *per se* la force de la répulsion.

Un dernier facteur à prendre en compte est la “satisfaction de l'appétit”¹⁰⁹ des surfaces. Comme tout phénomène thermodynamique, l'adsorption demande un certain temps avant que la migration des chaînes du volume vers la surface ne permette à l'énergie libre d'atteindre son point minimum. En particulier, si lors d'une incubation la densité en surface n'a pas atteint sa valeur d'équilibre par arrêt du processus, par exemple par lavage ou centrifugation prématurés, lors du rapprochement de deux particules un phénomène de pontage peut avoir lieu : les chaînes d'une des particules contribuent à l'augmentation de la densité en surface de l'autre particule, liant ainsi de façon définitive les deux particules. Ce pontage correspond effectivement à une force d'attraction qui a pu être observée lors d'expériences avec des machines de forces (chapitre II.4.d).

Suivant une revue de ces problèmes présentée par P.Pincus¹⁰⁸ nous résumerons donc ainsi les conditions requises à la stabilisation de particules colloïdales par adsorption de polymères:

- i Le polymère doit s'adsorber sur la particule colloïdale, les interactions polymère–solide doivent donc être attractives.
- ii Le liquide de la solution doit être un bon solvant pour le polymère.
- iii Le polymère doit être flexible.
- iv La masse des polymères doit être suffisamment élevée pour que l'adsorption soit irréversible, tout au moins dans l'échelle de temps où la stabilisation est requise.
- v Le temps d'incubation et la quantité de polymères doivent être suffisants pour que le maximum de densité de surface soit atteint, de façon à éviter le pontage.
- vi La couronne stérique doit être suffisamment épaisse pour que l'énergie attractive ne dépasse jamais les valeurs de l'énergie d'agitation thermique.

IV.2 Une démarche expérimentale.

L'huile lubrifiante contient plusieurs espèces supramoléculaires qui sont importantes

pour ses fonctions. Elle contient des particules colloïdales, stabilisées par des amphiphiles, qui neutralisent l'acide produit par les moteurs. Elle contient aussi des polymères utilisés pour améliorer la visco-élasticité de l'huile et disperser des éventuels agrégats. Mélangées dans l'huile, ces espèces interagissent et sont parfois la cause de séparations de phase ou d'augmentations de viscosité indésirables. La base moléculaire de cette interaction n'est pas bien comprise. Même s'il paraît clair que les effets indésirables sont provoqués par la répulsion ou l'attraction entre les polymères et les particules colloïdales, aucune preuve directe n'a été rapportée. Si l'existence d'une affinité ou d'une répulsion entre les polymères et les colloïdes pouvait être mise en évidence, cela faciliterait la détermination et le contrôle des facteurs responsables des comportements indésirables, et donc leur modification en vue de l'amélioration de l'huile.

Pendant le printemps 1987, avec Tom Witten et John Huang des laboratoires d'Exxon Research & Engineering Company, dans le New Jersey aux U.S.A., nous avons démarré un projet d'étude qui visait la détection des interactions polymère-colloïde par diffusion quasi-élastique de lumière (D.Q.E.L.). Cette étude a démontré l'intérêt de la technique de diffusion de lumière dans la caractérisation des composantes de lubrification. Elle a aussi montré le comportement agrégatif de certains polymères séquencés d'éthylène-propylène (E.P.). Une information complémentaire sur le colloïde utilisé en lubrification a pu être apportée, confirmant les études antérieures sur le même composant et fournissant des éléments nouveaux de caractérisation. Enfin, certains renseignements préliminaires suggèrent l'existence d'un mécanisme d'adsorption.

Ces dernières années plusieurs auteurs ont fait part d'études par D.Q.E.L. des systèmes colloïde-polymère^{81,110,111}. Ces travaux ont essentiellement été menées dans des solutions aqueuses avec des particules colloïdales de taille assez considérable (60-150 nm). Quelques difficultés expérimentales de ces recherches résident dans le manque d'uniformité du substrat d'adsorption et dans la floculation induite par la présence du polymère.

Nous abordons cette section par une description plus détaillée de la technique de diffusion quasi-élastique. Nous décrivons ensuite le colloïde lubrifiant étudié et les méthodes de purification utilisées, ainsi que les résultats de D.Q.E.L. Nous constaterons que le colloïde est bien monodisperse et que l'interaction colloïde-colloïde peut être décrite par un modèle de sphères dures. Nous étudierons dans l'étape suivante les solutions diluées de polymère et finalement le système ternaire solvant-polymère-colloïde.

IV.2.a Diffusion quasi-élastique de la lumière.

Nous avons eu l'occasion, au premier chapitre, d'introduire la technique de diffusion quasi-élastique de lumière. Elle mesure les propriétés des fluctuations temporelles de la lumière diffusée par un petit volume du système à étudier. Le volume est illuminé par de la lumière cohérente (source laser) de façon à ce que la lumière diffusée soit à chaque instant la somme cohérente de la lumière renvoyée par tous les centres diffuseurs. En pratique, la lumière détectée provient de plusieurs volumes cohérents, augmentant ainsi le rapport signal-bruit. Dans notre travail les centres diffuseurs sont bien séparés dans la solution et leur mouvement est donc du type brownien. Comme le volume cohérent est grand, les centres diffuseurs qui contribuent à l'intensité reçue en chaque instant sont nombreux. L'amplitude de la lumière détectée est la somme de toutes les amplitudes diffusées. Elles ont toutes la même amplitude mais des phases différentes. Quand les centres diffuseurs se déplacent, dans leur mouvement erratique, leurs phases varient de façon aléatoire et indépendante. Une phase donnée devient aléatoire par rapport à sa valeur initiale dans le temps nécessaire à la diffusion sur une longueur de l'ordre de $1/q$, où q est le vecteur de diffusion — équation (I.27). Pendant cette durée, l'amplitude totale devient aussi aléatoire.

Cette durée caractéristique peut être mesurée par l'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée $I(t)$ via la fonction d'autocorrélation $\langle I(t)I(0) \rangle$. Pour un mouvement brownien d'une collection de particules identiques cette fonction d'auto-corrélation décroît exponentiellement à partir d'une valeur initiale jusqu'à une valeur finale qui, dans notre cas, était approximativement 20% plus petite que la première. Ceci dépend essentiellement du nombre de volumes cohérents qui contribuent à l'intensité récupérée. La valeur du temps de décroissance est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion — voir chapitre I.3.b. Quand plusieurs types de diffuseurs sont présents dans la solution chacun d'entre eux contribue à la décroissance de la fonction de corrélation. Avec deux espèces présentes la fonction de corrélation est donc la somme de trois exponentielles. Si la première des espèces décroît avec un taux de $2\Gamma_1$ et la seconde avec un taux de $2\Gamma_2$, alors le mélange des deux contient les deux taux précédents plus un troisième taux $\Gamma_1 + \Gamma_2$ car la superposition s'applique aux amplitudes du champ électromagnétique et on détecte l'intensité. Le poids relatif de chacune de ces contributions reflète la grandeur de l'amplitude diffusée par chacune des espèces. Cette discussion peut être généralisée au mélange d'un nombre arbitraire de centres diffuseurs différents. L'écart à l'exponentielle simple est donc une mesure de la polydispersité de l'échantillon. Mais il n'y a évidemment pas une simple correspondance univoque entre les taux de décroissance des quantités mesurées et les valeurs

des coefficients de diffusion des composants.

Notre appareil de diffusion de lumière est un Brookhaven Instruments Corp's Model BI-2005M, avec un corrélateur digital BI 2030AT. Un laser de 30 mW de Spectra Physics 124B d'une longueur d'onde de 633 nm, illumine un tube de 10ml dans un bain de température contrôlée. La lumière diffusée est recueillie par un photomultiplicateur qui renvoie le signal sur l'autocorrélateur. Le corrélateur travaille typiquement sur des temps entre 2 et 400 microsecondes. Le bruit est de l'ordre de 300 impulsions par seconde. Les temps d'acquisition caractéristiques sont de 2.5 heures avec un taux de comptage total de 10^8 impulsions.

Nous avons utilisé deux méthodes pour obtenir des informations sur la polydispersité des mesures d'autocorrélation. La plus simple utilise l'analyse des cumulants, où le logarithme de la fonction d'autocorrélation est développé en séries de Taylor^{112,113}. Le terme linéaire (premier cumulant) mesure la constante de diffusion moyenne. Le terme quadratique (deuxième cumulant) mesure la variance de la distribution des coefficients de diffusion de l'échantillon. Nous utilisons un coefficient de polydispersité sans dimension qui est le rapport du deuxième au carré du premier cumulant. Par exemple pour un échantillon de coefficient de diffusion moyen $\langle D \rangle$ et d'écart type moyen $\langle D^2 \rangle$ la polydispersité est donnée par

$$P = \frac{\langle D^2 \rangle}{\langle D \rangle^2} - 1 \quad (\text{IV.5})$$

Pour deux espèces d'amplitude diffusée égale et de coefficients de diffusion $D(1 + \epsilon)$ et $D(1 - \epsilon)$ la polydispersité P vaut ϵ^2 . Donc, un écart de 20% dans les deux coefficients de diffusion donne une polydispersité de 1%. Avec notre appareil nous mesurons des polydispersités aussi petites que 2% sur un échantillon de billes de polystyrène. Ce type de statistique dans la polydispersité est reproductible sur toute la gamme de mesures-test effectuées.

Une deuxième méthode d'analyse est la transformée de Laplace inverse^{112,114}. Dans cette méthode le signal est exprimé comme une somme d'exponentielles, par une procédure d'ajustement par récurrence. A partir de cette somme d'exponentielles on peut tracer un histogramme de la distribution de taux de décroissance. Cette méthode utilise toute l'information contenue dans le spectre de la fonction de corrélation et pas seulement dans les petits temps t comme c'est le cas pour le développement en séries de Taylor. Elle fournit donc une analyse plus complète des composantes de diffusion. Néanmoins, la méthode dépend de façon critique des conditions de fenêtrage du spectre et n'est pas

aussi reproductible que la méthode des cumulants. Typiquement la forme détaillée de l'histogramme varie selon l'acquisition, même si la forme générale reste la même. Nous avons donc dans l'interprétation de nos mesures utilisé la transformé de Laplace inverse comme un guide qualitatif.

IV.2.b Caractérisation des colloïdes.

Notre objectif est de détecter les interactions colloïde-polymère. Nous devons donc tout d'abord connaître les propriétés du colloïde isolé. Il est souhaitable que les colloïdes soient le plus monodisperses possible. Ceci rend l'analyse des spectres de diffusion moins ambiguë. Nous présentons ici les propriétés de ce colloïde d'huile lubrifiante. Nous avons trouvé que le colloïde était monodisperse. Nous avons aussi obtenu des informations sur le type d'interactions colloïde-colloïde dans un solvant du type huile.

Le colloïde est produit par précipitation de calcium soluble avec du dioxyde de carbone en présence de molécules amphiphiles d'acide sulfonique. Ce même type de particules colloïdales a été étudié par de la diffusion de neutrons à variation de contraste¹¹⁵. Les données de diffusion de neutrons présentent les particules comme ayant un noyau de 3.1 nm de carbonate de calcium et une couronne d'amphiphiles de 1.65 nm, avec donc un rayon total de 4.75 nm. La couronne contient une fraction de solvant. Si on utilise ce modèle on est amené à une densité moyenne des particules de l'ordre de 1.2-1.3 gm cm⁻³, sans tenir compte de la pénétration de solvant dans la couronne. Ceci nous amène à estimer le poids moléculaire des particules comme étant compris entre 300 000 et 350 000 u.m.a.

Nous avons étudié des échantillons du colloïde par diffusion quasi-élastique de lumière. La suspension mère était préparée à un gramme de colloïde concentré par 10 ml de decane et filtrée avec des micro filtres Millipore de 200 nm. Cette solution mère était ensuite diluée jusqu'à la concentration voulue.

Les solutions montrent une polydispersité de l'ordre de 15 à 20 %. La transformée de Laplace inverse révèle deux composantes. La plus petite a un rayon hydrodynamique de 5.0 ± 0.5 nm. La deuxième composante a un rayon supérieur à 14 nm et contribue à 6% de l'intensité : elle n'a pas pu être bien caractérisée, car sa taille apparente varie avec l'angle d'observation et avec la concentration. Nous interprétons ces données de la façon suivante : la plus petite composante résulte de la présence des particules colloïdales, leur rayon est en très bon accord avec les mesures de diffusion de neutrons ; la plus grande composante provient probablement d'agrégats de colloïdes, de taille variable.

Nous avons pu enlever la deuxième composante par ultra-centrifugation. Nous avons utilisé ensuite des solutions de 12% en poids de colloïde dans le solvant pour fabriquer des solutions de près de 6% en poids soit 3% en volume. L'ultracentrifugation a été employée dans une gamme d'accélération de 50 000 à 150 000 fois l'accélération de la gravité (g). Une telle centrifugation séparait l'échantillon en trois composantes. Les premiers 10 à 20% de la partie supérieure du tube étaient clairs, suggérant que tout le colloïde avait quitté cette région. Le fond du tube contenait une espèce de précipité noirâtre. Le reste du tube avait une couleur identique à celle d'avant la centrifugation. Nous avons récupéré cette partie de la solution et analysé son spectre de lumière. La polydispersité a été réduite à 6–8%, comparée aux 15–20% d'avant centrifugation. Dans la transformée de Laplace inverse la deuxième composante est devenue indétectable — voir figure (IV.1).

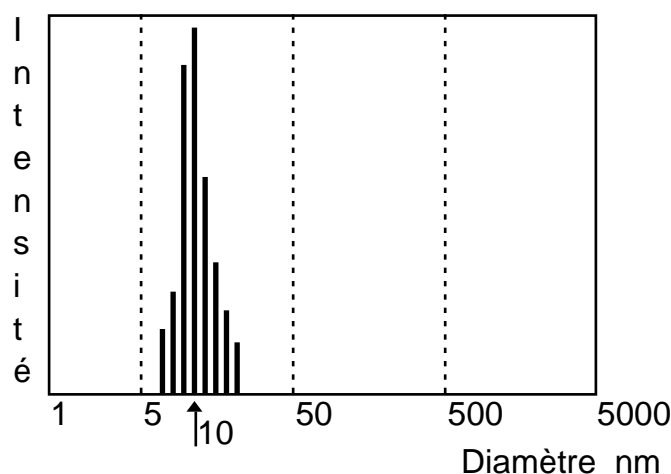


Figure IV.1. Distribution de diamètres des particules colloïdales de carbonate de calcium dans le décane. La distribution est pondérée en intensité. Mesures effectuées 10 jours après centrifugation.

Si on ajuste le spectre en supposant la présence de deux espèces, la deuxième contribue pour moins de 1% à l'intensité détectée. Cette polydispersité est restée très stable sur de longues périodes, augmentant de moins de 100% au cours de trois mois. Ceci nous amène à conclure que les espèces séparées par centrifugation n'étaient pas en équilibre thermodynamique avec le colloïde mais étaient dues à quelques problèmes de fabrication qui permettent une floculation lente mais irréversible.

En ajustant une représentation de Zimm à nos résultats — voir chapitre I.3.a — nous avons extrait un coefficient du viriel pour nos solutions de particules de carbonate de calcium dans le décane. Sa valeur était comprise entre 4 et 8 $\text{cm}^3 \text{gm}^{-1}$. Pour une solution de sphères dures de 10 nm de diamètre la valeur du coefficient du viriel devrait

être comprise entre 3 et 4 cm³ gm⁻¹. Il n'y a donc dans nos données aucune indication d'attraction entre les particules colloïdales car, si tel était le cas, le second coefficient du viriel devrait être substantiellement réduit par rapport aux valeurs de sphères dures, ou même négatif.

IV.2.c Polymère plus colloïde.

Après avoir caractérisé les particules colloïdales nous étions bien placés pour étudier leurs interactions avec les polymères. Ceux-ci, que nous décrirons en détail plus loin, étaient des copolymères séquencés d'éthylène-propylène de masse moléculaire de l'ordre de 10⁵. Cinq séquences amines tertiaires sont distribuées aléatoirement tout au long de leur chaîne. Mélangés au colloïde en grandes concentrations ces polymères forment une colle épaisse, dont la viscosité est très supérieure à celle de chacun des constituants pris séparément. La viscosité est aussi beaucoup plus grande que celle d'un mélange équivalent mais sans les groupes aminés. L'hypothèse d'adsorption paraît alors naturelle : les groupes aminés ont un caractère polaire qui leur ferait préférer la surface du colloïde à la solution non-polaire. A partir de ces considérations notre étude s'est dirigée vers les polymères avec des groupes fonctionnels.

Si le polymère s'adsorbe sur la particule colloïdale, son rayon hydrodynamique devrait augmenter substantiellement, et donc sa constante de diffusion diminuer. Ceci devrait être visible par D.Q.E.L. Dans cette étude nous avons travaillé avec trois types de polymères fonctionnalisés. Aucun d'entre eux n'a présenté de façon irréfutable de signes d'adsorption. L'un d'entre eux a montré un comportement qui pourrait être compatible avec l'existence d'adsorption.

- *Polymères à extrémité fonctionnalisée.* Nous avons étudié deux types de polymères à extrémités fonctionnalisées, préparés anioniquement par Lew Fetters, à Exxon. Ces polymères présentent l'avantage d'avoir une architecture bien contrôlée et une distribution de masse à faible polydispersité. D'un autre côté, le fait de posséder un seul groupe fonctionnel limite leur pouvoir d'adsorption qui n'atteint pas les valeurs souhaitées.

1. *Fonctionnalité des amines tertiaires.* Cette fonctionnalité a été choisie à cause de sa ressemblance à celle des copolymères E.P. où l'on suspecte une interaction attractive avec les colloïdes. La structure polymère était plus précisément celle d'un 3-diméthylaminopropyl polyisoprène. Notre échantillon était l'échantillon *F* de la référence 116. Nous n'avons trouvé aucune preuve expérimentale d'adsorption dans nos spectres

de D.Q.E.L. Nous nous sommes donc orientés vers des polymères à groupe fonctionnel de polarité plus élevée.

2. Fonctionnalité des zwitterions. Notre échantillon était l'échantillon *F-Zw* de la référence 116. Le polymère était le polyisoprène de masse moléculaire $M_n = 97\ 000$. Le groupe zwitterion, formé à partir de l'amine tertiaire décrite ci dessus, consiste en un ion terminal de $N^+(CH_3)_2$ connecté via trois CH_2 à un ion SO_3^- . Les polymères fonctionnalisés ont montré un rayon hydrodynamique de 11 nm dans le cyclohexane, très légèrement supérieur à celui des chaînes polyisoprène non fonctionnalisées. Nous espérons le même type de comportement dans le décane. Il y a donc une très faible tendance à la formation d'agrégats micellaires.

Pour confirmer les observations précédentes nous avons étudié le comportement de ces derniers polymères dans des solutions de décane. Le polymère, originellement sous forme d'une résine caoutchoutique, a été mélangé au décane et agité pendant plusieurs heures à température ambiante, puis filtré. La figure (IV.2) montre la distribution des composantes d'une solution de 1%, calculée par transformation de Laplace inverse. Deux composantes sont présentes, la composante majoritaire a un rayon de 11nm, en accord avec les résultats précédents dans le cyclohexane.

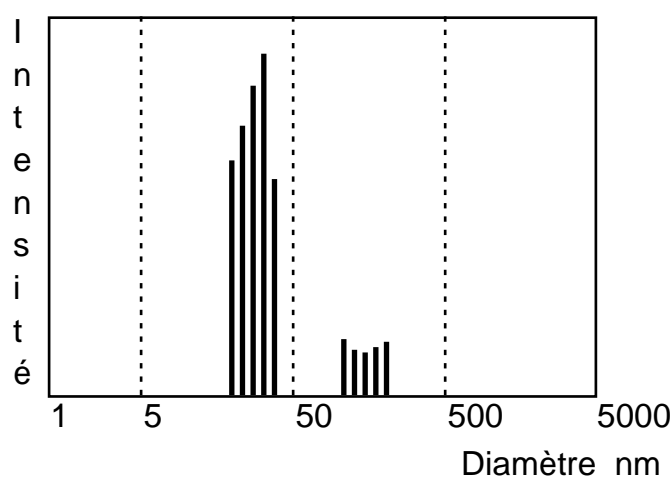


Figure IV.2. Distribution de diamètres des polymères zwitterion dans le décane. Le pic le plus rapide est à 22 nm.

Cette solution de polymère a été mélangée à une solution ayant une masse égale de colloïde. Il devrait y avoir dans la solution quatre polymères pour chaque particule colloïdale. La figure (IV.3) montre la distribution obtenue. Le colloïde isolé devrait avoir

un pic à 10 nm et les polymères à 22 nm. Une particule colloïdale avec un polymère adsorbé aurait un rayon hydrodynamique au moins aussi grand que le polymère isolé. La plus grande composante du mélange se situe entre 12 et 16 nm. Des résultats similaires ont été obtenus pour des concentrations et rapports variables des deux constituants. Un échantillon mesuré à 70°C montre un comportement similaire. Ces résultats sont cohérents avec un mélange de composantes non-attractives. Tout au moins excluent-ils l'hypothèse d'une forte adsorption. Cet apparent manque d'attraction n'est finalement pas très surprenant car il est plausible qu'un groupe zwitterion doive déplacer une molécule amphiphile pour pouvoir s'adsorber sur le colloïde. Dans ce cas nos résultats indiqueraient seulement le bilan défavorable de cette opération.

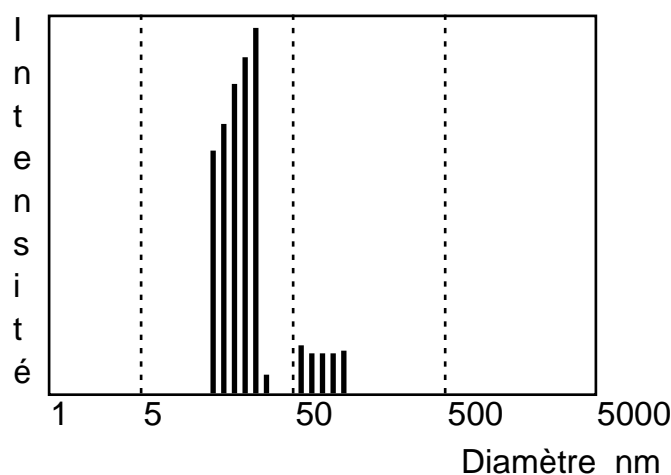


Figure IV.3. Distribution de diamètres des polymères zwitterion plus colloïde dans le décane. Polymère : 1.5% en poids. Colloïde : 7% en poids.

- **Ethylène-propylène aminé.** Nous avons procédé à des études exhaustives sur un copolymère aminé d'éthylène-propylène. Ce polymère a une réputation de mauvaise interaction avec les colloïdes de carbonate de calcium, formant en particulier les solutions trop visqueuses décrites ci-dessus. Cet échantillon n'est pas aussi bien caractérisé que les polymères fonctionnalisés décrits plus haut. La masse moléculaire se situe autour de 80 000, et la polydispersité dans la gamme de 2–2.2. Le nombre d'amines par chaîne est de l'ordre de cinq. La solution de base est une solution de 15% de polymère dans une huile neutre. Notre solution mère est une solution d'un gramme de cette solution de base plus 99 grammes de decane. Les deux solutions se mélangent assez bien et forment un liquide pâteux, à couleur laiteuse. Ces régions laiteuses ne sont pas uniformes et gardent leur apparence même sous forte agitation. Le rayon hydrodynamique obtenu par diffusion

de la lumière est plus grand que le micron. Un traitement thermique à 120°C enlève les nuages laiteux mais ceux-ci réapparaissent lors du refroidissement.

Nous croyons que l'attraction inter-polymères, que ce caractère laiteux met en évidence, provient de séquences cristallisables dans le copolymère, plus que de la présence des groupes aminés. Pour tester ceci nous avons dissout la solution mère avec du tétrahydrofurane (T.H.F.). Ce solvant polaire doit minimiser toute tendance agrégative des groupes aminés — par exemple, dans la référence ¹¹⁶ il a été observé que ce solvant enlève tous les signes d'agrégation des polyisoprènes fonctionnalisés avec des groupes aminés. Néanmoins le caractère laiteux de la solution ne disparaît pas par dissolution dans le T.H.F.

Nous avons pu réduire, de manière assez difficile mais reproductible, ce caractère laiteux jusqu'à des niveaux tolérables. Nous avons filtré les solutions avec un filtre Millipore de 0.2 micromètres. Nous perdons la moitié de la masse par filtrage — ce qui a été vérifié par évaporation. Après filtrage, la solution devient beaucoup plus transparente. La figure (IV.4) montre les résultats de diffusion de lumière. Le pic principal se situe autour des 16 nm, à comparer avec les 9 à 10 nm espérés pour des chaînes de polyisoprène de masse comparable. La répétition d'expériences de diffusion à des concentrations variables donne des résultats comparables mais légèrement variables.

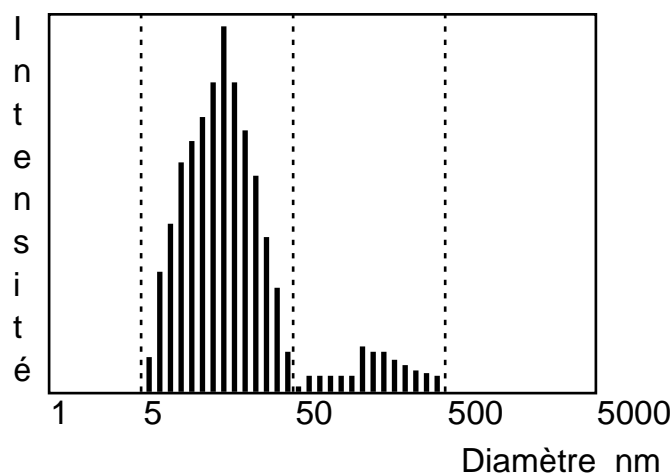


Figure IV.4. Distribution de diamètres des polymères E.P. dans le décane. Polymère : 1% em poids.

Nous pensons que le filtrage tend à sélectionner toutes les chaînes qui possèdent peu de matériel cristallisable, qui devient ainsi plus facilement dispersable dans la solution.

- Ethylène-propylène aminé plus colloïde. Nous avons mélangé une solution de 0.06 g/g de notre colloïde centrifugé avec une solution de 0.015 g/g de E.P. filtré. Ceci devrait

produire une solution diluée avec un polymère par particule colloïdale. La figure (IV.5) montre la distribution résultante. Le pic principal est situé autour de la position espérée pour le colloïde isolé. Le pic secondaire est situé autour des 30 nm. Nous rappelons que le polymère isolé devrait contribuer à un pic situé autour de 15 à 20 nm.

Notre pic secondaire pourrait provenir de particules colloïdales avec du polymère adsorbé. La figure (IV.6) montre comment la distribution change lorsqu'on double la masse de polymère dans la solution. Il y a peu de changement : le pic principal reste autour des 10 nm, pendant que le pic secondaire augmente un peu en taille et intensité.

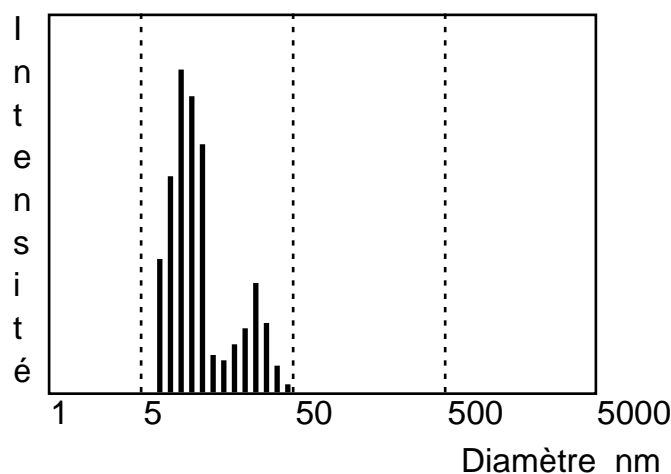


Figure IV.5. Distribution de diamètres des polymères E.P. plus colloïde dans le décane. Il y a dans la solution un polymère par chaque colloïde.

Si le pic secondaire provenait de polymères isolés, son intensité relative devrait doubler. S'il provenait de polymère adsorbé, la quantité adsorbée ne serait pas sensible à la concentration de volume.

Pour distinguer entre la contribution du polymère et celle des colloïdes nous avons changé de solvant et utilisé la decaline. Le contraste de ce solvant avec le copolymère est plus petit que celui obtenu avec le décane. Le polymère isolé dans la decaline produit une intensité diffusée beaucoup plus petite que celle de la même quantité de polymère dans le décane. La diffusion est d'ailleurs si petite que nous n'avons pas réussi à obtenir un spectre de polymère dans une solution de decaline. Néanmoins, après mélange à une solution de colloïdes le second pic est aussi intense que précédemment. Ceci est présenté dans la figure (IV.7). D'après ces résultats, nous sommes conduits à penser que le copolymère E.P. s'adsorbe sur le colloïde de manière limitée. La faible quantité d'espèces adsorbées et la dépendance avec la concentration de polymère suggère que les particules ont une faible capacité d'accueil de

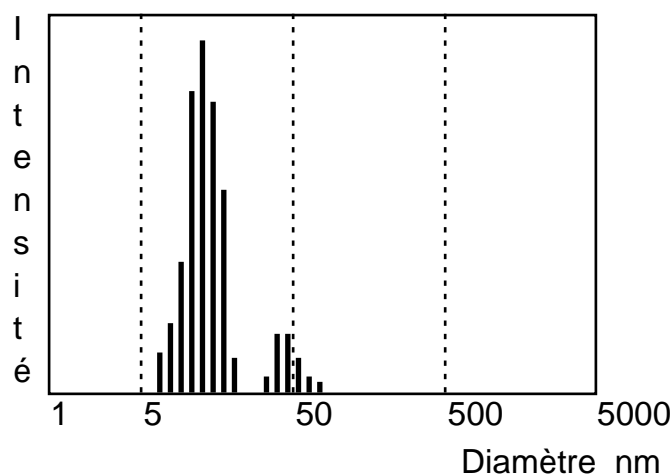


Figure IV.6. Distribution de diamètres des polymères E.P. plus colloïde dans le décane. Il y a dans la solution deux polymères par chaque colloïde.

polymère adsorbé. Si ceci se confirme, il sera aisé de séparer la petite fraction de colloïdes adsorbant le polymère sans léser la majorité des particules.

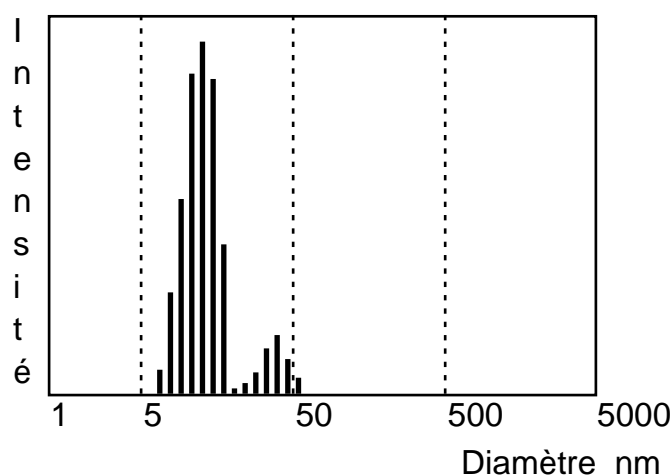


Figure IV.7. Distribution de diamètres des polymères E.P. plus colloïde dans la décaline.

- Diagramme de phase. De façon à compléter les travaux de diffusion de lumière nous avons commencé à explorer le diagramme de phase colloïde-polymère-décane. Les mélanges étudiés avaient une concentration très supérieure à celle utilisée en diffusion, mais inférieure aux concentrations produisant le mélange à haute-viscosité. Nous avons dilué progressivement le mélange de solution mère de polymère et de colloïde, en gardant un rapport de masse de quatre polymères pour une particule. Les solutions n'ont jamais été filtrées ni centrifugées. Après mélange les échantillons ont été conservés pendant trois semaines. Pour les trois concentrations de moins de 6% de concentration en masse, une séparation

de phase a été observée. La phase du fond était plus claire et fluide, la phase du haut sans coloration et visqueuse. Pour la concentration la plus haute (31%) la partie non-colorée montrait un comportement visco-élastique.

Une autre solution à 50% de solvant mais où le nombre de colloïdes par polymère était de l'ordre de l'unité a montré un comportement visqueux analogue mais sans séparation de phase.

La différence de couleur des deux phases suggère que le colloïde se sépare du polymère. Cette séparation a pu être observée dans d'autres situations. Néanmoins la relation entre cette séparation et l'adsorption n'est pas claire. A des concentrations aussi élevées la séparation de phase pourrait être induite par la déplétion. D'autre part l'adsorption limitée, comme le suggèrent nos expériences de diffusion, tendrait aussi à connecter les particules et à induire la séparation de phase. Dans ce cas la phase riche en colloïde devrait l'être aussi en polymère. De plus les polymères non adsorbés auraient tendance à se séparer et à former une phase de concentration supérieure à c^* . La séparation de phase observée est donc compatible avec l'adsorption faible suggérée par la diffusion de lumière, mais ne l'éclaire pas davantage.

- Perspectives. Une priorité dans la poursuite de ce travail est la confirmation ou l'infirmité de l'hypothèse d'adsorption faible. Une confirmation simple pourrait être apportée par le remplacement de E.P. aminé par de l'E.P. non aminé dans la decaline. Puisque ce dernier polymère ne doit pas s'adsorber, et ne contribue pas à la diffusion aucune modification devrait être introduite par rapport au spectre du colloïde pur.

Si l'adsorption est confirmée, il faudrait s'attacher à mieux la caractériser : quel type de polymère s'adsorbe, à combien s'élèvent les énergies d'adsorption... Il serait peut-être possible de détecter la présence de polymères adsorbés par microscopie électronique.

Si l'adsorption n'est pas confirmée, il faudrait être capable de reproduire les effets d'augmentation de viscosité avec des polymères filtrés et des colloïdes centrifugés, pour limiter les innombrables possibilités dues à la présence d'impuretés.

Une deuxième orientation de cette étude porterait sur des systèmes colloïdes polymères pour lesquelles l'adsorption est bien déterminée. Ce type de polymère pourrait être des molécules amphiphiles de bas poids moléculaire.

LES COPOLYMÈRES EN SOLUTION

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés au comportement interfacial des chaînes linéaires polymères, constituées d'une seule espèce chimique de monomères (homopolymères). Tout en se cantonnant aux chaînes linéaires (en excluant donc les possibilités de branchement) il est possible d'obtenir, par l'introduction de plusieurs espèces chimiques différentes, des structures polymères très variées. On parle alors de copolymères et on distingue, entre autres, les copolymères séquencés où les monomères d'une même espèce chimique sont groupés par séquences. Le cas le plus simple correspond au "collage" de deux homopolymères différents qui forment alors un copolymère biséquencé. On parle de même de copolymères triséquencés, séquencés statistiques, etc. A cette diversité structurale correspond en fait une diversité de comportement en volume ou en surface et nombreuses sont les applications¹¹⁷, qui ont su jouer sur le facteur structural pour adapter le polymère aux comportements requis. Citons par exemple le rôle de compatibilisant des copolymères biséquencés dans la "métallurgie polymère" : nous verrons en fait plus loin qu'il est, en règle générale, très difficile de mélanger deux polymères de nature chimique différente. L'utilisation de copolymères biséquencés facilite ce mélange en abaissant l'énergie interfaciale des deux constituants purs. Un autre exemple, que nous discuterons en détail au chapitre VI, concerne l'utilisation des copolymères comme agents stabilisants des suspen-

sions colloïdales⁷². Dans ce cas une des séquences s'adsorbe sur la particule ancrant l'autre séquence, qui joue le rôle de bouée de protection stérique.

Le comportement de volume des copolymères séquencés est gouverné par des facteurs tels que : le degré de compatibilité des différentes séquences, leur disposition au long de la chaîne et la solubilité de chacune des séquences dans le solvant commun. Ce dernier facteur est prédominant dans le cas des copolymères biséquencés que nous étudierons dans ce chapitre. En effet, si les deux séquences ont une solubilité différente dans le solvant elles ont tendance à adopter des configurations qui minimisent le nombre de contacts entre le solvant et la séquence non soluble. On voit ainsi apparaître dans le système des organisations spatiales des chaînes¹¹⁸ comme celles montrées par la figure (V.1), dont la géométrie permet de satisfaire les contraintes précédentes : organisations planaires (lamelles), sphériques (micelles), cylindriques (vermicelles), etc. La taille caractéristique de ces structures est mésoscopique, ainsi les appelle-t-on des mésophases, par opposition aux phases macroscopiques engendrées lors d'une séparation de phase classique.

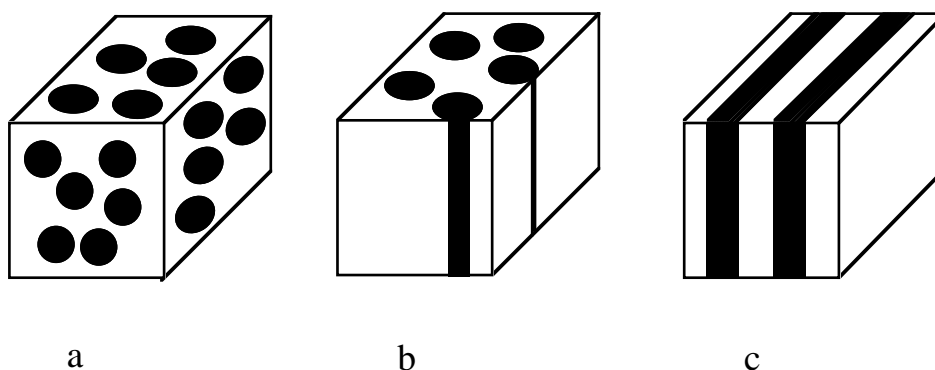


Figure V.1 Quelques géométries d'organisation dans les mélanges de copolymères, ou dans les copolymères en solvant sélectif : **a** micelles ; **b** vermicelles ; **c** lamelles.

Nous nous attacherons d'abord à décrire quelques éléments de base qui permettent de mieux saisir le rôle de la solubilité et de l'incompatibilité dans la ségrégation de polymères chimiquement différents. Puis, nous décrirons la formation de quelques unes de ces mésophases dans un solvant très sélectif¹¹⁹. Le dernier paragraphe discutera la formation de macrocristaux dans des solutions concentrées de micelles¹²⁰.

V.1 Formation de mésophases.

Lors d'un mélange de deux composés chimiquement différents, deux effets régissent la possibilité d'homogénéisation. D'un côté les deux espèces augmentent leur entropie en

prenant le maximum d'espace disponible, ce qui favorise le mélange. D'un autre côté l'état énergétique d'une molécule entourée de molécules semblables diffère en général de l'état énergétique dans un environnement de molécules différentes. En fait le changement d'environnement est dans la plupart des cas défavorable au mélange car il augmente l'énergie de la molécule et si un grand nombre de liquides simples peuvent être tout de même mélangés, c'est parce que le facteur entropique domine l'énergie libre. Pour les polymères cette possibilité de mélange est très réduite du fait de la grande taille des molécules. Imaginons en effet deux liquides polymères (disons A et B) dans un récipient, séparés par une interface plane. La tendance des polymères au mélange peut être mesurée par l'épaisseur de la région interfaciale. Il est possible d'estimer cette épaisseur de façon simple en considérant une boucle de n monomères d'un polymère de l'espèce A faisant une incursion dans la région riche en polymères B . Soit χT l'énergie nécessaire pour enlever un monomère A de son environnement et le placer dans un environnement de monomères B . Alors, la boucle précédente augmentera l'énergie totale du système d'un facteur $n\chi T$. Mais les seules incursions à l'équilibre sont celles permises par les fluctuations thermiques ce qui fixe la taille moyenne de telles boucles à $n \sim \chi^{-1}$. La statistique des chaînes dans un fondu étant gaussienne on a une épaisseur d'interface de l'ordre de $a\chi^{-1/2}$. Dans la limite où l'énergie d'interaction χ tend vers zéro on retrouve bien une interface infinie indiquant le mélange homogène des deux espèces, mais le point vraiment important est que la ségrégation a lieu même pour des valeurs très petites de χ . L'épaisseur de l'interface devient en fait plus petite que le rayon des chaînes dès que $\chi > \chi_c \sim N^{-1}$. Pour des chaînes de masse très importante, le mélange est pratiquement impossible. L'énergie interfaciale γ peut être estimée de la même façon. Considérons une surface de l'ordre du carré du rayon moyen d'une boucle de taille n . Par cette surface d'aire na^2 passent $n^{1/2}$ boucles différentes de taille n . Chaque boucle augmente l'énergie d'un facteur de l'ordre de T , soit par unité de surface $\gamma \sim Ta^{-2}\chi^{1/2}$.

Les résultats précédents peuvent être précisés par une analyse plus détaillée de la séparation de phase dans les fondus²³. Pour un mélange de deux fondus de polymères de même masse, par exemple, on trouve que la démixtion a lieu dès que le paramètre χ est plus grand que

$$\chi_c = \frac{2}{N} \quad (\text{V.1})$$

En ce qui concerne les caractéristiques des interfaces, Helfand *et al.*^{121,122,123,124} ont les premiers montré que l'épaisseur de l'interface ξ_s entre deux fondus de polymères de masse

égale vaut

$$\xi_s = \frac{2a}{\sqrt{6\chi}} \quad (\text{V.2})$$

tandis que l'énergie interfaciale γ s'écrit

$$\gamma = \frac{T}{a^2} \sqrt{\frac{\chi}{6}} \quad (\text{V.2})$$

Que se passe-t-il lorsque on est en présence d'un liquide de copolymères séquencés avec des homopolymères? La connectivité des deux séquences empêche une séparation de phase macroscopique, et le mélange est homogène aux grandes échelles. Néanmoins il subsiste localement une tendance à la ségrégation qui est donc accomplie par la formation de mésophases. La figure (V.1) montre quelques exemples de structures de ces mésophases. Pour des copolymères très asymétriques les structures observées sont généralement du type micellaire : une micelle est constituée d'un certain nombre de chaînes dont les séquences de taille les plus petites forment un noyau sphérique entouré de la phase majoritaire. Ces globules de la phase minoritaire s'organisent cristallographiquement et engendrent des macrocristaux dont l'élément constituant est la micelle. Lorsqu'on diminue l'asymétrie, on peut observer des phases cylindriques que nous nommerons vermicelles. Pour des copolymères symétriques la structure lamellaire, formée de plans alternés des différentes phases, devient la plus probable. Dans la limite des faibles incompatibilités les deux espèces peuvent coexister dans une seule phase, homogène à toutes les échelles. La valeur critique de l'interaction en dessous de laquelle le mélange est homogène est plus élevée que dans le cas d'un mélange d'homopolymères,

$$\chi_c \simeq \frac{13.5}{N} \quad (\text{V.3})$$

montrant bien que la copolymérisation facilite le mélange¹²⁵.

Lorsqu'on additionne des chaînes homopolymères ou un solvant à ce mélange, d'autres structures plus complexes peuvent exister (par exemple des structures de type tubulaire à symétrie de double diamant). Nous étudierons un type d'organisation cristalline (le réseau cubique-simple) au dernier paragraphe de ce chapitre.

V.2 Formation de mésophases dans un solvant sélectif.

Dans ce paragraphe nous considérerons des solutions de copolymères biséquencés où le solvant est un très mauvais solvant pour une des séquences (disons la séquence de monomères A) et un bon solvant pour l'autre des séquences (monomères B). La situation

est ici similaire à celle des mélanges : les séquences en mauvais solvant tendent à diminuer leur énergie par l'abaissement du nombre de contacts entre les monomères A et le solvant. Ceci ne peut être accompli que par formation d'agrégats de plusieurs chaînes, dans des géométries telles que l'aire effective de contact entre les séquences A et le solvant se trouve abaissée.

Plusieurs questions surgissent naturellement par rapport à ces agrégats : quelle est leur forme, leur taille, de combien de chaînes sont-ils constitués, pour quelles concentrations de chaînes en solution se forment-ils ... ? Nous essayons d'y répondre dans les paragraphes suivants. Il faut peut-être indiquer ici, que nous nous sommes intéressés à ces questions, non pas dans le souci de construire une théorie générale de la formation de mésophases de copolymères biséquencés en solvant sélectif, mais dans la perspective plus pragmatique de déterminer le potentiel chimique des solutions où ces mésophases sont présentes, car c'est ce potentiel qui contrôle, comme nous le verrons au chapitre VI, les propriétés des couches adsorbées de copolymères.

V.2.a Formation de micelles.

Considérons donc une solution de copolymères biséquencés dans un solvant sélectif : il est en principe possible de diluer suffisamment le système, de façon à ce que le facteur entropique soit prédominant et que les chaînes préfèrent rester isolées. Aux concentrations en volume ϕ_b très basses, les chaînes se comportent donc de façon indépendante et leur potentiel chimique s'écrit

$$\mu_{ch} = T \ln \phi_b + \Delta F \quad (\text{V.4})$$

Le premier terme dans le membre de droite est la contribution entropique d'un gaz idéal et le deuxième l'énergie d'une chaîne isolée. Dans tout ce qui suit nous prendrons pour état de référence des séquences B , la solution diluée des ces séquences en bon solvant (qui ont donc une taille $R_B = N_B^{3/5} a$), et pour les séquences effondrées l'état fondu (nous supposons ici que le solvant est suffisamment mauvais pour être complètement exclu de l'intérieur de la phase effondrée des séquences A). La contribution de la séquence B à l'énergie ΔF est très faible tandis que la contribution de la séquence A , dans un mauvais solvant, est dominée par les propriétés de surface^{126,127} :

$$\Delta F = T 4\pi \gamma_{AS} \frac{R_A^2}{a^2} \quad (\text{V.5})$$

où $T a^{-2} \gamma_{AS}$ est la tension de surface entre un liquide de monomères A et le solvant. La séquence A est, comme nous l'avons vu, effondrée et forme un globule de phase fondue et

de rayon $R_A = N_A^{1/3} a$ (nous supposons pour simplifier que les deux monomères A et B ont la même taille a). Le potentiel chimique en phase diluée s'écrit donc

$$\mu_{ch} = T \ln \phi_b + T 4\pi \gamma_{AS} N_A^{2/3} \quad (\text{V.5})$$

L'augmentation de concentration provoque l'abaissement de l'entropie des chaînes en solution et au-dessus d'une concentration critique (c.m.c. pour concentration micellaire critique) des micelles commencent à se former.

L'étude des propriétés de ces micelles est une théorie simplifiée, inspirée de la théorie de champ-moyen proposée par Leibler *et al.*¹²⁸ pour la formation de micelles dans les mélanges polymère-copolymère. Dans une première approche, nous considérerons seulement une distribution bimodale des agrégats : micelles monodisperses et chaînes isolées. Nous vérifierons à posteriori que cette hypothèse de monodispersité des micelles est bien justifiée.

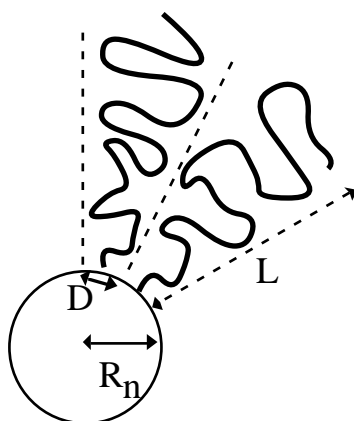


Figure V.2 Coupe à l'équateur d'une micelle.

Une micelle est formée de p chaînes — voir figure (V.2) — et son noyau (de phase fondue) a un rayon R_n :

$$R_n \sim p^{1/3} N_A^{1/3} a \quad (\text{V.6})$$

Les points de jonction entre les deux séquences A et B sont localisés à la surface du noyau. Leur densité de surface σ vaut

$$\sigma = p \frac{a^2}{4\pi R_n^2} \sim \frac{p^{1/3}}{N_A^{2/3}} \quad (\text{V.7})$$

Les séquences B forment une couronne greffée à ce noyau central. Les caractéristiques de telles couronnes ont été étudiées en détail par Daoud et Cotton¹²⁹, nous résumons maintenant leurs résultats.

La couronne est décrite de façon similaire à une couche greffée, en termes de blobs dont la taille est fixée par la géométrie du système. La principale différence avec la couche greffée est qu'ici la taille du blob dépend de la distance au centre de la micelle, car plus on s'éloigne de ce point plus chaque bras de celle-ci peut occuper d'espace. A une distance r du centre, sur une surface d'aire $4\pi r^2$, s'accommodent p blobs de taille $\xi(r)$. La longueur de corrélation locale est donc

$$\xi(r) \sim \frac{r}{R_n} \sigma^{-\frac{1}{2}} a \sim r p^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{V.8})$$

Ceci fixe aussi la dépendance de la concentration avec la distance r , car localement les chaînes forment une solution semi-diluée et d'après la relation (I.24), la concentration locale est

$$c(r) \simeq \left(\frac{r}{R_n} \right)^{-\frac{4}{3}} \frac{\sigma^{\frac{2}{3}}}{a^3} \quad (\text{V.9})$$

Il suffit maintenant d'écrire que tous les monomères B se trouvent dans la couronne entre le noyau de rayon R_n et la surface extérieure de la micelle de rayon $R_n + L$

$$N_{BP} = \int_{R_n}^{R_n+L} 4\pi r^2 c(r) dr \quad (\text{V.10})$$

pour avoir la taille de la couronne :

$$\begin{cases} L = R_B (\sigma R_n^2)^{\frac{1}{5}} = R_B p^{\frac{1}{5}} & \text{pour } L \gg R_n \\ L = N_B \sigma^{\frac{1}{3}} a & \text{pour } L \ll R_n \end{cases} \quad (\text{V.11})$$

Remarquons que dans le cas où les séquences en bon solvant sont très petites devant le rayon du noyau l'effet de la courbure ne se fait plus sentir et on retrouve le résultat (II.103) pour l'épaisseur d'une brosse. La densité d'énergie étant de $T\xi^{-3}$ l'énergie de la couronne est donnée par

$$F_B^S = \int_{R_n}^{R_n+L} 4\pi r^2 \frac{T}{\xi^3(r)} dr \simeq T p^{\frac{3}{2}} \ln \left(\frac{L + R_n}{R_n} \right) \quad (\text{V.12})$$

soit

$$\begin{cases} F_B^S \simeq T p^{\frac{3}{2}} \ln \left[\beta_m p^{-2/15} \right] & L \gg R_n \text{ (a)} \\ F_B^S \simeq T p N_B \sigma^{\frac{5}{6}} & L \ll R_n \text{ (b)} \end{cases} \quad (\text{V.13})$$

Remarquons encore que dans la limite des petites séquences B on retrouve le résultat (II.105), connu pour une brosse sur surface plane. La transition entre ces deux régimes est mesurée par le paramètre β_m , qui décrit l'asymétrie entre les rayons des deux séquences du copolymère :

$$\beta_m = \frac{R_B}{R_A} = \frac{N_B^{\frac{3}{5}}}{N_A^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{V.14})$$

Comparant les deux limites des équations (V.13) ou (V.11) on voit apparaître un nombre d'agrégation de raccordement $p_c = \beta_m^{15/2}$. Si les micelles sont très grandes ($p > p_c$) on est toujours dans la limite où la courbure n'est pas importante pour décrire la couronne, la taille de celle-ci est plus petite que le rayon du noyau.

Pour calculer le nombre de chaînes dans une micelle à l'équilibre thermodynamique, nous écrivons son grand potentiel sous la forme

$$\Omega = F_m - \mu_{ch}p + \frac{4}{3}\pi[(R_n + L)^3 - R_n^3]\Pi_{ex} \quad (\text{V.15})$$

F_m est l'énergie de la micelle. μ_{ch} est le potentiel chimique d'échange qui rend compte du travail nécessaire pour enlever une chaîne de la solution et la rajouter à la micelle. Le dernier terme du second membre rend compte des effets de la pression osmotique de la solution. Il est négligeable pourvu que la pression osmotique soit inférieure à la valeur critique Π_c fixée par la taille du dernier blob de la couronne :

$$\Pi_c = \frac{T}{\xi^3(L + R_n)} \simeq \frac{T}{a^3} N_B^{-\frac{9}{5}} p^{\frac{9}{10}} \quad (\text{V.16})$$

Cette valeur critique est plus grande que la pression critique pour la concentration de recouvrement $c^* - \Pi(c^*) \sim T a^{-3} N_B^{-9/5}$ — et donc négligeable en ce qui nous concerne.

Les termes dominants dans l'énergie de la micelle s'écrivent :

$$F_m = T4\pi\gamma_{AS}R_m^2 + p\frac{R_A^2}{N_A} + F_B^S \quad (\text{V.17})$$

Les termes du membre de droite rendent compte successivement de l'énergie de surface du noyau (contact noyau-solvant), de l'énergie d'étirement de chaînes dans le noyau et de l'énergie d'étirement de chaînes dans la couronne donnée par l'équation (V.13). D'autres termes ont été négligés car ils ne contribuent jamais de façon significative à l'énergie de la micelle : les forces de van der Waals qui apportent une correction à la tension de surface γ_{AS} de l'ordre de $1 - (a/R_m)^{45}$, l'entropie des points de jonction de l'ordre de $Tp \ln \sigma$.

Le nombre de chaînes dans une micelle, à l'équilibre thermodynamique, est donc obtenu par minimisation du grand potentiel $\Omega(p)$ par rapport à p . De plus la formation de micelles commence dès que Ω devient négatif. Ces deux conditions — voir figure (V.3) — déterminent $\mu_{c.m.c.}$, le potentiel chimique à la c.m.c., et p le nombre de chaînes par micelle à la c.m.c.. La concentration micellaire critique s'écrit :

$$\phi_{c.m.c.} \simeq \exp \left[\frac{\mu_{c.m.c.}}{T} - 4\pi\gamma_{AS}N_A^{\frac{2}{3}} \right] \quad (\text{V.18})$$

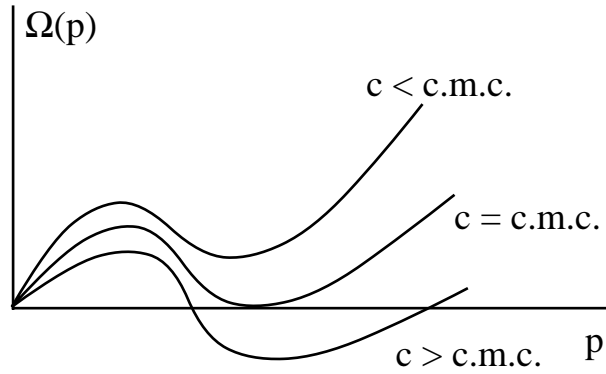


Figure V.3 Allure du grand potentiel $\Omega(p)$ pour trois concentrations différentes. Quand la valeur du potentiel à l'équilibre (minimum de la courbe) devient négative les micelles commencent à se former.

Le potentiel chimique à la c.m.c., $\mu_{c.m.c.}$ dépend de l'asymétrie de copolymères :

- Dans le cas où $\beta_m \gg N_A^{8/75} (N_B > N_A^{11/15})$ le terme d'étirement des séquences dans le noyau est négligeable et l'énergie d'étirement des séquences dans la couronne prend la forme de l'équation (V.13.a). Il vient donc pour le potentiel chimique

$$\mu_{c.m.c.} \simeq TN_A^{\frac{2}{5}} \gamma_{AS}^{\frac{3}{5}} \quad (\text{V.19})$$

Le nombre de chaînes par micelle à la c.m.c. dépend essentiellement (à quelques corrections logarithmiques près) de la masse des séquences en mauvais solvant :

$$p = N_A^{\frac{4}{5}} \gamma_{AS}^{\frac{6}{5}} \quad (\text{V.20})$$

La concentration en chaînes à la c.m.c. est exponentiellement petite et se trouve bien dans le régime semi-dilué. Le rayon du noyau des micelles vaut

$$R_n = N_A^{\frac{3}{5}} \gamma_{AS}^{\frac{2}{5}} \quad (\text{V.21})$$

soit une densité de points de jonction

$$\sigma = N_A^{-\frac{2}{5}} \gamma_{AS}^{\frac{2}{5}} \quad (\text{V.22})$$

et une épaisseur de couronne

$$L = R_B N_A^{\frac{4}{25}} \gamma_{AS}^{\frac{6}{25}} \quad (\text{V.23})$$

plus grande que la taille du noyau.

- Pour des valeurs de β_m comprises entre $N_A^{8/75}$ et $N_A^{1/30} (N_A^{11/15} > \beta_m > N_A^{11/18})$ le terme d'étirement des séquences dans la couronne domine encore mais prend la forme

(V.13.b) car, dans la pratique, ces deux valeurs de l'asymétrie sont très proches de l'unité et ce régime n'est probablement pas observable. Le nombre d'agrégation est donné par $p \sim N_A^2 N_B^{-18/11}$ et la taille du noyau par $R_n \sim N_A N_B^{-6/11}$.

• Si $\beta_m \ll N_A^{1/30} \simeq 1$ le terme dominant dans l'énergie est celui de l'étirement des chaînes dans le noyau. Ce cas coïncide avec l'approche de champ moyen développé précédemment par plusieurs auteurs¹²⁸.

$$\mu_{c.m.c.} \simeq T N_A^{1/3} \gamma_{AS}^{2/3} \quad (\text{V.24})$$

Le nombre de chaînes par micelle à la c.m.c. ne dépend encore que de la masse des séquences en mauvais solvant :

$$p = N_A \gamma_{AS} \quad (\text{V.25})$$

Le rayon du noyau des micelles vaut dans cette limite

$$R_n = N_A^{2/3} \gamma_{AS}^{1/3} \quad (\text{V.26})$$

La densité de points de jonction s'écrit

$$\sigma = N_A^{-1/3} \gamma_{AS}^{1/3} \quad (\text{V.27})$$

et l'épaisseur de la couronne devient

$$L = N_B \gamma_{AS}^{1/9} N_A^{-1/9} \sim R_B \beta_m^{2/3} N_A^{1/9} \quad (\text{V.28})$$

Remarquons que les chaînes de la couronne ne sont étirées qu'à condition d'avoir $\beta_m \gg N_A^{-1/6}$.

Pour des concentrations inférieures à la c.m.c. le potentiel chimique est donné par l'expression (V.4) que nous réécrivons comme

$$\mu_{ch} = \mu_{c.m.c.} + \ln \frac{\phi_b}{\phi_{c.m.c.}} \quad (\text{V.29})$$

Au dessus de la c.m.c., le potentiel chimique reste constant en première approximation, car la seule contribution importante à partir de ce point provient de l'entropie de mélange des micelles, qui est petite. Cette entropie est néanmoins importante dans la détermination de la polydispersité des micelles^{130,131}. On écrit le grand potentiel par unité de volume de la solution micellaire comme

$$\Psi = F_{mix} + \sum_n F_m(n) \varphi_n - \mu_{ex} \sum_n n \varphi_n + \Pi_{ex} \quad (\text{V.30})$$

où F_m est l'énergie d'une micelle de n chaînes donnée par l'équation (V.17), φ_n le nombre de micelles de taille n par unité de volume et F_{mix} l'énergie associée à l'entropie de mélange des micelles

$$F_{mix} = \sum_n T \varphi_n \ln(a^3 \varphi_n) \quad (\text{V.31})$$

La forme du grand potentiel (V.30) néglige toutes les interactions entre les micelles, ce qui doit être une bonne approximation pour des solutions de faible concentration, et spécialement pour des concentrations proches de la c.m.c.. La distribution de tailles des micelles est obtenue par minimisation du grand potentiel Ψ par rapport aux concentrations φ_n :

$$\varphi_n a^3 = \exp \left[-\frac{F_m(n) - \mu_{ex} n}{T} \right] \quad (\text{V.32})$$

Le potentiel chimique de la solution est obtenu en écrivant la conservation du nombre totale de copolymères en solution

$$a^3 \phi_b = \sum_n n \varphi_n = \sum_n n \exp \left[-\frac{F_m(n) - \mu_{ex} n}{T} \right] \quad (\text{V.33})$$

La pression osmotique est simplement la dérivée du grand potentiel total ΨV par rapport au volume V

$$\frac{\Pi_{ex}}{T} = \sum_n \varphi_n = \sum_n \exp \left[-\frac{F_m(n) - \mu_{ex} n}{T} \right] \quad (\text{V.34})$$

Pour calculer la polydispersité dans le cadre d'une approximation gaussienne il suffit de développer jusqu'au deuxième ordre l'argument de l'exponentielle de l'équation (V.32), autour de la valeur moyenne $n = p$

$$\varphi_n a^3 = \exp \left[-\frac{\Omega(p)}{T} \right] \exp \left[-\frac{(n-p)^2}{2(\delta p)^2} \right] \quad (\text{V.35})$$

où Ω est le grand potentiel de l'équation (V.15) ; le nombre d'agrégation moyen p minimise ce potentiel

$$p \simeq \left(\frac{\mu_{ex}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.36})$$

Dans l'équation (V.35) δp est l'écart quadratique moyen de la distribution et peut être obtenu d'après la dérivée seconde de $\Omega(n)$ pour $n = p$. Utilisant les résultats (V.20, V.25) il vient

$$\begin{cases} \frac{\delta p}{p} \sim N_A^{-\frac{3}{5}} & \text{pour } \beta_m \gg 1 \\ \frac{\delta p}{p} \sim N_A^{-\frac{2}{3}} & \text{pour } \beta_m \ll 1 \end{cases} \quad (\text{V.37})$$

Dans les deux cas, on vérifie bien que la polydispersité des micelles est très petite et que, l'approximation de distribution bimodale donne une bonne description de la formation de micelles de copolymères biséquencés en solvant sélectif.

V.2.b Formation de vermicelles.

Une procédure semblable à celle du paragraphe précédent peut être appliquée pour décrire la formation des agrégats à structure cylindrique, que nous nommerons vermicelles. Un vermicelle est constitué d'un noyau cylindrique sur la surface duquel se trouvent les points de jonction des deux séquences du copolymère — voir figure (V.4). Nous pouvons effectuer une description de la couronne cylindrique, de façon similaire à celle utilisée dans le modèle de Daoud et Cotton.

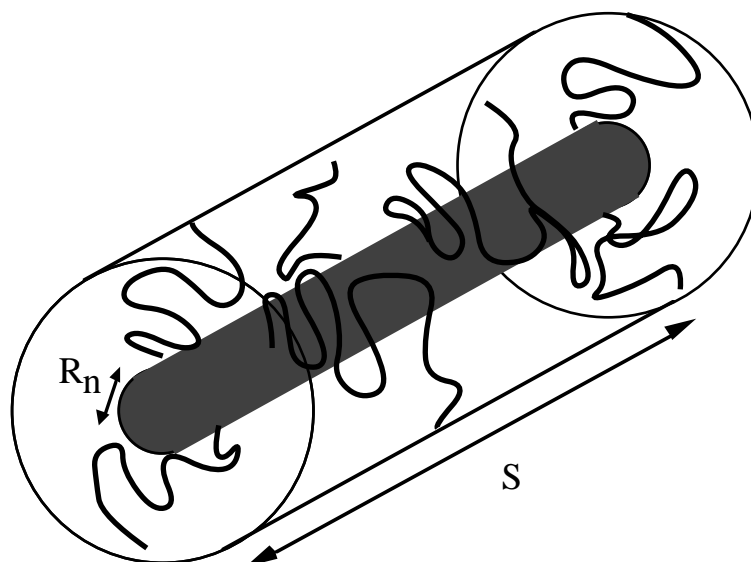


Figure V.4 Section d'une vermicelle.

Le cylindre a une longueur totale S et un nombre de chaînes p . La densité linéaire de chaînes est égale à D^{-1} , $D = S/p$ étant la longueur de cylindre utilisée en moyenne par chaque chaîne. Si nous supposons comme précédemment que le noyau se trouve en phase fondue, son rayon R_n s'écrit

$$R_n \simeq N_A^{\frac{1}{2}} a \left(\frac{a}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.38})$$

et dans la direction radiale les chaînes ne se trouvent jamais étirées, car par définition $D > a$. A une distance r de l'axe du cylindre nous avons une surface totale $2\pi Sr$ tapissée par les p sections des blobs de taille $\xi(r)$. La variation radiale de la taille des blobs a donc

la forme

$$\xi(r) \simeq D^{\frac{1}{2}} r^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.39})$$

d'où on peut déduire la variation radiale de la concentration en monomères

$$c(r) \sim \left(\frac{a}{\xi(r)} \right)^{\frac{4}{3}} a^{-3} \simeq a^{-3} \left(\frac{a^2}{Dr} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{V.40})$$

Ecrivant la conservation du nombre de monomères dans la couronne

$$N_B \frac{a}{D} = \int_{R_n}^{R_n+L} 2\pi r c(r) a \, dr \quad (\text{V.41})$$

on obtient l'épaisseur L de celle-ci :

$$\begin{cases} L = N_B^{\frac{3}{4}} \left(\frac{a}{D} \right)^{\frac{1}{4}} a & \text{pour } L \gg R_n \\ L = N_B \left(\frac{a}{R_n D} \right)^{\frac{1}{3}} a & \text{pour } L \ll R_n \end{cases} \quad (\text{V.42})$$

Dans la limite des petites séquences en bon solvant on retrouve encore le cas de brosse sur surface plane car les effets de courbure deviennent négligeables (la densité σ des points de jonction sur la surface du noyau vaut $\sigma = (R_n D)^{-1}$). La limite de grandes séquences dans la couronne peut être retrouvée par une loi d'échelle que nous écrivons sous la forme

$$L = R_B \left(\frac{R_B}{D} \right)^m \quad (\text{V.43})$$

de façon à assurer le bon raccordement au rayon de giration R_B d'une chaîne isolée en bon solvant, dans la limite des faibles densités linéaires D^{-1} . Dans la limite opposée ($D \sim a$) les séquences extérieures sont confinées à deux dimensions et le rayon doit varier, comme l'indique la relation (I.8) avec la puissance 3/4 de la masse ce qui fixe l'exposant à la valeur $m = 1/4$.

L'énergie d'étirement des chaînes dans la couronne se calcule comme en (V.12) :

$$F_B^S = D \int_{R_n}^{R_n+L} 2\pi r \frac{T}{\xi^3(r)} \, dr \simeq \left(\frac{L + R_n}{D} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{R_n}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.44})$$

soit

$$\begin{cases} F_B^S \simeq T N_B^{\frac{3}{8}} \left(\frac{a}{D} \right)^{\frac{5}{8}} & L \gg R_n \text{ (a)} \\ F_B^S \simeq T N_B \left(\frac{a}{D R_n} \right)^{\frac{5}{6}} & L \ll R_n \text{ (b)} \end{cases} \quad (\text{V.45})$$

Pour caractériser le vermicelle à l'équilibre nous écrivons son grand potentiel

$$\Omega = pF(D) - \mu_{ch}p + \pi p D [(R_n + L)^2 - R_n^2] \Pi_{ex} \quad (\text{V.46})$$

où $F(D)$ est l'énergie d'une section de taille D du vermicelle :

$$F(D) = 2\pi R_n D \gamma_{AS} + F_B^S \quad (\text{V.47})$$

Le caractère marquant de ce grand potentiel est la linéarité de tous ses termes avec le nombre de chaînes. Il n'y a donc pas de minimum en p , ce qui montre d'un côté la limitation de la forme adoptée dans son écriture (il faudrait tenir compte des effets de volume exclu entre plusieurs vermicelles et de l'énergie des extrémités pour pouvoir espérer obtenir le nombre d'association p), mais ce qui, d'un autre côté, met en évidence la similitude entre la formation d'un vermicelle et les processus de polymérisation. Une fois que la pente de la droite de l'équation (V.47) devient négative il ne coûte pratiquement aucune énergie supplémentaire d'ajouter une chaîne de plus au vermicelle qui peut prendre rapidement des tailles considérables. Ceci est un effet bien connu expérimentalement et des nombres d'association de l'ordre de la dizaine de millier sont communs. Le seuil de concentration $\phi_{c.v.c}$ qui correspond au début de la formation des vermicelles correspond au moment où la pente de l'équation (V.47) devient négative :

$$\phi_{c.v.c} \simeq \exp \left[F(D) - 4\pi \gamma_{AS} N_A^{\frac{2}{3}} \right] \quad (\text{V.48})$$

et est, encore une fois, exponentiellement petite, et se trouve bien dans le régime dilué. La valeur de $F(D)$ ne dépend pas des propriétés globales du vermicelle, elle n'exprime que la compétition locale entre les énergies de surface et d'étirement des séquences extérieures. Le minimum de cette énergie est atteint pour

$$\begin{cases} D = N_B^{\frac{1}{3}} N_A^{-\frac{4}{9}} \gamma_{AS}^{-\frac{8}{9}} a & \text{pour } \beta_v \gg N_A^{\frac{1}{20}} \\ D = N_B^{\frac{12}{11}} N_A^{-1} \gamma_{AS}^{-\frac{12}{11}} \left(\frac{a}{R_n D} \right)^{\frac{1}{3}} a & \text{pour } \beta_v \ll N_A^{\frac{1}{20}} \end{cases} \quad (\text{V.49})$$

où $\beta_v = N_B^{3/4} / N_A^{1/2}$ est le paramètre d'asymétrie adapté à la géométrie cylindrique. Ceci fixe les valeurs du rayon du noyau et de la couronne à

$$\begin{cases} R_n = N_A^{\frac{1}{2}} \frac{N_A^{\frac{2}{9}}}{N_B^{-\frac{1}{6}}} \gamma_{AS}^{\frac{4}{9}} a & \text{pour } \beta_v \gg N_A^{\frac{1}{20}} \\ R_n = N_A^{\frac{1}{2}} \frac{N_A^{-\frac{1}{2}}}{N_B^{\frac{11}{6}}} \gamma_{AS}^{\frac{6}{11}} a & \text{pour } \beta_v \ll N_A^{\frac{1}{20}} \end{cases} \quad (\text{V.50})$$

$$\begin{cases} L = N_B^{\frac{3}{4}} \frac{N_A^{\frac{1}{9}}}{N_B^{-\frac{1}{12}}} \gamma_{AS}^{\frac{2}{9}} a & \text{pour } \beta_v \gg N_A^{\frac{1}{20}} \\ L = N_B^{\frac{9}{11}} \gamma_{AS}^{\frac{2}{11}} a & \text{pour } \beta_v \ll N_A^{\frac{1}{20}} \end{cases} \quad (\text{V.51})$$

De son côté l'énergie $F(D)$ prend à l'équilibre les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} F(D_{eq}) = N_A^{\frac{5}{18}} N_B^{\frac{1}{6}} \gamma_{AS}^{\frac{5}{9}} a & \text{pour } \beta_v \gg N_A^{\frac{1}{20}} \\ F(D_{eq}) = N_B^{\frac{6}{11}} \gamma_{AS}^{\frac{5}{11}} a & \text{pour } \beta_v \ll N_A^{\frac{1}{20}} \end{cases} \quad (\text{V.52})$$

Remarquons que les caractéristiques thermodynamiques locales du vermicelle ne dépendent, pour des petites séquences extérieures, que de la masse de ces séquences.

En comparant les expressions (V.28) et (V.48) on peut remarquer que les copolymères ayant une très grande séquence en bon solvant formeront préférentiellement des micelles, car pour des valeurs de β_m très supérieures à l'unité, la concentration critique micellaire est inférieure à la concentration critique de formation de vermicelles. Dans la limite opposée de l'asymétrie la c.v.c. est plus petite que la c.m.c. et le système formera préférentiellement des vermicelles.

Le modèle précédent pour les vermicelles permet aussi d'estimer une autre grandeur d'une certaine importance pour la caractérisation de ces agrégats : la longueur de persistance, ou, en d'autres termes, la rigidité locale mesurée par le module élastique de courbure¹³². Nous estimons ici cette constante dans la limite des grandes asymétries ($\beta_v \gg 1$).

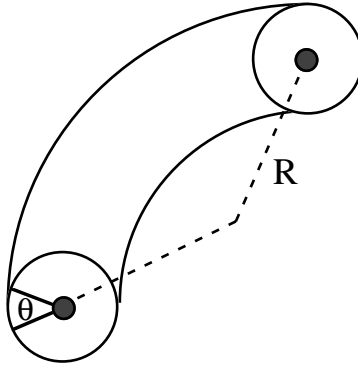


Figure V.5 Vermicelle courbée selon un rayon R .

Pour ce faire, nous considérons comme état de référence un vermicelle dont l'axe est selon une droite : son énergie locale est donnée par l'expression de $F(D)$ à l'équilibre. Ensuite, nous forçons l'axe à décrire une trajectoire curviligne selon un rayon de courbure R , beaucoup plus grand que le rayon du la vermicelle. Soit θ l'angle polaire des coordonnées curvilignes dans une section du cylindre perpendiculaire à son axe — voir figure (V.5). Alors la taille des blobs $\xi(r)$ devient légèrement différente de la taille des blobs $\xi_o(r)$ de

l'état de référence :

$$\xi(r) = \xi_o(r) \left[1 + \frac{r \cos \theta}{R} \right] \quad (\text{V.53})$$

En écrivant la concentration à partir de la relation précédente et en appliquant la conservation de monomères dans la couronne, on obtient le rayon perturbé L du vermicelle :

$$L(\theta) = L_o \left[1 - \frac{L_o \cos \theta}{R} \right] \quad (\text{V.54})$$

qui montre bien que les chaînes dans la partie intérieure du rayon de courbure sont plus étirées que dans l'état de référence. En calculant l'énergie dans l'état courbé et en effectuant la différence avec l'état de référence on obtient l'écart d'énergie par unité de longueur

$$F - F_o = \frac{\kappa}{R^2} \quad (\text{V.55})$$

κ étant la rigidité définie par

$$\kappa \sim \int_0^{2\pi} \int_{R_n}^{L(\theta)} R \frac{r \cos \theta}{\xi_o^3} r \, dr \, d\theta \quad (\text{V.56})$$

soit

$$\kappa \sim TN_B^{\frac{15}{8}} \left(\frac{a}{D} \right)^{\frac{17}{8}} a \sim TN_B^{\frac{7}{6}} N_A^{\frac{17}{18}} \gamma_{AS}^{\frac{17}{9}} a \quad (\text{V.57})$$

La rigidité est en fait une mesure de la longueur de persistance l_p car¹³² $\kappa \sim Tl_p$.

V.2.c Potentiel chimique d'une mésophase lamellaire.

Chaque lamelle est composée d'une couche fondue de séquences A et de deux couches greffées de séquences B . L'épaisseur de la couche fondue vaut $2d_L$ et celle de chaque couche greffée L_L . Les lamelles sont en équilibre avec les chaînes libres dans le solvant dont le potentiel chimique et la pression osmotique sont respectivement μ_{ex} et Π_{ex} . Si nous négligeons les ondulations des lamelles^{133,134}, l'épaisseur d_L minimise le grand potentiel par unité de surface (voir aussi chapitre VI.1 pour une discussion plus détaillée des termes dans cette énergie) :

$$\frac{\Omega}{2} = \frac{T}{a^2} \gamma_{AS} - \frac{\mu_{ex}}{a^2} \sigma_L + \frac{1}{2} P_L(2d_L) + G_B^S(\sigma_L, \Pi_{ex}) + F_A^S(d_L) \quad (\text{V.58})$$

où $\sigma_L a = d_L N_A^{-1}$ est la densité de points de jonction sur chaque surface de la lamelle. γ_{AS} représente la tension interfaciale entre le fondu A et le solvant. $P(d)$ rend compte des interactions à longue portée entre les trois tranches consécutives solvant–fondue–solvant. Nous approchons ces interactions par un potentiel de van der Waals de la forme⁴⁵ :

$$P(d) = -\frac{A_{SAS}}{12\pi d^2} \quad (\text{V.59})$$

où A_{SAS} est la constante de Hamacker qui dépend des constantes diélectriques des milieux consécutifs. Dans ce cas elle est positive et l'énergie tend donc à amincir la couche fondue. $G_B^S(\sigma) = F_B^S(\sigma) + \Pi_{ex}L$ est l'énergie libre de Gibbs d'une couche greffée de densité σ sous une pression extérieure Π_{ex} d'origine osmotique ou mécanique. Dans le régime dilué et en absence de force extérieure appliquée sur la couche, la contribution de la pression extérieure peut être négligée et F_B^S est donnée par la relation (II.105). $F_A^S(d)$ est l'énergie d'étirement (I.6) des chaînes dans la partie fondue et doit être prise en compte dès que la distance d devient plus grande que le rayon de giration $R_A = N_A^{1/2}a$ des séquences A . Minimisant le grand potentiel par rapport à d_L nous obtenons une relation implicite pour l'épaisseur d_L — l'épaisseur L_L dépend de σ_L (donc de d_L) par la relation (II.103) :

$$\mu_{ex} = \frac{A_{SAS}N_A a^3}{48\pi d_L^3} + \frac{11}{6}N_B T \left(\frac{d_L}{N_A a} \right)^{\frac{5}{6}} + \frac{9}{2}T \frac{d_L^2}{N_A a^2} \quad (\text{V.60})$$

La description complète de la formation des mésophases lamellaires, qui dépasse le cadre de notre étude, demanderait une comparaison de cette énergie libre avec celle d'une autre mésophase donnée ainsi que la prise en compte des interactions entre lamelles, ce qui détermine la distance entre deux lamelles successives. Nous supposons que la phase lamellaire existe et qu'elle peut être décrite par la densité de surface σ_L , ce qui n'est possible que si les copolymères ne sont pas très asymétriques. Notons toutefois que le potentiel chimique de la phase lamellaire est toujours supérieur à celui des phases lamellaires à la c.m.c. et que l'équation (V.60) lui fixe une borne inférieure :

$$\mu_{min} = \frac{253}{108}T \left[\frac{9A_{SAS}N_A}{220\pi T} \right]^{\frac{5}{23}} \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^{\frac{30}{23}} \quad (\text{V.61})$$

V.3 La structure cubique simple dans les mésophases micellaires .

Les copolymères biséquencés avec deux séquences incompatibles forment des mésophases dans lesquelles les domaines de chaque séquence s'organisent en structures avec une périodicité spatiale. Quand une des séquences n'occupe qu'une faible fraction du volume total, elle demeure dans des petites régions sphériques (les noyaux)^{135,117}. Les séquences majoritaires forment une couronne autour de ce noyau. Dans cette phase, les sphères forment normalement un réseau cubique centré (C.C). Plusieurs arguments pour l'existence de cette structure ont été proposés dans la littérature^{136,137,138} mais dans des limites qui ne décrivent pas très bien les systèmes observés ; la discussion des causes de la formation des ces structures macro-cristallines est donc encore ouverte.

Récemment deux groupes ont rapporté l'observation de structures *cubique-simple* (C.S.) dans des systèmes copolymère-polymère¹³⁹ ou copolymère-solvant sélectif^{140,141}. La dilution progressive des copolymères dans le solvant a pour conséquence la perte de l'ordre cristallin, tandis qu'aux concentrations plus élevées on retrouve la structure cubique-centré. Il apparaît donc que la concentration de noyau joue un rôle important dans la sélection du type de structure adopté par le système. Les raisons de l'existence d'un ordre cristallin ont été expliquées^{128,142} mais non celle de l'existence d'une structure particulière comme la cubique-simple.

La structure cristalline cubique-simple est assez rare dans la nature : parmi les éléments chimiques seul le polonium cristallise dans cette structure. Elle est plus fréquente dans les composés à plusieurs espèces atomiques. On pourrait donc songer à expliquer son existence dans les systèmes copolymères en supposant que le solvant (ou les homopolymères) occupe l'espace complémentaire aux noyaux de façon à relâcher la distorsion des chaînes de la couronne. Dans la phase cubique-simple ces "gouttes" ségréguées seraient plus loin des noyaux que dans les phases cubique-centré ou cubique-faces-centrées¹⁴³. Mais nous sommes loin de pouvoir justifier théoriquement une telle structure.

Dans ce paragraphe nous montrons d'abord la formation des trois structures de plus haute symétrie : cubique-simple, cubique-centré et cubique faces-centrées (C.F.C.), en présentant un mécanisme simple qui peut donner préférentiellement origine à la structure cubique-simple. Dans cette optique nous présentons quelques cas où les micelles interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel qui diverge aux petites distances et devient fortement écranté aux grandes distances. Dans le cas où les séquences des couronnes peuvent être considérés comme gaussiennes, tout en étant exclues de l'espace occupé par les noyaux, la forme du potentiel peut être dérivée explicitement. Nous démontrons que l'interaction d'un ensemble de telles micelles est bien décrite par la somme de potentiels de paires. Des potentiels analogues à celui dérivé explicitement peuvent, dans une certaine gamme de concentration, favoriser la structure cubique par rapport aux structures C.F.C. et C.C.. Mais le potentiel que nous dérivons n'engendre jamais une telle préférence.

La discussion de l'énergie et de la stabilité de ces trois structures ne ferme évidemment pas le débat car une infinité d'autres structures sont possibles. Pour obtenir quelques renseignements de plus sur l'ordre cristallin qui peut être engendré par ce type de potentiels micellaires nous avons utilisé une méthode de Monte-Carlo. Dans la gamme de concentrations où l'analyse précédente avait donné une préférence à la structure cubique simple, nous avons trouvé que la structure stable est du type "diamant" mais avec les deux réseaux

C.F.C. déplacés d'un vecteur, qui dépend de la concentration, mais qui est proche de $(1/4, 1/4, 1/2)$. L'espace réciproque de ce type de réseau est considérablement modifié par rapport à celui du diamant où le deuxième atome de la base est à $(1/4, 1/4, 1/4)$. En particulier la première raie de diffraction dans un diagramme de poudre voit son intensité divisée par deux, tandis que la raie correspondant aux deuxièmes voisins de l'espace réciproque se rallume à nouveau. Ceci rapproche le spectre de diffraction de cette structure de celui d'un cubique simple et nous amène à insister sur la nécessité d'un effort expérimental de résolution de raies de diffraction de façon à pouvoir trancher clairement sur le type de structure formée par le micelles.

V.3.a Interactions entre deux micelles polymères.

Les micelles constituées de copolymères dont les deux séquences ont une taille très différente, peuvent être considérés comme des étoiles à plusieurs bras. Les séquences les plus courtes deviennent alors un simple point d'attache des séquences de la couronne (ceci est encore vrai pour de longues chaînes greffées sur une petite particule colloïdale). Les propriétés statistiques de tels objets à la forme étoilée ont été étudiées par Benoit^{144,145} pour des chaînes idéales sans interactions de volume exclu. Les propriétés d'échelle des étoiles en bon solvant ont été déduites par Daoud et Cotton^{129,146,147} et décrites au paragraphe V.2.a. Dans la description de Daoud et Cotton les bras sont dirigés radialement pointant vers les régions de plus basse concentration. La concentration à une distance r du centre est gouvernée par les effets de pression osmotique qui tendent à réduire la concentration des chaînes et donc à les étirer vers l'extérieur. L'équilibre entre la pression osmotique et l'énergie d'étirement des chaînes exige une dépendance de la concentration avec la puissance $1/\nu - 3$ de la distance au centre de la micelle (ν est l'exposant de Flory). Cette loi a une longueur de coupure supérieure, correspondant au rayon extérieur de la micelle où les effets de taille finie des chaînes deviennent importants. La longueur de coupure inférieure est fixée par l'endroit où la concentration devient de l'ordre de l'unité. Cette description est aussi applicable aux solvants θ , pourvu qu'on utilise l'exposant $\nu = 1/2$. Même sous conditions de solvant θ , il existe une forte pression osmotique dans l'étoile^{129,148} et les chaînes diffèrent beaucoup des chaînes idéales décrites par Benoit.

L'énergie d'interaction entre deux micelles en bon solvant a été récemment étudiée par Witten et Pincus^{149,150}. Ils ont trouvé un potentiel effectif d'interaction qui diverge logarithmiquement aux petites distances (plus petites que le rayon du noyau) et est écranté fortement pour des distances supérieures au rayon R de la micelle. Il y a une grande

plage de distances de séparation r , où l'énergie d'interaction varie très doucement. Ce type de comportement est très différent de celui de potentiels interatomiques habituels. Ces derniers présentent des répulsions de cœur dur qui interdisent le rapprochement à des distances beaucoup plus petites que R , le rayon d'interaction du potentiel. Il n'y a pas de région où l'interaction diminue lentement.

L'énergie d'interaction entre les micelles peut être très supérieure à l'énergie thermique $k_B T$ si le nombre de bras est très élevé¹⁴⁹. Nous montrons ci-dessous que parmi les trois structures cristallines de plus haute symétrie (C.S., C.C., C.F.C.) c'est la structure cubique-simple qui est favorisée par ce type de potentiels.

Il y a une situation idéale où le potentiel d'interaction peut être calculé explicitement. Cette situation est celle du modèle de Benoit pour f chaînes gaussiennes réunies à un noyau central de rayon b . Deux micelles de ce type doivent se repousser mutuellement parce que les bras d'une micelle doivent éviter le noyau de l'autre.

De façon à estimer le coût en énergie libre de l'exclusion des chaînes de cette région de rayon b nous considérons une marche au hasard de N pas qui commence à l'origine des coordonnées et doit éviter le noyau d'une micelle voisine, placé à une distance R . La probabilité $\psi(r, N)$ de trouver le $N^{\text{ième}}$ pas à une distance r de l'origine s'écrit

$$\frac{\partial \psi}{\partial N} - \frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi = -\delta(r) \delta(N) \quad (\text{V.62})$$

avec la condition aux limites $\psi = 0$ sur le noyau voisin et à l'infini. a est la taille d'un monomère, correspondant par exemple au pas d'un réseau sur lequel on inscrit la marche au hasard. A cause de la condition d'absorption sur la sphère du noyau l'intégrale sur l'espace de ψ décroît avec le temps. La probabilité de survie $\int d^3 r \psi(r, N)$ est la fraction de toutes les marches qui obéissent à la contrainte d'éviter le noyau voisin. Cette probabilité de survie est évidemment le rapport entre la fonction de partition $Z(r)$ pour un des bras de la micelle et la fonction de partition d'une chaîne libre $Z(\infty)$. Pour des distances R entre deux micelles, très supérieures à la taille du noyau b ($b \ll R$), ψ peut être simplement exprimé en fonction de ψ_0 , la solution de l'équation de diffusion libre :

$$\psi(r, N) = \psi_0(r, N) - \psi_0(r, N) \frac{\psi_0(\vec{r} - \vec{R}, N)}{\psi_0(b, N)} \quad (\text{V.63})$$

où

$$\psi_0(r, N) = \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{r^2}{N a^2} \right) \quad (\text{V.64})$$

Il peut être vérifié que ψ s'annule bien sur la surface de la sphère absorbante. On peut aussi vérifier que ψ satisfait bien l'équation (V.62). Utilisant cette fonction ψ il vient

$$\frac{Z(r)}{Z(\infty)} = \int \psi(r', N) d^3r' = 1 - \frac{b}{r} \operatorname{erfc} \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{r_0} \right) \quad (\text{V.65})$$

avec $r_0 = aN^{\frac{1}{2}}$. erfc est la fonction erreur complémentaire⁵².

Puisque l'on a $b \ll r$, la fonction de partition $Z(r)$ n'est pas très modifiée par la présence du noyau.

Si f chaînes partent de l'origine, la fonction de partition de chacune d'entre elles est réduite du même facteur $\frac{Z(r)}{Z(\infty)}$. La réduction de la fonction de partition totale engendre un potentiel $U(r)$:

$$U(r) = kT \ln \left(\frac{Z(r)}{Z(\infty)} \right)^f \approx kT f \frac{b}{r} \operatorname{erfc} \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{r_0} \right) \quad (\text{V.66})$$

Ce potentiel de paires est très peu perturbé par la présence d'autres micelles. Pour estimer cette perturbation, nous interposons une troisième micelle à mi chemin entre les deux micelles considérées ci-dessus. Les chaînes de la micelle gauche doivent éviter les cœurs des deux autres micelles. Les chaînes qui évitent celle du milieu ont automatiquement une probabilité plus petite (d'un facteur $1 - O\left(\frac{b}{r}\right)$) de rencontrer la micelle de droite. La contrainte d'éviter la micelle de droite est donc légèrement plus petite si la micelle du milieu est présente. Mais si $b \ll r$ nous pouvons négliger cet effet coopératif.

Ces micelles idéales peuvent donc être prises comme des particules ponctuelles interagissant par l'intermédiaire du potentiel de paires $U(r)$. L'énergie par paire peut être assez élevée si le nombre de bras dans l'étoile est grand. Il est naturel par ailleurs que les micelles adoptent la structure cristalline qui minimise l'énergie totale d'interaction. Nous étudions maintenant l'influence du potentiel $U(r)$ et d'autres potentiels similaires sur le choix de l'ordre cristallin parmi les structures cubique-simple, cubique-centré, cubique-faces-centrées.

V.3.b Energies totales d'interaction pour les réseaux C.C., C.S., C.F.C..

La structure favorisée par le potentiel $U(r)$ peut être facilement inférée pour les grandes ou pour les petites fractions ϕ de polymère. Si la distance moyenne entre les micelles $d \equiv \phi^{1/3}$ est beaucoup plus grande que le rayon r_0 , l'interaction entre les deux premiers voisins

devient très petite et l'ordre cristallin est détruit. Dans la limite opposée seul le préfacteur b/r dans le potentiel $U(r)$ est important, et le potentiel est essentiellement coulombien. Puisque les cristaux monoatomiques dont les points du réseau interagissent par un potentiel coulombien sont cubiques centrés¹⁵¹, notre cristal doit aussi l'être dans cette limite. Des cristaux coulombiens dont le potentiel en $1/r$ est écranté par un facteur $\exp(-\kappa r)$ (potentiel de Yukawa) ont aussi été étudiés de façon extensive¹⁵¹. Un écrantage suffisamment fort (grand κ) change la structure de cubique-centré en cubique-faces centrées. L'ordre cubique simple n'est jamais préféré par ce type de potentiels.

Le potentiel $U(r)$ de l'équation (V.66) rappelle un potentiel de Yukawa mais l'écrantage est beaucoup plus violent, s'approchant plus de l'écrantage gaussien que de l'écrantage exponentiel. Un écrantage suffisamment violent peut donner origine à une structure cubique-simple. Pour illustrer ceci nous considérons le potentiel en forme de marche, qui prend la valeur unité pour des distances r plus petites que r_0 et la valeur zéro ailleurs. Le point à l'origine a donc dans ce cas, une énergie d'interaction totale égale au nombre de voisins dans la sphère r_0 . Si r_0 est plus grand que la distance entre premiers voisins des réseaux C.F.C., C.C. et C.S. mais plus petit que la distance entre les deuxièmes voisins du C.S. alors le réseau C.S. avec ses six premiers voisins a une énergie plus basse que celle du réseau C.C avec huit premiers voisins et celle du C.F.C. avec ses douze premiers voisins. La structure préférée par le système est celle qui possède l'énergie d'interaction la plus basse à concentration ϕ donnée. La figure (V.7) établit une comparaison entre l'énergie totale des trois réseaux considérés en fonction de la fraction volumique de polymères et montre la gamme de concentrations où la structure cubique simple est préférée.

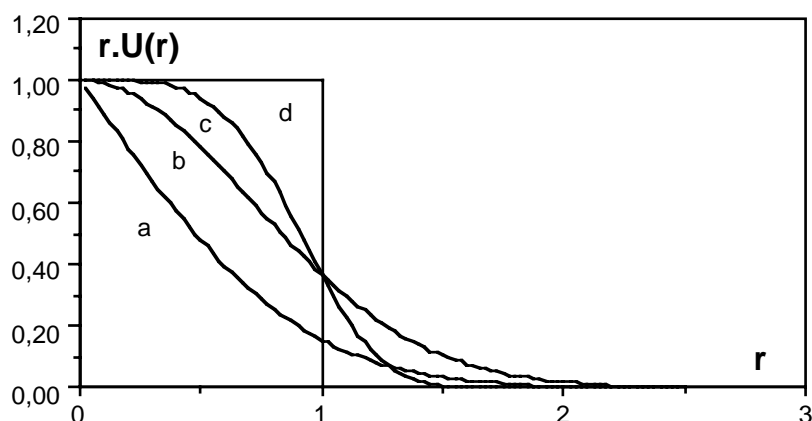


Figure V.6 Les quatre types d'écrantage comparés dans cette étude. a) La fonction erreur de l'équation (V.66) ; b) la fonction gaussienne c) la fonction "gaussienne dure" $\exp(-r^4)$; d) la marche. L'interaction de paires est obtenue en multipliant ces fonctions d'écrantage par fb/r .

Nous avons étudié la stabilité de la structure cubique simple pour plusieurs potentiels $U(r)$. Les potentiels sont montrés dans la figure (V.6). De façon à obtenir l'énergie totale par point d'interaction nous avons sommé le potentiel $U(r_i)$ sur tous les points du réseau dans une sphère assez grande (la sphère a été prise suffisamment grande pour que la convergence soit bonne à moins de 1%¹⁵²). Ceci a été effectué pour les trois structures C.C., C.S. et C.F.C. à concentration ϕ identique.

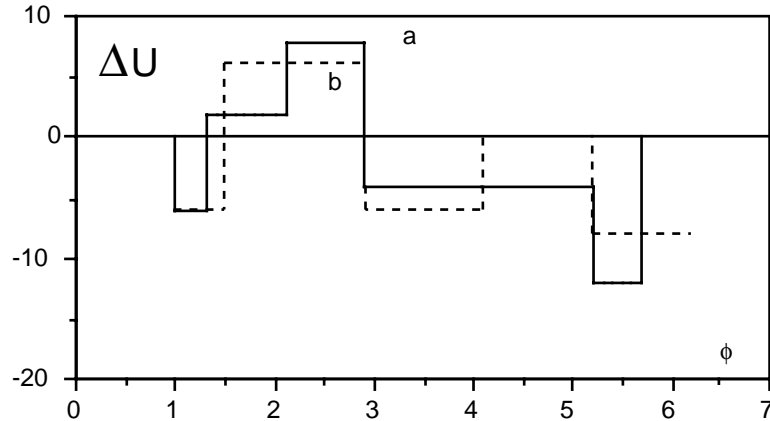


Figure V.7 Energie totale d'interaction par site du réseau si on utilise un potentiel d'interaction en forme de marche. Le facteur $\frac{b}{r}$ n'est pas pris en compte ; il ne change que la pente des plateaux. L'abscisse est la fraction volumique ϕ par rapport à $\phi_c \equiv r_0^{-3}$. Ligne continue : l'énergie du réseau C.C. moins l'énergie du réseau C.S.. Ligne pointillée : l'énergie du réseau C.F.C. moins l'énergie du réseau C.S.. La structure C.S. est la plus stable dans les régions où les deux courbes sont positives.

La région cubique simple observée avec un potentiel en forme de marche demeure la structure la plus stable, même si le potentiel est multiplié par un facteur $\frac{b}{r}$. Pour illustrer ceci nous avons étudié le potentiel "gaussien dur" $U(r) = \frac{b}{r} \exp(-r^4)$. Comme le montre la figure (V.8) ce potentiel donne naissance à une structure cubique-simple dans une gamme de 30% de concentration.

Nous nous attendions à ce que le potentiel dérivé dans l'équation (V.66) favorise moins la structure cubique simple que le potentiel gaussien dur car il est écranté plus doucement aux longues distances et varie plus rapidement aux faibles distances. En fait la gamme de stabilité disparaît complètement, ce que montre la figure (V.9).

La figure (V.10) représente les résultats pour un écrantage gaussien : $U(r) = \frac{b}{r} \exp(-r^2)$. Le seul vestige de la gamme de stabilité est un petit épaulement dans la courbe d'énergie et il n'y a pas de région stable.

Pour déterminer laquelle de nos structures est la plus stable pour le potentiel de l'équation (V.66) nous avons comparé — voir figure (V.11) — les petites différences d'énergie

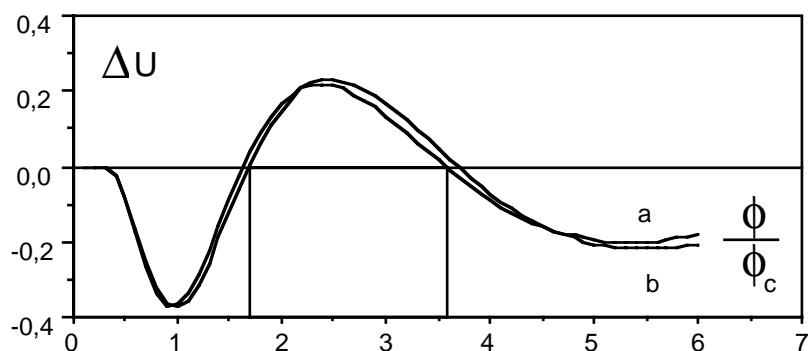


Figure V.8 Comparaison des énergies de réseau pour le potentiel “gaussien dur” décrit dans le texte. Les énergies sont en unités de $\frac{b}{r_0}$. a) l'énergie du réseau C.C. moins l'énergie du réseau C.S.. b) l'énergie du réseau C.F.C. moins l'énergie du réseau C.S..

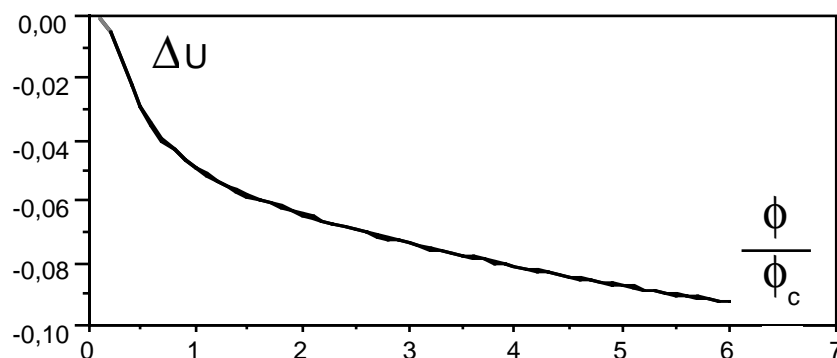


Figure V.9 Comparaison de l'énergie des réseaux interagissant par le potentiel de l'équation (V.66). Les énergies du C.F.C. et du C.C. ne peuvent pas être distinguées à cette échelle. L'absence de valeurs positives indique que la structure C.S. est moins stable que les structures C.C. et C.F.C. sur toute la gamme de ϕ .

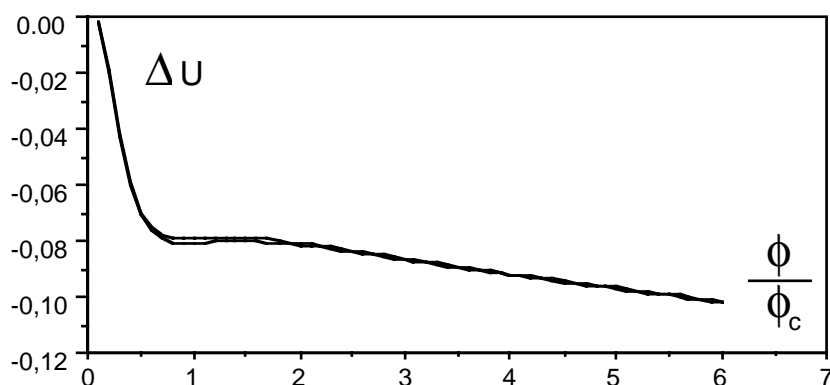


Figure V.10 Comparaison des énergies de réseau utilisant une interaction coulombienne écrantée par une fonction gaussienne. Ligne continue : l'énergie du réseau C.C. moins l'énergie du réseau C.S.. Ligne pointillée : l'énergie du réseau C.F.C. moins l'énergie du réseau C.S..

entre les structures C.C. et C.F.C.. Comme dans le cas d'un potentiel d'Yukawa la structure

C.F.C. cède la place à la structure C.C. quand la distance inter-micelles devient plus petite que le rayon d'interaction du potentiel r_0 .

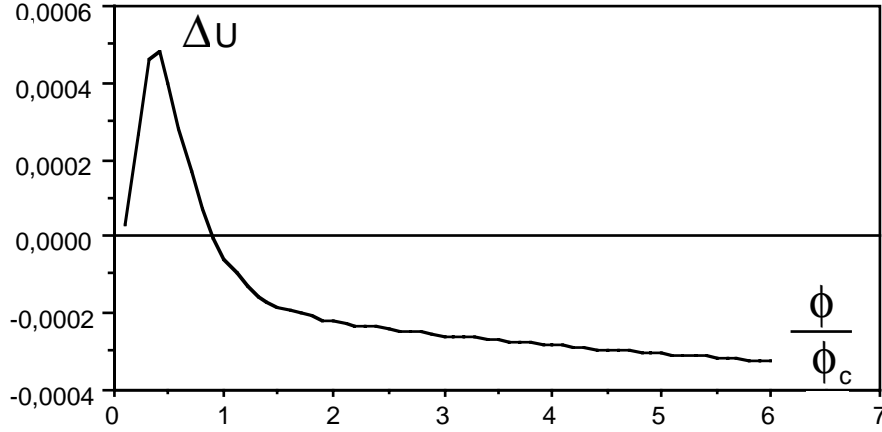


Figure V.11 Différence des énergies de réseau entre les structures C.C. et C.F.C. quand on utilise le potentiel de l'équation (V.66). Le réseau C.C. est le plus stable pour les valeurs négatives.

Même dans le cas où l'énergie totale du réseau cubique-simple est la plus basse, cette structure peut être instable par rapport aux déformations de cisaillement. Pour déterminer la résistance de la structure au cisaillement, nous avons calculé les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} du système cubique. Puisque notre potentiel est strictement répulsif, nous devons avoir une pression extérieure de façon à maintenir la densité voulue. Dans ce cas les conditions classiques de stabilité¹⁵³ sur $C_{11} = C_{xxxx}$, $C_{12} = C_{xxyy}$ et $C_{44} = C_{xyxy}$

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} + p > 0 \quad (\text{V.67})$$

où

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2r_0^3} \sum_{i \neq j} \frac{r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij} r_\gamma^{ij} r_\delta^{ij}}{r^{ij^4}} \left(-r^{ij} U'(r^{ij}) + r^{ij^2} U''(r^{ij}) \right) \quad (\text{V.68})$$

doivent être imposées aux coefficients de Birch-Brillouin $B_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} + p(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\delta} - \delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\mu})$. La figure (V.12) montre, pour différentes duretés du potentiel, la gamme de concentrations où ces conditions de stabilité sont vérifiées. Ces calculs ont été effectués par somme sur réseau jusqu'aux troisièmes voisins, ce qui devrait être suffisant, compte tenu de la dureté des potentiels et du domaine de concentrations considéré. Sur cette figure nous pouvons observer que le potentiel "gaussien dur" qui engendre la structure cubique-simple n'est pas suffisant pour assurer la stabilité de cisaillement. Mais pour des potentiels plus durs ($\frac{b}{r} \exp(-r^9)$) l'ordre cubique-simple est stable.

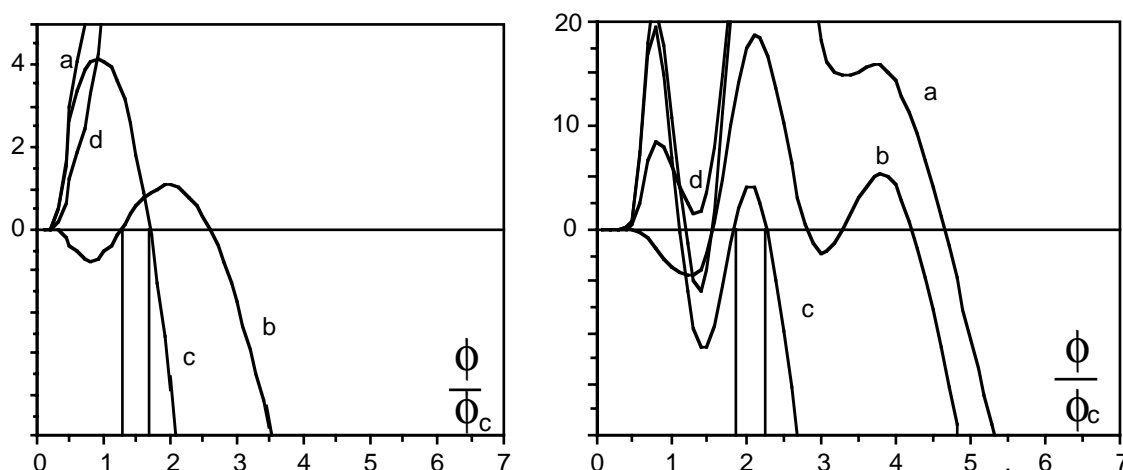


Figure V.12 Courbes de stabilité pour deux potentiels différents : I- "gaussien dur"; II- $U(r) = \frac{b}{r} \exp(-r^9)$. Les constantes élastiques sont en unités de $\left(\frac{b}{r_0}\right)^3$. Les conditions de stabilité sont : a) $C_{11} > 0$; b) $C_{44} - \frac{P}{2} > 0$; c) $C_{11} - C_{12} - P > 0$; d) $\frac{(C_{11} + 2C_{12} + 2P)}{3} > 0$, où P est la pression.

V.3.c Travail prospectif.

Dans les sections précédentes, nous nous sommes attachés à comparer en certain détail la stabilité des trois réseaux de plus haute symétrie : cubique-simple, cubique-centré et cubique-faces-centrées. Parmi ces trois structures, il a été relativement simple de déterminer celle qui est la plus stable vis-à-vis de l'énergie totale d'interaction et des déformations possibles (cisaillement, compression). Nous avons été ainsi — tout au moins provisoirement — confortés par le fait que c'est la structure cubique-simple, qui est la structure préférée dans la plage de concentrations, où les premiers voisins sont déjà à l'intérieur de la sphère d'interaction et les deuxièmes voisins ne le sont encore pas.

Dans le souci de pousser un peu plus loin l'étude des structures éventuellement engendrées par le type de potentiels micellaires présentés précédemment, nous exposons quelques résultats préliminaires de simulations de Monte-Carlo et d'analyse d'une gamme plus variée de structures possibles, qui montrent que la structure cubique-simple *n'est pas* la structure d'énergie minimale.

Il est possible de suivre la stabilité d'une structure cristalline donnée, en fonction de la température, par la méthode de Monte-Carlo. Le principe général¹⁵⁴ repose sur le choix de la configuration d'énergie minimale du système, étant donné un potentiel d'interaction entre les particules et une énergie d'agitation thermique simulée, dont l'importance varie évidemment avec la température imposée. Dans ces conditions, on peut espérer que, si la distribution de départ n'est pas très éloignée de la configuration d'équilibre, les particules

s'ordonneront dans l'état thermodynamique le plus stable.

Nous avons effectué quelques simulations sur des systèmes de 128 atomes interagissant par le potentiel $(\frac{b}{r} \exp(-r^9))$, pour des densités $\phi/\phi_c = 2$ (où l'analyse de la section précédente prédisait l'existence d'un réseau cubique simple). Quand le réseau de départ est C.F.C. ou C.C. le système n'atteint jamais — pour des concentrations $\phi = 2$ — un état ordonné stable, même pour des températures très basses. La température est ici mesurée par le rapport sans dimension $b/k_B T$ si on prend r sans dimension et le rayon de l'interaction du potentiel comme l'unité ($\phi_c = 1$ dans la section précédente). La densité est alors fixée par la valeur relative de la position d_{ij} . Pour un réseau de départ cubique-simple, on atteint une configuration ordonnée stable qui peut être décrite par deux réseaux C.F.C. interpénétrés et décalés d'un vecteur qui vaut approximativement $(0.3, 0.3, 0.1)$ pour $\phi = 2$. Ce réseau est similaire à un réseau diamant où le vecteur de la base s'écrit $(1/4, 1/4, 1/4)$. L'augmentation de la température conduit évidemment à la perte d'ordre par fusion.

Ce résultat peut paraître à première vue surprenant : un potentiel sphérique engendre une structure de symétrie très basse. Il est néanmoins bien connu en physique du solide¹⁵⁵, où les interactions ions-nuage électronique peuvent, pour certains éléments du tableau périodique, engendrer des potentiels qui possèdent une concavité négative aux courtes distances. Ce type de pseudo-potential est à l'origine de structures cubiques du type diamant — voir figure (V.13) — ou trigonale comme pour le Bismuth. Ce dernier élément a d'ailleurs une structure assez proche de la structure diamant, puisque l'angle entre les vecteurs de base de sa maille est de $57^\circ 14'$ (60° pour le diamant) et deux atomes par cellule primitive, de vecteur de base $(0.24, 0.24, 0.24)$ ¹⁵⁶.

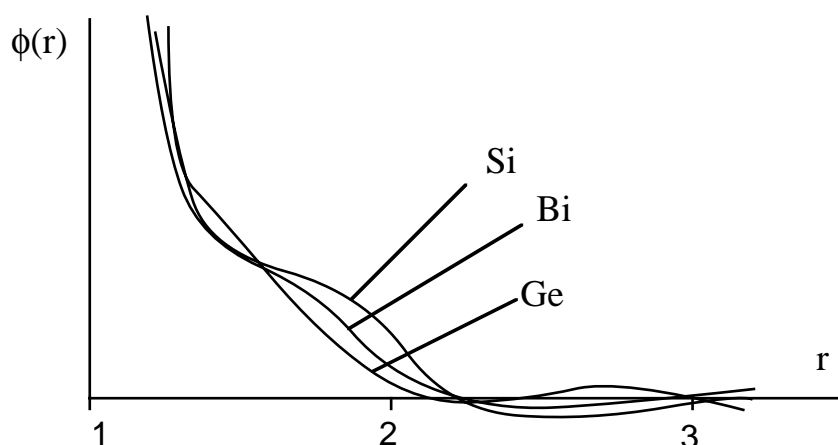


Figure V.13 Pseudo-potentiels d'interaction pour des éléments cristallisant dans des structures diamant (Si, Ge) ou trigonal (Bi)¹⁵⁵.

Afin d'étudier la stabilité de structures de type diamant, pour le potentiel micellaire, nous avons calculé l'énergie totale d'interaction d'un réseau constitué de deux sous-réseaux C.F.C., décalés d'un vecteur arbitraire (a,b,c). Nous avons ensuite minimisé par rapport à ces trois paramètres. La figure (V.14) montre les valeurs de (a,b,c) qui minimisent l'énergie totale d'interaction, en fonction de la fraction volumique ϕ . Aux concentrations élevées, nous trouvons une structure diamant.

ϕ	2a	2b	2c
1.0	0.99	0.99	0.57
1.1	1.00	0.99	0.52
1.2	0.99	0.99	0.48
1.3	1.00	0.50	0.50
1.4	1.00	0.50	0.50
1.5	1.00	0.50	0.50
1.6	1.00	0.50	0.50
1.7	1.00	0.50	0.50
1.8	1.00	0.41	0.41
1.9	0.99	0.39	0.39
2.0	0.69	0.31	0.31
2.1	0.66	0.34	0.34
2.2	0.62	0.38	0.38
2.3	0.58	0.42	0.42
2.4	0.50	0.50	0.50
2.5	0.50	0.50	0.50
2.6	0.50	0.50	0.50
2.7	0.50	0.50	0.50
2.8	0.50	0.50	0.50
2.9	0.50	0.50	0.50
3.0	0.50	0.50	0.50

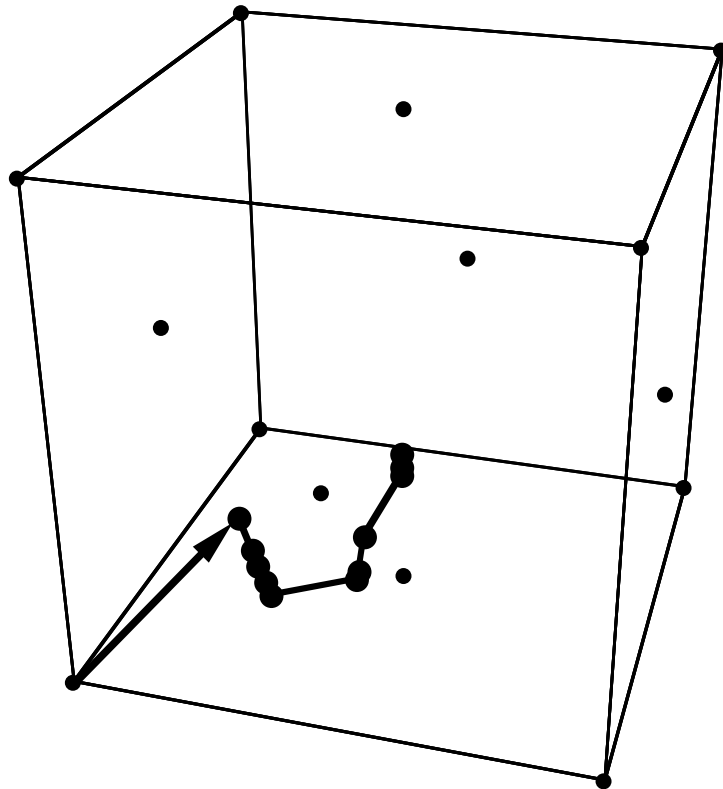


Figure V.14 Composantes du vecteur séparant les deux réseaux C.F.C. de la structure du type "diamant" engendrée par le potentiel $\frac{b}{r} \exp(-r^9)$. La structure d'énergie minimale est trouvée par minimisation de l'énergie du réseau par rapport aux trois composantes du vecteur.

Pour des concentrations voisines de $\phi = 2$ la position du deuxième atome de la base transite de façon continue vers la position $(1/2, 1/4, 1/4)$ mais ne s'installe jamais sur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui correspondrait au réseau cubique-simple. L'énergie du réseau obtenue par minimisation est toujours plus basse que celle des quatre autres réseaux — voir figure (V.15).

Un autre aspect qui mérite d'être soulevé est celui de l'espace réciproque, engendré par de tels réseaux. Il est bien connu que la présence d'une base introduit des extinctions sur quelques uns des points de l'espace réciproque. Dans notre cas le réseau direct étant un réseau C.F.C., son réseau réciproque est décrit par un réseau C.C. de vecteurs de base

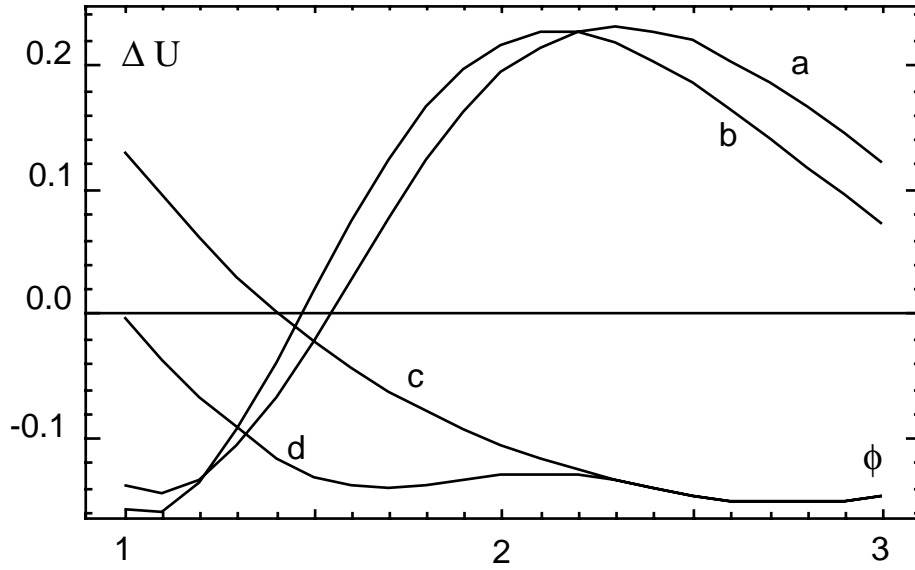


Figure V.15 Comparaison des énergies de réseau pour les structures C.F.C., C.C., C.S., diamant, “diamant modifié”. Cette dernière structure est celle qui minimise l’énergie pour la position de la base donnée dans la figure (V.14). a) C.C.- C.S. ; b) C.F.C.- C.S. c) diamant - C.S. ; d) “diamant modifié” - C.S.. La structure cubique simple n’est jamais la plus stable.

$b_1 = 4\pi/d(-1/2, 1/2, 1/2)$; $b_2 = 4\pi/d(1/2, -1/2, 1/2)$; $b_3 = 4\pi/d(1/2, 1/2, -1/2)$. Les points de ce réseau sont donc donnés par les vecteurs $K = n_1b_1 + n_2b_2 + n_3b_3$, n_1, n_2, n_3 étant des entiers. La modulation introduite par la base s’exprime par le facteur de forme $S = 1 + \exp\{K.(a, b, c)\}$. Dans un diagramme de poudre, les points lumineux de l’espace réciproque sont moyennés dans toutes les directions de l’espace et la seule information obtenue concerne les distances absolues entre points diffractants. Si tous les points se trouvant à une même distance de l’origine de l’espace réciproque (il sont alors sur la surface de la même sphère de rayon $|K|$), sont éteints par la modulation, on aura une raie de moins dans le diagramme de poudre. Mais la modulation peut aussi n’annuler qu’un sous groupe d’atomes se trouvant sur la même sphère. Dans ce cas, l’intensité de la raie en question se verra diminuée proportionnellement à la fraction de points éteints. Nous voyons que la trajectoire du point décrit par le vecteur (a, b, c) peut faire modifier considérablement l’aspect du diagramme de diffraction d’un tel réseau, en variant le facteur de forme. En particulier pour $(a=1/2, b=1/4, c=1/4)$, l’intensité de la première raie du diagramme de poudre du réseau C.F.C. est diminuée de moitié, tandis que la deuxième, éteinte pour le réseau diamant, apparaît à nouveau. Une bonne définition dans les spectres de diffraction s’avère donc indispensable, pour pouvoir distinguer sans ambiguïté entre ces diverses structures. En particulier, si les deux premières raies ne sont pas séparables, on pourrait aboutir à une mesure de la concentration qui indique un réseau cubique simple.

En effet, le module de la deuxième raie d'un réseau "diamant modifié" vaut $k_1 = 4\pi/d$. La concentration calculée, en assumant que cette raie est la première d'un réseau cubique-simple, a pour valeur $c = (k_1/2\pi)^3$. Or la densité réelle est de $c = 8d^{-3} = (k_1/2\pi)^3$: on peut dans ce cas, prendre un réseau diamant modifié pour un réseau cubique-simple. Evidemment, la résolution des raies successives devrait permettre de trancher clairement.

En résumant ces quelques observations préliminaires nous insisterons sur les points suivants :

- i La structure cubique-simple n'est pas la structure la plus stable, pour le potentiel coulombien fortement écranté, $(\frac{b}{r} \exp(-r^9))$. Des structures du type diamant avec un vecteur de la base dépendant de la concentration ont une énergie plus basse que celle du cubique-simple.
- ii Les simulations de Monte-Carlo sont adaptées à l'étude de la stabilité de tels réseaux. Elles s'effectuent couramment dans une cellule cubique indéformable. Pour ne pas exclure la possibilité de formation de réseaux trigonaux, il faut inclure la possibilité de déformation de la cellule, ce que nous comptons effectuer par la suite.
- iii Il est indispensable, du point de vue expérimental, d'augmenter la résolution des raies successives car le spectre de diffraction peuvent, à un bas niveau de définition, paraître assez proches de celui d'un réseau cubique-simple.
- iv Finalement nous insisterons sur la nécessité de peaufiner l'étude de la forme exacte du potentiel d'interaction entre deux micelles en bon-solvant. Bien que l'allure générale du potentiel puisse vraisemblablement être décrite par la famille de potentiels utilisée dans ce travail, la connaissance de la forme détaillée apportera sans doute la possibilité d'une prévision plus fine de l'ordre cristallin dans les solutions de micelles.

ADSORPTION DE COPOLYMÈRES BISÉQUENCÉS

Une manière efficace pour obtenir des couches greffées sur des particules colloïdales est l'utilisation de copolymères biséquencés^{72,157}. La procédure la plus connue consiste à adsorber le copolymère à partir d'un solvant sélectif — par exemple du polystyrène-polyvinylpyridine (PS-PVP) sur le mica, dans le toluène⁴⁸. Les séquences insolubles s'adsorbent sur les particules, formant un film dense de polymères effondrés, tandis que les séquences solubles, ancrées par les précédentes, forment une couche greffée. Une autre procédure possible consiste à adsorber des copolymères en solvant non-sélectif — par exemple du polystyrène-polyoxyéthylène sur le mica dans le toluène⁴⁷. Dans ce cas on utilise des copolymères dont l'une des séquences est adsorbée sur la surface des particules colloïdales et l'autre repoussée. Les séquences adsorbées forment alors une couche auto-similaire qui ancre la brosse formée par les séquences repoussées.

Le paramètre pertinent pour déterminer l'efficacité de la stabilisation induite par greffage est la densité de chaînes par unité de surface, σ . Plus σ est élevée plus la stabilisation est efficace. Dans ce chapitre nous calculons ce paramètre à l'équilibre thermodynamique pour des couches adsorbées sur des surfaces planes, en solvant sélectif¹¹⁹ et non-sélectif¹⁵⁸. Les deux premiers paragraphes constituent la traduction de deux articles publiés dans

Macromolecules^{119,158}. Dans le dernier paragraphe nous discutons les résultats obtenus et effectuons une comparaison avec des résultats expérimentaux.

VI.1 Adsorption en solvant sélectif.

Nous considérons¹¹⁹ des copolymères biséquenceés dont la partie A , insoluble, est en très mauvais solvant et la partie B , soluble, dans un solvant athermique. Les rayons de giration de chacune des séquences *dans le solvant* sont, respectivement, $R_A = N_A^{1/3} a$ et $R_B = N_B^{3/5} a$ (nous supposons que les deux monomères A et B ont la même taille a). Les séquences insolubles précipitent près de la paroi et forment une couche de polymères fondus (l'ancre). Les séquences solubles forment une couche greffée à l'extérieur (la bouée). Dans un fondu le rayon de giration caractéristique des séquences A est le rayon gaussien $R_{GA} = N_A^{1/2} a$. Le paramètre qui décrit naturellement l'asymétrie du problème est donc

$$\beta_s = \frac{R_B}{R_{GA}} = \frac{N_B^{3/5}}{N_A^{1/2}} \quad (\text{VI.1})$$

La structure de cette couche adsorbée en équilibre avec le volume n'est pas seulement déterminée par l'énergie libre d'une chaîne dans la couche, mais dépend aussi du potentiel chimique extérieur μ_{ex} . Ce potentiel chimique est fixé par la nature des mésophases formées par le copolymère dans le solvant. Tout au long de ce paragraphe nous prendrons donc μ_{ex} comme un paramètre indépendant et nous calculerons les grandeurs caractéristiques de la couche, d'une façon générale, en fonction de ce paramètre. Il suffira ensuite d'utiliser les résultats obtenus dans le chapitre V, pour calculer ces grandeurs en fonction du type de phase présente dans le volume.

Un point fondamental de ce modèle est la prise en compte des forces à longue portée¹⁵⁹. Nous étudierons le rôle des forces de van der Waals sur des copolymères neutres, mais le modèle pourrait être facilement étendu à d'autres types de forces à longue portée. Le paragraphe est organisé de la façon suivante : dans la prochaine section nous discuterons l'étalement sur la paroi d'une goutte de volume fini de copolymères ; la deuxième section traite des propriétés générales de la couche adsorbée pour un potentiel chimique quelconque ainsi que de l'application de ces résultats à quelques cas concrets ; finalement la dernière section étudie les effets de pénétration de solvant dans l'ancre, dans le cas où celui-ci n'est pas infiniment sélectif.

VI.1.a Structure d'une "crêpe" de copolymères.

Nous déposons une petite goutte de copolymère sur la paroi en contact avec le solvant pur. A l'équilibre la goutte s'étale et forme un film mince (la crêpe) sur la paroi. Nous étudions ici les propriétés de ce film mince, en supposant qu'aucun copolymère ne migre vers le volume. Même si celle-ci n'est pas une géométrie très raisonnable pour effectuer l'expérience d'adsorption nous la discutons ici pour deux raisons :

- i . L'absence de chaînes dans le volume rend le problème particulièrement simple et il est possible de comparer l'importance relative dans l'énergie libre, de l'interaction du copolymère avec la paroi, aux effets entropiques.
- ii . L'épaisseur d'équilibre de la crêpe dans cette géométrie joue un rôle important dans la discussion générale sur la stabilité de la couche adsorbée.

Dans le cas d'un fondu pur d'espèces A (homopolymère, $\beta_s = 0$) les paramètres physiques importants sont les forces capillaires et les interactions à longue portée. Les premières sont décrites par les trois tensions interfaciales entre la paroi et le solvant, la paroi et le fondu, le fondu et le solvant — respectivement $\gamma_{WS}, \gamma_{WA}, \gamma_{AS}$ — et plus précisément par le pouvoir d'étalement S défini par^{160,161} $S = \gamma_{WS} - \gamma_{WA} - \gamma_{AS}$. Nous approchons les interactions à longue portée par des interactions de van der Waals non retardées. Dans la présente géométrie les forces agissant sur les deux interfaces paroi-fondu et fondu-solvant sont répulsives et l'énergie par unité de surface d'un film d'épaisseur e s'écrit⁴⁵

$$P(e) = \frac{A}{12\pi e^2} \quad (\text{VI.2})$$

où $-A$ est la constante de Hamacker, dont les valeurs varient entre le dixième et la dizaine d'unités $K_B T$. Quand le pouvoir d'étalement est positif (le seul cas que nous considérerons) l'épaisseur d'équilibre de la crêpe d'homopolymères s'écrit

$$e_0 = \left(\frac{A}{4\pi S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.3})$$

Notons que, bien que l'épaisseur e_0 soit de l'ordre de quelques monomères (et donc beaucoup plus petite que le rayon de giration des chaînes, R_{GA}) aucun effet de confinement des polymères n'a été inclus. de Gennes a montré¹⁶² que pour des polymères fondus ces effets sont exactement nuls. La distance bout-à-bout parallèle à la surface demeure de l'ordre de R_{GA} .

Pour des vrais copolymères, $\beta_s \neq 0$ (dans cette partie nous ne considérons que le cas où $\beta_s > 1$). Les séquences A forment encore une crêpe mince d'épaisseur e , où ni le solvant,

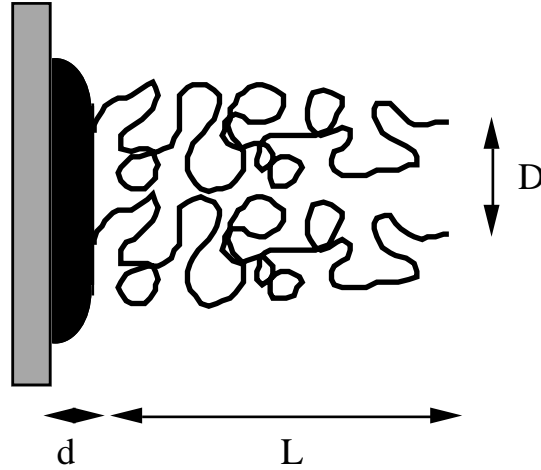


Figure VI.1 Formation d'une crêpe. La crêpe fondue A a une épaisseur e ; la brosse greffée a une épaisseur L . La densité de surface vaut $\sigma = (a/D)^2$.

ni les monomères B pénètrent. Les séquences B forment une brosse d'épaisseur L — voir figure (VI.1) — greffée sur la crêpe. La distance moyenne D entre points de jonction sur la surface de la crêpe s'exprime en fonction de la densité de chaînes par $D = a\sigma^{-1/2}$. La conservation de monomères dans une section D^2 de la crêpe impose une relation entre l'épaisseur e et la densité σ :

$$e = N_A \sigma a \quad (\text{VI.4})$$

L'épaisseur de la brosse L et son énergie par unité de surface F_B^S sont données par les équations (II.103,II.105) :

$$L = N_B a \sigma^{1/3} \quad ; \quad F_B^S = \frac{T}{a^2} N_B \sigma^{11/6} \quad (\text{VI.5})$$

L'énergie totale de la crêpe peut donc être écrite sous la forme

$$\mathcal{F} = \mathcal{A} \left[-S + P(e) + F_B^S \right] \quad (\text{VI.6})$$

qui rend compte des contributions capillaires, de van der Waals et d'étirement des séquences dans la brosse. \mathcal{A} est l'aire totale couverte par la crêpe (le volume total de monomères A , V_A vaut donc $V_A = \mathcal{A}e$). Dans la pratique l'épaisseur de la crêpe est toujours plus petite que le rayon de giration de chaînes A et nous n'avons aucune contribution de l'énergie d'étirement de ces chaînes. Nous négligeons aussi l'entropie des points de jonctions $-\mathcal{A}\sigma \ln \sigma$ qui ne contribue jamais de façon significative à l'énergie de la crêpe.

L'épaisseur d'équilibre est obtenue par minimisation de l'énergie (VI.6) par rapport à e , à volume V_A constant :

$$S = \frac{A}{4\pi e^2} - \frac{5T}{6a^2} N_B \left(\frac{e}{aN_A} \right)^{11/6} \quad (\text{VI.7})$$

Nous considérons seulement les situations où le pouvoir d'étalement est positif — les monomères A sont donc attirés par la surface — et supposons que $AN_A/T \gg 1$ ce qui est généralement le cas. Dans cette situation, il y a deux régimes différents :

- *Régime homopolymère.* Quand le pouvoir d'étalement est supérieur à la valeur critique

$$S_c = \frac{T}{R_{GA}^2} \beta_s^{20} \left(\frac{AN_A}{T} \right)^{\frac{11}{23}} \quad (\text{VI.8})$$

l'effet de la bouée est petit et l'épaisseur de la crêpe vaut $e = e_0$. L'épaisseur de la brosse s'écrit :

$$L = N_B a \left(\frac{e_0}{N_A a} \right)^{\frac{1}{3}} = R_B \beta_s^{\frac{2}{3}} \left(\frac{e_0}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{VI.9})$$

Les séquences de la bouée sont étirées si $S < (A/a^2)\beta_s^4$.

- *Régime de van der Waals.* Quand le pouvoir d'étalement est plus petit que S_c , les termes dominants dans l'énergie de la crêpe sont les forces de van der Waals et l'énergie de la brosse. Le bilan de ces deux énergies conduit à une épaisseur de la crêpe

$$e = a \left(\frac{AN_A}{T} \right)^{\frac{6}{23}} \beta_s^{-\frac{10}{23}} \sim N_A^{\frac{11}{23}} N_B^{-\frac{6}{23}} \quad (\text{VI.10a})$$

et à une épaisseur de brosse

$$L = N_B^{\frac{21}{23}} N_A^{-\frac{4}{23}} a \sim R_B \beta_s^{\frac{12}{23}} \left(\frac{AN_A}{T} \right)^{\frac{2}{23}} \quad (\text{VI.10b})$$

Dans ce régime la variation d'échelle de l'épaisseur de la brosse avec la masse des séquences B n'est pas toute à fait linéaire. L'épaisseur de la crêpe diminue avec N_B .

Dans la pratique, si les deux séquences des copolymères sont assez grandes et pas trop asymétriques ($\beta_s < N_A^{\frac{3}{5}}$), le pouvoir d'étalement devrait être plus grand que S_c et l'épaisseur de la crêpe dépendre uniquement de l'ancre A . L'autre régime n'est obtenu que pour des copolymères très asymétriques.

VI.1.a Structure d'une couche adsorbée de copolymères.

Dans les conditions expérimentales habituelles, la paroi adsorbante est en contact avec une solution de copolymères, qui joue le rôle de réservoir. Toute la paroi est couverte d'une couche adsorbée, dont la structure dépend de la mésophase présente dans la solution. Aux très faibles concentrations la solution est isotrope et les chaînes sont isolées. En augmentant

la concentration on atteint la c.m.c., encore dans le régime dilué. Aux concentrations plus élevées les copolymères s'organisent et peuvent former des structures très variées en partie décrites au chapitre V. Dans cette section nous caractérisons le réservoir par son potentiel chimique μ_{ex} et par sa pression extérieure Π_{ex} . Ces deux grandeurs dépendent évidemment de la mésophase présente dans la solution.

En présence d'un réservoir de chaînes et de volume (caractérisé par les grandeurs conjuguées intensives μ_{ex} et Π_{ex}) la structure d'équilibre de la couche minimise le grand potentiel Ψ (II.49). La surface totale étant une constante du problème, il est plus commode de considérer le grand potentiel par unité de surface Ω (II.50) qui s'écrit

$$\Omega = -S - \mu_{ex}\sigma a^{-2} + P(d) + G_B^S(\sigma, \Pi_{ex}) + F_A^S(d) \quad (\text{VI.11a})$$

Le premier terme représente la contribution des forces capillaires et $P(d)$ l'énergie de van der Waals de la couche fondue de séquences A . L'épaisseur d de la couche fondue, représentée dans la figure (VI.2), est liée à la densité de chaînes par la relation (VI.2).

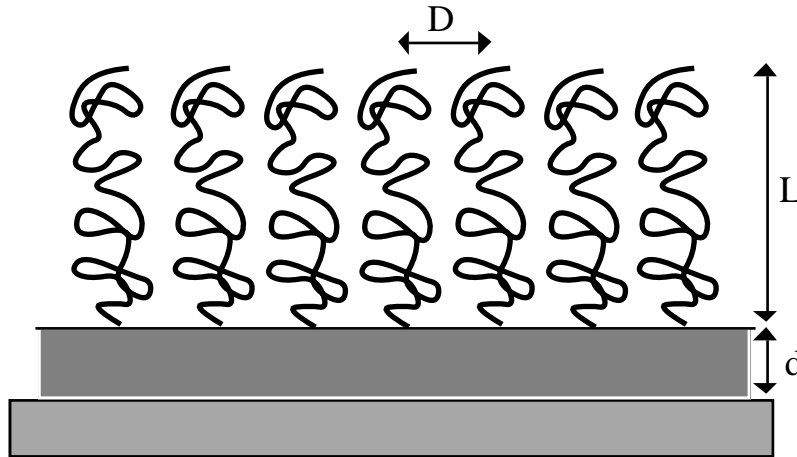


Figure VI.2 Couche adsorbée de copolymères biséquencés. L'ancre forme une couche fondue d'épaisseur d , la brosse a une épaisseur L .

F_A^S est l'énergie d'étirement des chaînes A qui doit être prise en compte dès que l'épaisseur d devient supérieure au rayon de giration des séquences A :

$$F_A^S(d) = \frac{3}{2}T\sigma a^{-2} \frac{d^2}{R_{GA}^2} \quad (\text{VI.12})$$

$G_B^S(\sigma, \Pi_{ex}) = F_B^S + \Pi_{ex}L$ est l'énergie libre d'une couche greffée de densité σ soumise à une pression extérieure Π_{ex} . Nous l'avons étudiée en détail au paragraphe (II.4). Si les chaînes en solution sont dans le régime dilué et en absence de force extérieure appliquée

sur la couche, on peut négliger la contribution de la pression extérieure et $G_B^S \sim F_B^S$ est donnée par l'équation (VI.5).

L'épaisseur d'équilibre est obtenue par minimisation du grand potentiel de surface Ω , à potentiel chimique et pression osmotique constants

$$\mu_{ex} = -\frac{N_A A a^3}{6\pi d^3} + \frac{11}{6} N_B T \left(\frac{d}{N_A a} \right)^{\frac{5}{6}} + \frac{9}{2} T \frac{d^2}{N_A a^2} \quad (\text{VI.13})$$

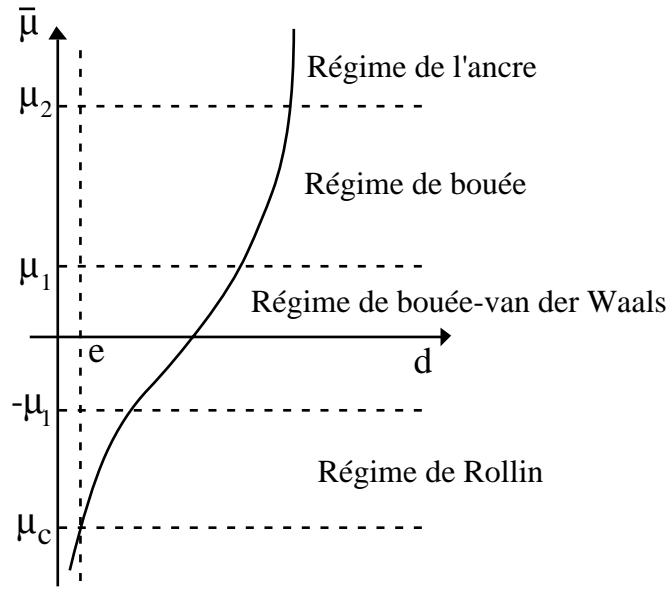


Figure VI.3 Variation du potentiel chimique réduit $\bar{\mu}$ en fonction de d , l'épaisseur de l'ancre. Plusieurs régimes sont possibles en fonction de la valeur de $\bar{\mu}$; l'adsorption n'est pas possible si $d < e$ ($\bar{\mu} < \mu_c$).

Suivant la valeur du potentiel chimique réduit $\bar{\mu} = \mu_{ex}/T$ il est possible de distinguer quatre régimes d'adsorption différents — figure (VI.3) :

- i *Régime de Rollin*. Quand $\bar{\mu}$ est fortement négatif ($\bar{\mu} < -\mu_1 \simeq (AN_A/T)^{5/23} \beta_s^{30/23}$ le terme dominant dans le membre de droite de l'équation (VI.13) est l'énergie de van der Waals. L'épaisseur de la crêpe A est alors

$$d = a \left(\frac{AN_A}{T\bar{\mu}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{VI.14})$$

Cette équation est équivalente à l'équation (étudiée par Rollin¹⁶³) qui donne l'épaisseur d'un film d'hélium liquide déposé sur un support solide en présence de sa vapeur.

- ii *Régime de bouée-van der Waals*. Quand la valeur absolue du potentiel chimique est très petite ($|\bar{\mu}| < \mu_1$) le membre de gauche de l'équation d'équilibre (VI.13) devient

négligeable et l'épaisseur d'équilibre résulte de la balance entre l'énergie de van der Waals et l'énergie d'étirement de la bouée

$$d = a \left(\frac{AN_A}{T} \right)^{\frac{6}{23}} \beta_s^{-\frac{10}{23}} a \sim N_B^{-\frac{6}{23}} N_A^{\frac{11}{23}} \quad (\text{VI.15})$$

iii *Régime de bouée.* Quand le potentiel chimique est positif et compris entre μ_1 et $\mu_2 \simeq N_A^{5/7} \beta_s^{20/7}$, le terme dominant dans le membre de droite de l'équation (VI.13) est l'énergie d'étirement des séquences de la bouée

$$d = \bar{\mu}^{\frac{6}{5}} \beta^{-2} a \quad (\text{VI.16})$$

iv *Régime de l'ancre.* Pour le très grandes valeurs de $\bar{\mu}$ l'énergie d'étirement de séquences de l'ancre domine

$$d = \bar{\mu}^{\frac{6}{5}} \beta^{-2} a \quad (\text{VI.17})$$

Bien sûr la taille maximale des chaînes correspond à leur étirement complet et on doit avoir $d < N_A a$. Ce régime ne peut donc exister que si $\beta_s \ll N_A^{1/10}$ ou $N_B \ll N_A$.

VI.1.b Stabilité de la couche adsorbée.

Dans tous les régimes décrits précédemment la couche adsorbée n'est stable qu'à condition d'avoir une valeur du grand potentiel négative à l'équilibre. De façon à pouvoir étudier l'équilibre de la couche nous réécrivons l'équation (VI.11a) sous la forme

$$\Omega = -S - \mu_{ex} \sigma a^{-2} + g(d) \quad (\text{VI.11b})$$

où $g(d)$ regroupe l'énergie de van der Waals et les énergies élastiques des copolymères. La condition de stabilisation $\Omega < 0$ devient alors

$$S > g(d) - d \frac{dg}{dd} \quad (\text{VI.18})$$

On peut maintenant vérifier que l'épaisseur de la crêpe calculée dans le paragraphe (VI.1.a) obéit, dans ce langage, à

$$S = g(e) - e \frac{dg}{de} \quad (\text{VI.19})$$

Il faut bien sûr, pour ce faire, négliger la petite différence introduite par le terme de pression extérieure et rajouter l'énergie d'étirement des séquences A qui ont été négligées au paragraphe (VI.1.a). La couche adsorbée de copolymères est donc stable si l'épaisseur

d de son ancre est plus grande que l'épaisseur e de la crêpe. Ceci détermine le seuil de potentiel chimique au dessous duquel il n'y a plus d'adsorption

$$d(\mu_{ex}) = e \quad (\text{VI.20})$$

Comme nous l'avons remarqué l'épaisseur e a une valeur de l'ordre de quelques tailles de monomères. Le seuil d'adsorption est donc dans le régime de Rollin et correspond à des concentrations très faibles. Pour des grandes valeurs de N_A ce seuil n'est pas observable et, dans la pratique, les chaînes s'adsorbent dès qu'il y a une concentration finie en solution.

VI.1.c Adsorption en présence de micelles.

Nous combinons maintenant les résultats de la section précédente avec ceux du chapitre V.2.a pour étudier la structure de la couche adsorbée en présence de micelles. Nous espérons en général que les énergies capillaires et la constante de Hamacker soient de l'ordre de $K_B T$, ainsi nous prendrons $A/T \sim 1$ et $\gamma_{AS} \sim 1$. L'asymétrie des chaînes est alors déterminante dans le choix du régime adopté : pour les grandes séquences solubles ($\beta_s \gg N_A^{7/50} \simeq 1$) on est toujours dans le régime de bouée-van der Waals ; pour les petites séquences solubles ($\beta_s \ll N_A^{-2/15}$) c'est l'énergie d'étirement des séquences fondues qui prédomine et on est dans le régime d'ancre. Le régime de bouée est atteint dans une très petite plage de variation de l'asymétrie autour de $\beta_s \simeq 1$.

i *Régime de bouée* ($\beta_s \simeq 1$) L'épaisseur de l'ancre est obtenue en combinant (VI.16) et (V.20)

$$d = a N_A^{\frac{12}{25}} \beta_s^{-2} \gamma_{AS}^{\frac{18}{25}} \quad (\text{VI.21})$$

β_s étant proche de l'unité, cette épaisseur est approximativement égale au rayon de giration des chaînes dans le fondu. La densité de surface s'écrit

$$\sigma = N_A^{\frac{-13}{25}} \beta_s^{-2} \gamma_{AS}^{\frac{18}{25}} \quad (\text{VI.22})$$

Cette densité est légèrement inférieure à la densité sur le noyau des micelles donnée par l'équation (V.22). L'épaisseur de la couche adsorbée peut être calculée d'après l'équation (VI.5)

$$L = R_B N_A^{\frac{4}{25}} \gamma_{AS}^{\frac{6}{25}} \quad (\text{VI.23})$$

et est comparable à celle de la couronne de la micelle donnée par l'équation (VI.23). Le comportement d'échelle avec la masse des séquences B est identique à celui d'une chaîne

isolée dans le solvant, mais le rayon est beaucoup plus grand à cause de la dépendance en N_A .

- ii *Régime de bouée-van der Waals.* ($\beta_s \gg 1$) L'épaisseur de la couche fondue s'écrit dans ce cas

$$d = a \left(\frac{AN_A}{T} \right)^{\frac{6}{23}} \beta_s^{-\frac{10}{23}} \quad (\text{VI.24})$$

Malgré l'apparente dépendance en $N_A^{\frac{1}{2}}$ les chaînes de la couche fondue ont, dans ce régime, une distance bout-à-bout beaucoup plus petite que le rayon gaussien. La densité de surface vaut

$$\sigma = \left(\frac{AN_A}{T} \right)^{\frac{6}{23}} \frac{1}{N_A} \beta_s^{-\frac{10}{23}} \quad (\text{VI.25})$$

Cette densité est encore plus petite que celle à la surface du noyau de la micelle. L'épaisseur de la brosse varie de manière presque linéaire avec la masse des séquences B .

- iii *Régime de bouée-van der Waals.* ($\beta_s \ll 1$) Dans ce cas les chaînes dans la micelle ont les mêmes caractéristiques que sur la couche adsorbée. L'épaisseur devient

$$d = a \gamma_{AS}^{\frac{1}{3}} N_A^{\frac{2}{3}} \quad (\text{VI.26})$$

et la densité de surface

$$\sigma = \gamma_{AS}^{\frac{1}{3}} N_A^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{VI.27})$$

Les chaînes de la brosse sont apparemment très étirées

$$L = N_B a \gamma_{AS}^{\frac{1}{9}} N_A^{-\frac{1}{9}} \quad (\text{VI.28})$$

puisque la variation de l'épaisseur avec la masse est linéaire. Ceci exige néanmoins que l'asymétrie ne soit pas très grande ($\beta_s < N_A^{-1/3}$) car pour des valeurs de β_s inférieures les chaînes de la bouée ne sont plus étirées.

VI.1.d Adsorption en présence de lamelles.

La structure de la couche adsorbée est obtenue par comparaison des équations (VI.13) et (V.60). Deux régimes différents peuvent survenir. Si la constante de Hamacker de la couche adsorbée est plus petite que celle de la lamelle ($A \ll A_{SAS}$) le potentiel chimique est toujours plus grand que la valeur seuil μ_1 et la couche adsorbée a la même structure que la lamelle ($d = d_L$), résultat déjà suggéré par de Gennes¹⁶⁴. Dans le cas opposé, on

est dans le régime bouée-van der Waals décrit précédemment et la densité de chaînes est plus élevée dans la couche adsorbée que dans la lamelle.

VI.1.e Pénétration de solvant dans la couche adsorbée.

Jusque là nous avons considéré que les polymères A étaient extrêmement incompatibles avec les monomères B et avec le solvant. Même si ceci est généralement vrai en ce qui concerne la séquence B , si les deux masses N_A et N_B sont grandes, il y a toujours une petite pénétration de solvant. La concentration c dans la couche fondue est alors plus petite que a^{-3} et l'équation (V.4) doit être remplacée par

$$\sigma N_A = dca^2 \quad (\text{VI.28})$$

Le grand potentiel qui gouverne la structure de la couche est maintenant

$$\Omega = -S - \mu_{ex}\sigma a^{-2} + P(d) + G_B^S(\sigma, \Pi_{ex}) + F_A^S(d) + F_{mix}^A(d, c)d + \Pi_{ex}d \quad (\text{VI.29})$$

Le pouvoir d'étalement est légèrement modifié par la dilution de l'ancre. La constante de Hamacker décroît de A jusqu'à zéro pour c variant de a^{-3} jusqu'à la dilution totale. F_{mix}^A est l'énergie libre de mélange de monomères A dans la couche d'épaisseur d . Le dernier terme rend compte du fait que le volume maintenant accessible au solvant vaut $V = \mathcal{A}(L + d)$. Ce grand potentiel dépend alors de deux variables indépendentes σ et c .

La minimisation par rapport à c donne l'équilibre des pressions

$$\Pi_A(c) - \Pi_{ex} - \sigma a^{-2} \frac{dF_A^{ch}}{dd} + \Pi_d(d) + \frac{\partial P}{\partial c} \Big|_d \frac{c}{d} = 0 \quad (\text{VI.30})$$

$\Pi_A(c)$ est la pression osmotique dans la couche adsorbée $\Pi_A(c) = c^2[\partial(F_{mix}^A/c)/\partial c]$. $F_A^{ch} = F_A^S\sigma$ est l'énergie élastique par chaîne et par unité de surface et ne dépend que de d . Π_d est la pression de disjonction de van der Waals $\Pi_d = -dP/dd$.

Nous avons montré précédemment que la pression extérieure et l'énergie élastique des chaînes A sont faibles tout au moins dans la limite où les parties solubles sont plus grandes que les parties insolubles. Nous supposons aussi que le solvant est suffisamment sélectif pour que la pression de disjonction ne donne pas de contribution importante à l'équation (VI.30). Si ceci n'était pas vérifié il faudrait tenir en compte la variation locale de la concentration et écrire les termes en gradient (II.59) de l'énergie libre. Ces suppositions étant vérifiées on peut écrire approximativement

$$\Pi_A(c) = 0 \quad (\text{VI.31})$$

Dans le même mauvais solvant, les séquences A subiraient une séparation de phases, dont l'une serait riche et l'autre pauvre en polymère. L'équation (VI.30) signifie alors que la concentration dans l'ancre est celle de la phase dense obtenue lors de la ségrégation. De manière plus quantitative la pression osmotique dans le cadre d'une théorie de Flory est donnée par un développement du viriel

$$\Pi_A(c) = \frac{1}{2}vc^2 + \frac{1}{6}wc^3 \quad (\text{VI.32})$$

Le second coefficient du viriel est négatif en mauvais solvant et souvent proportionnel à l'écart au point θ ($v \sim (T - \theta)/\theta$). Le troisième coefficient du viriel $w \sim a^6$ est positif. Ceci conduit à une concentration :

$$c = -3v/2w \quad (\text{VI.33})$$

L'épaisseur d est obtenue par minimisation du grand potentiel par rapport à σ

$$\mu_{ex} = N_A \mu_A(c) + a^2 \frac{dF_B^S}{d\sigma} + a^2 \frac{dF_A^S}{d\sigma} + \frac{N_A}{c} \frac{\partial P}{\partial d} \quad (\text{VI.34})$$

Cette équation prend la forme de l'équation (VI.13) pour $ca^3 = 1$. Le seul terme additionnel est le potentiel chimique $\mu_A(c) = \partial F_{mix}^A / \partial c$ calculé dans la phase dense à l'équilibre. Ceci montre simplement que l'état de référence pour la séquence A ne doit plus être la phase fondue, mais la phase dense à l'équilibre de démixtion.

La pénétration du solvant peut être décrite comme habituellement en termes de blobs de taille $\xi \sim 1/v$ (voir figure I.3) ayant chacun $g \sim v^{-2}$ monomères. Tous les résultats des sections précédentes peuvent alors être utilisés, si on normalise N_A par le nombre de blobs (N_A/g) et la taille des monomères a par la longueur de corrélation ξ , la constante de Hamacker A et le coefficient d'asymétrie β_s demeurant inchangés. La même renormalisation devrait être utilisée pour déterminer le potentiel extérieur en présence de lamelles ou de micelles (la théorie d'échelle prévoit alors $\gamma_{AS} \sim T/\xi^2$).

VI.2 Adsorption en solvant non sélectif.

Nous étudions dans ce paragraphe l'adsorption de copolymères biséquencés dans la limite où les deux séquences sont incompatibles et se trouvent dans un bon solvant commun^{165,166}. Le solvant pénètre alors complètement l'ancre A qui peut donc être décrite, comme dans le cas d'homopolymères dans la section II.3, par une couche adsorbée auto-similaire. Cette couche adsorbée est très diluée et les forces de van der Waals, qui jouent un rôle capital

en solvant sélectif n'ont ici aucune importance²⁰. Une autre différence avec l'adsorption en solvant sélectif est le rôle des mésophases en volume : pour un solvant non sélectif la formation de mésophases n'est attendue que pour des solutions dans le régime semi-dilué¹³¹. En nous cantonnant aux régimes dilués, nous pouvons donc supposer que la solution en volume est isotrope et homogène.

Ce paragraphe est organisé de la façon suivante. Dans la prochaine section nous construisons une théorie de champ-moyen de l'adsorption et discutons les principales caractéristiques géométriques de la couche : l'épaisseur d de l'ancre, l'épaisseur L de la bouée et la densité de chaînes σ . Ensuite nous introduirons les modifications nécessaires au calcul en bon solvant, suivant l'approche de Widom-Cahn-de Gennes (voir section II.3.b). Dans la limite des très fortes asymétries la couche d'ancrage n'est plus continue et forme des petits îlots sur la surface. Nous discuterons cette limite dans une dernière section.

VI.2.a Théorie de champ moyen.

Nous étudions l'adsorption de copolymères biséquencés sur une surface plane idéale. Les deux séquences sont en bon solvant. v_A et v_B sont leurs paramètres de volume exclu ($v_A \geq 0, v_B \geq 0$). La séquence A est fortement attirée par la surface, la séquence B est fortement repoussée. Les polymères A et B sont incompatibles, c'est-à-dire que leur paramètre d'interaction mutuelle χ_{AB} est positif et grand. Dans une théorie de champ moyen les rayons de giration des deux séquences isolées dans le solvant sont $R_A = N_A^{\frac{1}{2}}a$ et $R_B = N_B^{\frac{1}{2}}a$, N_A et N_B étant les degrés de polymérisation respectifs et a la taille d'un monomère que nous supposons identique pour les deux séquences. Le paramètre d'asymétrie s'écrit dans ce cas

$$\beta_{cm} = \frac{R_B}{R_A} = \left(\frac{N_B}{N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.35})$$

Dans ce qui suit nous prendrons toujours $\beta_{cm} > 1$.

La solution extérieure en équilibre avec la couche adsorbée a une concentration en monomères ϕ_b . Cette solution se trouve dans le régime dilué et impose un potentiel chimique μ_{ex} et une pression osmotique Π_{ex} .

$$\begin{aligned} \mu_{ex} &= T \ln \phi_b \\ \frac{\Pi_{ex}}{T} &= \frac{\phi_b}{N_A + N_B} \end{aligned} \quad (\text{VI.36})$$

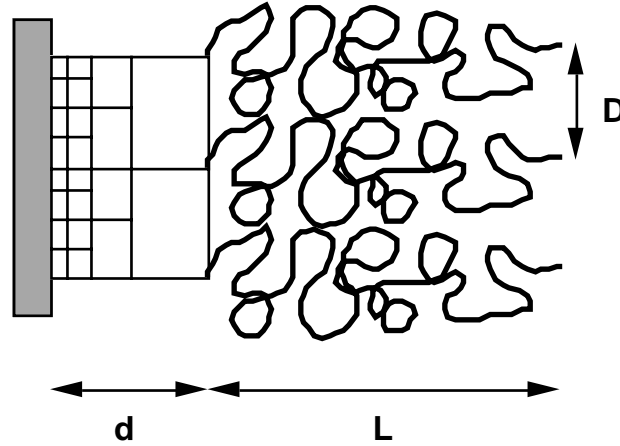


Figure VI.4 Structure d'une couche adsorbée de copolymère biséquencé. La séquence A est attirée par la surface et forme une couche auto-similaire. La séquence B forme une brosse à l'extérieur.

La figure (VI.4) montre la structure de la couche adsorbée. Les séquences A forment une couche auto-similaire gonflée par le solvant et les séquences B forment une couche greffée.

Les caractéristiques de la couche sont obtenues par minimisation du grand potentiel

$$\Omega = F_A + F_B - \mu_{ex}\sigma a^{-2} + \Pi_{ex}(L + d) \quad (\text{VI.37})$$

F_A et F_B sont les énergies libres des couches A et B ; σ est la densité de chaînes sur la surface, $\sigma = \left(\frac{a}{D}\right)^2$, D étant la distance moyenne entre points de jonction; L est l'épaisseur de la bouée et d celle de l'ancre.

L'énergie libre de la couche greffée F_B , est donnée par l'équation (II.102)

$$\frac{F_B a^2}{T} = \frac{3}{2}\sigma \frac{L^2}{N_B a^2} + \frac{1}{2}v_B \frac{a}{L} N_B^2 \sigma^2 \quad (\text{VI.38})$$

Les séquences A sont dans le régime semi-dilué, la concentration ϕ de monomères A décroît avec la distance z à la paroi. La fonctionnelle d'énergie libre d'une telle couche peut être écrite en fonction du paramètre d'ordre $\psi = \phi^{1/2}$, comme nous l'avons discuté au paragraphe (II.3)

$$\frac{F_A a^2}{T} = -\gamma\phi_s + \int_0^\infty \left[\frac{a^2}{6} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + \frac{v_A}{2} \psi^4 \right] \frac{dz}{a} \quad (\text{VI.39})$$

où ϕ_s est la concentration en surface. Le premier terme rend compte de l'énergie de contact monomère-paroi. Dans la limite des fortes adsorptions l'énergie libre γ est de l'ordre de l'unité. Le terme de gradient rend compte de l'élasticité des polymères et le dernier terme des interactions de volume exclu. Parce que les deux séquences sont connectées dans un

seul copolymère, le nombre de séquences par unité de surface est le même dans les deux couches

$$\sigma = \frac{1}{N_A} \int_0^\infty \phi(z) \frac{dz}{a} \quad (\text{VI.40})$$

De façon à tenir compte de cette contrainte, nous introduisons un multiplicateur de Lagrange λ et nous minimisons

$$\Omega' = \Omega - \lambda T a^{-2} \left[\sigma - \frac{1}{N_A} \int_0^\infty \phi(z) \frac{dz}{a} \right] \quad (\text{VI.41})$$

par rapport aux trois variables indépendantes σ , L and ψ .

La minimisation de Ω' par rapport à L donne l'épaisseur habituelle de la couche greffée L et l'énergie libre F_B (La pression extérieure Π_{ex} donne toujours une contribution négligeable)

$$\begin{aligned} L &= k_0 N_B \sigma^{\frac{1}{3}} v_B^{\frac{1}{3}} a \\ \frac{F_B a^2}{T} &= k_1 N_B \sigma^{\frac{5}{3}} v_B^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (\text{VI.42})$$

où k_0 et k_1 sont des constantes numériques de l'ordre de l'unité.

La minimisation par rapport à σ donne une relation entre λ et σ

$$\frac{5}{3} k_1 N_B \sigma^{\frac{2}{3}} v_B^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{\mu_{ex}}{T} + \lambda \right) = 0 \quad (\text{VI.43})$$

La minimisation par rapport à ψ est effectuée en utilisant l'équation d'Euler-Lagrange

$$\frac{a^2}{6} \frac{d^2 \psi}{dz^2} = v_A \psi^3 + \frac{\lambda}{N_A} \psi \quad (\text{VI.44})$$

Pour des grandes valeurs de z la concentration de monomères A devient très petite car les deux séquences sont très incompatibles¹⁶⁶, nous écrivons donc : $\lim_{z \rightarrow \infty} \psi = 0$. La condition aux limites sur la surface est obtenue en minimisant le grand potentiel par rapport à la concentration de surface ϕ_s

$$\frac{1}{\psi_s} \frac{d\psi}{dz} \Big|_{z=0} = -\frac{1}{2b} = -\frac{6\gamma}{a} \quad (\text{VI.45})$$

La taille b de la région proximale est, dans le cas de forte adsorption ($\gamma \sim 1$) que nous considérons ici, de l'ordre de la taille a d'un monomère.

Avec ces conditions aux limites la solution de l'équation (VI.44) devient

$$\psi(z) = \frac{a}{d(3v_A)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{sh\left(\frac{z+z_0}{d}\right)} \quad (\text{VI.46})$$

où l'épaisseur d de l'ancre est donnée par

$$d = a \left(\frac{N_A}{6\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.47})$$

La longueur z_0 est calculée par l'équation (VI.45)

$$\coth \frac{z_0}{d} = \frac{d}{2b} \quad (\text{VI.48})$$

Dans la limite des fortes adsorptions $b \ll d$ et $z_0 = 2b$.

Près de la paroi ($(z + z_0) \ll d$) le profil de concentration des monomères a la même forme que dans le cas de l'adsorption de homopolymères, donnée par l'équation (II.67) :

$$\phi(z) = \frac{1}{3v_A} \left(\frac{a}{z + z_0} \right)^2 \quad (\text{VI.49})$$

La présence des séquences B réduit le nombre de chaînes adsorbées par unité de surface car l'énergie de la brosse est positive ; toutefois elle ne change pas la forme du profil de concentration. La seule différence est la réduction de l'épaisseur de la couche, qui ne vaut pas R_A mais d . Aux distances supérieures à d , le profil de concentration des monomères A décroît exponentiellement vers zéro.

En insérant le profil de concentration $\phi(z)$ dans l'équation (VI.41), on obtient une relation reliant la densité σ et l'épaisseur d de l'ancre :

$$1 - \frac{2b}{d} = \sigma N_A \frac{6bv_A}{a} \quad (\text{VI.50})$$

En combinant les équations (VI.43, VI.47, VI.50) nous obtenons une équation pour la densité de surface σ ,

$$\frac{\mu_{ex}\alpha}{N_A} = \frac{\alpha' \beta_{cm}^2}{N_A^{\frac{2}{3}}} y^{\frac{2}{3}} - (1 - y)^2 \quad (\text{VI.51})$$

où nous avons introduit la densité de surface réduite $y = \frac{6b}{a} v_A \sigma N_A$ et les constantes numériques de l'ordre de l'unité α et α' : $\alpha = \frac{a}{6bv_A}$ and $\alpha' = \frac{5}{3} \frac{k_1 v_B^{\frac{2}{3}}}{(3v_A)^{\frac{5}{3}}} \left(\frac{a}{2b} \right)^{\frac{5}{3}}$. Puisque il n'y a pas de formation de mésophases dans le solvant le potentiel chimique est négligeable dans l'équation (VI.51) dès que la concentration de chaînes ϕ_b a une valeur finie ($\phi_b \gg \exp\{-N_A\}$). Nous pouvons distinguer deux régimes suivant la valeur du coefficient d'asymétrie β_{cm} .

i. Dans la limite où $\beta_{cm} \ll N_A^{\frac{1}{3}}$, $y = 1$ et la densité de surface s'écrit

$$\sigma = \frac{a}{6bv_A} \frac{1}{N_A} \left[1 - \frac{\beta_{cm}}{N_A^{\frac{1}{3}}} \sqrt{\alpha'} \right] \quad (\text{VI.52})$$

L'épaisseur de l'ancre peut alors être calculée d'après la relation (VI.50)

$$d = \frac{2bN_A^{\frac{1}{3}}}{\beta_{cm}\sqrt{\alpha'}} \sim \frac{N_A^{\frac{5}{6}}}{N_B^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{VI.53})$$

L'épaisseur L de la brosse vaut

$$L = \alpha'' N_B^{\frac{2}{3}} a \beta_{cm}^{\frac{2}{3}} \sim \frac{N_B}{N_A^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{VI.54})$$

Il peut-être vérifié directement que $\sigma R_B^2 \sim \beta \gg 1$ et que les séquences B sont effectivement étirées. L'épaisseur d de la couche A dépend de la masse N_A avec une puissance supérieure à $1/2$. Néanmoins, le coefficient d'asymétrie β_{cm} est plus grand que 1 et $d < N_A^{\frac{1}{3}} a < R_A$. La contrainte introduite par le confinement des séquences B ne change pas le profil de concentration, mais diminue l'épaisseur de la couche qui diminue lorsque β_{cm} augmente.

ii. Quand l'asymétrie β_{cm} est plus grande que $N_A^{\frac{1}{3}}$, l'équation (VI.51) conduit à une densité de surface :

$$\sigma \simeq \frac{a}{6v_A b \alpha^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\beta^2} \quad (\text{VI.55})$$

Ce résultat ne semble pas très significatif, car il conduit à une distance entre points de jonction plus grande que le rayon de giration et à une épaisseur de la couche A de l'ordre de la taille du monomère. La description de couche continue que nous avons choisie n'est donc pas adaptée à ce régime et nous la discuterons plus en détail dans le cadre de la description en bon solvant dans la section VI.2.c.

VI.2.b Théorie d'échelle.

La théorie de champ moyen donne une bonne description qualitative de la couche adsorbée. Néanmoins, elle ne prend pas en compte les corrélations de concentration induites par les effets de volume exclu. Il faut donc prendre en compte les bonnes dépendances d'échelle, si nous voulons utiliser ces résultats de façon quantitative. Dans un bon solvant

les rayons de giration des deux séquences s'écrivent $R_{FA} = N_A^{\frac{3}{5}}a$, $R_{FB} = N_B^{\frac{3}{5}}a$. Nous changeons donc la définition du coefficient d'asymétrie

$$\beta_{bs} = \frac{R_{FB}}{R_{FA}} = \left(\frac{N_B}{N_A} \right)^{\frac{3}{5}}$$

Dans le grand potentiel Ω' , qui gouverne la structure de la couche adsorbée, les énergies libres F_A et F_B doivent être modifiées. D'après (II.105,II.106) l'énergie de la brosse et son épaisseur s'écrivent en bon solvant

$$\begin{aligned} \frac{F_B a^2}{T} &\sim N_B \sigma^{\frac{11}{6}} \\ L &\sim N_B a \sigma^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{VI.56})$$

Dans cette section nous nous intéresserons aux variations d'échelle des principales grandeurs avec les masses N_A , N_B , nous "oublierons" systématiquement tous les coefficients.

La fonctionnelle d'énergie de la partie A devient, dans l'approche de Widom-Cahn-de Gennes

$$\frac{F_A a^2}{T} = -\gamma \phi_s + \int_0^\infty \frac{\alpha a^2}{\xi^3} \left[1 + \left(m \frac{\xi}{\phi} \frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right] dz \quad (\text{VI.57})$$

où ϕ est, comme précédemment la concentration locale de monomères, ξ la longueur de corrélation en bon solvant ($\xi \sim \phi^{-\frac{3}{4}}$) ; m et α deux constantes numériques de l'ordre de l'unité.

La minimisation du grand potentiel Ω' par rapport à la densité σ conduit à

$$\lambda + \frac{\mu_{ex}}{T} = N_B \sigma^{\frac{5}{6}} \quad (\text{VI.58})$$

Le potentiel chimique extérieur μ_{ex} a une contribution négligeable quand la solution est diluée. Le profil de concentration dans la couche A est obtenu par minimisation de Ω' par rapport à ϕ . Proche de la paroi, à une distance z plus petite que d , le multiplicateur de Lagrange contribue faiblement à l'équation (VI.41) et nous obtenons le profil auto-similaire habituel

$$\begin{aligned} \xi(\phi) &= z \\ \phi(z) &\sim z^{-\frac{4}{3}} \end{aligned} \quad (\text{VI.59})$$

L'épaisseur de la couche adsorbée vaut

$$d = \left(\frac{N_A}{\lambda} \right)^{\frac{3}{5}} a \quad (\text{VI.60})$$

Comme en champ moyen, la forme du profil de concentration n'est pas perturbée par la présence des séquences B , mais l'épaisseur de la couche est réduite.

Aux distances plus grandes que d , le profil de concentration rejoint rapidement la valeur nulle : $\phi(z) \sim \frac{1}{\lambda^4 z^8}$. Il n'est pas clair toutefois que la forme de l'énergie (VI.57) garde sa validité dans ce régime.

Reportant le profil de concentration dans l'équation de conservation (VI.39), il vient

$$N_A \sigma = 1 - \left(\frac{a}{d}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{VI.61})$$

Les caractéristiques géométriques de la couche adsorbée sont données par les équations (VI.58, VI.60, VI.61). Nous considérons ici uniquement la limite, où le coefficient d'asymétrie reste plus petit que $N_A^{\frac{1}{2}}$, c'est-à-dire dans la limite où la description continue de la couche A garde un sens

$$\begin{aligned} \sigma &\sim \frac{1}{N_A} \\ d &\sim \frac{N_A^{\frac{1}{2}}}{\beta} \\ L &\sim N_B^{\frac{2}{3}} \beta^{\frac{1}{3}} \sim N_B N_A^{-\frac{1}{3}} a \end{aligned} \quad (\text{VI.62})$$

Ces résultats sont assez similaires à ceux obtenus en champ moyen, même si les dépendances d'échelle conduisent à des épaisseurs légèrement supérieures.

VI.2.c Couche discontinue : régimes dilué et semi-dilué.

Les résultats précédents gardent un sens seulement si l'ancre est continue de façon à pouvoir être considérée comme une solution semi-diluée. Ils exigent en particulier que l'épaisseur de la couche soit plus grande que la taille a d'un monomère. Ceci est évidemment le cas quand les copolymères ne sont pas très asymétriques mais cesse d'être vrai pour des asymétries plus grandes que $N_A^{1/2}$. Nous considérons d'abord le cas où le coefficient β_{bs} est extrêmement grand. La couche adsorbée se casse alors en des petits îlots de chaînes individuelles, comme le montre la figure (VI.5). Comme dans le cas de l'adsorption d'une chaîne homopolymères isolée, la séquence A forme une crêpe plate bidimensionnelle, d'épaisseur d de l'ordre de a , la taille d'un monomère (dans la limite de l'adsorption forte que nous considérons ici). Le rayon de ces crêpes est le rayon d'une chaîne de volume exclu à deux dimensions

$$R_A = N_A^{\frac{3}{4}} a \quad (\text{VI.63})$$

Les chaînes ne s'interpénètrent pas à condition que la densité de surface soit inférieure à la concentration de recouvrement à deux dimensions

$$\sigma^* = \frac{a^2}{R_A^2} = N_A^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{VI.64})$$

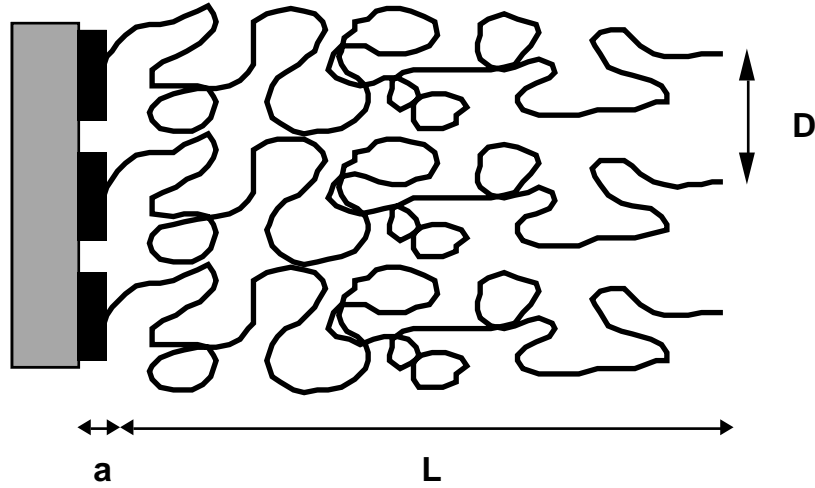


Figure VI.5 Régime discontinu : pour des très fortes asymétries la couche A forme un ensemble de petits îlots d'épaisseur a . Les chaînes B sont toujours étirées, à l'exception des très faibles concentrations de volume.

Les séquences B forment une brosse dès que $\sigma \frac{R_B^2}{a^2} \gg 1$, R_B étant le rayon de Flory. Si $\sigma \frac{R_{FB}^2}{a^2} \ll 1$ la bouée est aussi discontinue.

Dans cette géométrie le grand potentiel qui gouverne la structure de la couche s'écrit

$$\Omega = F_A + F_B + F_{trans} - \mu_{ex} \sigma a^{-2} \quad (\text{VI.65})$$

où μ_{ex} est le potentiel chimique donné par l'équation (VI.34). Comme habituellement nous avons négligé la contribution de la pression osmotique.

F_{trans} est l'entropie de translation des chaînes sur la surface

$$\frac{F_{trans} a^2}{T} = \sigma \ln \sigma \quad (\text{VI.66})$$

F_B est l'énergie de la brosse donnée par l'équation (VI.56) et F_A est l'énergie libre d'adsorption des séquences A. L'énergie d'adsorption d'une chaîne est proportionnelle au nombre de monomères N_A

$$\frac{F_A a^2}{T} = -\delta \sigma N_A \quad (\text{VI.67})$$

δ étant un nombre de l'ordre de l'unité dépendant de l'énergie d'adsorption γ .

Quand $\sigma R_{FB}^2 \ll 1$ l'énergie de la brosse est petite et

$$\sigma = \exp\left\{N_A \delta + \frac{\mu_{ex}}{T}\right\} \sim \phi_b e^{\delta N_A} \quad (\text{VI.68})$$

Ceci n'est possible que pour des concentrations ϕ_b extrêmement petites

$$\phi_b < \frac{1}{N_B^{\frac{5}{6}}} \exp\{-N_A \delta\} \quad (\text{VI.69})$$

Dès que la concentration ϕ_b est finie la bouée devient continue (l'ancre pouvant encore rester discontinue) et les contributions de l'énergie de translation F_{trans} et du potentiel chimique μ_{ex} sont négligeables dans l'équation (VI.65).

La densité de surface dépend fortement du coefficient d'asymétrie β_{bs}

$$\sigma = \beta_{bs}^{-2} \quad (\text{VI.70})$$

La couche A forme donc une solution diluée à deux dimensions si β_{bs} est plus grand que $N_A^{\frac{3}{4}}$. Quand $\beta_{bs} < N_A^{\frac{3}{4}}$ les séquences A forment une solution semi-diluée dont les propriétés ont été discutées par Bouchaud et Daoud⁶⁷. Les séquences A commencent à cette concentration à former des boucles mais l'épaisseur moyenne de la couche reste de l'ordre de la taille d'un monomère. La densité des chaînes dans ce régime semi-dilué est donnée par l'équation (VI.70). Le régime semi-dilué rejoint le régime continu de la section précédente pour $\beta_{bs} = N_A^{\frac{1}{2}}$. Dans le cas de la couche adsorbée d'homopolymères étudiée par Bouchaud et Daoud, le régime semi-dilué est obtenu pour des concentration très basses et expérimentalement inaccessibles. L'étude de l'adsorption de copolymères pourrait peut-être rendre ce régime accessible par un choix judicieux de l'asymétrie.

Dans les deux régimes (dilué et semi-dilué) l'épaisseur de la couche greffée ne croît pas linéairement avec la masse des séquences B

$$L = N_B^{\frac{3}{5}} N_A^{\frac{2}{5}} a \quad (\text{VI.71})$$

Cette épaisseur est tout de même, et grâce à la dépendance avec N_A , beaucoup plus grande que le rayon de giration des chaînes isolées dans le solvant.

VI.3 Discussion et comparaison avec l'expérience.

- Au paragraphe VI.1, nous avons étudié l'adsorption de copolymères biséquencés sur une paroi solide, en présence d'un solvant sélectif. La possibilité de formation de mésophases,

dans la solution en équilibre avec la couche adsorbée, a été prise en compte. Nous avons trouvé quatre régimes différents, dépendant de la valeur du potentiel chimique μ_{ex} .

Dans les solutions très diluées la théorie prédit un seuil d'adsorption qui dépend essentiellement du pouvoir d'étalement et de la valeur de la constante d'Hamacker d'un fondu de séquences A . Au dessus de ce seuil l'adsorption est contrôlée par les forces de van der Waals (régime de Rollin) et l'épaisseur de la couche adsorbée varie comme $\ln \phi_b^{-1/3}$, où ϕ_b est la fraction de volume des chaînes. Ce régime existe pour des concentrations très faibles et, exception faite des cas de petites séquences non solubles, il peut ne pas être observable.

Aux concentrations plus élevées les chaînes s'organisent pour former des micelles dans la solution. En utilisant les résultats du chapitre V, nous avons mis en évidence deux régimes principaux, dépendants de la valeur du coefficient d'asymétrie des chaînes. Quand ce coefficient est beaucoup plus grand que l'unité (les séquences solubles beaucoup plus grandes que les séquences non solubles) la structure de la couche adsorbée dépend de l'équilibre entre les forces de van der Waals et l'énergie de la bouée. L'épaisseur de la bouée suit approximativement une variation linéaire avec la masse des séquences B . Dans la limite opposée (partie non-soluble beaucoup plus grande que la partie soluble) les chaînes de l'ancre sont étirées et c'est leur énergie qui équilibre l'effet du potentiel chimique. Les caractéristiques des copolymères dans la couche adsorbée sont alors identiques à celles des copolymères dans les micelles.

Si la solution, à une concentration encore plus élevée, est constitué d'une phase lamellaire, le résultat important est que, pour des forces de van der Waals pas trop importantes, la structure de la couche adsorbée est la même que la structure de la lamelle.

Un des principaux résultats de cette théorie est la dépendance de la structure de la couche adsorbée avec le comportement des copolymères en volume. L'autre point important est le rôle des forces à longue portée.

- Même si la manière la plus simple d'enduire un colloïde avec une couche de polymères greffés semble être l'adsorption de copolymères biséquences en solvant sélectif, les résultats du paragraphe VI.2 montrent que la formation de telles couches est possible aussi en bon solvant quand une des séquences est fortement attirée par la surface et l'autre fortement repoussée.

A l'équilibre thermodynamique, quand l'adsorption s'effectue à partir d'une solution diluée, la structure de la couche adsorbée est essentiellement gouvernée par le coefficient d'asymétrie des chaînes β_{bs} . Un résumé de la conformation des chaînes en fonction de β_{bs}

β	régime 3d $1 < \beta < N_A^{1/2}$	2d semi-dilué $N_A^{1/2} < \beta < N_A^{3/4}$	2d dilué $\beta > N_A^{3/4}$
$\sigma \approx$	$\frac{1}{N_A}$	β^{-2}	β^{-2}
$d \approx$	$\frac{N_A^{1/2}}{\beta} a$	a	a
$L \approx$	$N_B N_A^{1/3} a$	$N_B^{3/5} N_A^{2/5} a$	$N_B^{3/5} N_A^{2/5} a$

Figure VI.6 Configuration du copolymère en fonction de l'asymétrie $\beta = \frac{R_B}{R_A}$.

est présenté dans la figure (VI.6).

Quand β_{bs} est plus petit que $N_A^{1/2}$, la couche A est une couche auto-similaire de profil de concentration identique à celui d'une couche adsorbée d'homopolymères mais d'épaisseur réduite par la présence des séquences B , qui par ailleurs induisent une densité de surface plus petite. La couche extérieure (bouée) est une couche greffée dont l'épaisseur varie linéairement avec la la masse des séquences. Quand β_{bs} est plus grand que $N_A^{1/2}$ l'épaisseur de l'ancre est de l'ordre de la taille d'un monomère a , et forme une solution de polymères quasi bidimensionnelle. Cette solution transite d'un régime dilué vers un régime semi-dilué quand l'asymétrie traverse la valeur de raccordement $\beta_{bs} = N_A^{3/4}$.

Ces résultats ont été obtenus sous l'hypothèse d'équilibre thermodynamique qui peut ne pas être atteint expérimentalement. Si, par exemple, une couche sous-saturée existe déjà sur la paroi, la bouée peut constituer une barrière de potentiel très élevée qui rendra plus difficile l'adsorption de nouvelles chaînes. Une manière de former une couche à l'équilibre serait peut être d'adsorber d'abord une couche d'homopolymères avec une extrémité initiatrice et effectuer *in situ* la polymérisation des séquences B . Le problème de la possibilité d'atteindre l'équilibre thermodynamique relève évidemment de la dynamique d'adsorption : celle-ci serait une extension naturelle de ce travail.

- Les prédictions de la théorie peuvent être directement testées à des résultats obtenus par une des nombreuses techniques décrites au chapitre II, mais il n'y a presque pas encore de résultats systématiques sur ces systèmes. Parmi les résultats disponibles sur l'adsorption

de copolymères citons ceux de Tirrell *et al.* ⁴⁸, Klein *et al.* ⁹⁰ et Hair *et al.* ⁴⁷ obtenus avec une machine de forces. Il apparaît néanmoins que, dans beaucoup de cas, le solvant n'est ni très sélectif ni non sélectif.

De surcroît, pour les résultats connus en solvant "raisonnablement sélectif", peu d'attention a été prêtée au comportement de volume de la solution en équilibre avec la couche. Ce point précis empêche une comparaison détaillée avec les résultats de Tirrell *et al.* sur l'adsorption de copolymères biséquencés de polystyrène-polyvinylpyridine sur le mica, à partir du toluène. Même si le bon ordre de grandeur peut être obtenu pour la taille de la couche adsorbée, en supposant par exemple l'existence de mésophases micellaires en volume, il faudrait contrôler cette information (par exemple en vérifiant par diffusion quasi-élastique de lumière ou par mesures de viscosité si des mésophases sont présentes dans la solution).

A notre connaissance le seul résultat qui semble être clairement en solvant non sélectif est celui de Hair *et al.* . La figure (VI.7) établit une comparaison naïve (en appliquant directement les résultats de l'équation (VI.63), sans souci des préfacteurs et sans ajustement) entre les prédictions d'échelle de la théorie et les résultats expérimentaux. L'accord semble très raisonnable.

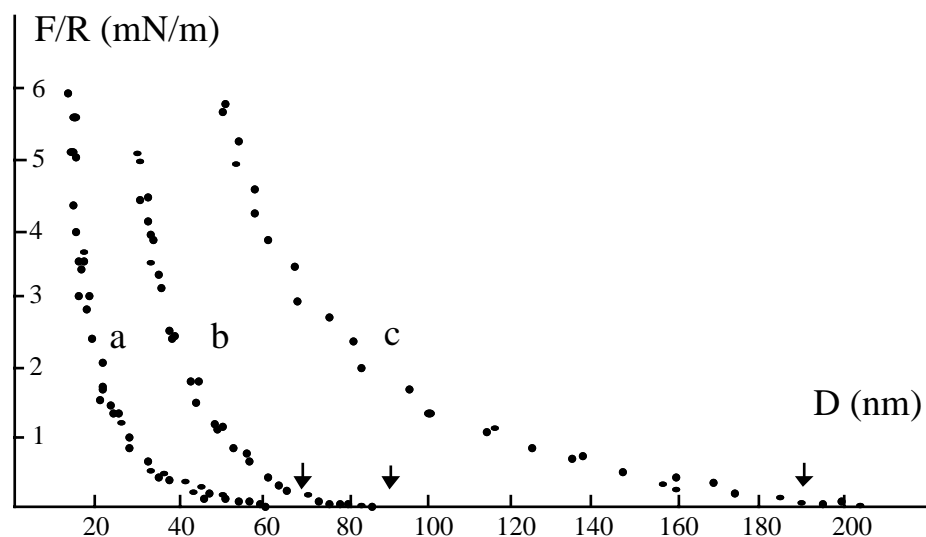


Figure VI.7 Comparaison des prévisions théoriques de l'équation (VI.63) pour l'épaisseur d'une couche adsorbée de copolymères biséquencés en bon solvant, et les résultats expérimentaux de Hair *et al.* ⁴⁷. Ces résultats ont été obtenus par mesure de forces sur des couches adsorbées de P.O.E.- P.S. dans le toluène. Les couples P.O.E.- P.S. ont les masses suivantes (en milliers) : a) 18-90 ; b) 8-92 ; c) 20-250. Les prévisions théoriques sont indiquées par les flèches.

ADSORPTION DE COPOLYMÈRES STATISTIQUES

Nous avons distingué au deuxième chapitre deux mécanismes d'interaction, entre une solution de polymères et la surface, qui conduisent à deux configurations différentes de la couche interfaciale.

- Les couches adsorbées sont formées de polymères dont tous les monomères sont attirés par la surface. Une couche adsorbée, en équilibre avec une solution diluée de polymères, peut être considérée localement comme une solution semi-diluée dont la longueur de corrélation est fixée par la distance à la paroi. Son épaisseur est de l'ordre de R_G , le rayon de giration des chaînes dans le solvant.

- Les couches greffées (que l'on nomme aussi "brosses") sont formées par des polymères non-adsorbants, connectés par une extrémité à la surface. Quand la densité de greffage est suffisamment élevée les chaînes sont étirées et l'épaisseur de la couche est plusieurs fois supérieure au rayon de giration R_G .

Dans le chapitre précédent nous avons étendu l'étude de l'adsorption à des structures du type copolymères biséquencés, qui peuvent être utilisés comme un autre moyen pour former des brosses, une des séquences jouant le rôle de séquence d'ancrage.

Ce chapitre est la version française d'un article soumis à *Macromolecules*¹⁶⁷. Nous nous

intéressons à une autre architecture copolymère, où les monomères adsorbants A ne sont pas regroupés dans une séquence, mais distribués au long d'une chaîne non adsorbante de monomères B , de manière régulière ou statistique. Ce cas est intermédiaire entre les deux situations décrites pour les homopolymères (adsorption ou greffage). Quand la fraction f de monomères A est proche de l'unité, la couche interfaciale a une structure de couche adsorbée formant donc des boucles sur la surface. Dans l'autre limite où chaque chaîne ne contient qu'un monomère fortement adsorbant, on obtient une couche greffée dont les chaînes sont étirées (même lorsque le monomère adsorbant ne se trouve pas en extrémité de chaîne, la structure résultante est qualitativement identique). Nous envisageons ci-dessous le cas $0 \ll f \ll 1$, où l'on espère une structure intermédiaire qui forme encore des boucles sur la surface, mais où les chaînes sont légèrement étirées. Nous étudions la structure de ces boucles d'abord dans le cas de l'adsorption d'une chaîne isolée, puis pour l'adsorption à partir d'une solution diluée.

Une manière utile de visualiser la chaîne de copolymère statistique consiste à regrouper les monomères en blobs contenant chacun un monomère adsorbant A . Le nombre moyen de monomères par blob est $P = f^{-1}$ et le nombre de blobs par chaîne $N = \frac{M}{P} = fM$, M étant le degré de polymérisation de la chaîne. Une des hypothèses que nous faisons, est que le désordre n'est pas un paramètre pertinent et que les propriétés de la chaîne de copolymère statistique ne sont pas très différentes d'une chaîne où tous les blobs ont exactement P ($\gg 1$) monomères. Ceci est sûrement vrai si la variance de la distributions des tailles des blobs est petite comparée à la taille moyenne P . Nous espérons que cette hypothèse reste valable aussi dans la limite, où les monomères A sont très fortement adsorbés et les monomères B très fortement repoussés. Pour des adsorptions et déplétions faibles ou proches du seuil d'adsorption l'effet de désordre peut devenir pertinent, mais sa prise en compte n'entre pas dans les ambitions de ce travail^{168,169}.

Le chapitre est organisé de la façon suivante : dans le premier paragraphe nous traitons de l'adsorption d'un blob avec un seul monomère adsorbant, sur des parois pénétrables et impénétrables. Les résultats sont utilisés dans le deuxième paragraphe pour étudier l'adsorption de la chaîne copolymère. Nous utilisons dans cette étude un développement en perturbation, qui peut être sommé exactement pour calculer le propagateur de la chaîne. Les résultats sont en accord avec des arguments du type Flory. Le troisième paragraphe est consacré à l'étude du problème plus réaliste de l'adsorption d'une solution diluée en bon solvant. Nous proposons ici un modèle de blobs pour rendre compte de la structure de la couche adsorbée. Nous discuterons l'ensemble de nos résultats dans le dernier paragraphe.

VII.1 Chaîne adsorbée par une extrémité.

Nous envisageons ici le comportement d'un blob du copolymère avec un seul monomère adsorbant. Celui-ci se trouve en extrémité de chaîne mais le même calcul pourrait être effectué pour un monomère situé ailleurs. Nous utiliserons le formalisme présenté au paragraphe (II.1) pour l'adsorption d'une chaîne gaussienne.

Puisque le monomère adsorbant se trouve en bout de chaîne, le propagateur des $N - 1$ premiers monomères $G_{N-1}^0(z, z')$ est celui d'une chaîne libre :

$$G_N^0(z, z') = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{3(z - z')^2}{2Na^2} \right) \quad \text{paroi pénétrable}$$

$$G_N^i(z, z') = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{3(z - z')^2}{2Na^2} \right) - \exp\left(\frac{3(z + z')^2}{2Na^2} \right) \right] \quad \text{paroi impénétrable}$$
(VII.1)

L'addition du monomère adsorbant ne change le propagateur que d'un facteur de Boltzmann

$$G_N(z, z') = G_N^0(z, z') \exp\left[-\frac{U(z)}{T}\right] \quad \text{(VII.1a)}$$

Utilisant les potentiels II.12 et II.24, respectivement pour les surfaces impénétrables et pénétrables, on obtient

$$G_N(z, z') = G_N^0(z, z') + \frac{\delta a}{6} \delta(z) G_N^0(z, z') \quad \text{paroi pénétrable}$$

$$G_N(z, z') = G_N^i(z, z') + \frac{\delta a}{6} \delta(z - b) G_N^i(z, z') \quad \text{paroi impénétrable}$$
(VII.1b)

Le profil de concentration pour la paroi pénétrable s'écrit en reportant (VII.1b) dans (I.4)

$$c(\bar{z}) = \frac{N}{V + \frac{\delta a A}{6}} \left[1 + \frac{\delta}{\sqrt{6\pi N}} \left[\exp(-\bar{z}^2) - |\bar{z}| \operatorname{erfc}(|\bar{z}|) \right] \right] \quad \text{(VII.2)}$$

où on a posé $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2 N} \right)^{\frac{1}{2}} z$. A est la surface totale et V le volume. Si l'attraction a une valeur finie ($\delta a A < V$), la concentration varie inversement avec le volume, indiquant que la chaîne n'est pas confinée près de l'interface. Au voisinage de celle-ci, sur une distance de l'ordre du rayon de giration $R_G \sim N^{\frac{1}{2}} a$, la concentration est plus élevée que la concentration à l'infini $\frac{N}{V}$, elle est représentée sur la figure (VII.1). Dans la limite des attractions infinies on retrouve le résultat (II.36) obtenu pour une chaîne greffée et le polymère est confiné à l'interface.

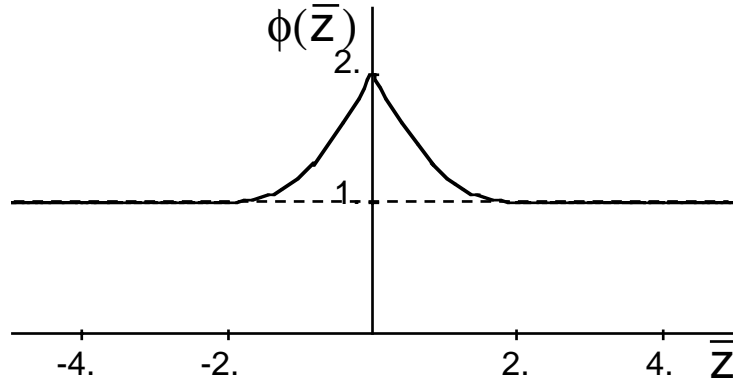


Figure VII.1 Profil de concentration d'une chaîne gaussienne adsorbée par l'une de ses extrémités sur une paroi pénétrable. $\phi(\bar{z}) = \frac{c^i(\bar{z})}{c^i(\infty)}$. $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2N}\right)^{\frac{1}{2}} z$. L'énergie libre d'adsorption δ est de l'ordre de $N^{\frac{1}{2}}$.

De la même façon on trouve sur une paroi impénétrable

$$\begin{aligned}
 c(z) = \frac{N}{V} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{2a^2N}{3\pi S}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{\delta b}{6Pa}\right]\right]} & \left\{ 2 \operatorname{erf}(\bar{z}) - \operatorname{erf}(2\bar{z}) \right. \\
 + \frac{4\bar{z}}{\sqrt{\pi}} \left(\exp\{-\bar{z}^2\} - \exp\{-4\bar{z}^2\} \right) + 8\bar{z}^2 \left(\operatorname{erfc}(2\bar{z}) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\bar{z}) \right) & \left. \right\} \\
 + \frac{\delta a}{3} \left[\frac{3N}{2\pi a^2} \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[2 \exp\{-(\bar{z}^2 + \bar{b}^2)\} \operatorname{sh} 2\bar{z}\bar{b} - 2 \exp\{-(4\bar{z}^2 + \bar{b}^2)\} \operatorname{sh} 4\bar{z}\bar{b} \right] \right. & \\
 + \pi^{\frac{1}{2}} \left[(\bar{z} + \bar{b}) \operatorname{erfc}(\bar{z} + \bar{b}) - (\bar{z} - \bar{b}) \operatorname{erfc}(\bar{z} - \bar{b}) \right. & \\
 \left. \left. + (2\bar{z} - \bar{b}) \operatorname{erfc}(2\bar{z} - \bar{b}) - (2\bar{z} + \bar{b}) \operatorname{erfc}(2\bar{z} + \bar{b}) \right] \right\} & \quad (VII.3)
 \end{aligned}$$

où $\bar{b} = \left(\frac{3}{2a^2N}\right)^{\frac{1}{2}} b$. Le résultat est valable pour $z \geq b$, une expression légèrement différente doit être utilisée pour la petite région entre la paroi et le puits delta. La figure (VII.2) montre le profil de concentration pour deux valeurs différentes de δ . La principale différence par rapport au profil sur une paroi pénétrable, est l'existence d'une région de déplétion près de la paroi. Si $\delta \gg N$, l'attraction domine et la concentration atteint des valeurs plus grandes que la valeur à l'infini $c = N/V$. Notons que ceci ne correspond pas à un seuil d'adsorption, la chaîne ne devient localisée que pour une énergie d'attraction infinie (on rejoint alors la limite de chaîne greffée).

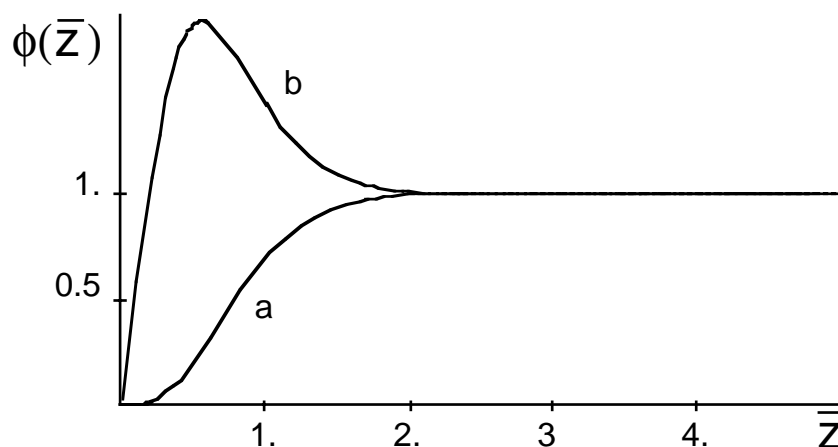


Figure VII.2 Profil de concentration d'une chaîne gaussienne adsorbée par une extrémité sur une paroi impénétrable. $\phi(\bar{z}) = \frac{c^i(\bar{z})}{c^i(\infty)}$. $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2N}\right)^{\frac{1}{2}} z$. L'énergie libre d'adsorption δ vaut $4N$ pour **b** et $0.5N$ pour **a**.

VII.2 Adsorption d'un copolymère statistique.

Dans cette section, nous discutons l'adsorption d'une chaîne de $M - N$ monomères B et de N monomères A . Nous supposons d'abord une distribution régulière des monomères A au long de la chaîne, qui est alors constituée de blocs de taille $P = \frac{M}{N}$, chaque bloc ayant un monomère A dans une extrémité et $P - 1$ monomères B . Les monomères A et B se comportent donc de façon équivalente en solution, seul leur comportement de surface est différent. Nous donnons aussi un exemple, où le nombre de monomères par bloc fluctue autour d'une valeur moyenne P_0 .

Il y a clairement deux limites différentes pour la conformation de la chaîne à l'interface. Si l'adsorption est très forte, tous les monomères adsorbants se trouvent sur la surface et la chaîne est greffée. Pour une faible attraction, il n'y a sur la surface qu'une fraction de monomères A , les autres se distribuent en épaisseur, dans le solvant. La configuration de la chaîne adsorbée est donc similaire à celle d'un homopolymère, mais avec des monomères renormalisés, les blocs.

VII.2.a Adsorption forte.

Dans la limite d'adsorption forte ($\delta \rightarrow \infty$), tous les monomères A sont sur la paroi et la chaîne est constituée d'une succession de boucles de monomères B . Le profil de concentration est alors simplement calculé en sommant la contribution de toutes les boucles. Celles-ci ont les deux extrémités sur la surface et il suffit d'appliquer la relation (II.37) au

propagateur gaussien pour obtenir le profil de concentration sur une paroi pénétrable

$$c(\bar{z}) = \frac{N}{Aa} \left(\frac{3\pi P}{2} \right)^2 \operatorname{erfc}(2|\bar{z}|) \quad (\text{VII.4})$$

où nous avons à nouveau utilisé la variable réduite $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2 P} \right)^{\frac{1}{2}} z$. Ce profil est tracé sur la figure (VII.3). La chaîne est confinée au voisinage de l'interface sur une distance de l'ordre de $P^{\frac{1}{2}}a$ et la concentration à l'origine a une valeur proche de $\frac{NP^{\frac{1}{2}}}{Aa}$.

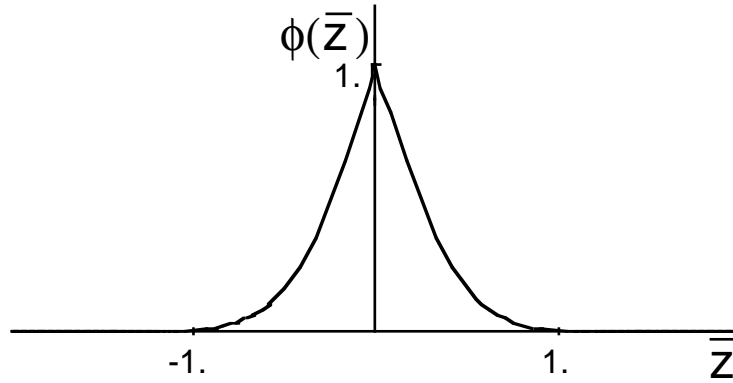


Figure VII.3 Profil de concentration d'une chaîne gaussienne greffée par les deux extrémités sur une paroi pénétrable. $\phi(\bar{z}) = \frac{c^i(\bar{z})}{c_{max}^i}$. $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2 P} \right)^{\frac{1}{2}} z$.

Un copolymère statistique aurait une distribution de tailles de blocs. Supposons, par exemple, que chaque blob ait P_i monomères avec un poids gaussien associé de moyenne P_0 et d'écart type moyen Δ . La concentration de monomères est alors obtenue en moyennant le profil de concentration et on obtient, jusqu'au deuxième ordre en Δ

$$\langle c(\bar{z}) \rangle \simeq \frac{N}{Aa} \left(\frac{3\pi P_0}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc}(2|\bar{z}|) \left[1 - \frac{\Delta^2}{8P_0^2} f(\bar{z}) \right] \quad (\text{VII.5})$$

où la fonction $f(\bar{z})$ varie doucement de $f(0) = 1$ jusqu'à $f(\bar{z}) \sim \bar{z}^3$ pour $\bar{z} \gg 1$. La divergence en loi de puissance n'est pas importante car aux grandes distances le profil décroît exponentiellement. La supposition de régularité du copolymère se voit donc justifiée à posteriori, si la distribution des valeurs de P n'est pas très large, i.e. si $\Delta < P_0$. La correction au profil de concentration est de l'ordre de $\left(\frac{\Delta}{P_0} \right)^2$. Ce résultat reste valable tout au long de cette section.

Au voisinage d'une paroi solide le profil de concentration peut être calculé comme précédemment en utilisant le propagateur $G_P^i(b, b)$ de l'équation (II.3). Le profil est montré

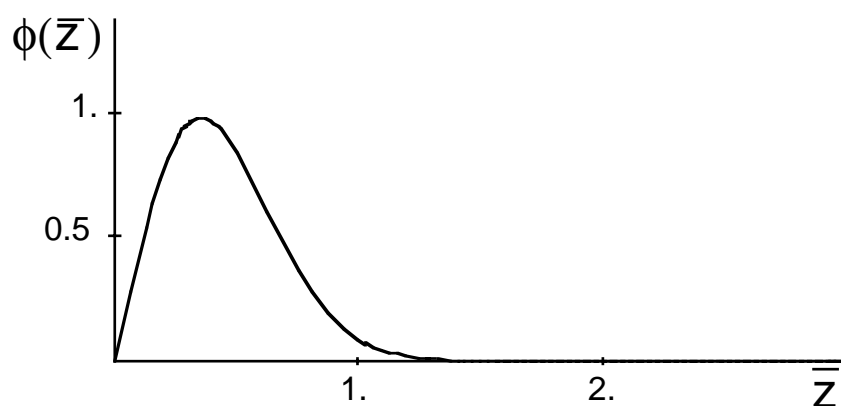


Figure VII.4 Profil de concentration d'une chaîne gaussienne, greffée par les deux extrémités sur une paroi impénétrable. $\phi(\bar{z}) = \frac{c^i(\bar{z})}{c_{max}^i}$. $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2P}\right)^{\frac{1}{2}} z$.

par la figure (VII.4). Ses principales caractéristiques sont similaires à celles de la chaîne greffée sur une paroi pénétrable : épaisseur de confinement de l'ordre de $P^{\frac{1}{2}}a$ et maximum de concentration proche de la valeur $\frac{NP^{\frac{1}{2}}}{Aa}$. Comme nous l'avons déjà remarqué, l'existence d'une paroi impénétrable introduit une couche de déplétion de l'ordre de $P^{\frac{1}{2}}a$, rayon de giration d'une boucle. Contrairement au cas de la déplétion pure (II.4), la concentration augmente ici linéairement (pour $z > b$) jusqu'à son maximum autour de $z \simeq P^{\frac{1}{2}}a$, et décroît ensuite jusqu'à zéro sur une distance $P^{\frac{1}{2}}a$.

VII.2.a Adsorption faible.

Théorie de Flory. Dans la limite des faibles adsorptions les monomères adsorbants A ont une énergie d'attraction δ finie. Il y a donc une distribution des positions des monomères A sur l'axe des z , deux de ces monomères étant connectés par une boucle de $P - 1$ monomères B . En termes de blobs ceci signifie que seule une certaine fraction de blobs se trouve sur la surface, tous les autres étant dans la solution. Soit D la distance sur laquelle la chaîne est confinée, D peut être estimée par l'argument habituel qui équilibre la perte d'entropie due au confinement et l'énergie gagnée par contact avec l'interface. Dans le cas d'une surface impénétrable, ceci s'écrit :

$$\left. \frac{F}{T} \right|_{ch} = -\frac{\delta}{P}\varphi M + \left(\frac{a}{D}\right)^2 M \quad (\text{VII.6})$$

Dans le premier terme du membre de droite, $\varphi = \frac{a}{D}$ est la fraction de monomères en contact avec la surface, dont une fraction $\frac{1}{P}$ (les monomères A) est capable de gagner une énergie $-\delta$. Le deuxième terme est la perte d'entropie par confinement d'une chaîne gaussienne de

M monomères confinée sur une distance D . La minimisation de cette énergie par rapport à D conduit à

$$D \sim \frac{aP}{\delta} \quad (\text{VII.7})$$

et on retrouve naturellement la limite de l'adsorption d'homopolymères — voir équation (II.26) — quand $P = 1$. D'après l'équation (VII.7), nous espérons que la chaîne copolymère ait des boucles dans le solvant de taille P supérieure aux tailles des boucles de la chaîne homopolymère. Cet argument de Flory peut être facilement modifié de façon à tenir compte des effet de bon solvant. Le seul terme que nous devons changer est le terme entropique qui devient $M \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{5}{3}}$. La minimisation donne alors

$$D \sim a \left(\frac{P}{\delta}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{VII.8})$$

Dans un bon solvant, l'augmentation de la taille des boucles est encore plus significative.

Un schéma identique peut être appliqué au calcul de l'adsorption sur une paroi solide mais deux difficultés nouvelles apparaissent. D'abord l'existence d'un seuil fini d'adsorption n'est pas prédite par l'argument de Flory, qui ne prend en compte que l'énergie libre de contact γ . Cette énergie libre est l'écart au seuil $\gamma = \delta - \delta_c$. Ensuite, comme nous l'avons constaté, il y a une couche de déplétion au voisinage de la paroi, sur une distance $P^{\frac{1}{2}}a$. La concentration augmentant de manière quadratique avec la distance à la paroi z , $c(z) \sim \frac{M}{DA} \frac{z^2}{Pa^2}$, la fraction de monomères dans le rayon du potentiel ($z < b$) vaut donc $\varphi = \frac{a}{DP} \left(\frac{b}{a}\right)^2$. Reportant ceci dans l'énergie de Flory et minimisant par rapport à D , nous arrivons à

$$D \sim \frac{aP^2}{\gamma} \quad (\text{VII.9})$$

Le même raisonnement en bon solvant conduit à

$$D \sim a \left(\frac{P^2}{\gamma}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{5}{2}} \quad (\text{VII.10})$$

Notons tout de même, que ces raisonnements négligent les effets proximaux qui, à notre connaissance n'ont pas été étudiés pour cette classe de polymères^{63,62}. Ils supposent aussi que les effets du désordre chimique ne sont pas importants.

Théorie de perturbation. Pour aller au delà des simples arguments de Flory et déterminer la forme exacte du profil, nous devons calculer le propagateur du copolymère. Remarquons d'abord que le potentiel $U(z)$ qui agit sur les monomères A dépend dans ce cas de N et il n'est pas possible d'utiliser l'expansion en fonctions propres de l'équation

(I.12) . Une approche naturelle aurait alors été de renormaliser les monomères à la taille des blobs et déduire une équation de Schroedinger à partir de la loi de composition pour deux monomères a successifs :

$$G_{(n+1)P}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_{(n+1)P}) = \int d\mathbf{R}_{nP} G_{nP}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_{nP}) G_P(\mathbf{R}_{nP}, \mathbf{R}_{(n+1)P}) \quad (\text{VII.11})$$

Le problème majeur de cette approche est que la solution néglige tous les détails aux échelles plus petites que $P^{\frac{1}{2}}a$ et ne prend pas correctement en compte la condition aux limites sur les parois.

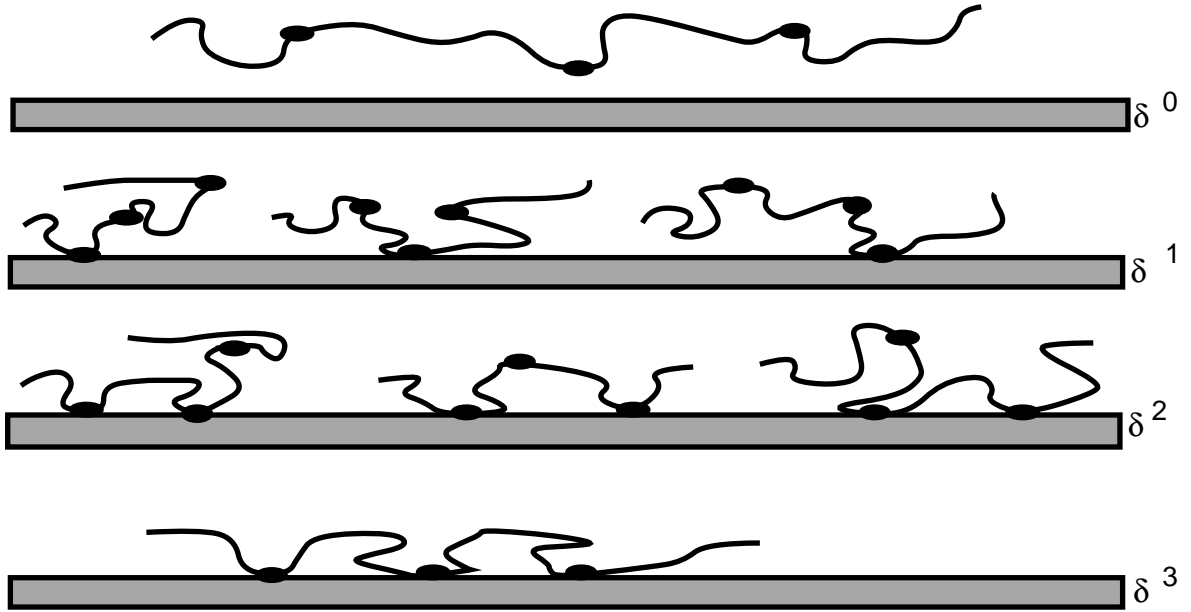


Figure VII.5 Développement en diagramme pour le propagateur d'une chaîne de 4 blobs. La somme a huit termes dans ce cas. Chaque terme de la somme pour laquelle j monomères adsorbants touchent la surface, est pondéré par le facteur $(\frac{\delta}{6})^j$.

Une autre approche possible est de construire récursivement le propagateur, à partir de la loi de composition et à partir des propagateurs des blobs de l'équation (VII.1). Ceci est équivalent au développement diagrammatique de la figure (VII.5) que nous sommes sur toutes les configurations qui amènent la chaîne de z à z' . Chaque configuration est une succession de vols de nP monomères commençant et terminant sur la surface. Une configuration de m vols est piégée $m - 1$ fois et donc pondérée par un facteur $(\frac{\delta}{6})^{m-1}$. L'expression finale de la fonction de Green du $N^{\text{ième}}$ monomère adsorbant est, pour une surface pénétrable

$$G_N(z, z') = [1 + \frac{\delta a}{6} \delta(z)] [1 + \frac{\delta a}{6} \delta(z')] [G_N^0(z, z') + \Delta G_N(z, z')] \quad (\text{VII.12})$$

avec

$$\Delta G_N(z, z') = \sum_{r=1}^{N-1} \left(\frac{\delta a}{6} \right)^r \sum_{i_1=1}^{N-r} \sum_{i_2=1}^{N-r+1-i_1} \dots \sum_{i_r=1}^{N-i_1-i_2-\dots-1} G_{i_1}^0(z, 0) \quad (\text{VII.13})$$

$$G_{i_2}^0(0, 0) \dots G_{i_r}^0(0, 0) G_{N-i_1-\dots-i_r}^0(0, z')$$

Cette même approche peut être utilisée pour les interfaces impénétrables si l'on substitue tous les poids statistiques gaussiens sur la surface $G_i^0(0, 0)$ par les propagateurs correspondants $G_i^i(b, b)$ sur la paroi impénétrable et les fonctions delta à l'origine par les fonctions delta centrées à une distance b de la paroi.

Le développement en perturbation de l'équation (VII.13) peut être sommé par transformation de Laplace, dans la limite des très longues chaînes :

$$\Delta G_s(z, z') = \int_0^\infty \Delta G_N(z, z') e^{-sN} dN = \frac{\delta a}{6} \frac{1}{1 - g_s(0, 0)} g_s(z, 0) g_s(0, z') \quad (\text{VII.14})$$

où $g_s(z, z') = \frac{\delta a}{6} \int_1^\infty dN e^{-sN} G_{NP}^0(z, z')$. Le propagateur est alors calculé par transformation de Laplace inverse. Dans la limite des très longues chaînes ($N \rightarrow \infty$), il y a deux contributions principales à la transformée de Laplace inverse de l'équation (VII.14). La première correspond à un point de branchement en $s = 0$, la seconde est le pôle s_c défini par $g_{s_c}(0, 0) = 1$. L'approximation du fondamental dominant équivaut à négliger la contribution du point de branchement ; le pôle correspond alors à la plus petite valeur propre.

Pour une paroi pénétrable, la forme explicite de $g_s(z, z')$ s'écrit :

$$g_s(\bar{z}, \bar{z}') = \frac{\delta}{6} \left(\frac{3}{2P} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{e^{-2(\bar{z}-\bar{z}')\sqrt{s}} \operatorname{erfc}[\sqrt{s} - (\bar{z} - \bar{z}')] + e^{2(\bar{z}-\bar{z}')\sqrt{s}} \operatorname{erfc}[\sqrt{s} + (\bar{z} - \bar{z}')] }{2\sqrt{s}} \right] \quad (\text{VII.15})$$

Le pôle existe pour toutes les valeurs δ positives. Ceci donne le seuil d'adsorption $\delta_c = 0$. La figure (VII.6) montre le profil de concentration calculé d'après la relation précédente. Remarquons que l'équation (VII.12) ne donne que le poids statistique des monomères adsorbants, le propagateur complet pour une chaîne de longueur quelconque $r = nP + s$ doit être calculé à l'aide de la loi de composition :

$$G_{nP+s}(z, z') = \int_{-\infty}^\infty dz'' G_{nP}(z, z'') G_s^0(z'', z') \quad (\text{VII.16})$$

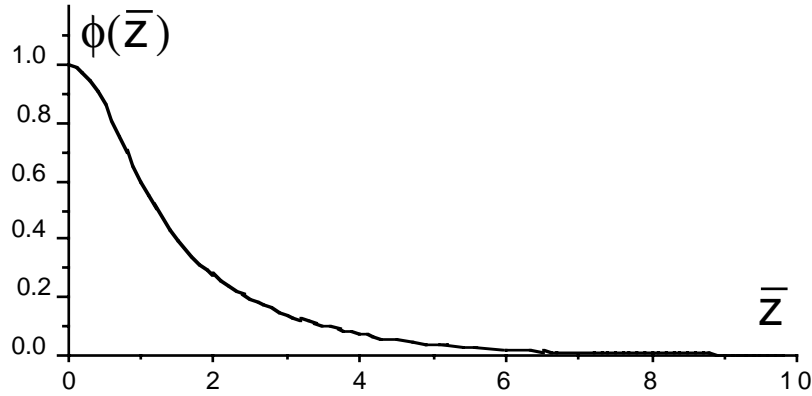


Figure VII.6 Profil de concentration d'une chaîne copolymère adsorbée sur une surface pénétrable. Le profil a été calculé numériquement. $\phi(\bar{z}) = \frac{c^i(\bar{z})}{c_{max}^i}$. $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2P}\right)^{\frac{1}{2}} z$. L'énergie libre d'adsorption est plus petite que $k_B T$ et le profil décroît exponentiellement sur des distances plus grandes que $P^{\frac{1}{2}} a$.

avec $G_{nP}(z, z'')$ obtenu ci-dessus et $G_s^0(z'', z')$ le propagateur gaussien habituelle..

Aux grandes distances ($z > P^{\frac{1}{2}} a$), la concentration varie exponentiellement avec une longueur de décroissance

$$D = \frac{2aP}{\delta} \quad (\text{VII.17})$$

en accord avec l'argument de Flory de l'équation (VII.7). Dans la limite $P \rightarrow 1$, ceci reproduit le résultat sur la chaîne homopolymère (II.26). Puisque seulement une fraction $f = \frac{1}{P}$ de monomères contribue à l'énergie d'adsorption, l'approximation du fondamental dominant n'est vérifiée que pour des énergies d'adsorption P fois supérieures à celle des homopolymères. La condition de validité (II.27) devient :

$$f\delta \gg \sqrt{\frac{24}{M}} \quad (\text{VII.18})$$

Géométriquement, ceci correspond à des longueurs de confinement D plus petites que le rayon de giration R_G .

Pour une surface impénétrable, $g_s(z, z')$ est donnée par

$$g_s(\bar{z}, \bar{z}') = \frac{\delta}{6} \left(\frac{3}{2P}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2\sqrt{s}} \left[e^{-2(\bar{z}-\bar{z}')\sqrt{s}} \operatorname{erfc}[\sqrt{s} - (\bar{z} - \bar{z}')] + e^{2(\bar{z}-\bar{z}')\sqrt{s}} \operatorname{erfc}[\sqrt{s} + (\bar{z} - \bar{z}')] \right. \\ \left. - e^{-2(\bar{z}-\bar{z}')\sqrt{s}} \operatorname{erfc}[\sqrt{s} - (\bar{z} - \bar{z}')] - e^{2(\bar{z}-\bar{z}')\sqrt{s}} \operatorname{erfc}[\sqrt{s} + (\bar{z} - \bar{z}')] \right] \quad (\text{VII.19})$$

Le pôle s_c existe pour $\delta \geq \delta_c = \frac{aP}{b\beta(P)}$ où la fonction $\beta(P)$ est définie par $\beta = \operatorname{erf}(\bar{b}) - \left(\frac{1-e^{-\bar{b}}}{\sqrt{\pi}}\right)$ avec $\bar{b} = \left(\frac{3}{2a^2P}\right)^{\frac{1}{2}} b$. Dans la limite où $P = 1$, on a $\delta_c \sim \frac{a}{b}$. Si P est très supérieur à l'unité le seuil devient $\delta_c = \sqrt{\frac{\pi a}{6}} P^{\frac{3}{2}}$. La valeur du seuil est très grande et la validité

du développement en perturbation peut être mise en question. Nous espérons néanmoins que ces résultats restent qualitativement corrects. Le profil de concentration de la chaîne adsorbée sur une surface solide est esquissé sur la figure (VII.7). Il décroît exponentiellement aux grandes distances. Quand δ est légèrement supérieur à δ_c la longueur D de décroissance s'écrit

$$D = \frac{aP}{\beta(P)^2(\delta - \delta_c)} \tag{VII.20}$$

et le comportement asymptotique pour $P \gg 1$ est

$$D = \frac{\pi P^2}{6(\delta - \delta_c)} \left(\frac{a}{b}\right)^2 a \tag{VII.21}$$

en accord avec les arguments de Flory présentés ci-dessus..

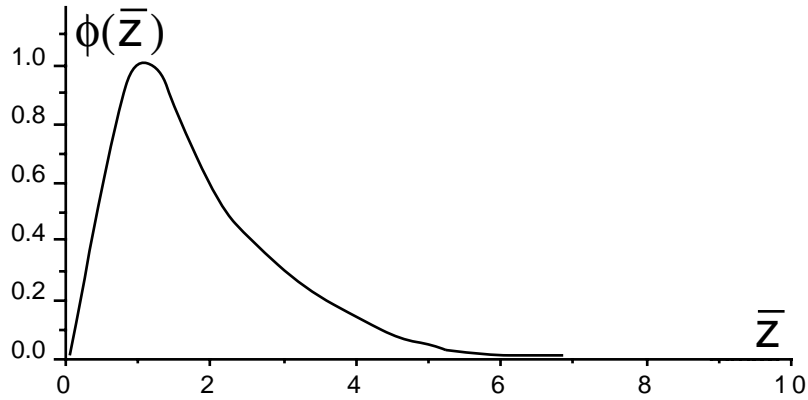


Figure VII.7 Allure du profil de concentration d'une chaîne copolymère adsorbée sur une surface impénétrable. $\phi(\bar{z}) = \frac{c^i(\bar{z})}{c_{max}^i}$. $\bar{z} = \left(\frac{3}{2a^2P}\right)^{\frac{1}{2}} z$.

Les approximations précédentes ne sont plus valables si δ est trop grand. La condition nécessaire à leur validité est que D soit plus grande que la taille du blob, i.e. $\delta < P^{\frac{1}{2}}$ (paroi pénétrable) ou $\delta - \delta_c < P^{\frac{3}{2}}$ (paroi impénétrable). Pour les grandes valeurs de δ , le profil de concentration transite vers le régime d'adsorption forte.

Au long de cette section, nous avons présenté des résultats pour l'adsorption d'un copolymère dans les deux limites opposées de la surface pénétrable et de la surface impénétrable. Ceci nous a amené à utiliser deux propagateurs différents pour décrire le comportement des monomères non adsorbés : le propagateur gaussien G^0 pour les blobs proches d'une paroi pénétrable et le propagateur G^i pour la paroi impénétrable. Nous avons vu au II^{ème} chapitre que dans les situations réelles, les monomères non adsorbés peuvent subir une faible répulsion près d'une paroi pénétrable ou même une faible attraction près d'une

paroi impénétrable. Le propagateur pour cette situation intermédiaire — voir équation (II.17) — peut être approché par⁵⁶

$$G_N^i(z, z') = \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp \left(\frac{3(z - z')^2}{2N a^2} \right) - \exp \left(\frac{3(z + z' + 2D_B)^2}{2N a^2} \right) \right] \quad (\text{VII.22})$$

où la longueur d'interpolation est $D_B = b \frac{\delta^B}{\delta_c^B - \delta^B}$, δ^B étant la valeur de l'interaction agissant sur les monomères non adsorbés. La longueur de confinement du polymère adsorbé en présence d'une paroi semi-pénétrable a une forme semblable à celle de l'équation (VII.20) :

$$D = \frac{aP}{\Gamma(P)^2(\delta - \delta_c)} \quad (\text{VII.23})$$

avec $\Gamma = \text{erf}(\bar{b} + \bar{D}_B) - \left(\frac{1 - e^{-(\bar{b} + \bar{D}_B)}}{\sqrt{\pi}(\bar{b} - D_B)} \right)$ et $\delta_c = \frac{aP}{b\Gamma(P)}$ où $\bar{D}_B = \left(\frac{3}{2a^2P} \right)^{\frac{1}{2}} D_B$. Notons que quand l'interaction avec les boucles est telle que $D_B \rightarrow \infty$ ($\delta^B \rightarrow \delta_c^B$), nous retrouvons la situation de l'équation (VII.17) avec un seuil nul. À l'opposé, s'il n'y a pas d'interaction ($\delta^B = 0$) la paroi est purement répulsive, $\Gamma(P) = \beta(P)$, et l'équation (VII.23) recouvre (VII.20). L'introduction d'un paramètre supplémentaire D_B permet donc de décrire la transition entre l'adsorption sur paroi pénétrable et l'adsorption sur paroi impénétrable.

VII.2 Adsorption en solution diluée.

Une chaîne copolymère isolée adsorbée sur une paroi forme des boucles $P^{\frac{1}{2}}a$ fois plus grandes qu'une chaîne homopolymère. Néanmoins, même pour des concentrations de la solution très inférieures à la concentration de recouvrement c^* , plusieurs chaînes s'adsorbent et forment une couche continue. Il est presque impossible d'observer des chaînes isolées, si leur masse est très élevée. Nous discutons maintenant l'adsorption de copolymères en solution diluée dans le régime de plateau — voir par exemple figure (II.6). Cette adsorption produit une couche de structure intermédiaire entre la couche auto-similaire et la couche greffée. Ces deux configurations ont été décrites en termes de modèle de blobs. Nous étendons ces modèles pour décrire la couche de copolymères. Nous discuterons aussi les interactions entre des plaques tapissées par une couche de polymère.

Couche adsorbée Une couche adsorbée peut être considérée localement comme une solution semi-diluée de longueur de corrélation $\xi(z)$ qui dépend de la distance à la paroi. La taille du blob $\xi(z)$ dépend de la concentration locale de monomères $\phi(z)$ comme $\xi(z) \sim a\phi(z)^{-\frac{3}{4}}$. La couche auto-similaire correspond à $\xi(z) \sim z$ *i.e.*, à la concentration $\phi(z) \sim \left(\frac{a}{z}\right)^{\frac{4}{3}}$. La taille de la couche adsorbée correspond à la taille des plus grandes boucles qui est de l'ordre de $R_F \sim M^{\frac{3}{5}}a$ (M étant le degré de polymérisation).

La configuration de brosse est obtenue quand on greffe les chaînes par une extrémité sur la surface. Pour une densité σ de points d'attache, on obtient dans le modèle d'Alexander décrit au paragraphe II.4, $L = Ma\sigma^{\frac{1}{3}}$, *i.e.*, une valeur en général très supérieure au rayon de giration des chaînes.

Nous construisons maintenant, un modèle de blobs, pour la couche de copolymères adsorbés sur une surface avec des sites spécifiques où les monomères A peuvent s'adsorber. Dans la limite d'une très forte attraction, tous ces sites doivent être en contact avec un monomère A (noter que ceci n'impose pas à tous les monomères A d'être sur la surface). La densité σ_0 de sites adsorbants est choisie de façon à ce que la distance moyenne entre sites soit inférieure à la taille des blobs en bon solvant ($\sigma_0 P^{\frac{6}{5}} \gg 1$). La première couche de blobs constituée de blobs en contact avec la surface a une structure très semblable à une brosse : cette couche contient, bien sûr, des blobs dont les deux extrémités sont greffées sur la surface et se comportent comme des chaînes greffées d'indice $\frac{P}{2}$. Si nous ne prenons pas en compte les constantes numériques, l'épaisseur de cette couche s'écrit :

$$L_0 = Pa\sigma_0^{\frac{1}{3}} \tag{VII.24}$$

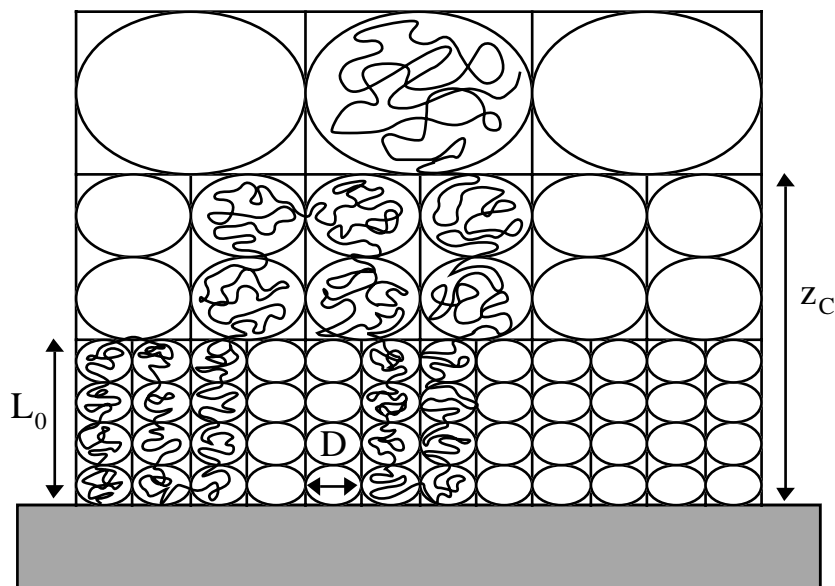


Figure VII.8 Description de blobs pour la couche adsorbée de copolymères statistiques en solution diluée. Pour des distances plus petites que z_c les chaînes sont étirées. A l'extérieur de cette région les chaînes forment un grille auto-similaire.

Cette première couche supporte une deuxième génération de blobs — voir figure (VII.8) — qui sont aussi dans une configuration de brosse. La densité de surface σ_1 dans cette

deuxième couche est plus petite que dans la première car toutes les boucles de la première couche ayant les deux extrémités sur la surface ne contribuent pas à la concentration de la deuxième couche. Nous supposons qu'il existe une fraction k de boucles dans cette situation, ce qui amène à la loi de récurrence $\sigma_i = k\sigma_{i-1}$. L'épaisseur de la i ème couche de blobs est donc

$$L_i \sim k^{\frac{i}{3}} \sigma_0^{\frac{1}{3}} P \quad (\text{VII.25})$$

L'épaisseur de la pile à la i ème couche est

$$z_i = \sum_{j=0}^i L_j = Pa \sigma_0^{\frac{1}{3}} \frac{1 - k^{\frac{i}{3}+1}}{1 - k^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{VII.26})$$

La concentration dans cette couche $\phi_i = \sigma_i^{\frac{2}{3}}$ peut alors être exprimée en fonction de la distance à la paroi z

$$\phi(z) = \left(\frac{\sigma_0}{k} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 - \left(1 - k^{\frac{1}{3}} \right) \frac{z}{Pa \sigma_0^{\frac{1}{3}}} \right]^2 \quad (\text{VII.27})$$

Quand la densité σ_i dans la couche i devient telle que l'on ait $\sigma_i P^{\frac{6}{5}} \ll 1$, les blobs ne sont plus étirés et cette construction recouvre la grille auto-similaire. Ce raccordement survient pour l'épaisseur z_c

$$z_c = \frac{Pa}{1 - k^{\frac{1}{3}}} \sigma_0^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{1}{P^{\frac{2}{5}}} \left(\frac{k}{\sigma_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \simeq L_0 \quad (\text{VII.28})$$

de l'ordre de quelques fois L_0 .

Aux grandes distances la concentration décroît comme $z^{-\frac{4}{3}}$. La bonne dépendance d'échelle est obtenue en imposant le bon raccordement en $z = z_c$

$$\phi(z) = \left(\frac{a}{z - z_c + P^{\frac{3}{5}} a} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (\text{VII.29})$$

Remarquons que ce régime auto-similaire n'existe que pour des chaînes suffisamment grandes

$$M > M_C \sim P^{\frac{5}{3}} \sigma_0^5 \quad (\text{VII.30})$$

L'épaisseur de la couche est $L \sim P \sigma_0^{\frac{1}{3}}$ si $M < M_C$ et $L \sim R_G \sim M^{\frac{3}{5}}$ si $M > M_C$.

Si la surface n'a pas de sites spécifiques, mais attire les monomères A avec une énergie finie $-T\delta$, la densité de surface est obtenue par minimisation de l'énergie libre de la couche

$$\frac{F}{T} = -\frac{\delta \sigma_0}{a^2} + \frac{F_{conf}}{T} \quad (\text{VII.31})$$

où F_{conf}/T est l'énergie conformationnelle des chaînes. Sa forme d'échelle est obtenue par intégration de

$$\frac{a^2 F_{conf}}{T} \sim \int_0^\infty \phi^{\frac{9}{4}} \frac{dz}{a} \sim P\sigma_0^{\frac{11}{6}} \quad (\text{VII.32})$$

La densité de surface à l'équilibre s'écrit

$$\sigma_0 = \left(\frac{\delta}{P} \right)^{\frac{6}{5}} \quad (\text{VII.33})$$

Si l'énergie d'adsorption est plus petite que T ($\delta \ll 1$), le régime où les chaînes sont étirées n'existe pas ($\sigma_0 P^{\frac{6}{5}} \ll 1$). Le profil de concentration est donné par la relation (VII.29) et $z_c \sim P^{\frac{3}{5}} a$. Si l'énergie d'adsorption est plus grande que T ($\delta \gg 1$), les chaînes sont étirées au voisinage de la surface et forment une couche auto-similaire à l'extérieur.

Interactions entre deux plaques. Nous discutons maintenant l'interaction entre deux plaques sur lesquelles on a adsorbé les copolymères — voir paragraphe II.3.d. Pour des brosses la force varie avec la distance z comme

$$\Pi_{ex}(z) = \frac{T}{a^3} \sigma^{\frac{3}{2}} \left(\frac{L}{z} \right)^{\frac{9}{4}} \quad (\text{VII.34})$$

et est exponentiellement petite aux grandes distances. Pour des couches adsorbées :

$$\Pi_{ex}(z) = \frac{T}{z^3} \quad (\text{VII.35})$$

Les couches de copolymères se comportent comme des brosses aux distances $z < L_0$. Pour des distances supérieures ($L_0 < z < z_c$) nous obtenons :

$$\Pi \simeq \frac{T}{a^3} \left(\frac{\sigma_0}{k} \right)^{\frac{3}{2}} \left[1 - (1 - k^{\frac{1}{3}}) \frac{z}{Pa\sigma_0^{\frac{1}{3}}} \right]^{\frac{9}{2}} \quad (\text{VII.36})$$

A l'extérieur de $z = z_c$, ceci transite vers la réponse de la couche auto-similaire

$$\Pi_{ex}(z) = \frac{T}{(z - z_c + P^{\frac{3}{5}} a)^3} \quad (\text{VII.37})$$

VII.3 Discussion.

Nous avons étudié l'adsorption de copolymères avec des monomères adsorbants distribués régulièrement au long d'une chaîne majoritairement repoussée par la surface.

Pour un copolymère gaussien nous trouvons deux régimes : un régime d'adsorption forte où tous les monomères adsorbants se trouvent sur la surface et la chaîne forme des boucles de la taille du rayon de giration du blob ; et un régime d'adsorption faible qui peut être considéré comme l'adsorption d'une chaîne homopolymère dont les monomères ont été renormalisés à la taille des blobs.

Les résultats d'une théorie simple de Flory peuvent être généralisés au cas d'adsorption en bon solvant. Nous avons néanmoins négligé les effets proximaux qui, tout au moins dans le cas d'homopolymères, modifient fortement les propriétés de la couche adsorbée. Une étude plus approfondie est sûrement nécessaire.

Une autre hypothèse fondamentale est que les effets de désordre ne sont pas pertinents. Ceci peut ne pas être le cas dans certaines limites. Il serait sûrement intéressant de vérifier en quoi ces effets affectent les effets proximaux.

Pour l'adsorption dans une solution diluée nous proposons un modèle de blobs qui présente un caractère intermédiaire entre la couche adsorbée auto similaire et la couche greffée. Cette description est certes approximative et une étude plus approfondie est nécessaire : nous n'avons pas, par exemple, été capables d'écrire l'énergie libre de la couche qui conduit aux deux limites.

Du côté expérimental nous ne connaissons aucune étude détaillée sur les effets discutés dans ce chapitre. Notre résultat principal paraît être l'existence d'une large distribution de boucles qui pourrait peut-être être mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière sur des particules colloïdales. Des mesures de forces pourraient aussi tester le caractère mixte de la couche adsorbée.

L'adsorption d'une chaîne isolée ne semble pas accessible expérimentalement. Néanmoins nos résultats de la section VII.2 pourraient être directement comparés à des simulations numériques qui, par ailleurs, pourraient élucider le rôle du désordre sur les propriétés de la couche adsorbée.

Chapitre VIII

CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons étudié le comportement de structures polymères au voisinage des interfaces. Nous avons poursuivi un double objectif : d'abord nous avons discuté le rôle de la planéité et de l'homogénéité des surfaces sur l'adsorption d'homopolymères. Ensuite nous avons exploré l'incidence de l'architecture chimique des polymères linéaires sur leurs propriétés interfaciales, en étudiant l'adsorption de copolymères séquencés. Parallèlement nous avons été conduits à considérer le comportement en volume des copolymères en solvant sélectif.

VIII.1 Adsorption sur surfaces hétérogènes.

Les surfaces réelles peuvent présenter de fortes déviations par rapport à la surface plane et homogène qui les modélise habituellement.

- Sur des surfaces macroscopiquement planes on trouve couramment une forte rugosité, voire même une géométrie fractale. La surface modèle est la surface de mica fraîchement clivée, mais ses applications se cantonnent à la recherche en laboratoire.

- Un des plus grands domaines d'application de l'adsorption de polymères est la stabilisation colloïdale. Les particules peuvent avoir des rayons variant de quelques nanomètres

à quelques microns. Si pour les plus grandes tailles, l'approximation de surface plane est assez bonne (le rayon de giration des plus grands polymères est de l'ordre de 40 ou 50 nm), les effets de courbure sont prédominants dans les plus petites particules.

- Sur des surfaces planes ou courbes la présence de défauts d'origine chimique (sites à liaison spécifique) ou physique (marches, défauts de surface) est une constante dont les effets peuvent être éventuellement amortis ou amplifiés par un traitement adéquat, mais jamais vraiment ignorés...

Nous avons mis en œuvre dans ce travail quelques outils d'analyse qui contribuent à éclaircir le rôle de certains des paramètres pertinents pour la caractérisation de l'adsorption sur des surfaces réelles.

- La fraction f de sites spécifiques d'adsorption sur une surface (par exemple des liaisons OH sur la silice) peut rendre la surface saturable, en ce sens que l'abaissement maximal de l'énergie interfaciale par adsorption de polymère, usuellement atteint pour une surface idéale, reste ici bloqué à une valeur qui dépend de la saturation f . Un écart négatif à la tension interfaciale en absence de polymère n'est plus alors de façon sûre la marque d'un état d'adsorption.

- La couche adsorbée est généralement décrite par une grille auto-similaire qui implique une distribution de boucles assez large. La taille de plus grandes boucles fixe l'épaisseur de la couche adsorbée. L'augmentation de la concentration de volume au-dessus de la concentration de recouvrement c^* modifie cette distribution de façon considérable et la totalité de monomères connectés à la paroi (adsorbance) est une fonction compliquée de la *courbure* de la surface, de sa *géométrie fractale* et de la *concentration en volume de monomères*. Quelques points sont à mettre en évidence :

- * Une mesure de l'adsorbance n'est pas toujours une mesure de la dimension fractale de la surface. Cette mesure peut être accomplie dans des régions précises du diagramme "rayon-concentration" par variation de la masse moléculaire des polymères ou du rayon des particules adsorbantes.
- * Pour des très petites particules une seule chaîne est adsorbée par particule. La chaîne adsorbée forme des boucles jusqu'à une taille de l'ordre du rayon de la particule. Cette distribution de tailles est très polydisperse et, en moyenne, une grande boucle peut s'échapper de la couche adsorbée, contribuant ainsi éventuellement à la formation de trains de particules connectées par une chaîne. Dans ce régime la formation de structures tridimensionnelles de particules connectées est très peu probable car une seule chaîne suffit à saturer la surface de la particule.

- * Pour les grandes particules l'adsorbance est une fonction de la concentration en volume.

Ces résultats appellent un travail plus détaillé sur l'influence des paramètres discutés précédemment dans l'adsorption de polymères. Il serait intéressant de discuter le rôle de la taille finie de taches adsorbantes sur les seuils et profils de concentration. En outre nous avons, lors du traitement de surfaces saturables, négligé le rôle du désordre de surface sur les propriétés des couches adsorbées. Ce désordre peut jouer un rôle important et il serait souhaitable d'étudier en particulier son influence sur les effets proximaux.

L'ensemble de ces réflexions théoriques a eu sa contre-partie expérimentale dans l'étude, par diffusion quasi-élastique de lumière, de l'adsorption de polymères sur des particules colloïdales en solvant organique. Nous avons alors initié un travail de longue haleine visant la caractérisation des interactions polymère-colloïde dans quelques systèmes modèles d'huiles lubrifiantes. L'intérêt de la technique dans la caractérisation des composantes de lubrification a été démontré. L'étude a aussi apporté des renseignements supplémentaires sur le comportement agrégatif des polymères séquencés d'éthylène-propylène. Quelques preuves suggérant un mécanisme d'adsorption faible entre certains polymères utilisés et les colloïdes ont été obtenues.

VIII.2 Adsorption de copolymères séquencés.

L'introduction de plusieurs espèces chimiques dans une chaîne linéaire de polymères enrichit considérablement le répertoire des comportements possibles de la chaîne à l'interface. Ces comportements sont déterminés par plusieurs facteurs :

- l'affinité de chaque espèce avec l'interface.
- la solubilité dans le solvant considéré.
- le degré de compatibilité entre les différentes espèces.
- leur proportion relative et disposition dans la chaîne (architecture).

Les combinaisons possibles de ces facteurs donne une idée de la variété de comportements possibles. Dans la pratique, certaines de ces combinaisons sont plus importantes que d'autres, soit de par leur utilité dans la stabilisation colloïdale, soit par le caractère particulièrement simple de leur mise en œuvre. Nous avons choisi de traiter deux types d'architecture.

- *Les copolymères biséquencés* formés de la jonction de deux homopolymères chimiquement différents.

Placés dans un *solvant sélectif* ce type de copolymères fournit un moyen efficace et commode d'obtenir des couches de polymères greffés. La séquence en mauvais solvant tend en effet à minimiser le nombre de ses monomères en contact avec le solvant et forme à l'interface un film mince qui ancre la séquence en bon solvant. Celle-ci constitue, pour des densités de points de jonction suffisamment élevées, une bouée protectrice qui peut empêcher de façon efficace l'agrégation induite par les forces de van der Waals sur des particules solides en suspension. Nous avons déterminé les caractéristiques de la couche ainsi formée (ancrage plus bouée) à l'équilibre thermodynamique. Ces caractéristiques dépendent très fortement du comportement en volume des copolymères, ainsi avons nous été amenés à calculer les paramètres d'équilibre (potentiel chimique, nombre d'agrégation, taille des agrégats, ...) de plusieurs mésophases : micelles, vermicelles, lamelles.

La formation de micelles de copolymères en solvant sélectif est marquée par deux traits particuliers à ce type de système : une concentration micellaire critique (c.m.c.) très petite — en fait exponentiellement faible — et une monodispersité remarquable. Ces micelles se forment de préférence si les copolymères sont asymétriques, en ayant une séquence insoluble beaucoup plus petite que la séquence soluble. Aux concentrations plus élevées les micelles s'organisent dans des macrocristaux à l'ordre cristallin très varié. Nous discutons en détail la possibilité de formation de réseaux cubiques-simple, dont l'existence a été rapportée par deux groupes expérimentaux. Nous trouvons que pour des potentiels décrivant raisonnablement les interactions entre les micelles, la structure plus stable est du type "diamant modifié", i.e. constituée de la superposition de deux réseaux F.C.C. décalés d'un vecteur qui dépend de la concentration. Le diagramme de poudre d'un tel réseau peut, dans des conditions de basse résolution des raies, être confondu avec le diagramme d'un réseau cubique-simple. Une étude plus approfondie de ces structures devrait dans un avenir proche permettre de trancher clairement.

Les vermicelles (agrégats à géométrie cylindrique) ont des propriétés thermodynamiques qui ne sont pas sans rappeler les processus de polymérisation. En effet, au-dessus d'une concentration critique, l'addition d'une chaîne à l'agrégat ne fait que diminuer l'énergie de celui-ci. Il peut alors prendre des tailles considérables, réunissant des milliers ou des dizaines de milliers de chaînes. Comme dans les chaînes homopolymères, on peut alors définir une rigidité locale (ou de façon équivalente une longueur de persistance) qui dépend essentiellement des indices de polymérisation des deux séquences.

Les lamelles se forment de préférence pour des copolymères symétriques. Le potentiel

chimique de la solution de chaînes en équilibre avec les lamelles est toujours supérieur à celui des solution micellaires.

L'obtention des paramètres d'équilibre de ces mésophases nous a permis de calculer explicitement les caractéristiques de la couche adsorbée de copolymères séquencés en solvant sélectif. La formation d'une brosse est toujours possible, si l'asymétrie du copolymère n'est pas très petite (séquences insolubles beaucoup plus grandes que les séquences solubles). La stabilité de la couche adsorbée dépend du pouvoir d'étalement des monomères insolubles sur la paroi considérée. Dans la pratique (pouvoir d'étalement positif) la couche est toujours stable, sauf aux très faibles concentrations volumiques en monomères.

Placés dans un *solvant non-sélectif* les copolymères biséquencés forment encore une couche adsorbée à double structure (ancres et bouée). Il est nécessaire pour cela qu'une des séquences soit de préférence adsorbée par la surface, et que l'autre soit repoussée. La différence avec la couche adsorbée en solvant sélectif est que, pour des concentrations inférieures à la concentration de recouvrement c^* , il n'y a pas de formation de mésophases en volume et le potentiel chimique joue ici un rôle négligeable. Une autre différence importante est que l'ancre est ici complètement envahie par le solvant et forme alors une grille auto-similaire qui fixe la brosse à l'extérieur. L'ancre a une épaisseur inférieure à celle de la couche correspondante d'homopolymères adsorbés. Pour des asymétries pas trop élevées la couche auto-similaire garde bien sa structure mais dès que l'asymétrie devient trop grande son épaisseur devient de l'ordre de la taille d'un monomère et les séquences adsorbées ont une géométrie bidimensionnelle. Aux très fortes asymétries, cette solution bidimensionnelle devient diluée, l'ancre se cassant alors en des petits îlots qui ancrent les chaînes de la brosse.

L'adsorption de copolymères en solvant non sélectif peut donc aussi stabiliser des solutions colloïdales. Elle fournit par ailleurs un outil d'étude des conformations des chaînes dans des solutions bidimensionnelles diluées et semi-diluées.

- *Les copolymères séquencés statistiques*, formés de la succession aléatoire de séquences chimiquement distinctes, représentent une autre architecture polymère assez commune dans la nature ou parmi les polymères synthétisés. Nous avons considéré le cas où l'une des espèces chimiques est adsorbée par la surface et l'autre repoussée. Les monomères adsorbants, minoritaires, se trouvent distribués de façon régulière ou aléatoire au long de la chaîne de monomères non adsorbants. Cette chaîne est ainsi un bon modèle pour étudier le problème de la transition entre la configuration de chaîne adsorbée et la configuration de chaîne greffée. Dans la limite où la fraction de monomères adsorbants devient de l'ordre de

l'unité, on retrouve la couche adsorbée d'homopolymères. Dans la limite opposée, où un seul monomère fortement adsorbant est présent, les chaînes sont en configuration greffée.

Nous avons traité le cas de l'adsorption d'une chaîne isolée et de l'adsorption à partir d'une solution diluée de chaînes. Le premier, plus académique, permet néanmoins de mettre en évidence les principales caractéristiques d'une telle adsorption, à savoir que l'épaisseur sur laquelle la chaîne est confinée est beaucoup plus grande que dans le cas de l'adsorption d'une chaîne homopolymère : la chaîne s'adsorbe en formant des boucles qui vont beaucoup plus loin dans le solvant. Pour le deuxième cas, nous avons proposé un modèle de blobs. La couche a en général un caractère double : aux faibles distances de la paroi les chaînes sont dans une configuration de brosse, tandis qu'à l'extérieur on retrouve la couche diffuse auto-similaire. Ce caractère double marque par ailleurs la réponse élastique de la couche. Ceci devrait pouvoir être testé par des mesures de la force entre deux plaques couvertes de copolymères. Dans une certaine mesure le problème de la transition entre les deux régimes reste encore ouvert car nous n'avons pas été capables d'écrire une énergie libre qui engendre les deux limites.

La variété du comportement interfacial des copolymères laisse prévoir une large gamme d'extensions possibles aux études précédentes. On pourrait citer trois pôles de recherches à développer.

- Le premier implique l'exploitation des possibilités offertes par des différentes architectures, encore non prises en compte. Un cas particulièrement intéressant que nous n'avons pas abordé, est celui de l'adsorption de copolymères biséquences dont les deux séquences s'adsorbent sur la paroi. Les phénomènes de compétition sous-jacents peuvent par exemple laisser prévoir la formation de mésophases bidimensionnelles. Il serait important aussi de considérer les effets de la polydispersité, toujours présente dans les échantillons réels. Et, bien sûr, les structures linéaires n'épuisent pas toute la gamme : les polymères branchés, par exemple, constituent une classe dont on connaît bien le comportement en volume et qui se prête donc à des études de comportement aux parois. L'adsorption de polyelectrolytes, dont on connaît beaucoup moins bien la structure en volume, a une importance pratique considérable...
- Les temps de relaxation des mécanismes physiques mis en jeu lors de l'adsorption peuvent être assez longs. Il est donc fondamental de prendre en compte les écarts possibles à l'équilibre thermodynamique. Une approche possible est l'étude de la cinétique d'adsorption dans de tels systèmes. Une question encore ouverte, concerne par exemple le mode préférentiel de transport de chaînes du volume vers la surface, lors

de l'adsorption de copolymères séquencés en solvant sélectif : les chaînes migrent-elles de façon isolée vers la paroi ou, contrairement, sont les micelles qui, en s'effondrant sur la surface, forment la couche adsorbée ? Il est important aussi de comprendre le rôle de la nature chimique et de la taille des séquences dans la cinétique de la construction de la couche. Par exemple, pour deux homopolymères de taille différente, lequel s'adsorbe en premier ?

- Le troisième pôle vise (encore !) les hétérogénéités de surface. L'influence du désordre sur les effets proximaux, les effets de taille finie des zones adsorbantes sur les seuils d'adsorption, ou les effets de charge de surface sur des polymères faiblement chargés constituent des domaines actuels de fort intérêt.

Il reste, en dehors de ces trois pôles, quelques questions en suspens, concernant le comportement des copolymères en volume : en particulier il serait important de connaître la forme exacte du potentiel d'interaction entre deux micelles car ceci est déterminant, dans la prédiction de la structure la plus stable des macrocristaux.

REFERENCES

1. Kuhn, W.; *Ber.* **1930**, *63*, 1503.
2. Kuhn, W.; *Kolloid Z.* **1934**, *68*, 2.
3. Flory, P. *Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 303.
4. Flory, J. P. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, (1967)
5. Edwards, S.F. *Proc. Phys. Soc. (London)* **1965**, *85*, 613.
6. Frish, H.L.; Simha, R.; Eirish, F.R. *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 365.
7. Simha, R.; Frish, H.L.; Eirish, F.R. *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 584.
8. Frish, H.L.; Simha, R. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 507.
9. Silberberg, A. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1872.
10. Silberberg, A. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1884.
11. DiMarzio, E. A. *Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 2101.
12. DiMarzio, E. A.; McCrackin, F.L. *Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 539.
13. Hoeve, C; DiMarzio, S; Peyser, P. *Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 2558.
14. Rubin, R.J. *Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 2392.
15. Silberberg, A. *Journal of Chemical Physics* **1967**, *46*, 1105.
16. Roe, R.J. *Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 4192.
17. Scheutjens, J.M; Fleer, G.J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1619.
18. Scheutjens, J.M; Fleer, G.J. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 178.
19. Cohen Stuart, M. A., Cosgrove, T., and Vincent, B. *Advances in Colloidal and Interface Science* **1986**, *24*, 143.
20. de Gennes, P.G. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1637.
21. Lipatov, Y.S.; Sergeeva, L.M. *Adsorption of Polymers*, J.Wiley, N.Y. 1974.

22. des Cloizeaux, J.; Jannink, G. *Les Polymères en Solution*, Les éditions de Physique, Les Ulis (1987).
23. de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, (1978).
24. Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper&Row, New York (1971).
25. Mandelbrot, B. *Fractals*, Freeman (1977).
26. Wilson, K.G.; Fisher, M.E., *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 3184.
27. Voir par exemple *Critical Phenomena*, Springer-Verlag, New York (1976).
28. Ma, S.K. *Modern Theory of Critical Phenomena*, W. A. Benjamin, New York (1976).
29. de Gennes, P.G. *Phys. Lett.* **1972**, , A38, 339.
30. Daoud, M.; Cotton, J.P.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Sarma, G.; Benoit, H.; Duplessix, R.; Picot, C.; de Gennes, P.G. *Macromolecules* **1975**, *8*, 804.
31. Wilson, K.G.; Fisher, M.E., *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *28*, 240.
32. le Guillou, J.C.; Zinn-Justin, J. *Phys. Rev. D* **1977**, *15*, 1544.
33. Pincus, P.A. *Macromolecules* **1976**, *9*, 386.
34. Daoud, M. *Propriétés Thermodynamiques des Polymères Flexibles* Thèse d'Etat, Paris VI (1977).
35. des Cloizeaux, J. *J. Phys. (Paris)* **1975**, *36*, 281.
36. Benoit, H., *Notes de Cours*, Université de Strasbourg.
37. Hansen, J.P., McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids* Academic Press Inc., London (1986).
38. Zimm, B.H. *Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 1093.
39. Schosseler, F. *Etude expérimentale de la transition sol-gel lors de la réticulation de solutions de polystyrène* Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1985).
40. Berne, B.J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1976)

41. Doi, M.; Edwards, S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1986).
42. Landau, L.D.; Lifshitz, E. M. *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1987).
43. Davidson, N.S. ; Fetters, L.J.; Funk, W.G.; Hadjichristidis, N.; Graessley, W.W. *Macromolecules* **1988**, *21*, 112.
44. Binder, K., *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol 10, Academic Ed., New York (1983).
45. Rowlinson, J.S.; Widom, B. *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon Press, Oxford (1982).
46. Klein, J. Proceedings of "Liquids at Interfaces", Les Houches 1988.
47. Marra, J.; Hair, M.L. preprint.
48. Hadzioannou, G.; Patel, S.; Granick, S.; Tirrell, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2869.
49. Takahashi, A; Kawagushi, M; *Advances in Polymers Science* Vol. 46 Springer Verlag, Berlin (1982).
50. Pouchlý, J. *Czechoslov. Chem. Commun.* **1963**, *28*, 1804.
51. Landau, L.D.; Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford (1981).
52. Abramowitz, M.; Stegun, I.A. *Handbook of Mathematical Functions* National Bureau of Standards, Washington DC (1964).
53. Cassasa, E.F. *Journal of Polymer Science* **1967**, *B5*, 773.
54. Cassasa, E.F.; Tagami, Y. *Macromolecules* **1969**, *2*, 14.
55. Cassasa, E.F. *Macromolecules* **1976**, *9*, 182.
56. Svetogorsky, D. A. *J. Phys. (Paris)* **1987**, *48*, 689.
57. Lépine, Y.; Caill, A. *Can. J. Phys.* **1978**, *56*, 403.
58. Hoeve, C. *Journal of Polymer Science* **1970**, *C30*, 361.
59. Hoeve, C. *Journal of Polymer Science* **1971**, *C34*, 1.

60. de Gennes, P.G. *J. Phys. (Paris)* **1443**, , 37, 1976.
61. de Gennes, P.G. *Rep. Prog. Phys.* **187**, , 32 1969.
62. Eisenriegler, E.; Kremer, K.; Binder, K. *Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 6297.
63. de Gennes, P.G.; Pincus, P. *Phys. Lett.* **1983**, *44*, 241.
64. Bouchaud, E. *Etude des propriétés thermodynamiques et structurales des polymères aux interfaces* Thèse de doctorat, Paris-Sud (1988).
65. Ishinabe, T. *Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 5589.
66. Callen, H.B., *Thermodynamics* John Wiley & Sons, Inc, New York, (1960).
67. Bouchaud, E.; Daoud, M. *J. Phys. (Paris)* **1987**, *48*, 1991.
68. Bouchaud, E.; Daoud, M. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1987**, *20*, 1463.
69. Widom, B. in *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol 2, Academic Ed., New York (1972).
70. de Gennes, P.G. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1982**, *294*, 1317.
71. de Gennes, P.G. *Macromolecules* **1982**, *15*, 492.
72. Napper, D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions* Academic Press London, 1983.
73. Alexander, S. *J. Phys. (Paris)* **1977**, *38*, 983.
74. de Gennes, P.G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
75. Milner, S.; Witten, T.; Cates, M. *Europhysics Lett.* **1988**, *5*, 413.
76. Cohen Stuart, M. A., Fleer, G.J., Bijsterbosch, B.H. *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, *90*, 311.
77. Ober, R.; Paz, L.; Taupin, C.; Pincus, P. *Macromolecules* **1983**, *16*, 50.
78. di Meglio, J.M.; Ober, R.; Paz, L.; Taupin, C.; Pincus, P. *J. Phys. (Paris)* **1983**, *44*, 1035.
79. Varoqui, R.; Dejardin, P. *Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 4395.
80. T. Kato; Nakamura, K., Kawaguchi, K., Takahashi *Polymer* **1981**, *13*, 1037.

81. Cohen Stuart, M. A., Waajen, F.H.W.H.; Cosgrove, T.; Vincent, B.; Crowley T.L. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1825.
82. Kim, M.W.; Peiffer, D.G.; Chen, W.; Hsiung, H.; Rasing, T.; Shen, Y.R. preprint 1989.
83. Kawaguchi, K., Hayakawa, K.; Takahashi *Macromolecules* **1983**, *16*, 631.
84. Charmet, J.C.; de Gennes, P.G. *J. Opt. Sci. Am.* **1983**, *73*, 1977.
85. McCrackin, F.L.; Colson, J.P. *Ellipsometry in the Measurement of Surface and Thin Films* NBS Miscellaneous Publications (1964).
86. Kawaguchi, K., Hayashi, K.; Takahashi *Macromolecules* **1984**, *17*, 2066.
87. Tabor, D.; Winterton, R.H.S. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1969**, *312*, 435.
88. Israelachvili, J.N.; G. Adams *J. Chem. Soc. Faraday I* **1978**, *79*, 975.
89. Klein, J. in *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed systems* Elsevier, Amsterdam (1988).
90. Tauton, H.J.; Toprakcioglu, C.; Fetters, L.J.; Klein, J. *Nature* **1988**, *332*, 713.
91. Klein, J. *Nature* **1980**, *288*, 248.
92. Georges, J.M.; Loubet, J.L.; Tonck, A M.R.S. Meeting 1988.
93. Klein, J.; Luckham, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2007.
94. Georges, J.M.; Loubet, J.L.; Tonck, A *C. R. Acad. Sc. Paris* **1988**, *306*, 871.
95. Auvray, L.; Cotton, J.P. *Macromolecules* **1987**, *20*, 202.
96. Cosgrove, T.; Heath G.T.; Ryan, Keith ; Crowley T.L. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2879.
97. Bouchaud, E.; Farnoux, B.; Sun, X.; Daoud, M.; Jannink G. *Europhysics Lett.* **1986**, *2*, 315.
98. Sun, X.; Bouchaud, E.; Lapp, A.; Farnoux, B.; Daoud, M.; Jannink G. *Europhysics Lett.* **1988**, *6*, 207.
99. Hone, D.; Ji, H.; Pincus, P.A. preprint.

100. Douglas, J.F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3515.
101. Marques, C.M.; Joanny, J.F.. *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 1103.
102. Binder, K., Kremer, K. *Scaling phenomena in disordered systems* Eds. R. Pynn, A. Skejeltrop, Plenum, New York (1985).
103. de Gennes, P.G. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1984**, *299II*, 913.
104. de Gennes, P.G. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1981**, *292II*, 701.
105. Pincus, P.A.; Sandroff, C.J.; Witten, T.A. *J. Phys. (Paris)* **1984**, *45*, 725.
106. Mohanty, J.; Ninham, B.W. *Dispersion Forces* Academic Press, New York (1976).
107. Alexander, S.; Chaikin, P.M.; Grant, P.; Morales, G.J.; Pincus, P.; Hone, D. *Journal of Chemical Physics* **1986**, *80*, 1230.
108. Pincus, P.A. Proceedings of "XVII Reunion de Fisica Estadistica", Oaxtepec, Mexico (1988).
109. Rossi, G.; Pincus, P. preprint.
110. Cosgrove, T.; McObey T.; Vincent, B. *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, *111*, 409.
111. Morrissey, B.W.; Han, C.C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1978**, *65*, 423.
112. Dans *Instruction Manual for BI 2030AT Correlator*, Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, New York (1986).
113. Brown, J.C.; Pusey, P.N.; Dietz, R. *Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 1136.
114. Provencher, S.W. *Biophysical Journal* **1976**, *16*, 27.
115. Markovic, I.; Ottewill, R.H.; Cebula, D.J.; Field, J.F.; Marsh, J.F. *Colloid & Polymer Science* **1984**, *262*, 648.
116. Davidson, N.; Fetters, L.; Funk, W.; Grassley, W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1988**, *21*, 112.
117. Goodman, I.; Ed., *Developments in Block Copolymers I*, Applied Science Publishers, New York (1982).

118. Thomas, E.L.; Alward, D.B; Kinning, D.J.; Martin, D.C., Handlin, D.L. Fetters, L.J. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2197.
119. Marques, C.M.; Joanny, J.F.; Leibler, L. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1051.
120. Marques, C.M.; Witten, T.A. *J. Phys. (Paris)*, in press.
121. Helfand, E., Tagami, Y. *Journal of Polymer Science* **1971**, *B9*, 741.
122. Helfand, E., Tagami, Y. *Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 3592.
123. Helfand, E., Tagami, Y. *Journal of Polymer Science* **1972**, *57*, 1812.
124. Helfand, E., Sapse, A.M. *Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 1327.
125. Fredrickson, G.H., Helfand, E. *Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 697.
126. Joanny, J.F.; Brochard, F. *J. Phys. (Paris)* **1981**, *42*, 1145.
127. Lifschitz, I.M.; Grosberg, A., Khokhlov, A. *Rev. Mod. Phys.* **1978**, *50*, 685.
128. Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. *Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 3550.
129. Daoud, M.; Cotton, J.P. *J. Phys. (Paris)* **1982**, *43*, 531.
130. Goldstein, R.E. *Journal of Chemical Physics* **1986**, *84*, 3367.
131. Joanny, J.F.; Leibler, L. to be published in A.C.S. Proceedings 1988, Toronto.
132. Landau, L.D.; Lifshitz, E. M. *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, Oxford (1981).
133. Helfrich, W. *J. Phys. (Paris)* **1985**, *46*, 156.
134. Cantor, R. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1186.
135. Gallot, B. R. M. *Adv. Polym. Sci.* **1978**, *29*, 85.
136. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
137. Alexander, S.; McTague, J. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 702.
138. Semenov, A.N. *Sov. Phys.* **1985**, *61*, 733.
139. Kinning, D. J., Thomas, E. L., Fetters, L. J., submitted to *J. Chem. Phys.*
140. Shibayama, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1983**, *16*, 16.

141. J.S. Higgins, S. Blake, P.E. Tomlins, S.B. Ross-Murphy, E. Staples, J. Penfold and J.V. Dawkins, preprint.
142. Leibler, L.; Pincus, P.A. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2922.
143. Les gouttes dans la phase cubique simple sont $(\frac{3}{5})^{\frac{1}{2}}2^{\frac{2}{3}} = 1.22$ fois plus loin que dans le cubique centré et $3^{\frac{1}{2}}2^{-\frac{2}{3}} = 1.09$ fois plus loin que dans le cubique-faces-centrées.
144. Benoit, H. *Journal of Polymer Science* **1953**, *II*, 507.
145. Koblovskii, Y.Y., *Polymer Science (USSR)* **1962**, *3*, 326.
146. Birshtein, T.M.; Zhulina, E.B. *Polymer* **1984**, *25*, 1453.
147. Birshtein, T.M.; Zhulina, E.B.; Borisov, O.V. *Polymer* **1986**, *27*, 1078.
148. Daoud, M.; Jannink, G. *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, 973.
149. Witten, T.A.; Pincus, P.A.; Cates, M.E. *Europhysics Lett.* **1986**, *2*, 137.
150. Witten, T.A.; Pincus, P.A. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2509.
151. Foldy, L.L. *Phys. Rev. B* **1971**, *3*, 3472. erratum 4, 2833, 1971.
152. Il a été vérifié aussi que le remplacement de $U(r)$ par un potentiel d'Yukawa, engendre des valeurs numériques en accord jusqu'à la cinquième décimale avec des résultats récents de la littérature. Voir Robbins, M. O., Kremer, K., Grest, G. S., *J. Chem. Phys.*, 3286, **88**, 1988.
153. Wallace, D. C., *Thermodynamics of crystals* John Wiley & Sons, Inc.(1969).
154. Hammersley, J.M.; Handscomb, D.C. *Les méthodes de Monte-Carlo* Ed. Dunod, Paris (1967).
155. Hafner, J.; Heine, V. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1983**, *13*, 2479.
156. Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. *Solid State Physics*, Ed. Saunders College (1976)
157. Gast, A.; Leibler, L. *Macromolecules* **1986**, *19*, 686.
158. Marques, C.M.; Joanny, J.F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1454.
159. Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic, London (1985).
160. Cooper, W; Nuttal, W. *Journal of Agricultural Science* **1915**, *7*, 219.

161. Joanny, J.F.; de Gennes, P.G. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1984**, *299II*, 279.
162. de Gennes, P.G. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1980**, *290*, 509.
163. Brewer, D.F. *Physics of Liquid and Solid Helium*, Wiley, N.Y. (1978).
164. de Gennes, P.G. résultats non publiés.
165. Broseta, D.; Leibler, L.; Ould Kaddour, L.; Strazielle, C. *Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 7248.
166. Rossi, G.; Cates, M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1372.
167. Marques, C.M.; Joanny, J.F. *Macromolecules*, in press.
168. Leibler, S.; Orland, H.; Garel, T.; Huse, D. preprint.
169. Obukhov, S. P. *Sov. Phys. JETP* **66**, 1125, 1987.