

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID TLEMCEEN**

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES POLYMERES

PAR

M<sup>r</sup> BENCHADLI Abbas

THEME

**Propriétés des polyélectrolytes  
près d'une surface chargée**

Soutenu le 2012 devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Benmouna .Farida	Professeur	Présidente
M <sup>r</sup> Bensafi.Abdelhamid	Maître de conférences	Examineur
M <sup>r</sup> Boussaid. Abdelhak	Maître de conférences	Examineur
M <sup>r</sup> Benmouna.Mustapha	Professeur	Encadreur
M <sup>me</sup> Kazi-Aoual .Yamina	Maître de conférences	Invitée

## REMERCIEMENT

Je souhaite remercier ici un certain nombre de personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de mémoire de Magister.

Un premier merci à mon directeur de mémoire M. Benmouna qui par ses encouragements, son positivisme et sa franchise a su m'accompagner lors de ces longues années. Son aide permanente et son soutien m'ont permis de mener à bien cette recherche. Ce fut un plaisir de travailler avec lui.

Merci à mon co-directeur A. Boussaid qui a permis d'ajouter une grande qualité au travail présenté. Son aide et ses conseils m'ont été indispensables lors de ces années. Ce fut un plaisir de travailler avec lui aussi.

Mes remerciements s'adressent également à M<sup>me</sup> F. Benmouna, professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de juger cet mémoire.

J'exprime également ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur A. Bensafi Maître de Conférence à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à M<sup>me</sup> A. Kazi-Aoual maître de conférences à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'être second membre cet mémoire.

Je remercie enfin tous les membres du laboratoire de la Post-graduation de physique de polymère dirigé par Monsieur M. Benmouna et les membres du laboratoire de la Post-graduation Physiaue polymère

## Dédicace

Je dédie ce travail à tous les membres de ma famille, dont surtout mes parents, AHMED et FATIMA, ma grand-mère AICHA et mes frères Djilali, Mohamed, Fethi et Abdelaziz.

A ma sœur Nawel et sa fille Wahiba. je les remercie d'avoir été très patients avec moi et pour les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Sans oublier mes amis LAKHDAR, Mohamed et tous ceux que je ne peux citer ici car la liste serait trop longue un grand merci à Hocine pour son aide et aimable assistance.

Avec toute ma gratitude.

# Table des matières

INTRODUCTION.....	3
-------------------	---

## CHAPITRE 1

### Présentation, classification et exemples de polyélectrolytes (PEs)

1. 1. INTRODUCTION.....	6
1.2. CLASSIFICATION DES PEs.....	8
1. 2. 1. Classification des PEs selon leur origine.....	8
1. 2. 1. 1. Les PE naturelles.....	8
1. 2. 1. 2. Les PEs synthétiques.....	13
1. 2. 2. Autres classifications des PEs.....	14
1. 3. PEs PRES D'UNE SURFACE.....	21
REFERENCES.....	23

## CHAPITRE 2

### Quelques propriétés spécifiques des PEs

2. 1. LONGUEURS CARACTÉRISTIQUES.....	24
2. 2. NOTIONS DE CONDENSATION DE MANNING ET DE BLOB ELECTROSTATIQUE.....	27
2. 3. L'EQUATION DE POISSON – BOLTZMANN (PB) .....	29
2. 4. INTERFACE SURFACE PLANE CHARGÉE/SOLUTION ELECTROLYTIQUE .....	33
2. 4. 1. Modèle de la couche diffuse (Gouy-Chapman) .....	34
2. 4. 2. Modèle de la double couche (Stern) .....	35
2. 4. 3. Modèle de la triple couche (Grahame) .....	35
2. 4. 5. Potentiel zêta.....	37
REFERENCES.....	38

## CHAPITRE 3

### Exemples de techniques utilisés pour l'étude des PEs en surface

3. 1. LA REFLEXION DES NEUTRONS.....	39
3. 1. 2. Réflexion sur une surface plane.....	41
3. 1. 3. Quelques considérations sur les réflectomètres DESIR et EROS (Saclay).....	44
3. 1. 4. Exemple.....	45
3. 2. ELLIPSOMETRIE.....	48
3. 2. 1 Facteurs de réflexion et transmission.....	48
3. 2. 2. Quelques considérations techniques.....	50
REFERENCES.....	52

## CHAPITRE 4

### Polyélectrolytes près d'une surface, Approches théoriques modernes

4. 1 GENERALITES SUR L'ADSORPTION PRES D'UNE SURFACE ET MODELE CHIMIQUE.....	53
4. 1. 1. Simulations numériques.....	53
4. 1. 2. Champ auto- cohérent ou self consistent field.....	54
4. 1. 3. Méthode de l'équation de diffusion.....	55
4. 1. 4. Modèle de Cahn-Hilliard.....	56
4. 1. 5. Modèle du blob et lois d'échelle.....	56
4. 2. CAS DES PÉS .....	56
4. 3. QUELQUES REMARQUES SUR LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....	58
REFERENCES.....	60

## CHAPITRE 5

### Corrélations entre propriétés structurales et diagrammes de phase

5. 1. INTRODUCTION.....	61
5. 2. PROPRIETES STRUCTURALES ET DIAGRAMME DE PHASE D'UNE SLT DE PÉS EN MASSE. ....	62
5. 3. PROPRIETES STRUCTURALES ET DIAGRAMME DE PHASE D'UNE SLT DE PÉS PRES D'UNE SURFACE.....	65
REFERENCES.....	81
CONCLUSION GENERALE .....	82

## INTRODUCTION GENERALE

Les polymères envahissent de plus en plus notre vie quotidienne et nous les côtoyons sans même nous en rendre compte. Leurs applications existent pratiquement dans tous les domaines allant de la vie, à la biologie en passant par les domaines industriels comme les peintures, le papier, les énergies renouvelables, la pétrochimie, les industries pharmaceutiques et bien d'autres. Leur utilisation n'est certainement pas récente puisqu'elle remonte à bien plus longtemps qu'on ne pourrait l'imaginer (1200 av J.C) où on les obtenait directement des substances végétales. Cependant, on n'a commencé à parler de polymères que depuis que le chimiste allemand Staudinger a réussi à les élaborer concrètement pour la première fois en selon une technique de synthèse à partir de monomères. C'est d'ailleurs Staudinger qui leur a donné le nom de polymère s'inspirant du Grec (Poly=plusieurs ; Meros=unités).

Les chaînes de polymère sont constituées de motifs élémentaires à répétition, liées de manière covalente. Le matériau existe aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Pour une solution, 2 grandes classes peuvent être distinguées : les polymères neutres, et les polyélectrolytes (PEs) composés de groupements ionisables susceptibles de se dissocier dans un solvant polaire (généralement l'eau). La présence de groupements chargés augmente la solubilité des chaînes et joue un rôle important dans les applications industrielles et dans les processus biologiques. L'emploi des polymères aux interfaces ouvre un champ d'applications très vaste. Le revêtement d'une surface par un film mince de polymère peut modifier substantiellement les propriétés de surface comme le mouillage (e.g. d'application dans les lentilles de contact), l'adhésion (comme les colles, les adhésifs), ou l'anti-adhésion (comme dans les poêles à frire). Le greffage ou l'adsorption de PEs sur la surface de particules en suspension (de dimensions micro métriques ou moins) dites dispersions colloïdales permet la stabilisation

(produits alimentaires) dans certains cas et la floculation dans d'autres cas (traitement de eaux usées).

L'autre motivation essentielle pour bien comprendre le comportement des PEs réside dans leur intérêt fondamental à côté de leurs nombreuses applications. A titre d'exemple, la compréhension de processus biologiques fait intervenir des systèmes à base de PEs et leur utilisation dans le domaine médical est devenue courante comme les implants de certaines parties du corps, le largage ciblé de médicaments, la mise au point de muscles artificiels etc. Les films formés de multicouches alternées de PEs cationiques (chargés +) et anioniques (chargés -) sur une surface solide continuent de susciter un intérêt particulier à la fois dans les domaines industriels et dans la recherche fondamentale. Il faut noter que ces systèmes continuent de soulever des questions fondamentales qui demandent d'être élucidées comme par exemple le phénomène de l'inversion de charge suite à l'adsorption des couches successives des PEs à la surface. Ce phénomène résulte d'un compromis subtil entre les différentes interactions des chaînes de PE et de la surface. La stabilisation des particules colloïdales est cas des systèmes colloïdaux est favorisée par une forte adsorption irréversible des chaînes. Les interactions électrostatiques qui jouent un rôle prépondérant sont susceptibles d'être modulées par la variation de la force ionique (i.e concentration en sel ajouté).

Dans ce mémoire, nous étudions la corrélation entre les propriétés structurales et les diagrammes de phase d'une solution de PE près d'une surface. Cette étude fait intervenir l'Approximation de la Phase Aléatoire plus connue sous le nom anglais de Random Phase Approximation ou RPA à la lumière d'un travail déjà entamé par Joanny et Châtelier. En effet ces auteurs ont mis au point un modèle théorique basé sur la théorie de Debye et Huckel pour des polymères faiblement chargés ayant une structure gaussienne. Ils ont analysé les effets d'interaction avec la surface et le solvant en mettant en évidence une forte dépendance des profils de concentration en fonction des conditions du système, en particulier de la température, de la force ionique et du taux de charge caractérisant les différentes régions du diagramme de phase. Ils ont suggéré un régime atypique dans lequel la concentration et le potentiel présentent des oscillations dont la longueur caractéristique est liée à la longueur de corrélation en masse. Le pic de diffusion calculé est le signal d'une séparation de phase microstructurale. La présence d'une surface introduit une perturbation qui met en évidence cette transition microstructurale. La corrélation entre le diagramme de phase et les propriétés structurales en masse et près d'une surface selon le modèle de Châtelier et Joanny a été reprise par Benmouna et al. qui ont proposé une généralisation en introduisant les effets

entropiques dus à la masse finie. Ces effets deviennent importants à la fois sur les transitions phase et les propriétés structurales lorsque la longueur de polymère est finie.

Notre mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier concerne la présentation, les modes de classification et les applications des PEs en masse et près d'une surface. Le second chapitre introduit quelques propriétés particulières des PEs dues aux interactions électrostatiques de longue portée. Le troisième chapitre, présente une sélection limitée de techniques expérimentales permettant l'étude de la conformation et de la distribution des chaînes de PEs près d'une surface. Le quatrième et le cinquième chapitre représentent la contribution essentielle de ce mémoire. Le 4<sup>ème</sup> chapitre passe en revue quelques modèles théoriques modernes qui reviennent souvent dans l'étude des solutions de PEs et dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Le 5<sup>ème</sup> chapitre présente un calcul de profils de concentration et de potentiel électrostatique près de la surface en considérant le cas plus concret des chaînes de taille finie. Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives de généralisation possible de ce travail.

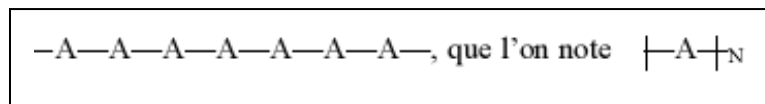


# CHAPITRE 1

## PRESENTATION, CLASSIFICATION ET EXEMPLES DE POLYELECTROLYTES (PES)

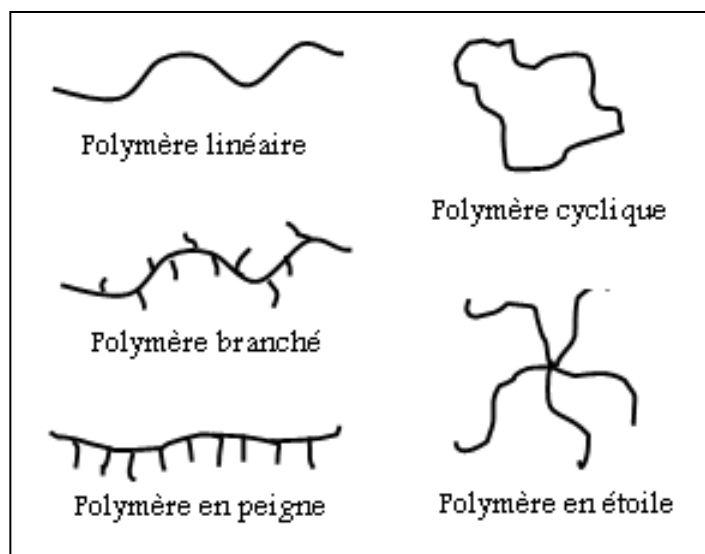
### 1. 1. INTRODUCTION

Les polymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'unités appelées monomères liées de manière covalente. Le plus simple des polymères à considérer est l'homopolymère linéaire de formule  $(-A-)_N$ , A désigne le motif de répétition ou le monomère et N le degré de polymérisation.

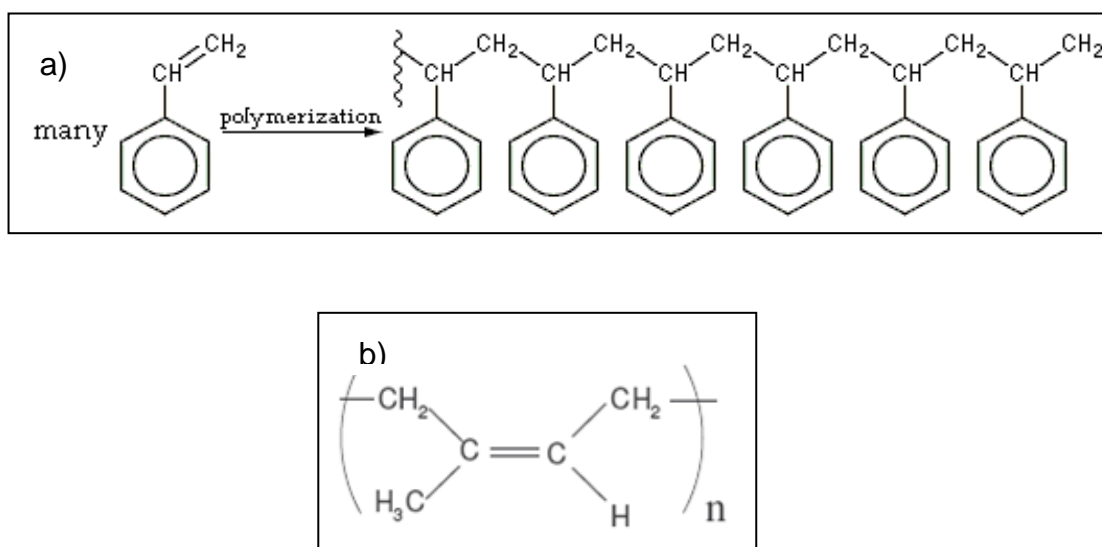


**Figure 1. 1:** Structure d'un homopolymère.

La très grande variété de ces systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leur architecture, leur structure, leur nature, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale, comme par exemple le caoutchouc naturel ou les protéines) ou synthétique (comme par exemple le polystyrène), neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés, leur architecture peut être variée (polymère en étoile, cyclique, branché, etc...).



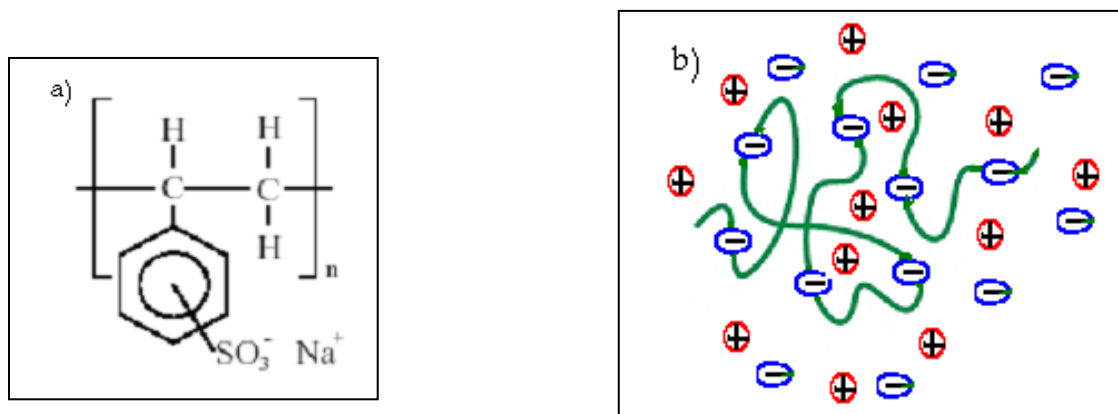
**Figure 1. 2:** Exemples d'architectures d'homopolymères.



**Figure 1. 3:** Exemples de structure chimique d'homopolymère. a) Polystyrène. b) Caoutchouc naturel.

Un polyélectrolyte (PE) est un polymère susceptible de se dissocier dans un solvant polaire pour donner naissance à une chaîne polymère chargée appelée polyion ou (macroion), et de petits ions libres appelés contreions de charges opposées. Il peut y avoir deux types de

contreions : Ceux libérés par les macromolécules en s'ionisant en solution, et ceux dus à un sel ajouté. Ce dernier induit aussi des ions de même charge que celle portée par les polyions appelés coions. [3,4]



**Figure 1. 4:** a) Structure chimique du polystyrène sulfonate de sodium. b) Sa représentation schématique en solution avec un sel ajouté.

## 1. 2. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES

On peut classer les différents PEs en fonction de leur origine ; naturelle ou synthétique, leur rigidité ou flexibilité, la nature de la charge, l'interaction avec le solvant (hydrophobe, hydrophile), dissociés ou sous forme de paires d'ions, ou encore l'architecture macromoléculaire (PE linéaires, en anneaux, branchés en forme d'étoile ou de peigne).

### 1. 2. 1. CLASSIFICATION DES PÉS SELON LEUR ORIGINE

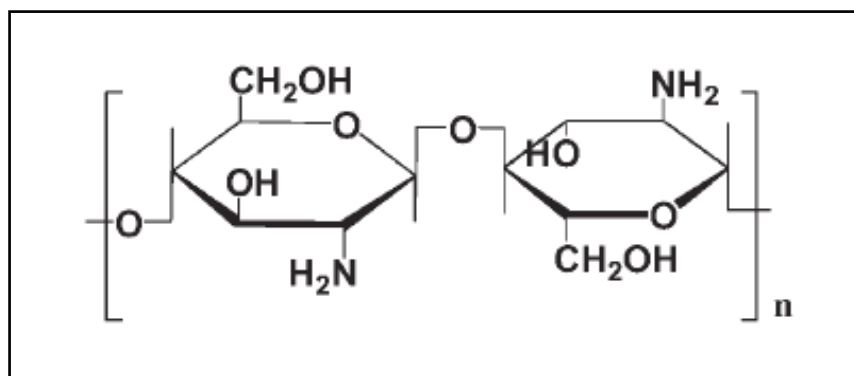
#### 1. 2. 1. 1. LES PÉS NATURELS

L'origine naturelle leur donne des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Ainsi, de plus en plus de matériaux recherchés pour des applications médicales (greffes, vecteurs thérapeutiques) sont des PEs naturels. Les polysaccharides, les protéines et les polynuléotides constituent les grandes classes des polymères naturels. Les organismes vivants sont constitués essentiellement de macromolécules formées de longues chaînes d'atomes qui adoptent, en se repliant, une structure spatiale bien définie. La fonction biologique de chaque macromolécule est étroitement liée à sa structure, d'où l'intérêt de déterminer celle-ci.

Il existe trois grandes familles de polymères naturels: les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques.

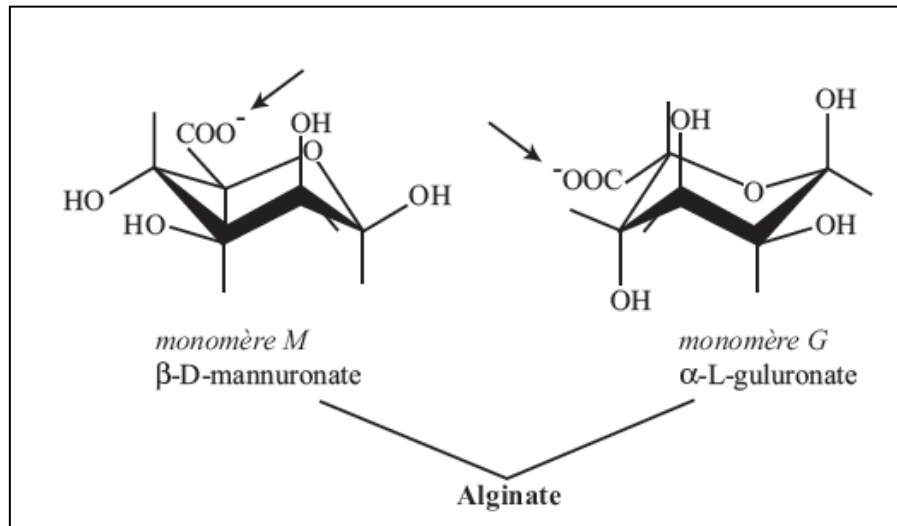
- Les polysaccharides représentent le groupe le plus important des polymères naturels, ce sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'oses (monosaccharides) tels que le fructose, le mannose ou le glucose unis par des liaisons glucosidiques. Ils présentent une grande diversité dans leur structure aussi bien dans la nature chimique que dans la longueur des chaînes ou le taux de ramification. Il existe des polysaccharides neutres comme l'amidon, la cellulose (le polysaccharide le plus abondant sur terre), et le glycogène (réserve de glucose dans le foie et les muscles). En milieu aqueux, certains polysaccharides portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi PEs.

Le chitosane est un PEs cationique biodégradable et non toxique, il est obtenu par désacétylation en milieu alcalin de la chitine, un polysaccharide linéaire extrait de l'exosquelette des crustacés et des insectes. Il est composé de deux sous-unités : la D-glucosamine et la N acetyl- D-glucosamine liées par une liaison glucosidique (Figure 1. 5). Le chitosane est employé en cosmétique, dans les industries pharmaceutiques ou biomédicales.



**Figure 1. 5:** Unité monomère du chitosane.[1]

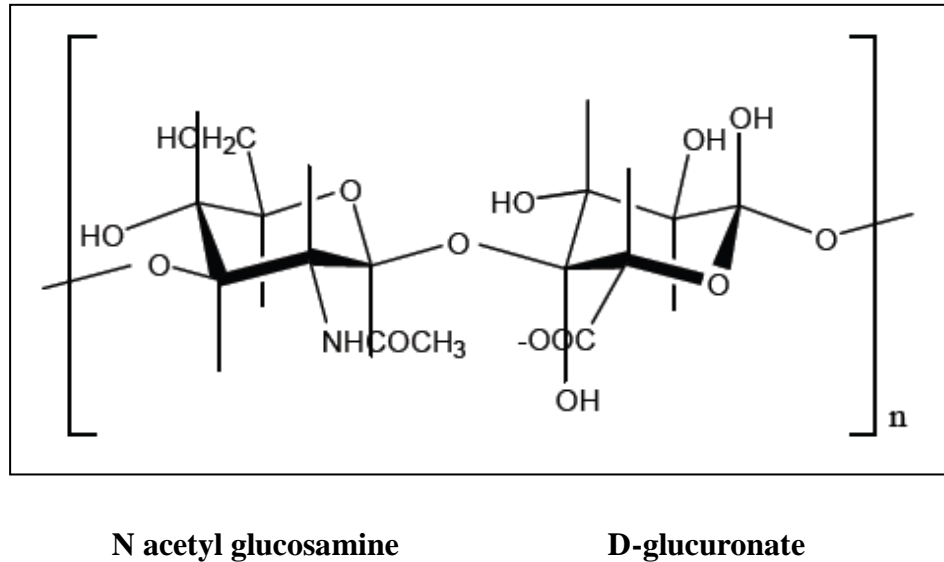
Les alginates sont des polysaccharides extraits des algues brunes, ils peuvent également être produits par voie bactérienne. L'alginate est un copolymère formé de 2 types de monomères: le mannuronate ou acide mannuronique (acétylé ou non) et le guluronate ou acide guluronique. C'est un PE anionique : les charges sont portées par des groupements carboxylates ( $pK_a \approx 5$ ). Les alginates sont des agents épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants des produits alimentaires, ils sont également utilisés en cosmétique, dans les peintures et les encres d'imprimerie.



**Figure 1. 6:** Structure chimique de l'alginate. [1]

Un autre exemple de polysaccharide anionique est l'acide hyaluronique (Figure 1. 7). C'est un polyelectrolyte linéaire composé d'un enchaînement d'unités disaccharides composées d'acides D-glucuronique et de N-acétyl-glucosamine reliées par une liaison β-1,4.

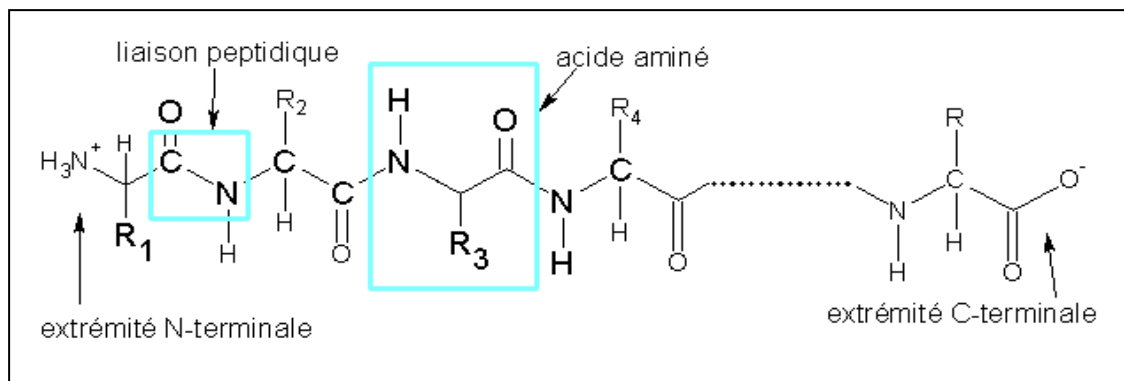
C'est l'un des principaux composants de la matrice extracellulaire, du liquide synovial des articulations. Il est également présent dans le tissu conjonctif, dans l'humeur vitreuse de l'œil, le cordon ombilical etc... L'immuno-neutralité de cet acide fait de lui un excellent matériau de construction des biomatériaux employés dans la médecine des tissus et dans les systèmes de libération des médicaments. Il est utilisé par exemple dans le traitement thérapeutique de l'osteoarthrite du genou. Depuis quelques années, il est utilisé en chirurgie esthétique comme traitement des rides et comme ingrédient de produits de beauté en raison de ses propriétés hydratantes.



**Figure 1. 7:** Structure chimique de l'acide hyaluronique. [1]

La deuxième grande famille de PEs naturels est celle des protéines. Les protéines sont les principaux constituants des cellules; elles représentent plus de 50% de leur masse sèche totale. Leur synthèse est donc fondamentale à l'entretien, la croissance et le développement des cellules. Ce sont des polymères dont les unités monomériques (appelés aussi résidus) sont les acides aminés unis par des liaisons peptidiques (Fig. 1. 8). La séquence de ces acides aminés est déterminée par l'information génétique.

La conformation (c'est-à-dire le repliement) qu'adopte une protéine au sein de la cellule est appelée conformation native. C'est cette conformation unique qui lui assure ses propriétés spécifiques: fonctions enzymatiques et mécaniques, stabilité thermique etc...

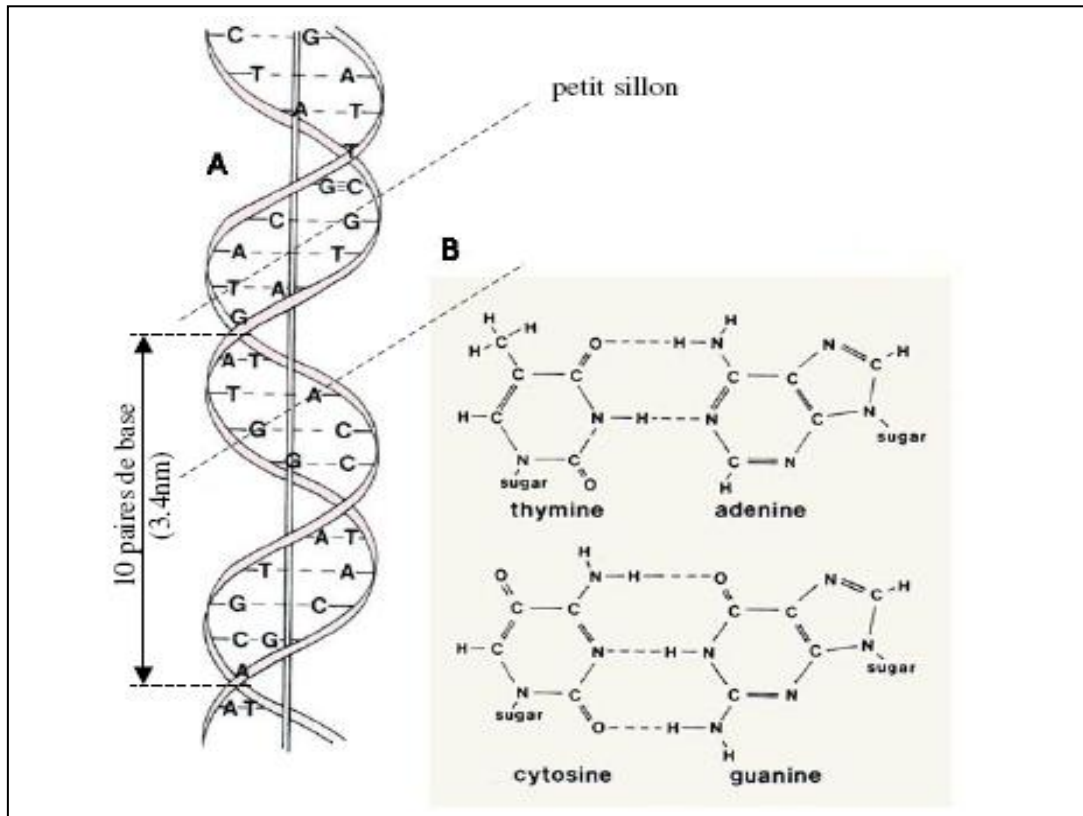


**Figure 1. 8:** Formule développée d'une protéine de  $n$  acides aminés.  $\text{R}_i$  désignent différentes chaînes latérales des résidus.

Les acides aminés (ils sont au nombre de 20 dans la nature) sont des ions dipolaires (zwitterions) dans leur état naturel. C'est la nature du groupement  $\text{R}$  qui permet de les différencier et leur donne des propriétés chimiques particulières. Les peptides résultent d'une condensation entre acides aminés : le départ d'eau entre le groupement carboxylique ( $-\text{COOH}$ ) d'un premier acide aminé et le groupement amine ( $-\text{NH}_2$ ) d'un deuxième acide aminé conduit à une liaison amide ( $-\text{CO-NH}$ ) particulière appelée liaison peptidique. Les peptides sont des polymères d'acides aminés à chaînes courtes ou moyennes. Le caractère de PE des protéines est fondamental, il peut leur permettre de s'adsorber sur des surfaces de charge opposée, ou encore de servir de substrat chargé (histones). De par leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques et par conséquent jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie.

La troisième grande famille de PEs naturels est celle des acides nucléiques. Ils sont présents dans toutes les cellules vivantes et sont donc d'une grande importance en biologie. L'ADN est un PE anionique fortement chargé formé par une double hélice. Chaque hélice est formée par un grand nombre de nucléotides (sucre + base + groupement orthophosphorique). Une distance de  $3.4 \text{ \AA}$  sépare deux groupes nucléotides. La longueur totale d'ADN du génome humain est de  $1.8 \text{ m}$ . Il y a deux groupements phosphate par paire de base soit 2 charges pour  $0.34 \text{ nm}$  de tour d'hélice.[2] De nombreux chercheurs travaillent à les isoler et à étudier leurs

propriétés physico-chimiques. L'acide nucléique présent dans le noyau de la cellule (ADN) a été peut être le plus étudié à cause de sa présence dans les chromosomes et du fait qu'il soit porteur de gènes.



**Figure 1. 9:** Double hélice d'ADN. Image prise de la référence [3].

### 1. 2. 1. 2. LES PES SYNTHETIQUES

La majorité des PE utilisés sont synthétiques. Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé. Contrairement aux PE existant dans la nature, ils peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères.



Les polymères superabsorbants (type polyacrylates) sont des hydrogels chargés qui peuvent atteindre des taux de gonflement élevés en présence de solutions aqueuses. Pour cette raison; ils permettent de nombreuses application, en biomédical, en agriculture et dans d'autres domaines de rétention de liquides, d'extraction par complexation dans les solutions aqueuses de certains cations métalliques tels que le mercure, le plomb et le cadmium Le gonflement de ces gels dépend de plusieurs facteurs comme le degré de réticulation, le degré d'ionisation, la quantité d'initiateur et la concentration de monomères et de réticulant. Le gonflement dépend également de certains paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH du milieu et la composition.

Les polymères synthétiques hydrophobes peuvent être employés en tant que viscosifiants très efficaces, ils peuvent être utilisés pour stabiliser des dispersions colloïdales de particules hautement hydrophobes. A très grande dilution, les attractions intramoléculaires sont favorisées et le polymère adopte une structure microphase qui ressemble à une micelle où les unités hydrophobes forment un domaine hydrophobe intérieur qui peut être exploité par exemple pour la dissolution et le transport de médicaments lipophiles.

Dans le domaine industriel les PEs sont utilisés pour améliorer la teinture, la résistance et la force des fibres textiles. La carboxyméthylcellulose sert dans la finition du papier comme agent de renforcement. Plusieurs détergents contiennent de la carboxyméthylcellulose de sodium, agent de nettoyage des impuretés. On les trouve comme dispersants des pigments insolubles dans le mélange eau-peinture et épaississants de la peinture (acide polyacrylique).

Ils servent également comme agents de contrôle de la fluidité des boues utilisées dans le forage du pétrole (carboxyméthylcellulose, polyvinyl/alcool sulfuré). La liste des applications des polyelectrolytes est longue car il n'y a pas un domaine de la vie quotidienne où l'on ne trouve pas une de leurs applications importantes.[4],[5]

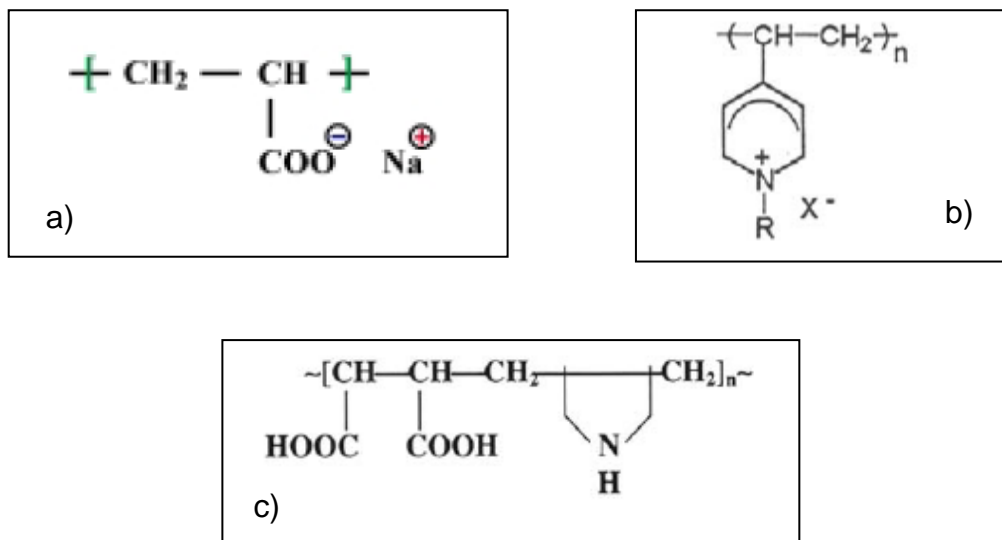
Quelques exemples de PEs synthétiques sont donnés dans le paragraphe suivant.

### **1. 2. 2. AUTRES CLASSIFICATIONS DES PEs**

On peut classer les PEs selon la nature des charges portées par les monomères le long de la chaîne du PE, nous distinguerons ainsi

- des PEs anioniques si l'enchaînement des monomères ionisables le long de la chaîne se fait par les parties chargées négativement, ces PEs se dissocient pour former des polyanions (polyacides), et des contreions de charges positives (Fig. 1. 10a).

- des PEs cationiques dans le cas contraire et ils se dissocient pour former des polycations (polybases) et des contre ions de charges négatives. Nous citons comme exemple le poly(4-vinyl-N-alkyl-pyridinium) (Fig. 1. 10b).
- Les polyampholytes qui contiennent à la fois des groupes acides et basiques et par conséquent possèdent des charges positives et négatives. Nous citerons comme exemple le copolymère acide maléique/diallyamine (Fig 1. 10c)

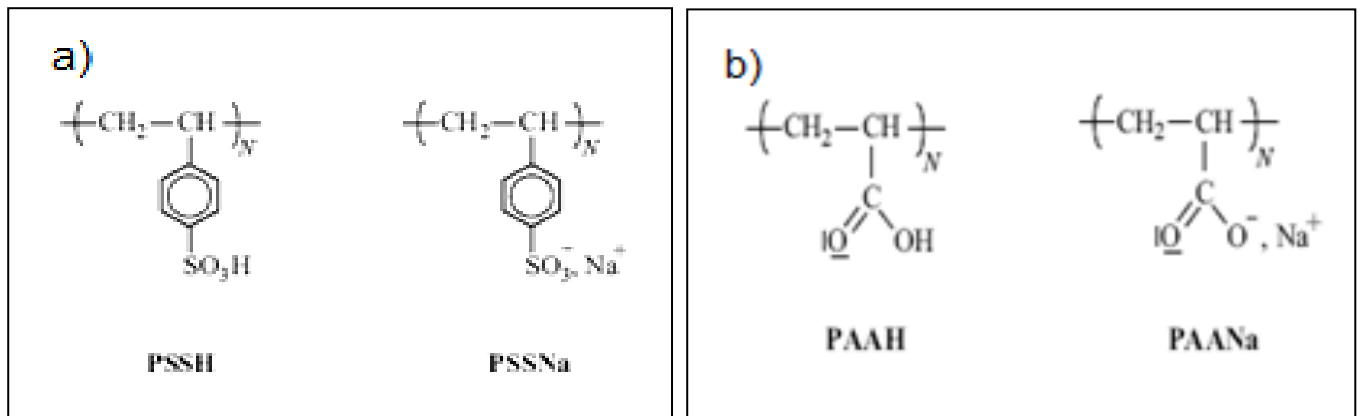


**Figure 1. 10:** Exemples de monomères pour des PE a) anionique (acrylate de sodium) b) cationique (poly (4-vinyl-N-alkyl-pyridinium)) c) ampholyte (acide maléique/diallyamine).[1]

Une autre façon de classer PEs est de considérer le taux de charge  $f$ . Un PE est dit fortement chargé quand une importante proportion de ses monomères est chargée, dans ce cas,  $f$  est suffisamment important pour que les forces d'origine électrostatique soient prépondérantes. Dans le cas contraire, il est faiblement chargé,  $f$  est faible et la présence de monomères ionisables, éventuellement dissociés, constitue une faible perturbation.

On peut considérer également la nature chimique des groupements ionisables. Suivant leur caractère acide/base fort ou acide/base faible, on parle de PE fort ou de PE faible. Dans le premier cas, tous les groupements ionisables sont chargés. Dans le second, le taux de

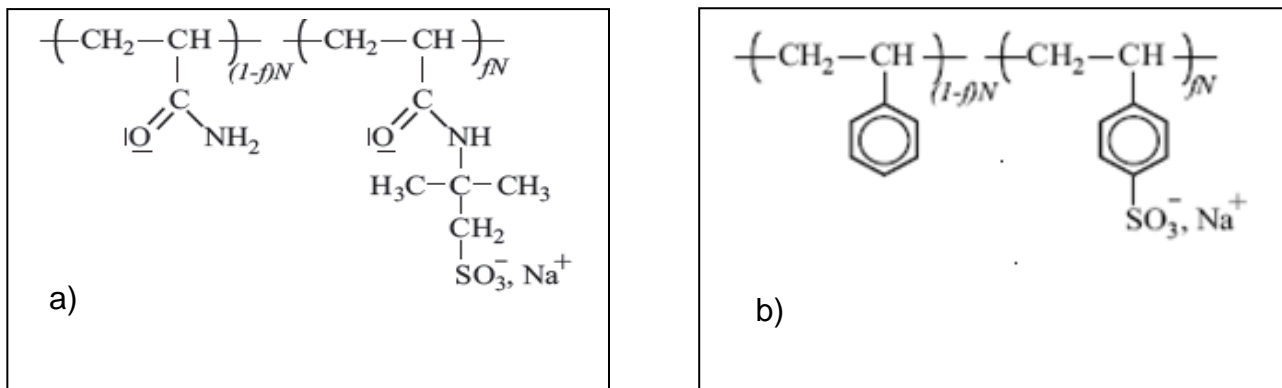
dissociation, ou le taux de charge chimique, dépend du pH de la solution. Pour les PEs forts, la position des charges le long de la chaîne est fixée lors de la synthèse chimique du composé (PE gelés, ou « quenched »). La distribution des charges est statique. Par exemple le PSSH ou poly(acide styrène sulfonique) est un PE fort (Fig. 1 11a). Dans le cas des PEs faibles, la distribution des charges est dynamique (PEs recuits, ou « annealed ») et fluctue avec le temps, c'est le cas par exemple du poly(acrylamide) (Fig. 1 11b).



**Figure 1. 11:** Exemples de PEs : a) forts et b) faibles. Figure prise de la référence [1].

Sachant que l'eau est le solvant le plus courant des PEs, on peut caractériser un PE selon son interaction avec l'eau, ainsi :

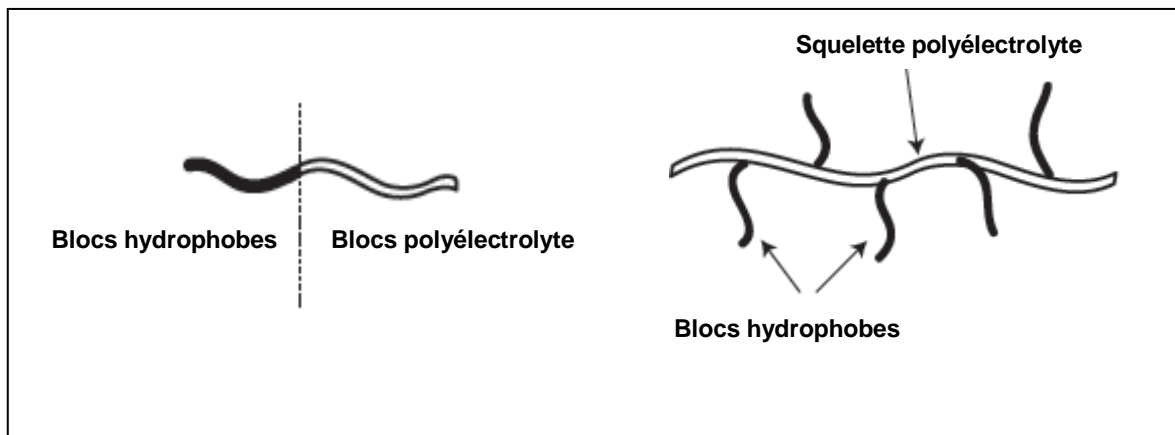
- Il est dit hydrophile, lorsqu'il est en bon solvant dans l'eau, éventuellement en solvant  $\theta$ . Par exemple : L'AMAMPS est un copolymère composé de l'enchaînement aléatoire de monomères acrylamide neutres et de monomères ionisables.
- Il est dit hydrophobe lorsque son squelette est en situation de mauvais solvant dans l'eau. Le polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa) partiellement sulfoné est PE est hydrophobe, il peut être considéré comme une molécule de polystyrène sur laquelle ont été greffés des groupes sulfonates de sodium.



**Figure 1. 12:** Exemples de PEs : a) hydrophile : l'acrylamidopropane sulfonate de sodium (AMAMPS) et b) hydrophobe : le polystyrène partiellement sulfoné PSSNa. [1].

Les PEs amphiphiles sont généralement composés de deux sous-unités bien distinctes : une ou plusieurs portions PE associées à des portions neutres hydrophobes. Lorsque ces sous-unités s'enchaînent sous forme de bloc, on parle de copolymère à blocs. Les plus courants sont des copolymères à deux blocs, appelés diblocs. Un PE constitue un bloc, une chaîne neutre hydrophobe constitue le second (Fig. 1. 13).

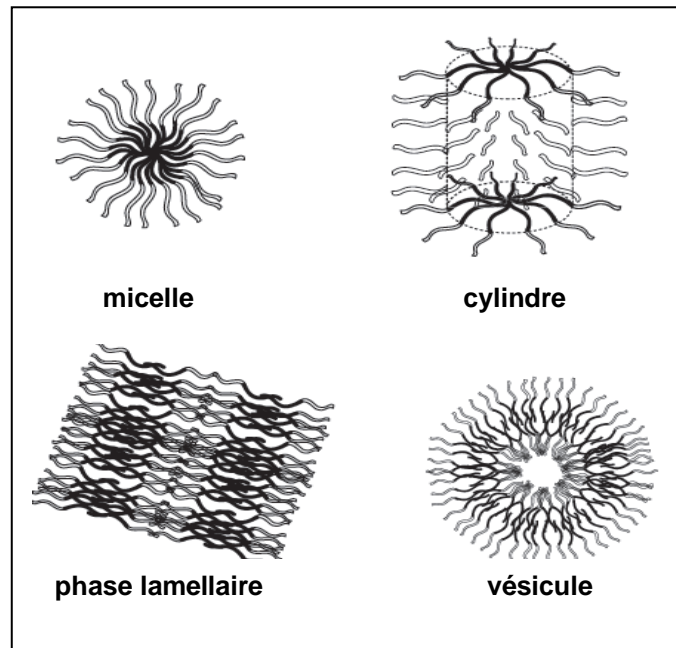
Lorsque des chaînes hydrophobes sont greffées sur un squelette de PE, on parle de PE modifié hydrophobe (hydrophobically modified PE en anglais, noté souvent HMP). Dans les deux cas, les parties hydrophobes s'associent par "effet hydrophobe" de manière, grossièrement, à diminuer l'aire des parties hydrophobes en contact avec l'eau.



**Figure 1. 13:** Représentation de 2 grands types de PEs amphiphiles: PE dibloc et PE modifié hydrophobe (HMP). [1].

L'intérêt croissant porté aux copolymères à blocs amphiphiles dans les domaines de la recherche et de l'application industrielle est lié à leur structure moléculaire particulière qui leur donne des propriétés uniques. Ils possèdent des propriétés mécaniques particulières et leur nature amphiphile leur confère des propriétés très intéressantes en mélange avec d'autres espèces. Ainsi leur spécificité leur ont ouvert les voies de nombreuses applications dans des secteurs très variés (adhésifs, alliage de polymères...) où ils peuvent être utilisés soit comme additif, soit comme élément constitutif principal du matériau.

Les copolymères à blocs peuvent former en solution aqueuse de nombreuses structures par auto-association des parties neutres qui se trouvent en mauvais solvant. Les assemblages se font au fur et à mesure qu'on augmente la fraction en monomère: micelle puis cylindre avec un cœur hydrophobe et enfin phase lamellaire. Ils persistent même à grande dilution.[5]



**Figure 1. 14:** Les PEs diblocs hydrophobes sont constitués d'un bloc PE et d'un bloc hydrophobe neutre. Ils forment en solution des assemblages supramoléculaires variés micelle, cylindre, phase lamellaire et vésicule. Figure prise de la référence [1].

Les PEs peuvent également être classés d'un point de vue architectural. Selon cette classification, on peut trouver quatre types de PEs :

- les PEs flexibles où les chaînes peuvent se replier facilement comme le PSSNa, le poly(acide méthacrylique) PMA, le poly(acide acrylique) PAA, les polypeptides (poly-L-lysine).
- les PEs semi-rigides de type vermiculaire "worm like" où les chaînes présentent une certaine rigidité comme certains polysaccharides naturels (xanthane, succyloglucane...)
- les PEs rigides de type bâtonnets "rod like" schématisés par des cylindres, les fragments d'ADN avec une longueur inférieure à 50nm (puisque au dessus de celle-ci, l'ADN est de type semi-rigide) constituent le système le plus représentatif de cette catégorie mais nous pouvons aussi citer les whiskers (microcristaux de cellulose).
- les PEs globulaires dont la forme et la conformation sont peu sensibles au milieu environnant comme par exemple les particules de latex, les colloïdes minéraux ou certaines protéines compactes (l'héparine).

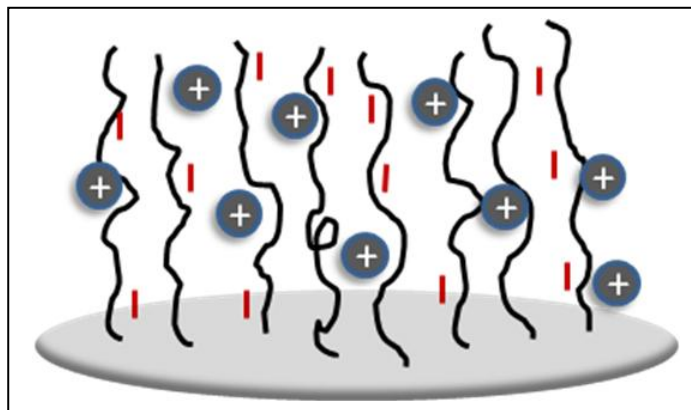
### 1. 3. PÉS PRES D'UNE SURFACE

Les polyelectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Lorsque le matériau utilisé est recouvert d'un film mince de PE jouant un rôle de protection ou de décors (peintures et vernis), le PE a la capacité suivant sa nature chimique, de modifier les propriétés de surface en réponse à des sollicitations externes (variation de pH, de température etc...). Ce type de réponse permet de mettre au point un matériau intelligent qui ouvre la voie vers des applications intéressantes dans les domaines de technologie de pointe comme la microélectronique, les matériaux composites, les biomatériaux ou la microfluidique [6],[7],[8],[9],[10]. A titre d'exemple, on peut jouer sur les propriétés d'adhésion, de mouillabilité, de lubrification et de friction.

Un film mince de PEs peut être déposé sur une surface soit par adsorption physique, soit par greffage chimique.

- L'adsorption physique est basée sur des interactions physiques (e.g. forces de Van der Waals, hydrophobes, électrostatique et liaison hydrogène) entre la surface et la chaîne de PE donnant lieu à des liens physiques non-covalents.
- Par contre, le greffage chimique, entraîne la formation d'un lien covalent entre la surface et le PE. Il y a 2 méthodes principales de greffage chimique : la méthode « greffage à partir de » plus connue sous son nom anglais de « grafting from », et la méthode « greffage sur » ou « grafting on ». La première méthode consiste à polymériser le monomère directement sur la surface. La deuxième méthode consiste à greffer la chaîne de PE préformée possédant un groupe fonctionnel terminal susceptible de réagir avec les sites réactifs de la surface.

Dans les 2 cas, on obtient une brosse de polymère. Notons que la distance moyenne entre deux sites de greffage doit être maintenue suffisamment faible pour que les chaînes soient étirées perpendiculairement à la surface comme illustré sur la Figure 1. 15.



**Figure 1. 15 :** Brosse de PEs. Schéma adapté de la référence [11]

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir un film de PEs sur une surface. L'adsorption est généralement obtenue en immergeant la surface dans une solution de PEs ou en déposant une goutte de cette solution sur la surface, le film est obtenu après l'évaporation du solvant. Une autre méthode est connue comme dépôt à la tournette ou « spin cast » où un film mince est formé par étalement de la solution de PE sur une surface tournante à vitesse contrôlée [12]. Des films homogènes et d'épaisseur déterminée (nm ou  $\mu\text{m}$ ) peuvent être obtenus d'une manière hautement reproductible. Des techniques plus sophistiquées comme celle dite de Langmuir-Blodgett, [13],[14] ont été mises au point. L'adsorption d'un copolymère dibloc ayant une partie soluble dans le solvant, et l'autre insoluble permet le dépôt de films multicouches s'empilant les unes sur les autres par autoassemblage.[15],[16],[17]



## REFERENCES

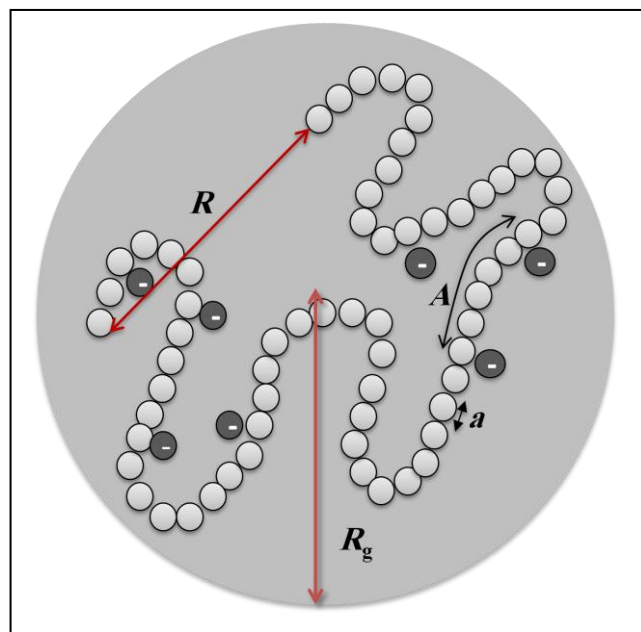
- 
- [1] D. Baigl, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2003.
- [2] P.L. Hansen, R. Podgornik, V.A. Parsegian, *Physical Review E*, **64**, 21907, 2001.
- [3] A. Gromer, Thèse de docteur, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2007.
- [4] R. V. Klitzling and R. Steitz, “Internal Structure of Polyelectrolyte Multilayers” Handbook of Polyelectrolytes and their Applications, Vol. 1, Stevenson Ranch, CA, USA, 2002.
- [5] M. R. Tant, K. A. Mauritz, G. L., “Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Wilkes, Editeurs Chapman and Hall, London, 1997.
- [6] R. C. Advincula et al., “Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., p 501, 2004.
- [7] P. Uhlmann et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 732, 2009.
- [8] S. Santer, et al. *Adv. Mater.* **18**, 2359, 2006.
- [9] S. Minko, *J. Macro. Sci. Part C*, **46**, 397, 2006.
- [10] J. E. Comrie et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 539, 2008.
- [11] B. Lego, Thèse de doctorat, Université de Montréal, Canada, 2009.
- [12] D. W. Schubert, *Polym. Bull.* **38**, 177, 1997.
- [13] G. Roberts, “Langmuir-Blodgett Films”, Plenum Press, New York, 1990.
- [14] T. Abraham et al., *Macromolecules*, **33**, 6051, 2000.
- [15] G. Decher et al., *Thin Solid Films*, **210**, 831, 1992.
- [16] H. Zhang et al., *Macromolecules*, **38**, 10743, 2005.
- [17] G. Wu et al., *Langmuir*, **25**, 2949, 2009.

## CHAPITRE 2

### QUELQUES PROPRIETES SPECIFIQUES DES POLYELECTROLYTES

#### 2. 1. LONGUEURS CARACTÉRISTIQUES

La présence de charges le long de la chaîne de PE fait intervenir quelques paramètres spécifiques [1.2]. Parmi les paramètres importants, il y a la taille  $a$  du monomère (de l'ordre de  $2.5\text{\AA}$  dans les systèmes vinyliques), le degré de polymérisation moyen  $N$  (nombre moyen de monomères par chaîne), la distance moyenne entre deux charges successives le long de la chaîne  $A$ , ainsi que le taux de charge (ou fraction de charge) chimique  $f$  qui s'écrit :



**Figure 2. 1 :** Quelques longueurs caractéristiques d'une chaîne de polyélectrolytes. Figure adaptée de la référence [1]

$$f = \frac{a}{A} \quad (0 \leq f \leq 1) \quad (2.1)$$

Parmi les autres paramètres principaux, on trouve également la valence  $Z$  des contreions. Dans le cas des PEs forts, tous ces paramètres sont fixés lors de la synthèse chimique du composé.

La longueur de Bjerrum  $l_B$  représente la distance à laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges élémentaires est égale à  $k_B T$  (l'énergie cinétique d'agitation thermique) [2].

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon l_B} = k_B T \quad (2.2)$$

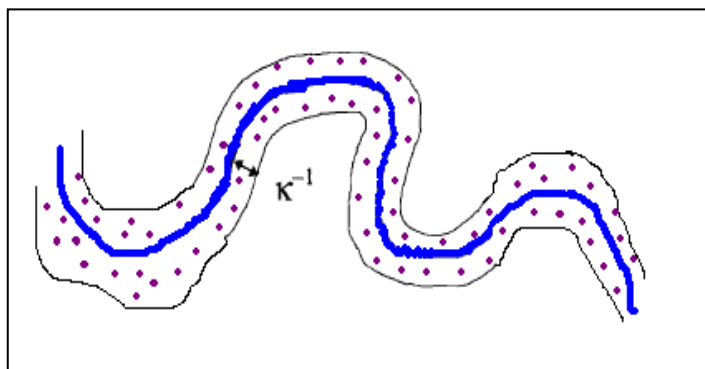
$k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue (K),  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$ )  $\epsilon_r$  la constante diélectrique relative du solvant (pour l'eau  $\epsilon_r = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$ ) et  $e$  est la charge de l'électron ( $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ). Dans l'eau pure, à la température ambiante ( $T = 298 \text{K}$ ) on trouve la valeur connue  $l_B = 0.71 \text{nm}$ .

Une longueur caractéristique importante dans les polyelectrolytes est la longueur d'écran de Debye-Hückel  $\lambda_D = \kappa^{-1}$  [3,4] à partir de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées. Si la concentration des petits ions est notée  $c_i$  et si la force ionique est notée  $I$ , alors nous pouvons écrire

$$\lambda_D^{-2} = \kappa^2 = 4\pi \sum_{\text{ions } i} z_i^2 e^2 c_i = 8\pi l_B I \quad (2.3)$$

La force ionique  $I$  dépend de l'ensemble des ions libres de la solution, donc de la concentration en contre-ions dissociés et en sel ajouté  $c_s$ . La concentration  $c_i$  représente l'espèce  $i$ . Elle est égale à la demi-somme des concentrations en ions présents en solution multipliées par leur charge au carré:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (2.4)$$



**Figure 2. 2 :** Représentation schématique de  $\kappa^{-1}$ .

Un ajout de sel dans la solution peut donc changer de façon appréciable cette longueur et ainsi induire la perte de rigidité de la chaîne qui pourra prendre une configuration de polymère neutre à grande échelle. Elle restera rigide à une échelle inférieure à la longueur de persistance.

La longueur bout à bout d'une chaîne  $L$  est la taille qu'elle aurait si elle était complètement étirée.[5] Avec un nombre total de monomères  $N$  ayant une taille  $a$ , on obtient :

$$L = Na \quad (2. 5)$$

La longueur de persistance définit la rigidité locale de la chaîne. Dans le cas des polyélectrolytes, en plus de la rigidité propre décrite par la composante intrinsèque  $L_0$  de la longueur de persistance, la chaîne montre une rigidité plus grande due aux interactions électrostatiques. Cette excès de rigidité est décrit par la composante électrostatique  $L_e$ .

$$L_T = L_0 + L_e \quad (2. 6)$$

Il existe plusieurs théories sur cette longueur de persistance, la théorie proposée par Odijk [6], Skolnick et Fixman [7] considère que la composante électrostatique  $L_e$  est inversement proportionnelle à  $\kappa^2$  :

$$L_e = \frac{l_B}{4\kappa^2 A^2} \quad (2.7)$$

En tenant compte de la condensation de Manning où  $A = l_B$  on obtient une longueur de persistance totale :

$$L_T = L_0 + \frac{1}{4\kappa^2 l_B} \quad (2.8)$$

Ce modèle impose cependant que  $L_e$  soit très petit devant  $L_0$  et montre que  $L_e$  est proportionnel à  $\kappa^{-2}/l_B$  au lieu de  $\kappa^{-1}$  ce qui doit être pris en compte dans l'établissement des lois d'échelle.

## 2. 2. NOTIONS DE CONDENSATION DE MANNING ET DE BLOB ELECTROSTATIQUE

Lorsque la fraction de charge chimique  $f$  est élevée (PE fortement chargés), le potentiel électrostatique au niveau des chaînes peut devenir important. Une partie de contreions se retrouve alors piégée dans leur voisinage proche. On parle alors de contreions libres, et de contreions condensés. Ce phénomène de condensation des contreions décrit par Manning-Oosawa [8],[9] fait que la chaîne possède une charge effective plus faible que la charge réelle due aux monomères ionisés.

Cette condensation peut être visualisée comme une non dissociation de certains contreions de la macromolécule ou comme une quantité de contreions piégée dans le voisinage très proche de la chaîne. Dans ce dernier cas, les contreions seraient libres de se mouvoir longitudinalement le long de la chaîne.

Le paramètre de charge de Manning est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum  $l_B$  (Eq. 2. 2) et la distance  $A$  entre 2 charges successives le long de la chaîne.

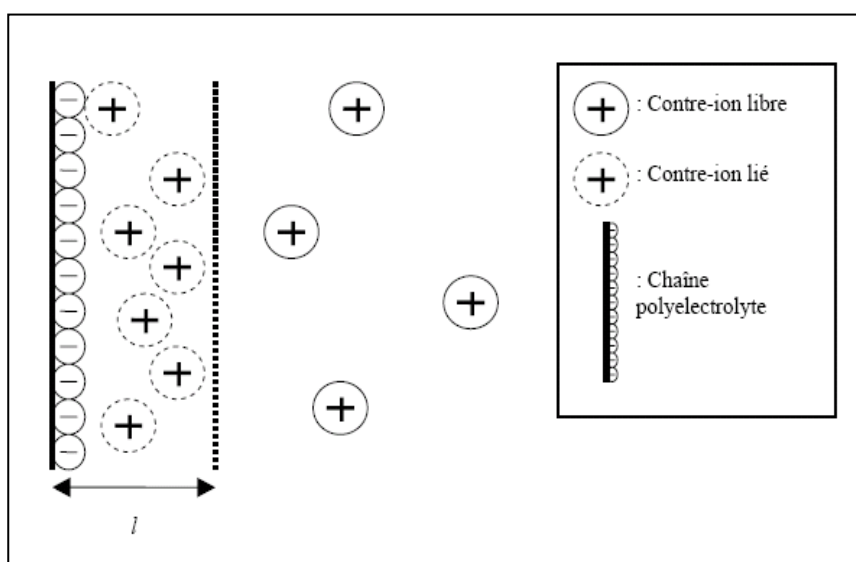
$$\zeta = \frac{l_B}{A} \quad (2.9)$$

Lorsque  $\zeta > 1$ , une partie des contre ions demeure proche du polyion donc condensée [10].

Autrement, il n'y a pas de condensation et tous les ions sont libres.

Ceci conduit à une réduction significative des répulsions électrostatiques entre monomères.

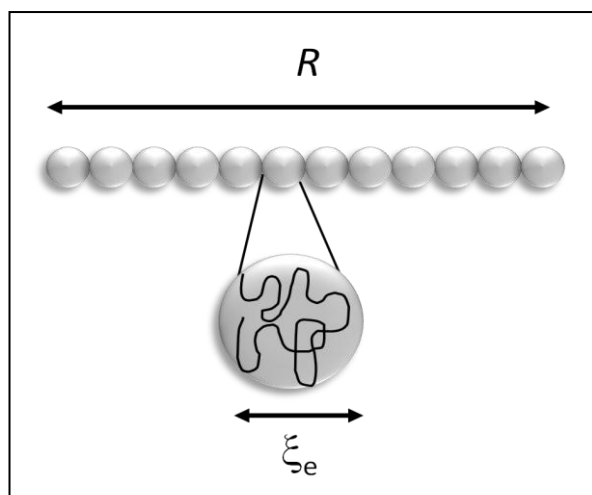
Un modèle souvent utilisé pour décrire ce phénomène a été introduit par Fuoss [11] et consiste à étudier l'interaction entre chaîne et nuage de contreions à l'aide de l'équation de Poisson – Boltzmann [12]. Il considère deux régions, mais avec une distribution continue de contreions alors que l'approche de Manning prévoit une transition discontinue entre les deux régions. La première région est proche de la chaîne, sur une échelle d'espace de quelques  $a$ , où l'énergie d'interaction entre la chaîne et les contreions est supérieure à  $k_B T$ . Dans cette région, les contreions sont supposés liés mais peuvent se déplacer latéralement le long de la chaîne, tout en restant confinés dans cette région. Dans la deuxième région, les contreions sont libres et l'énergie d'interaction est inférieure à  $k_B T$ . Ce phénomène est illustré sur la figure suivante :



**Figure 2.3** : Illustration de la condensation de Manning.

A grande dilution, les polyélectrolytes fortement chargés tendent à être rigides et prennent une conformation étendue. Le modèle pour décrire ce système est basé sur la notion de blob électrostatique introduite par de Gennes. [13] Si la chaîne est faiblement chargée et se trouve en solvant thêta, il existe une longueur  $\xi_e$  en-dessous de laquelle les interactions électrostatiques sont faibles et la chaîne conserve un comportement gaussien. En revanche, au-delà de  $\xi_e$ , les blobs ressentent une répulsion électrostatique forte et la chaîne prend la forme d'une succession de blobs alignés comme le montre la figure 2. 4. La taille et le nombre de blobs dépendent du taux de charge  $f$  de la chaîne. La taille de la chaîne représentée par son rayon de giration  $R_g$  varie linéairement avec le nombre de monomères

La chaîne est une succession de blobs de dimension  $\xi_e$  en dessous de laquelle le comportement est gaussien.



**Figure 2. 4** : Le modèle du Blob électrostatique. Cette figure est inspirée de la référence [14]

### 2. 3. L'ÉQUATION DE POISSON – BOLTZMANN (PB)

L'équation de PB sert à décrire les interactions entre les ions ainsi que leur répartition dans la solution considérée comme un milieu diélectrique continu. Pour les petits ions monovalents, cette interaction devient inférieure à l'énergie thermique dès que la distance entre qui les sépare dépasse la longueur de Bjerrum  $l_B$ . A grande échelle, les effets cumulés de toutes les interactions et de l'agitation thermique ont tendance à répartir les ions de manière plus ou

moins homogène dans la solution. En présence des macroions, les interactions électrostatiques deviennent importantes et les macroions sont entourés de petits ions de charge opposée.

L'équation de PB peut être déterminée à partir de l'équilibre thermodynamique donnant la distribution de tous les ions [15],<sup>16</sup>. Pour cela considérons un petit volume au point  $\vec{r}$  contenant  $N_j$  ions de charge  $z_j e$ , ainsi que  $N_s$  molécules de solvant. La variation d'énergie libre lorsqu'un ion  $j$  supplémentaire est amené dans ce volume ( $N_j$  est remplacé par  $N_j+1$ ) est

$$\frac{\partial F}{\partial N_j} = \frac{\partial U}{\partial N_j} - T \frac{\partial S}{\partial N_j} \quad (2. 10)$$

où  $U$ ,  $S$  et  $F$  sont respectivement l'énergie interne, l'entropie et l'énergie libre du système à  $T$ . Supposons que toutes les régions de la solution sont en équilibre avec un réservoir qui fixe les potentiels chimiques de tous les ions (ce réservoir est une région où le potentiel électrostatique a une valeur de référence, prise égale à zéro):

$$\mu_j(\vec{r}) = \mu_j(\infty) \quad (2. 11)$$

Notons qu'un ion amené en  $\vec{r}$  va interagir avec un grand nombre de charges électriques. Plutôt que de calculer séparément chacune de ces interactions, nous introduisons le potentiel électrostatique  $\Psi(\vec{r})$  créé par toutes ces charges. L'énergie d'une charge  $z_j e$  localisée en  $\vec{r}$  est alors :

$$U(\vec{r}) = z_j e \Psi(\vec{r}) \quad (2. 12)$$

La densité totale de charge électrique  $\rho(\vec{r})$  est la somme de toutes les concentrations en nombre d'ions de chaque type, notées  $c_i(\vec{r})$ ,  $c_j(\vec{r})$ , etc.:

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_j z_j c_j(\vec{r}) \quad (2. 13)$$



L'équation de Poisson relie  $\Psi(\vec{r})$  à la densité de charge

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.14)$$

D'autre part, la variation d'entropie due à l'introduction d'ions supplémentaires est

$$\frac{\partial\Delta S}{\partial N_j} = -k_B \ln\left(\frac{N_j}{\sum_{i=1}^{i=s} N_i}\right) = -k_B T \ln c_j(\vec{r}) \quad (2.15)$$

En rassemblant les contributions d'énergie et d'entropie, nous obtenons le potentiel chimique des ions  $j$  dans le volume au point  $\vec{r}$  :

$$\mu_j(\vec{r}) = z_j e \Psi(\vec{r}) + k_B T \ln c_j(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Le terme énergétique favorise la condensation des ions là où le potentiel est le plus fort et le terme d'entropie favorise leur dispersion dans le volume.

Si toutes les régions de la solution sont en équilibre, on peut écrire

$$\frac{d\mu_j(\vec{r})}{dr} = z_j e \frac{d\Psi(\vec{r})}{dr} + k_B T \frac{d \ln c_j(\vec{r})}{dr} = 0 \quad (2.17)$$

ce qui donne  $c_j(\vec{r}) = c_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right)$

En combinant ces résultats on obtient l'équation de Poisson Boltzmann

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon} \sum_j z_j c_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

où  $z_i$  est la valence de l'ion  $i$ ,  $c_j(\infty)$  est la concentration de l'ion  $i$  loin de l'ion central.

La répartition des petits ions autour d'un macroion est entièrement déterminée par l'équation de PB, qui admet une solution analytique uniquement dans des cas limités comme par exemple celui d'un plan ou dans le cas de la symétrie cylindrique sans sel ajouté. Par contre il n'existe pas de solution analytique pour la symétrie sphérique. La résolution de cette équation requiert certaines méthodes numériques telles que Runge Kutta ou alors des résolutions analytiques introduisant quelques approximations supplémentaires. Il est alors possible d'obtenir le profil ionique ainsi que l'énergie libre de structures complexes utilisées dans les calculs de la plupart des propriétés thermodynamiques des solutions de polyélectrolytes. Un exemple d'application est la variation d'énergie libre des protéines globulaires chargées près d'une membrane de lipide.

Si l'on s'intéresse aux conditions physiologiques, (force ionique  $\approx 0.1$  M), cette théorie décrit correctement la distribution ionique pourvue que la charge de la surface ne soit pas trop élevée.

L'équation de PB ne peut être résolue analytiquement que dans des géométries très simples. Le facteur de géométrie pour ces formes simples est caractérisé par un paramètre  $m = 0, 1, 2$  (respectivement pour un plan, un cylindre et une sphère), qui est défini dans l'expression mathématique de l'opérateur différentiel de Laplace  $\Delta$  [17]

$$\left( \Delta = \frac{d}{dr^2} + \frac{m}{r} \frac{d}{dr} \right) \quad (2. 19)$$

Dans certains cas, l'équation de PB prend une forme simple, par exemple, pour une solution contenant seulement des contreions neutralisant une surface chargée négativement:  $c_- = 0$  et  $c_+ = c(\infty)$ , l'équation de PB devient:

$$\Delta \Psi(\vec{r}) = -\frac{z_+ e c(\infty)}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_+ e \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2. 20)$$

Qualitativement, cette équation indique qu'autour de tout objet chargé, la présence de contreions vient écranter la charge de surface de cet objet de sorte que l'interaction électrostatique est d'autant plus faible que la concentration en sel est importante.

Si la charge du macroion n'est pas trop grande, le potentiel  $\Psi(\vec{r})$  est petit par rapport à  $e/k_B T$ , et on peut développer l'exponentielle de la loi de Boltzmann pour trouver l'équation linéaire simple de Debye – Hückel [18]

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = \kappa^2\Psi(r) \quad (2. 21)$$

dont la solution satisfaisant la condition aux limites

$$\left[ \frac{d\Psi(\vec{r})}{dr} \right]_{r=a} = -\frac{e}{k_B T} E = -\frac{ze^2}{4\pi a^2 \epsilon k_B T} = -\frac{z l_B}{a^2} \quad (2. 22)$$

est simplement

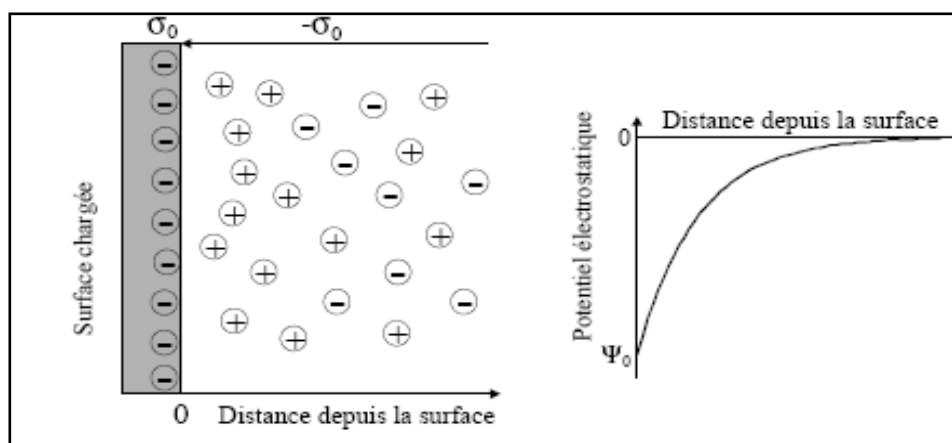
$$\Psi(\vec{r}) = \frac{ze}{4\pi\epsilon r} \left( \frac{1}{1 + \kappa a} \right) \exp[-\kappa(r - a)] \quad (2. 23)$$

#### 2. 4. INTERFACE SURFACE PLANE CHARGÉE/SOLUTION ELECTROLYTIQUE

La présence de sites chargés à la surface d'un solide immergé au sein d'une solution électrolytique influence la distribution spatiale des espèces ioniques dans son voisinage. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée « double couche ». Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche.

### 2. 4. 1. Modèle de la couche diffuse (Gouy-Chapman)

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910 [19],[20]. Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des coions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec le réservoir (Figure 2. 5).



**Figure 2. 5:** Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel  $\Psi_0$  et une solution électrolytique. Cette figure est courante dans la littérature.

La solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas d'une plaque infinie chargée en présence de ses contre-ions uniquement permet de définir la longueur caractéristique de la diminution du potentiel et de la densité de charge en fonction de la distance à partir de la surface. On appelle longueur de Gouy-Chapman, [19] la longueur caractéristique, définie par

$$\Lambda = \frac{z\epsilon\epsilon_0}{e\sigma} \quad (2. 24)$$

Où  $\sigma$  est la densité de charge par unité de surface. L'équation de Poisson Boltzmann permet d'accéder aux profils du potentiel électrique dans la couche diffuse et des concentrations ioniques au-delà de la surface chargée. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le solvant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes

surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée. Il a donc été indispensable de définir un nouveau modèle permettant de rendre compte de la taille finie des ions.

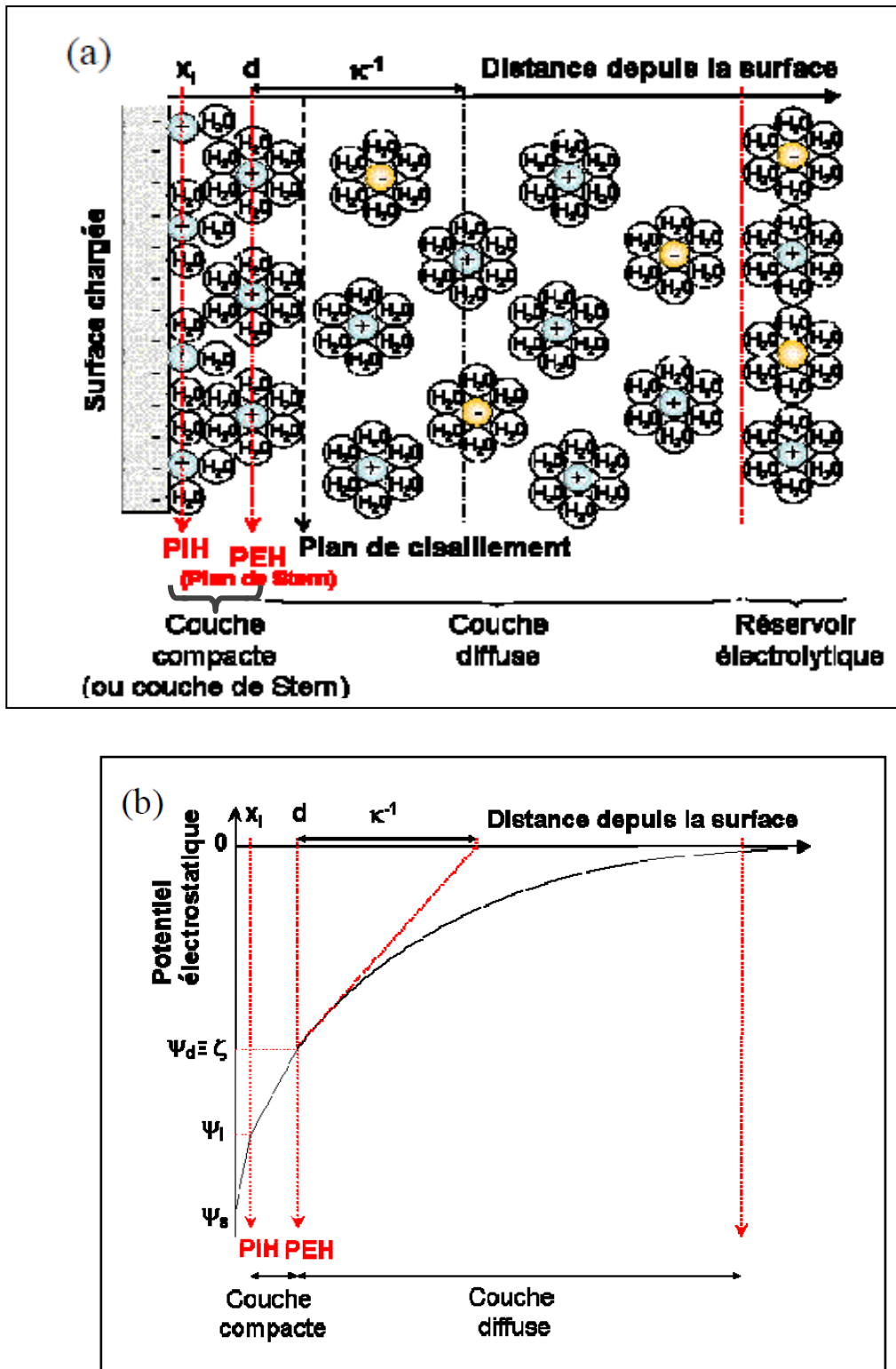
#### **2. 4. 2. Modèle de la double couche (Stern)**

Le modèle de Stern a été introduit en 1924 [21]. L'interface solide-solution se décompose alors en deux parties (Figure 2. 6). La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur  $d$  matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée comme un condensateur de capacité  $C_s$ . La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

#### **2. 4. 3. Modèle de la triple couche (Grahame)**

Le modèle de la double couche a par la suite été affiné par Grahame qui a introduit le modèle triple couche en 1947.[22] Il consiste à subdiviser la couche de Stern en deux parties (Figure 2. 6). La première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH, et cette couche peut être définie comme un condensateur de capacité  $C_i$ . La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques. Du point de vue électrique, cette couche se comporte comme un deuxième condensateur de capacité  $C_e$ .

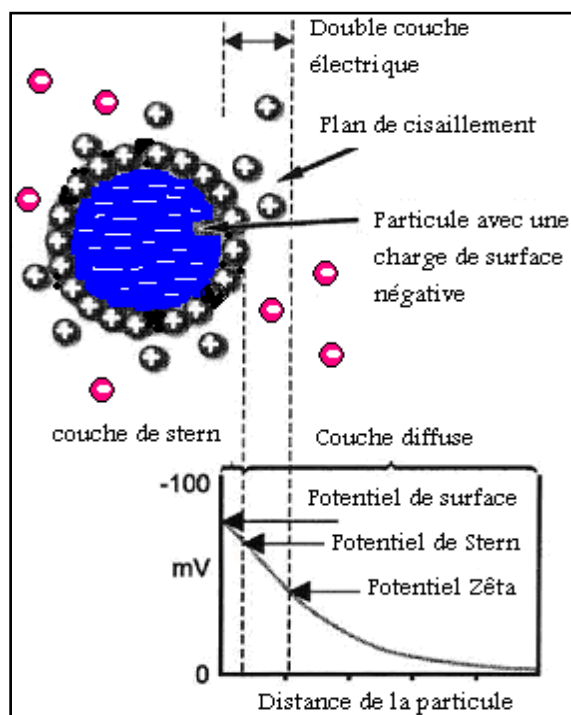
Dans ces trois modèles, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel, permettant de caractériser la décroissance du potentiel.



**Figure 2. 6 :** a) Modèle de la triple couche. b) représentation schématique du profil du potentiel électrique montrant la longueur de Debye, et l'étendue de la double couche électrique. Cette figure est prise de la référence [23].

### 2. 4. 5. Potentiel zêta

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents.[24] Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta. Il dépend principalement de deux paramètres: le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être de signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zêta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.



**Figure 2. 7:** Définition du potentiel zêta. Cette figure classique est prise de la littérature.

## REFERENCES

- 
- [1] M. N. Spiteri, Thèse de doctorat, Paris XI, Orsay, France, 1997.
- [2] J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier, New York, 1948.
- [3] D. L. Chapman. *Phil. Mag.*, **25**, 475, 1913.
- [4] B. Derjaguin, A. L. Landau, *Acta Phys.-Chim. USSR.*, **14**, 633, 1941
- [5] L. Belloni, *Colloids Surface A*, **140**, 227 1998.
- [6] T. Odijk, A.C. Houwaart, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*,**16**, 627, 1978.
- [7] M. Fixman, J. Skolnick, *Macromolecules*, **11**, 863, 1978.
- [8] G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, **51** 924, 1969.
- [9] F. Oosawa, *Biopolymers*, **6**, 134, 1968.
- [10] H. Yamakawa, "*Modern Theory of polymer solutions*", , N.Y. 1971.
- [11] R. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **37**, 579, 1951.
- [12] D. Andelman, "Electrostatic Properties of Membranes: The Poisson-Boltzmann Theory", Chap.12 in *Handbook of Biological Physics*, Volume 1, Edité par R. Lipowsky et E. Sackmann, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
- [13] P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco and F. Brochard, *J. Phys.*, **37**, 1461 1976.
- [14] A. Gromer, Thèse de doctorat, ULP, Strasbourg, France, 2007.
- [15] B. Cabane, S. Hénon, "Liquide: Solution, Dispersions, Emulsions, Gels", Edition Belin, 2003.
- [16] S. Zemmour, Mémoire de Magister, UABB, Tlemcen, Algérie, 2007.
- [17] A. Boussaid, Thèse de doctorat, UABB, Tlemcen, Algérie, 2007.
- [18] P. Debye, E. Hückel, *Physik Zeitschr.*, **24**,185, 1923.
- [19] G. Gouy, *J. Phys. Radium*, **9**, 457, 1910.
- [20] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, 475, 1913.
- [21] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508, 1924.
- [22] D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**,441, 1947.
- [23] F. d'Orlyé, Thèse de doctorat, UPMC, Paris, France, 2008.



---

[24] R. J Hunter, “Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications”, Edité par R. H. Ottewill et R. L. Rowell, Academic Press, 1981.

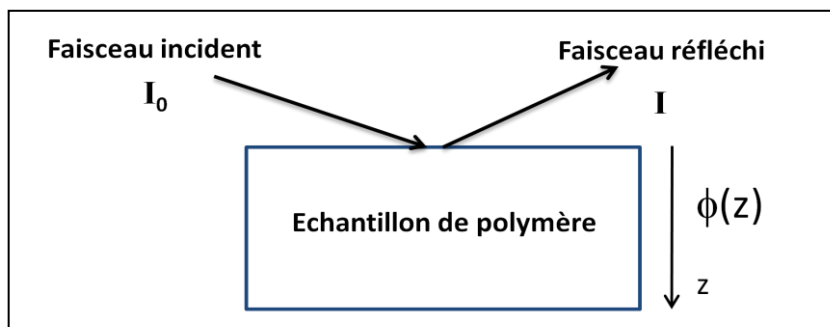
## Chapitre 3

### EXEMPLES DE TECHNIQUES UTILISEES DANS L'ETUDE DES POLYELECTROLYTES EN SURFACE

Le but de ce chapitre est simplement de présenter 2 techniques classiques qui permettent l'analyse expérimentale des polymères en surface. Nous nous contenterons de présenter les principes de base de ces techniques et nous donnerons quelques exemples particuliers. Nous pensons, à travers ce chapitre nous informer sur la méthode d'approche de l'étude des polymères en surface et avoir une certaine idée des disponibilités offertes et des propriétés qui peuvent être abordées et analysées. Les chapitres suivants donneront l'aspect théorique et modélisation de ces propriétés.

#### 3. 1. REFLEXION DE NEUTRONS

La réflexion de neutrons est une technique d'étude des polymères en surfaces et la variation de composition perpendiculairement à la surface de l'échantillon  $\phi(z)$  (Figure 3.1) [1],[2],[3],[4].



**Figure 3. 1:** Principe de la réflectivité des neutrons  $R = I_r/I_0$ .

La faible absorption de neutrons donne lieu à des profondeurs de pénétration de plusieurs centaines de nanomètres et une bonne résolution spatiale. C'est une méthode non destructive avec l'avantage de faire des mesures dans les conditions atmosphériques. Alors que les RX sont sensibles à la densité électronique, la lumière à l'incrément d'indice de réflexion, la diffusion des neutrons dépend de la longueur de diffusion du noyau. Cette quantité varie en fonction des éléments ou isotopes d'une même espèce chimique. La substitution isotopique, en particulier d'atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium modifie la longueur de diffusion et permet d'obtenir de forts signaux et de mesurer le profil de concentration.

Une opération mathématique qui consiste à calculer la transformée de Fourier des données de réflexion aboutit à la structure de l'échantillon dans la direction perpendiculaire à la surface. Cependant, l'information sur la phase est perdue lors de la mesure de l'intensité et ce calcul est impossible. Une autre limitation provient du domaine limité du vecteur de diffusion. Pour cela, une autre démarche est suivie, elle consiste à choisir un modèle de profil de densité et calculer ensuite la réflectivité théorique à comparer avec les données expérimentales.

Deux méthodes sont utilisées dans le calcul de la réflectivité  $R$ . La première utilise la théorie cinématique fondée sur l'approximation de Born. Elle permet d'indiquer quelle propriété de la surface entraîne un phénomène de réflectivité. La méthode matricielle utilise un profil de densité discrétisé en un nombre fini de couches.

Un faisceau de neutrons peut être assimilé par une onde de propagation de longueur d'onde constante,  $\lambda$ , de vecteur d'onde  $k_0 = 2\pi/\lambda$  et d'énergie  $E = (\hbar^2/2m)k_0^2$ .

La fonction d'onde  $\psi$  du faisceau est donnée par l'équation de Schrödinger

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(r) + [E - V(r)]\psi(r) = 0 \quad (3. 1)$$

où  $m$  et  $V$  représentent la masse du neutron, et le potentiel d'interaction neutron-matière qui est donné par le pseudo-potentiel de Fermi :

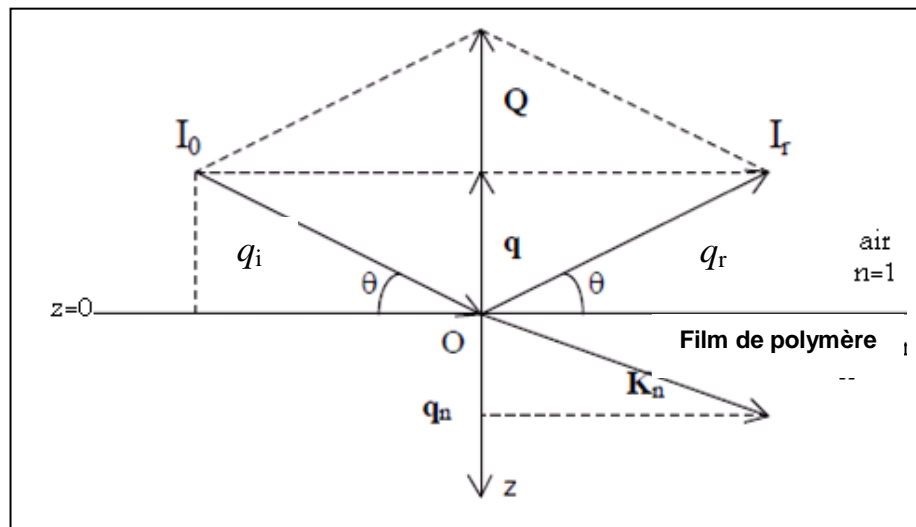
$$V_F = b \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(r) \quad (3. 2)$$

où  $\delta(r)$  est la fonction Dirac et  $b$  une grandeur accessible expérimentalement, et appelée longueur de diffusion. Elle rend compte de l'interaction entre le neutron et le noyau. Elle

compose une partie imaginaire et une partie réelle. La partie réelle décrit l'absorption du neutron par le noyau et dépend de la longueur d'onde. La partie réelle de  $b$  est positive dans le cas d'une interaction répulsive et négative dans le cas contraire. La longueur de diffusion varie d'une espèce chimique à l'autre et selon l'isotope considéré. La longueur de diffusion de l'hydrogène est négative (interaction attractive) et celle du deutérium positive. Cette différence de signe est à l'origine de la technique expérimentale de variation du contraste par substitution isotopique.

### 3. 1. 2. Réflexion sur une surface plane

Comme exemple simple nous considérons un faisceau de neutrons de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $k_i$  se réfléchissant sur une surface plane avec un angle d'incidence  $\theta$  (Fig. 3. 2). Cette surface est définie par l'interface entre l'air, milieu d'indice  $n = 1$ , et un échantillon semi-infini d'indice de réfraction  $n$ . [5],[6]



**Figure 3. 2 :** Réflexion sur une surface plane. Figure adaptée de la référence [2].

Dans une réflexion spéculaire, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence, le vecteur de diffusion,  $Q$  est défini par  $Q = k_r - k_i$  dont l'amplitude est  $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ .

Si la solution de polymère (et donc le potentiel  $V$ ) sont invariants dans le plan ( $xOy$ ) parallèle à la surface, on peut de séparer les variables d'espace  $x$ ,  $y$  et  $z$  et écrire l'équation de Schrödinger comme suit

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2}(r) + [E_z - V_z] \psi_z = 0 \quad (3.3)$$

où le potentiel  $V_z$  dans la couche est facilement obtenu par intégration du pseudo-potentiel de Fermi :

$$V_z = \frac{1}{V} \int_v V(r) dr = \frac{2\pi\hbar^2}{m} Nb \quad (3.4)$$

où  $N$  désigne la densité atomique.

Si  $q_t$  est le vecteur d'onde dans la solution, la conservation de l'énergie en  $z = 0$  s'écrit :

$$E = \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2 q_r^2}{2m} + V_x = 0 \quad (3.5)$$

ce qui permet d'écrire :

$$q_r^2 = q_i^2 - 4\pi Nb \quad (3.6)$$

L'indice de réfraction  $n$  est donné par :

$$n^2 = \frac{q_r^2}{q_i^2} = 1 - \frac{\lambda}{\pi} Nb \quad (3.7)$$

La quantité  $1 - n^2$  est inférieure à 1 et un développement limité au premier ordre donne

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb \quad (3. 8)$$

D'autre part, la loi Snell-Descartes à l'interface entre l'air et la solution donne  $\cos\theta = n \cos\theta_n$ .

Si  $n < 1$ , il y a réflexion totale pour  $\theta$  plus petit que l'angle critique  $\theta_c$  défini par  $\cos\theta_c = n$ .

Ces équations permettent d'écrire  $1 - (\sin\theta_c)^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb$  et donc  $\sin\theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}}$ . Le

vecteur de diffusion critique  $q_c$  est donc obtenu comme suit :

$$q_c = Q_c / 2 = \frac{2\pi \sin \theta_c}{\lambda} = \sqrt{4\pi Nb} \quad (3. 9)$$

Il ne dépend que de la densité de longueur de diffusion du matériau.

Dans le cas d'une couche de polymère adsorbée sur un substrat, le potentiel interfacial  $V(z)$  s'écrit:

$$V(z) = 4\pi(Nb_p - Nb_s)(\phi(z) - \phi_\infty) \quad (3. 10)$$

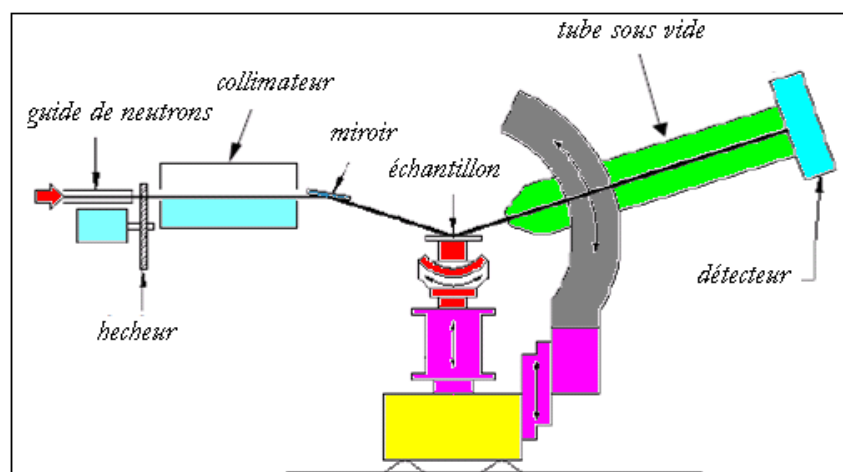
$Nb_p$  et  $Nb_s$  représentent les densités de longueur de diffusion du polymère et du solvant et  $q(z)$  le profil de concentration et la quantité  $\Delta Nb = Nb_p - Nb_s$  est le contraste.

Une expérience de réflectivité consiste à mesurer les intensités incidentes et réfléchies en fonction du vecteur de diffusion. Pour obtenir ces différentes valeurs, on peut soit utiliser un faisceau de neutrons monochromatique et changer l'angle d'incidence  $\theta$  ou modifier la longueur d'onde  $\lambda = 0$  et fixer l'angle d'incidence.

La technique de temps de vol repose sur le fait que le temps  $t$  mis par un neutron pour parcourir une distance  $L$  est proportionnel à sa longueur d'onde  $\lambda$ :  $\lambda = \frac{h}{mL} t$ . Un dispositif sélecteur permet de former des faisceaux polychromatiques au temps  $t = 0$ . Les neutrons sont ensuite comptés par un détecteur en fonction du temps de vol  $t$  à la distance  $L$  entre le sélecteur et le détecteur, ce qui donne la longueur d'onde. La vitesse de rotation du sélecteur est telle que les neutrons les plus lents d'une arrivent sur le détecteur avant les neutrons rapides du faisceau suivante.

### 3. 1. 3. Quelques considérations sur les réflectomètres DESIR et EROS (Saclay, France)

A Saclay (France), les expériences sont effectuées à l'aide d'appareils nommés DESIR et EROS. La figure 3. 3 représente le réflectomètre DESIR adapté à l'étude de l'interface liquide-air. Les neutrons sont produits dans le réacteur, ralentis par source froide (20 K) d'hydrogène liquide. Ils sont conduits sur les spectromètres à l'aide d'un guide de neutrons. Le faisceau possède une distribution de longueurs d'onde comprise généralement entre 3 et 25 Å. Le sélecteur (chopper) est constitué d'un disque absorbant les neutrons ayant à la périphérie une fente de taille variable. Il tourne à une vitesse donnée et la fente laisse passer le faisceau à intervalles de temps réguliers. Le faisceau entre dans un collimateur par une fente d'entrée et ressort par une fente de sortie. La taille des fentes détermine la résolution angulaire du faisceau fixée de façon à obtenir un bon compromis entre flux et résolution. Un miroir dévié d'un angle  $\theta/2$  par rapport à l'horizontal est placé sur le trajet du faisceau. Les neutrons réfléchis sur ce miroir arrivent à un angle d'incidence  $\theta$  sur la surface. Ils traversent un tube sous vide pour éviter l'absorption par l'air avant d'être comptés en fonction du temps par le détecteur. Le détecteur est un multi-compteur bidimensionnel formé de  $128 \times 128$  cellules de  $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ . Il permet de visualiser la forme et l'emplacement du faisceau réfléchi. Les longueurs d'onde accessibles sur ce réflectomètre sont comprises entre 3.5 et 25 Å et la réflectivité minimale mesurable est de  $1 \times 10^{-5}$ .



**Figure 3. 3 :** Le réflectomètre DESIR (Laboratoire Léon Brillouin, Saclay). Cette figure a été prise de la référence [4].

Le principe du réflectomètre EROS (Etude par Réflectivité de l'Organisation des Surfaces) est le même que celui de DESIR mais a un collimateur plus long donnant une meilleure résolution. La différence principale est dans le détecteur qui est unidimensionnel. L'efficacité du détecteur bidimensionnel de DESIR est de 25 % alors que celle d'EROS de 90. Les temps de comptage sur EROS sont plus courts que sur DESIR. La gamme de longueur d'onde accessible est 2,5-25 Å, soit légèrement supérieure à celle de DESIR. La réflectivité minimale mesurable est de  $5 \times 10^{-6}$ . Cette valeur est plus basse que sur DESIR grâce à une meilleure protection qui réduit le bruit de fond.

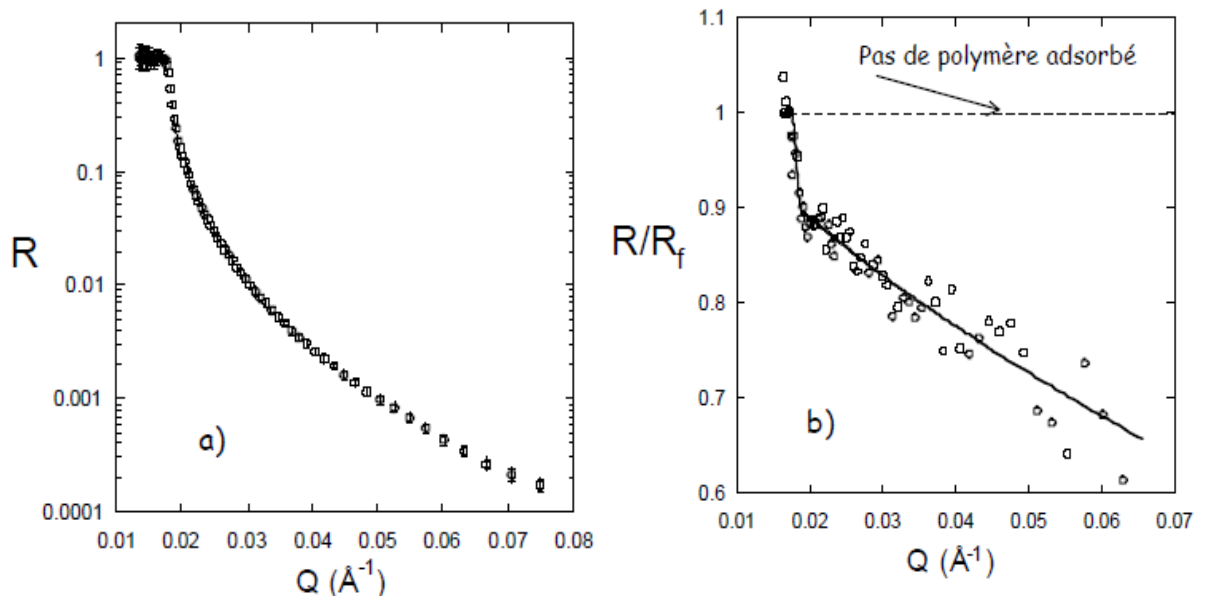
### 3. 1. 4. Exemple

Nous prenons comme exemple le système étudié dans la référence [4] Une solution aqueuse contenant le polymère et/ou le tensioactif est placée dans une cuve en teflon soigneusement lavée et séchée. Ses dimensions 15cm × cm × 3cm sont choisies de sorte que la surface de la solution soit supérieure à celle du faisceau de neutrons incident. Le contrôle de la température est assuré par un bain thermostaté. La température est mesurée au niveau d'une plaque de cuivre et considérée comme étant la température de la solution.

Il y a réflexion totale pour un angle d'incidence inférieure à  $\theta_c$ . L'angle d'incidence  $\theta$  est fixé et la distribution de longueur d'ondes des neutrons permet de faire varier le vecteur de diffusion  $Q$ . Il y a réflexion totale pour une longueur d'onde supérieure à  $\lambda_c$  tel que  $\sin\theta = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda_c$   $Nb$  étant la longueur de diffusion du solvant. L'angle d'incidence dans la référence X est compris entre 0,5 et 1,5° et l'intensité réfléchie est mesurée périodiquement sur une durée totale de 12 à 24 h selon l'échantillon. L'intensité du faisceau incident traversant la cellule de mesure vide est également mesurée pendant un temps plus court de l'ordre de quelques heures.

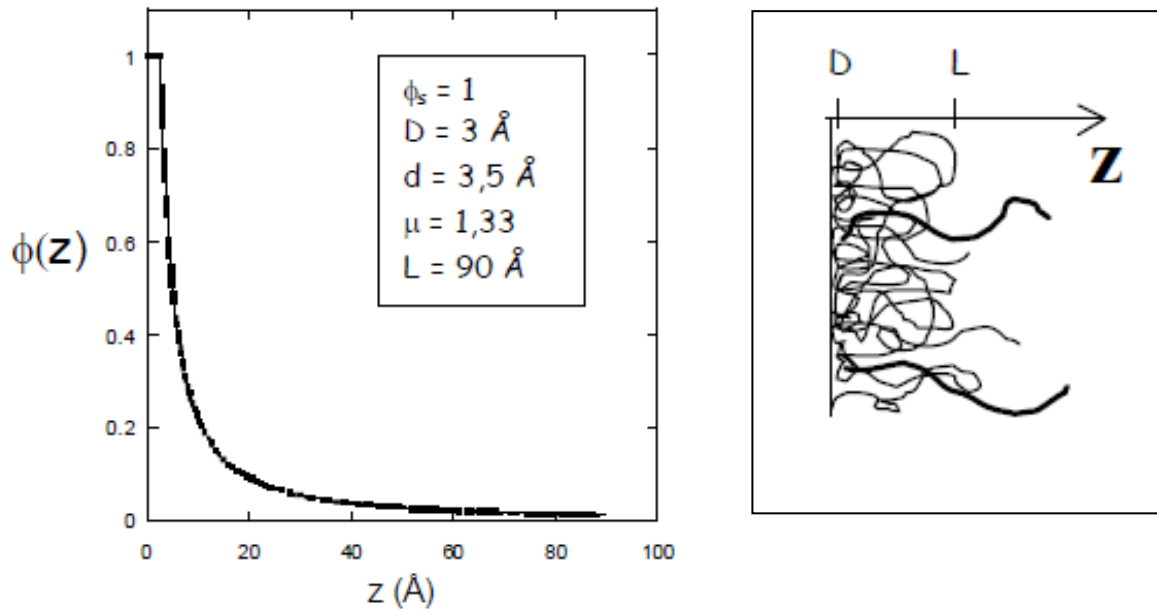
Les figures 3. 4a et 4b montrent des exemples de réflectivité à la surface libre d'une solution de PNIPAM (Poly (N isopropylacrylamide)) à 20°C. [4]





**Figure 3.4:** Exemples de Réflectivité  $R$  (a) et réflectivité normalisée  $R/R_f$  (b) à la surface d'une solution de PNIPAM en bon solvant. Ces résultats appartiennent à l'auteur cité dans la référence [4].

Le profil de concentration correspondant est présenté sur la Figure 3. 5. Sur cette figure est également donnée une représentation schématique de la couche de polymère adsorbée.



**Figure 3. 5:** Profil de concentration de la couche de PNIPAM. Ces résultats appartiennent à l'auteur cité dans la référence [4].

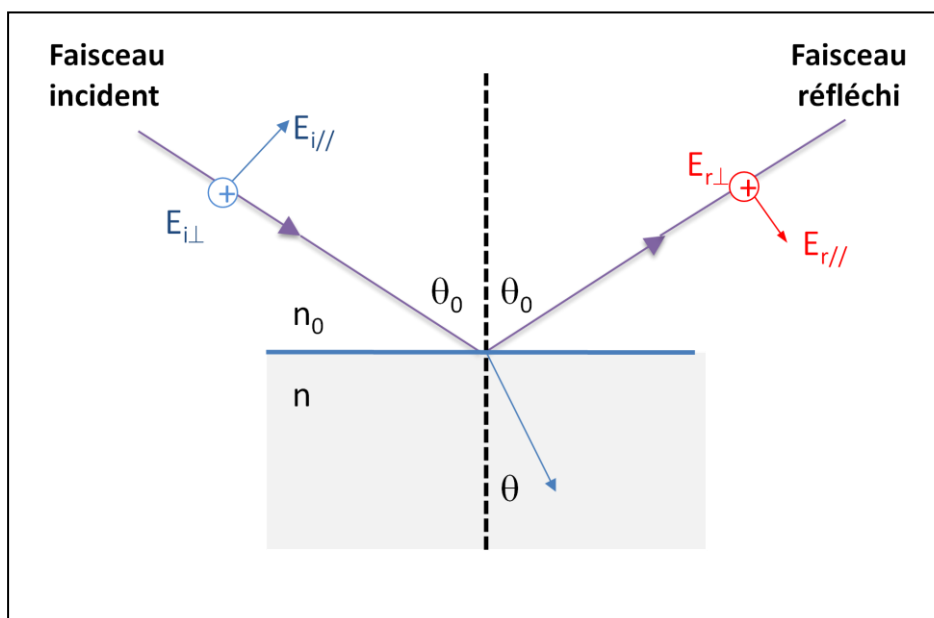
La couche de PNIPAM adsorbée est constituée d'une zone proximale riche en polymère ( $\phi \approx 1$ ) d'épaisseur faible proche de la taille d'un monomère suivie d'une zone centrale diffuse dans laquelle la concentration en monomère décroît rapidement selon la loi d'échelle  $z^{-4/3}$ .

### 3. 2. ELLIPSOMETRIE

#### 3. 2. 1. Facteurs de réflexion et de transmission

L'ellipsométrie permet la détermination des épaisseurs optiques des films de polyélectrolytes. C'est un moyen rapide de caractérisation de croissance des couches. Le film doit être peu rugueux pour ne pas diffuser la lumière. Son avantage est dans sa rapidité permettant d'en réaliser un grand nombre de mesure à différents endroits de l'échantillon en peu de temps.[7],[8],[9]

Le principe de l'ellipsométrie consiste en une onde plane qui arrive sur une surface. Une partie de cette onde est réfléchi tandis que l'autre est transmise ou absorbée à travers la surface.



**Figure 3. 6:** Principe de l'ellipsométrie. Une onde électromagnétique est réfléchi et/ou transmise à la surface de l'échantillon. Les composantes incidentes, réfléchi et transmise du champ électrique sont représentées sur cette figure. Les angles d'incidence, de réflexion et de transmission sont aussi montrés. .

On considère les quantités suivantes :

- Le coefficient de réflexion de la composante du champ polarisé parallèlement au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad (3.11)$$

• le coefficient de réflexion de la composante du champ polarisé perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(i\delta_s) \quad (3.12)$$

Leurs modules  $|r_p|$  et  $|r_s|$  montrent le changement de l'amplitude et des phases,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , ainsi que le retard généré par la réflexion. Généralement, on mesure le rapport des coefficients

$$\frac{r_{//}}{r_{\perp}} = \left| \frac{r_{//}}{r_{\perp}} \right| \exp i\Delta \quad (3.13)$$

où  $\Delta$  représente la différence de phase générée par la réflexion.

Les coefficients de réflexion  $r_{//}$  et  $r_{\perp}$  et de transmission  $t_{//}$  et  $t_{\perp}$  sont déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  à l'interface

$$r_{//} = \frac{n \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta}{n \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta} \quad (3.14)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n \cos \theta}{n_0 \cos \theta_0 + n \cos \theta} \quad (3.15)$$

$$t_{//} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta} \quad (3.16)$$

$$t_{\perp} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n \cos \theta_0 + n \cos \theta} \quad (3.17)$$

Les angles de réfraction  $\theta$  et  $\theta_0$  sont donnés par la loi de Descartes :

$$n_0 \sin \theta_0 = n \sin \theta \quad (3.18)$$

où  $n_0$  est l'indice du milieu 0 (milieu extérieur),  $n$  est l'indice du substrat,  $\theta_0$  est l'angle d'incidence et  $\theta$  est l'angle de réfraction.

Ces coefficients dépendent seulement de l'angle d'incidence  $\theta_0$  et des indices  $n_0$  et  $n$ . La

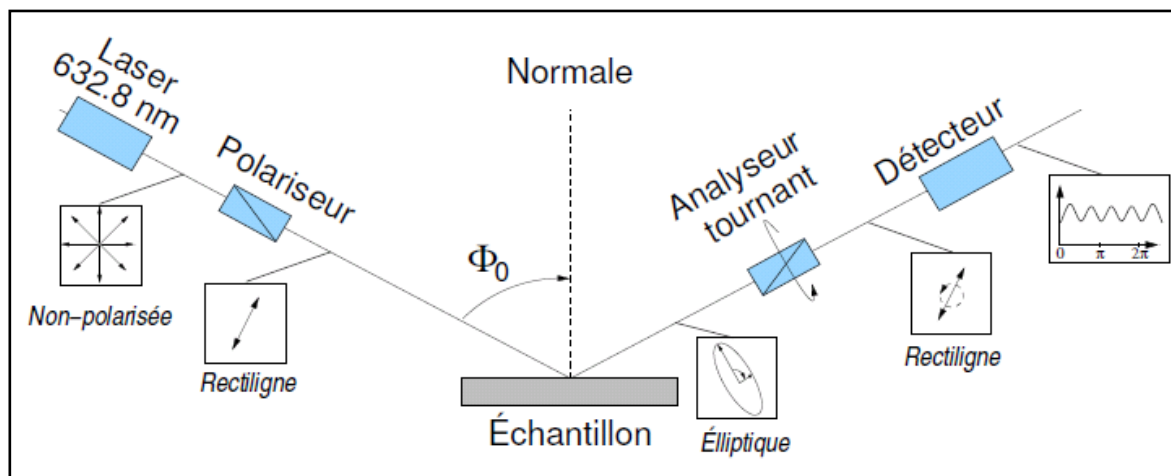
mesure du rapport  $\frac{r_{//}}{r_{\perp}}$  conduit aux deux quantités module et déphasage. Chaque mesure

effectuée à un angle d'incidence donné  $\theta_0$  et à une longueur d'onde  $\lambda$  permet le calcul des 2 paramètres. Dans le cas d'un échantillon composé d'une superposition de  $N$  couches, les inconnues seront à chaque fois les indices réels et imaginaire et l'épaisseur de chaque couche ( $3N$  inconnues) ainsi que les indices du substrat (2 inconnues) soit au total  $3N + 2$  inconnues.

### 3. 2. 2. Quelques considérations techniques

Il y a plusieurs types d'ellipsomètres pour différentes techniques de mesure de la polarisation par réflexion. Le montage optique est généralement formé d'un Laser, une source, un polariseur et un détecteur. Il y a trois principales méthodes d'analyse: la méthode utilisant l'extinction, la méthode de modulation par éléments tournants, et la méthode par modulation de phase.

L'ellipsomètre de type SD 230X décrit dans la référence [8] est basé sur la 2<sup>ème</sup> méthode d'analyse. La polarisation du faisceau est modulée par rotation de l'analyseur (Figure 3. 7). A la sortie du détecteur, le signal sinusoïdal est analysé pour donner  $r_{//}$ ,  $r_{\perp}$  et  $\Delta$  et déduire l'épaisseur  $d$  et l'indice de réfraction  $n$  du film. La rapidité des mesures dépend de la vitesse de rotation.



**Figure 3. 7:** Ellipsomètre à analyseur tournant (Type PLASMOS SD 230X). [8]

Les points forts de l'ellipsométrie sont, son caractère non destructif de la matière analysée, sa large gamme de mesure (pouvant aller d'une fraction de couche monoatomique à quelques micromètres), et aussi sa capacité de mesure d'épaisseur de couche *in situ* qui permet une mesure de la croissance en temps réel de la couche que l'on souhaite déposer.

Plus de détails sur l'ellipsométrie peuvent être considérés dans le cadre d'une étude bibliographique plus développée. Voir par exemple les références [7],[10],[11],<sup>12</sup>

Les deux chapitres suivants présentent des modèles théoriques adaptés aux PE près d'une surface. Une combinaison des modèles théoriques et des résultats expérimentaux comme ceux discutés dans ce chapitre serait d'une grande utilité dans l'avancement de notre compréhension du phénomène d'adsorption d'une couche de PE sur une surface.

## REFERENCES

- 
- [1] J. S. Higgins, H. C. Benoît, “*Polymers and Neutron Scattering*” **1994**, Clarendon Press, Oxford.
- [2] J. Penfold, R. K. Thomas, *J. Phys.: Condens.Matter*, **2**, 1369, 1990.
- [3] T. P. Russell, *Materials Science Reports*, **5**, 171, 1990.
- [4] B. Jean, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 2000.
- [5] O. Guiselin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1992.
- [6] M. Aubouy, O. Guiselin, E. Raphael, *Macromolecules*, **29**, 7261, 1996.
- [7] G. T. Harland, “A User's Guide to Ellipsometry”, Academic Press, NY, 1993.
- [8] D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Appl. Opt.*, **14**, 41, 1975.
- [9] F. Boulmedais, V. Ball, P. Schwinte, B. Frisch, P. Schaaf, J. C. Voegel, *Langmuir*, **19**, 2, 2003.
- [10] Saito W., Kawaguchi M., Kato T., Imae T., *Langmuir*, **12**, 5947, 1996.
- [11] Kawaguchi M., Saito W., Kato T., *Macromolecules*, **27**, 5882, 1994.
- [12] B. Mahltig, M. Stamm, *Acta. Chem. Slov.*, **52**, 404, 2005.

# CHAPITRE 4

## POLYELECTROLYTES PRES D'UNE SURFACE

### APPROCHES THEORIQUES MODERNES

Dans ce chapitre nous allons passer en revue quelques modèles théoriques modernes qui reviennent souvent dans les études des solutions de polyélectrolytes et dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous n'entrerons pas dans les détails puisque ce n'est pas vraiment l'objet de ce mémoire mais il nous est apparu utile de discuter rapidement ces modèles théoriques et d'en donner les caractéristiques les plus importantes. Nous commencerons ce chapitre par des généralités sur l'adsorption des polymères sur une surface en général et les polyélectrolytes en particulier.

#### **4. 1. GENERALITES SUR L'ADSORPTION PRES D'UNE SURFACE**

Le cas d'une chaîne de Gauss près d'une surface non interactive est le plus simple. L'effet entropique dû à la présence de la surface diminue les degrés de liberté de la chaîne. La chaîne peut avoir plusieurs contacts, ce qui est une situation favorable du point de vue de l'énergie mais l'entropie diminue considérablement. Il faut arriver à un équilibre où la chaîne s'adsorbe plus facilement sur la surface (favorable énergétiquement) et un nombre de contacts faible favorable du point de vue entropique. De nombreuses approches existent pour décrire ce phénomène.[1],[2]

##### **4. 1. 1. Simulations numériques**

Il s'agit de déterminer par simulation numérique sur ordinateur les conformations de chaînes sur un réseau à 3 dimensions, chacune d'elles pondérées par un facteur probabiliste de type Boltzmann. Une moyenne est réalisée sur les différentes conformations possibles. Cependant, ces méthodes sont limitées par la mémoire finie des ordinateurs existants même les plus puissants de dernière génération. Une façon de pallier cet inconvénient est de recourir



à la méthode de Monte Carlo basée sur une sélection à travers un échantillonnage représentatif de toutes les conformations possibles.[3],[4]

#### 4. 1. 2. Théorie du champ auto-cohérent (self consistent field theory) [5],[6],[7]

Il s'agit de chercher le profil de concentration de monomère à une distance donnée perpendiculairement à la surface. Une pondération est effectuée à travers une quantité notée  $G(z)$  attribuée à chaque monomère à la distance  $z$  de la surface. Cette quantité est soit 1 pour  $z > 0$  (dans la solution) ou  $\exp\chi_s > 1$  sur la surface pour  $z = 0$ . Dans la partie négative de l'axe,  $z < 0$ , le facteur de pondération est nul. On introduit alors la quantité  $G(z, u)$  qui permettra dans un  $2^{\text{ème}}$  temps d'avoir le profil de concentration  $\phi(z)$ . La définition est liée à la probabilité que le segment  $n$  soit au point  $z$ . Généralement, on utilise une relation de recouvrement qui prend la forme suivante:

$$G(z, n+1) = G(z) [\alpha_1 G(z-1, n) + \alpha_0 G(z, n) + \alpha_1 G(z+1, n)] \quad (4. 1)$$

Dans cette expression  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  représentent des constantes dépendant du réseau considéré et de la taille du monomère. La relation  $G(z=1) = G(z)$  est considérée comme une condition initiale. On peut montrer que le profil de concentration de monomère  $\phi(z)$  est relié au profil d'ordre  $n$ ,  $\phi(z, n)$  à travers la relation suivante

$$\phi(z, n) = \text{Constante} \frac{G(z, z-n+1)}{G(z)} \quad (4. 2)$$

La distribution de monomères au point  $z$  est simplement la somme  $\phi(z) = \sum_{n=1}^N \phi(z, n)$ .

Le résultat obtenu montre l'émergence d'un paramètre critique d'interaction polymère/surface. Effectivement, une longue chaîne a du mal à s'adsorber sur la surface parce que la chute d'entropie n'est pas compensée. Pour une interaction légèrement supérieure au paramètre critique, la couche adsorbée montre des boucles longues et des queues. Si le paramètre d'interaction augmente une situation favorable à l'adsorption se crée et la conformation tend vers des chaînes aplaties sur la surface. Ce raisonnement s'applique à la chaîne isolée mais il peut être généralisé pour plusieurs chaînes près d'une surface. Une telle généralisation a été proposée par Schentjens, Fleer et al. [5] sur la base d'une modification du facteur de

probabilité de présence d'un monomère au point  $z$  mise sous la forme.<sup>[8],[9]</sup>

$$G(z) = e^{-u(z)/k_B T} \quad (4.3)$$

où  $u(z)$  représente les interactions de volume exclu dépendant de la concentration au point  $z$ . Ce calcul est fait de manière à ce que  $u(z)$  et  $\varphi(z)$  soient cohérents entre eux d'où le terme d'auto cohérent plus connu par la terminologie anglaise de self consistent.

#### 4. 1. 3. Méthode de l'équation de diffusion

Cette méthode s'appuie sur une analogie entre la chaîne de polymères et la trajectoire d'une particule exécutant un mouvement brownien décrit par l'équation de diffusion suivante<sup>[10],[11]</sup>

$$\frac{\partial G(z, n)}{\partial n} = \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 G(z, n)}{\partial z^2} - \frac{u(z)}{k_B T} G(z, n) \quad (4.4)$$

$l$  est la taille du monomère,  $u(z)$  le potentiel d'interaction (supposé inférieur à  $k_B T$ ). Cette équation de diffusion est équivalente à l'équation de récurrence précédente dans le modèle de Schentjens, Fler et al. La résolution de ce problème est faite par la méthode des fonctions propres  $f_m$  et valeurs propres  $E_m$ . On écrit

$$G(z, n) = \sum_m f_m \exp(nE_m) \quad (4.5)$$

L'équation résultante est du même type que l'équation de Schrödinger

$$\frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 g_m}{\partial z^2} - \frac{u(z)}{k_B T} g_m = E_m g_m \quad (4.6)$$

#### 4. 1. 4. Modèle de Cahn-Hilliard

Dans ce modèle, l'énergie libre est la somme d'un terme local et d'un gradient de concentration proportionnel à  $\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2$ . L'excès d'énergie libre dans une couche adsorbée s'écrit :<sup>[12]</sup>

$$\Delta F(z) = [F(z) - F_{\text{bulk}}] + k_B T \Lambda \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 \quad (4. 7)$$

où  $\Lambda$  est l'inverse d'une longueur et dépend de la tension de surface.

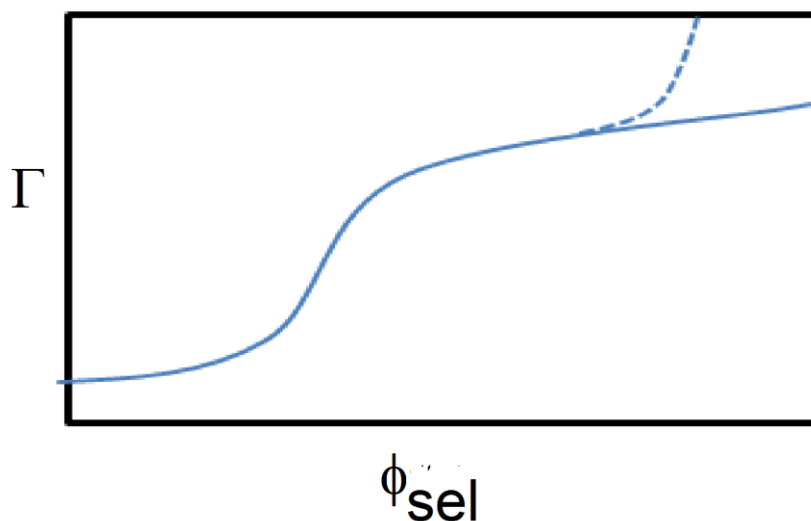
#### 4. 1. 5. Modèle du blob et lois d'échelle

Dans le modèle du tube de de Gennes [13],[14],[15] une chaîne est confinée dans un tube formé par le milieu enchevêtré. Le diamètre du tube varie selon la loi  $\xi \sim \varphi^{-3/4}$  en bon solvant. Si la couche de polymère est adsorbée sur une surface avec l'hypothèse émise par de Gennes  $\xi \sim z$ , on obtient  $\varphi(z) \sim z^{-4/3}$ . A partir de cette idée d'autres raffinements ont été suggérés en considérant les couches proximales, centrales et lointaines obéissant à des lois d'échelle différentes.

#### 4. 2. CAS DES PES

La différence majeure avec le cas des polymères neutres est la présence de nombreux paramètres nouveaux qui entrent en jeu. En plus du degré d'ionisation du polymère, il y a la concentration de sel ajouté ou l'effet de force ionique. Si cette force ionique est élevée, ce qui correspond à grande concentration en sel, le comportement près de la surface est radicalement différent du cas opposé où la force ionique est faible (faible concentration en sel). D'autre part, la surface présente 3 propriétés différentes: chargée positivement, négativement ou neutre. En plus des interactions électrostatiques surface/polymère, il y a une interaction non électrostatique représentée par un coefficient d'interaction  $\chi_s$  qui prend une grande valeur si la surface est attractive. Il y a une compétition entre l'interaction électrostatique et non électrostatique et si le paramètre effectif (somme des 2 effets) est supérieur à une valeur critique, le polymère d'adsorbe sur la surface. La quantité de solvant est aussi importante puisqu'un bon solvant favorise la réduction d'adsorption. Pour analyser plus en détail ces

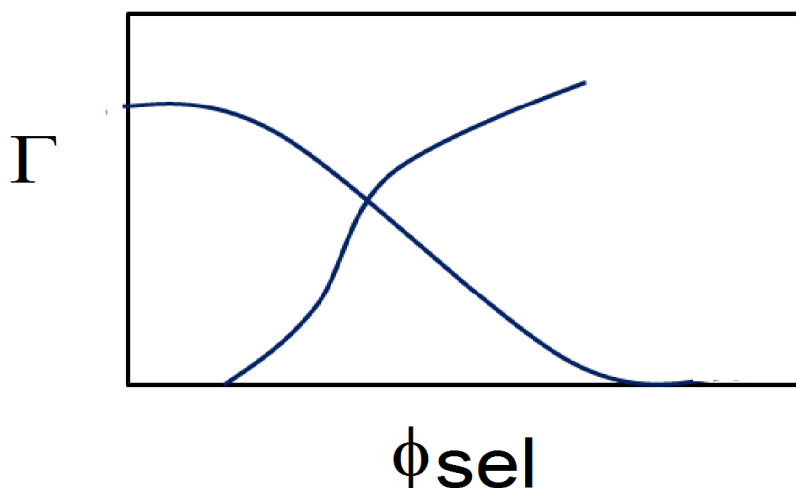
effets, considérons les cas suivants: Il est intéressant de regarder les tendances dans différentes conditions à travers la courbe représentant la quantité de polymère adsorbée ( $\Gamma$ ) et la concentration en sel ajouté. Ces tendances sont représentées par des schémas qualitatifs dans différents cas. Si la surface est neutre, le solvant est relativement bon pour le polymère qui présente une tendance favorable à l'adsorption. On obtient la courbe continue sur la figure 4. 1. Dans les conditions de mauvais solvant, la courbe est modifiée à une certaine valeur de  $\phi_{\text{sel}}$  par le prolongement en tirets montrant une croissance rapide de  $\Gamma$ . Ce comportement est prévisible. Si la concentration en sel est faible, les interactions électrostatiques dominent et la surface repousse le polymère si les 2 portent des charges de même signe. Il se forme alors une couche dite de déplétion au voisinage de la surface.



**Figure 4 1:** Quantité de polymère adsorbée  $\Gamma$  sur une surface neutre en fonction de la concentration en sel ajouté  $\phi_{\text{sel}}$  (trait plein : bon solvant, tirés : mauvais solvant).[1], [5].

Si la concentration de sel augmente, les interactions électrostatiques faiblissent au bénéfice du volume exclu. Pour un paramètre d'interaction supérieur à une valeur critique  $\chi_{\text{sc}}$ , l'adsorption est toujours positive et se renforce avec la concentration en sel. Ce comportement est représenté par la courbe ascendante sur la figure 4. 2. Si la surface porte une charge de signe opposé, alors le phénomène d'adsorption est plutôt décrit par la courbe descendante sur cette figure. Ceci est le cas si l'interaction polymère/surface  $\chi_s$  est inférieure à la valeur critique  $\chi_{\text{sc}}$ .

Si les petits ions ont tendance à s'adsorber sur la surface et la concentration en sel est forte, ce sont les petits ions qui dominent le phénomène d'adsorption en comparaison avec les chaînes de polyélectrolytes. Dans le cas contraire où le paramètre d'interaction est supérieur à la valeur critique  $\chi_{sc}$ , on observe le comportement décrit par la courbe ascendante en pointillés.



**Figure 4. 2 :** Quantité de polymère adsorbée  $\Gamma$  en fonction de  $\phi_{sel}$  pour une surface portant une charge de même signe que le PE (courbe en trait plein ascendante) ou de signe contraire (courbe descendante en tirés).[1], [5]

#### 4. 3. QUELQUES REMARQUES SUR LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Dans le modèle de Langmuir, l'adsorption et la désorption sont comprises comme des réactions chimiques, réversibles, caractérisées par des constantes de vitesse de réaction différentes et notées  $K_a$  et  $K_d$ . La quantité de polymère adsorbé  $\Gamma$  est donnée par la solution de l'équation suivante

$$\frac{d\Gamma}{dt} = K_a \phi_0 (\Gamma_0 - \Gamma) - K_d \Gamma \quad (4. 7)$$

où  $\phi_0$  est la concentration de particules adsorbées et  $\Gamma_0$  est la quantité adsorbée en régime stationnaire lorsque les processus d'adsorption et de désorption se compensent. Cependant,

cette cinétique ne décrit pas bien les observations expérimentales et le modèle de Langmuir doit être revu et amélioré. Il est clair que les premières chaînes adsorbées gênent les suivantes à tel point que dès la formation de la première mono couche qui compense la charge de la surface, l'adsorption est arrêtée.

Châtellier et Joanny [16] ont mis au point un modèle théorique basé sur la théorie de Debye et Huckel pour des polymères faiblement chargés ayant une structure gaussienne. Ils ont analysé les effets d'interaction de différentes sortes avec la surface et le solvant environnant. Ils ont montré que les profils de concentration dépendent beaucoup de la région du diagramme de phase dans lequel on se trouve. Ils ont suggéré un régime atypique dans lequel la concentration et le potentiel présentent des oscillations dont la longueur caractéristique est liée à la longueur de corrélation en masse. Le pic de diffusion calculé est le signal d'une séparation de phase microstructurale. La présence d'une surface introduit une perturbation qui met en évidence cette transition microstructurale. La corrélation entre le diagramme de phase et les propriétés structurales en masse et près d'une surface selon le modèle de Châtellier et Joanny sera discuté au prochain chapitre. Une innovation sera introduite en suivant la généralisation proposée par Benmouna et co-auteurs [17],[18] dans le cas d'une chaîne de polymère à taille finie. En effet, les calculs de Châtellier et Joanny négligent les effets entropiques à la limite d'une chaîne infinie. Ces effets deviennent importants à la fois sur les transitions phase et les propriétés structurales lorsque la longueur de polymère est finie.

## REFERENCES

- 
- [1] O. Theodoly Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 1999.
- [2] Ce chapitre est largement inspiré de la référence 1].
- [3] M. J. Stevens, K. Kremer, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1669, 1995.
- [4] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Mueller, K. Binder, *Macromolecules*, **34**, 1105, 2001.
- [5] G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, "Polymers at Interfaces", Chapman and Hall, London, 1993.
- [6] V. M. Prabhu, M. Muthukumar, G. D. Wignall, Y. B. Melnichenko, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4085, 2003.
- [7] V. M. Prabhu, E. J. Amis, D. P. Bossev, N. Rosov, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4424, 2004.
- [8] G. J. Fleer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 936, 1996.
- [9] M. R. Bohmer, O. A. Evers, J.M.H.M. Scheutjens, *Macromolecules*, **23**, 2288, 1990.
- [10] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 265, 1966.
- [11] P. G. de Gennes, *Rep. Prog. Phys.*, **32**, 187, 1969.
- [12] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 2, 1958.
- [13] P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
- [14] R. Varoqui, *J. Phys II France*, **3**, 1097, 1993.
- [15] I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, *Macromolecules*, **31**, 1665, 1999.
- [16] X. Chatellier, J. F. Joanny, *J. Phys. II*, **6**, 1669, 1996.
- [17] F. Benmouna, et al., *Eur. Polym. J.*, **45**, 846, 2009.
- [18] F. Benmouna et al., *Eur. Polym. J.*, **45**, 1580, 2009.

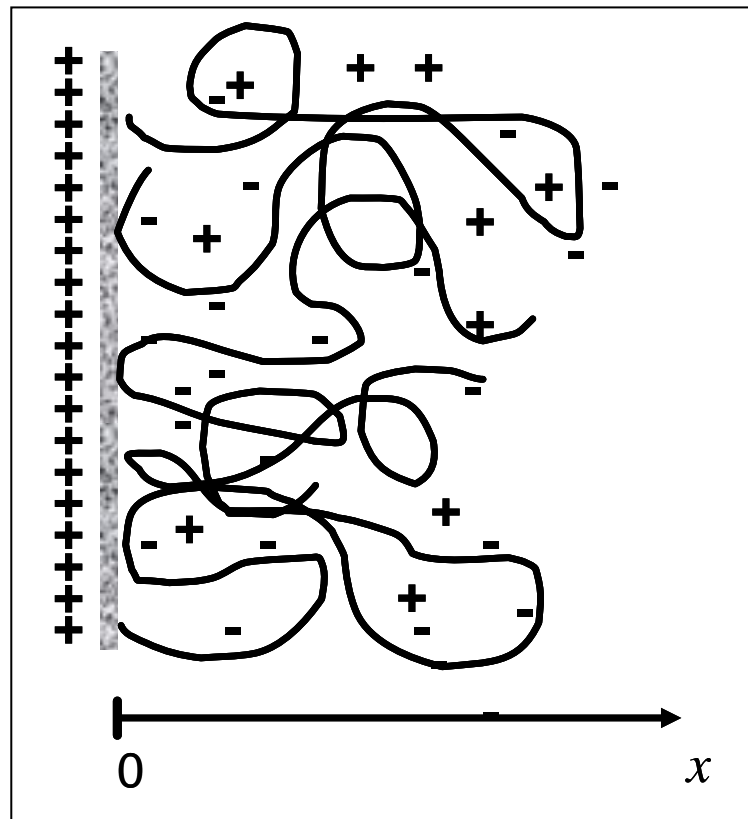
# CHAPITRE 5

## CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES STRUCTURALES ET DIAGRAMMES DE PHASE

### 5. 1. INTRODUCTION

La stabilité colloïdale et la floculation sont des phénomènes importants dans de nombreuses applications. Ces applications comprennent le traitement des eaux usées, les technologies alimentaires et les films de revêtement et peinture. Les polymères en général et les polyélectrolytes en particulier ont été très utilisés pour les besoins de stabilisation ou de floculation. Ces effets proviennent d'un compromis entre les interactions diverses caractérisant le système. A titre d'exemple, lorsqu'un polymère s'adsorbe sur une particule colloïdale, la floculation peut intervenir par l'intermédiaire de processus de partage alors que la stabilisation est due aux interactions de répulsion. La conformation des chaînes de polymère sur la surface joue un rôle prépondérant dans cette compétition sachant qu'une bonne stabilisation est favorisée par un processus d'adsorption fort et irréversible. L'adsorption des polyélectrolytes sur une surface est favorisée par les interactions de répulsion entre les monomères qui n'est pas favorable au développement de couches denses adsorbées sur la surface. Ces interactions électrostatiques peuvent être modulées par l'intermédiaire de la force ionique (ou concentration en sel ajouté). Des effets plus subtils de ces paramètres sont observés en présence d'une surface et les processus de stabilisation ou de floculation sont plus complexes en présence d'une telle surface. L'adsorption est gênée lorsque l'interaction entre monomères est répulsive ou défavorable à la formation de couches épaisses de polymères adsorbés. Les interactions électrostatiques ont des effets subtils puisqu'en plus de monomères, il y a aussi l'interaction de la surface.





**Figure 5. 1 :** Représentation schématique de la distribution d'une solution de polyelectrolyte près d'une surface chargée.

## 5. 2. PROPRIETES STRUCTURALES ET DIAGRAMME DE PHASE D'UNE SOLUTION DE PÉS EN MASSE

En utilisant l'approximation de la phase aléatoire plus connue sous le nom anglais de Random Phase Approximation ou RPA, Joanny et Châtelier ont obtenu le résultat suivant pour les matrices des facteurs de structure

$$S^{-1}(q) = \begin{pmatrix} q^4 + \frac{12\nu\phi q^2}{a^2} + q^{*4} & \frac{q^{*4}}{f} & -\frac{q^{*4}}{f} \\ \frac{q^{*4}}{f} & \frac{12\nu\phi q^2}{a^2} + \frac{q^{*4}}{f^2} & -\frac{q^{*4}}{f} \\ -\frac{q^{*4}}{f} & -\frac{q^{*4}}{f^2} & \frac{12\nu\phi q^2}{\phi a^2} + \frac{q^{*4}}{f^2} \end{pmatrix} \quad (5. 1)$$

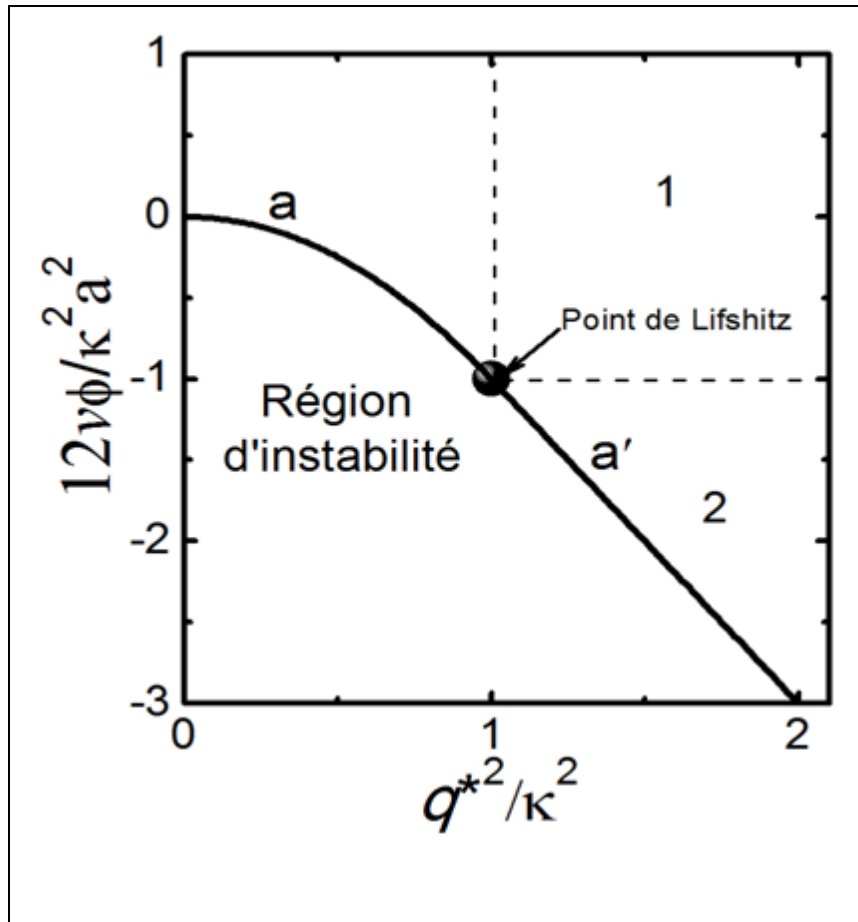
dans cette expression, le vecteur d'onde  $q^*$  est défini par la relation  $q^{*4} = 48\pi l_B \bar{\phi} f^2 / a^2$

Cette matrice définit plusieurs facteurs de structure partiels décrivant les fluctuations des paramètres d'ordre: concentration des monomères, contre- ions et de sel ajouté. Elle définit également les termes croisés entre ces 3 constituants du mélange. Cependant, le facteur de structure le plus important est le premier qui décrit les fluctuations de la concentration en monomères, le premier élément de la matrice  $S(q)$  qui est noté  $S_{mm}(q) = \langle \phi(q)\phi(-q) \rangle$  où le symbole  $\langle \dots \rangle$  définit la moyenne par rapport à la distribution à l'équilibre.

Un calcul simple mais assez fastidieux puisqu'il nécessite l'inversion d'une matrice d'ordre 3, donne:

$$S_{mm}(q) = \frac{12\phi}{a^5} \frac{q^2 + \kappa^2}{(q^2 + \kappa^2) \left( q^2 + \frac{12\nu\phi}{a^2} \right) + q^{*4}} \quad (5. 2)$$

L'inverse de la longueur d'écran de Debye  $\kappa$  est défini par  $\kappa^2 = 4\pi l_B (\phi + \phi_0)$ . Ces facteurs de structure permettent d'établir une sorte de diagramme de phase dans les coordonnées groupées  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  en fonction de  $q^{*2}/\kappa^2$ . Ces coordonnées dépendent du paramètre de volume exclu  $\nu$  qui décrit la qualité du solvant ou interaction polymère/solvant à l'état neutre. Elles dépendent également des concentrations moyennes en polymère  $\phi$  et en sel ajouté  $\phi_s$ . Si la concentration en polymère  $\phi$  et le degré d'ionisation  $f$  sont fixés, alors le diagramme de phase représentera la qualité du solvant à travers  $\nu$  en fonction de la concentration en sel ajouté  $\phi_s$ . Par contre, si  $\phi$  et  $\phi_s$  sont fixés alors le diagramme représente  $\nu$  en fonction de  $f$ . Ce diagramme est montré sur la figure 5. 2.



**Figure 5. 2 :** Diagramme de phase d'une solution de polyélectrolytes en masse dans les coordonnées groupées  $12v\phi/\kappa^2 a^2$  en fonction  $q^{*2}/\kappa^2$ . Les lignes de transition microphase (à gauche du point de Lifshitz représenté par un triangle noir) et macrophase (à droite) séparent les domaines de stabilité du domaine d'instabilité.

Dans les régions 1, et 2 où  $q^* > \kappa$ , le facteur de structure du monomère  $S_{mm}(q)$  montre un pic à  $q = q_m$  fini défini par  $q_m^2 = q^{*2} - \kappa^2$ . Ce pic diverge (tend vers l'infini) pour une valeur du volume exclu égale à  $v = -(2q^{*2} - \kappa^2)a^2/12\phi$ . Cette expression définit la ligne  $a'$  du diagramme. La divergence du facteur de structure à  $q_m$  fini montre une instabilité du système

qui tend vers la formation de structures mésophases. Ces structures proviennent d'une compétition subtile entre une tendance des chaînes à s'effondrer (mauvais solvant) et le gain d'entropie des ions.

Dans la région  $q^* < \kappa$  à gauche du diagramme, le pic du facteur de structure n'est plus à  $q$  fini mais à  $q = 0$ . Dans ce cas, l'instabilité qui apparaît lorsque  $v = q^{*4} a^2 / 12\kappa^2 \phi$  est le signal d'une séparation de phase à l'échelle macroscopique entre le polymère et le solvant (ligne a du diagramme). Les lignes de transition micro et macro phase  $a'$  et  $a$  se rencontrent au point de Lifshitz.

### 5. 3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET DIAGRAMME DE PHASE D'UNE SOLUTION DE PÉS PRES D'UNE SURFACE

Nous allons examiner maintenant comment ces résultats sont modifiés si une surface est introduite à l'intérieur de cette solution de polyélectrolytes. Ce système est schématisé sur la figure suivante. Nous supposons pour une raison de simplicité que la hauteur de la surface est infinie et nous regardons ce qui se passe à une distance  $x$  perpendiculairement à la surface qui porte une densité en charge ( $\text{cm}^{-2}$ )  $\sigma$  constante.

Pour bien comprendre ce problème, il faut bien noter que le champ électrique pour  $x < 0$  est nul. Alors que sur la surface du côté qui abrite la solution de polyélectrolyte, le champ est donné par la condition aux limites  $E_x(x = 0^+) = \sigma/\epsilon$  où  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la solution qui sera supposée indépendante en ions et en monomères et simplement égale à la constante diélectrique du solvant (e.g  $\epsilon(\text{eau}) = 80$ ). En combinant les équations de Maxwell pour ce système ainsi que la minimisation de l'énergie libre, Joanny et Châtelier sont arrivés aux systèmes d'équations suivants:

$$\begin{aligned} \Delta^2 V(r) &= \kappa^2 V(r) + 4\pi l_B f \delta\phi(r) \\ \Delta^2 \delta\phi(r) &= -\frac{12f\phi}{a^2} V(r) + \frac{12v\phi}{a^2} \delta\phi(r) \end{aligned} \tag{5. 3}$$

ces équations sont couplées et doivent être résolues simultanément. La première est juste l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, autrement dit l'équation de Debye Hückel alors que la 2<sup>ème</sup> donne le profil de concentration (ou plus exactement la variation de la

concentration (ou plus exactement la variation de la concentration par rapport à la valeur moyenne  $\delta\phi(r) = \phi(r) - \phi$  à la distance  $x$  de la surface.

L'intersection de la surface avec les particules chargées en solution est pris en compte à travers les conditions aux limites

$$\nabla\delta\phi(x=0^+) = -\frac{12\gamma\phi}{a} \quad (5. 4)$$

$$\nabla V(x=0^+) = -\frac{4\pi l_B\sigma}{Ze}$$

Dans cette approche, en première approximation (linéaire), la présence de la surface est vue comme une simple perturbation sur la solution en masse. La résolution de ces équations linéaires met en évidence la présence de 2 nouvelles longueurs appelées  $\lambda$  et  $\zeta$  caractérisant les profils de concentration près de la surface. Ces longueurs sont définies par:

$$\frac{1}{\kappa\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\frac{1}{2} \left(1 + \frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2}\right) + \sqrt{\frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2} + \frac{q^{*4}}{\kappa^4}}} \quad (5. 5)$$

$$\frac{1}{\kappa\zeta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2}\right) + \sqrt{\frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2} + \frac{q^{*4}}{\kappa^4}}}$$

Il y a plusieurs cas à considérer :

**i) Les quantités  $\lambda$  et  $\zeta$  sont réelles et positives**

Dans le diagramme de phase représenté sur la figure 5. 1 (voir figure 1b de la référence ), le domaine où  $\lambda$  et  $\zeta$  sont réelles et positives est désigné par les chiffres 3 et 4. Cette région est délimitée par les lignes  $b$  et  $b'$  correspondant à  $\lambda^{-1} = 0$ . La ligne  $a'$  correspond à la limite de stabilité de la solution à un vecteur d'onde  $q_m$  fini. Notons que ce comportement est différent de celui du cas précédent en l'absence de surface où  $S_{mm}(q)$  présentait un maximum à  $q_m$  fini. Dans le cas présent, la surface a des effets déterminants puisque les profils de concentration montrent des oscillations de période  $2\pi\lambda$  amorties sur une distance  $\zeta$ .

Notons que  $\lambda < \zeta$  si  $\frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2} > -1$  et  $\lambda > \zeta$  si  $\frac{12\nu\phi}{\kappa^2 a^2} < -1$ . Nous remarquons que les profils de concentration peuvent être exprimés comme des combinaisons linéaires de 2 fonctions  $f(x)$  et  $g(x)$  avec :

$$f(x) = \frac{1}{2} e^{-x/\zeta} \sin \frac{x}{\lambda}$$

et

$$g(x) = \frac{1}{2} e^{-x/\zeta} \cos \frac{x}{\lambda}$$
(5. 6)

Par conséquent, à l'intérieur de la région où les profils de concentration présentent des oscillations, les concentrations comme les potentiels électrostatiques peuvent être calculés explicitement et analytiquement.

Ils peuvent être exprimés sous la somme d'un terme proportionnel à  $\gamma$  et un terme proportionnel à  $\sigma$ . Rappelons que  $\gamma k_B T$  représente l'énergie d'adsorption d'un monomère sur la surface et  $\sigma$  représente la charge par unité de surface.

En résumé, nous pouvons écrire

$$\delta\phi(x) = \delta\phi_e(x) + \delta\phi_{ad}(x)$$
(5. 7)

$$V(x) = V_e(x) + V_{ad}(x)$$
(5. 8)

$$\delta\phi_e(x) = \frac{q^{*4}}{f} \frac{\sigma / Ze}{\zeta^{-2} + \lambda^{-2}} \{ \lambda A(x) + \zeta B(x) \}$$
(5. 9)

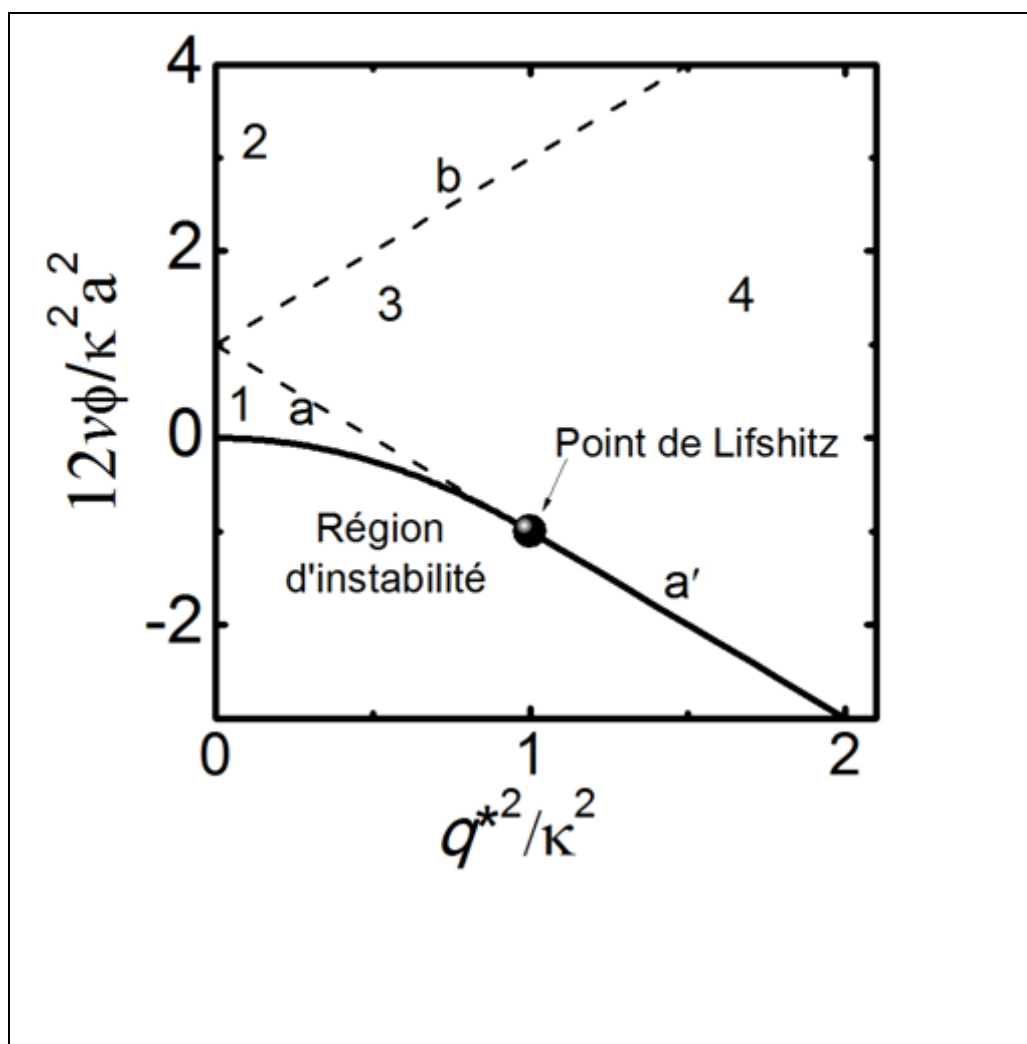
$$\delta\phi_a(x) = \frac{12\gamma\phi}{a} \left\{ - \left( 1 - \frac{\kappa^2}{\zeta^{-2} + \lambda^{-2}} \right) \lambda A(x) + \left( 1 + \frac{\kappa^2}{\zeta^{-2} + \lambda^{-2}} \right) \zeta B(x) \right\}$$
(5.10)

$$V_e(x) = \frac{4\pi l_B \sigma}{Ze} \left\{ - \left( 1 - \frac{12\nu\phi/a^2}{\zeta^{-2} + \lambda^{-2}} \right) \lambda A(x) + \left( 1 + \frac{12\nu\phi/a^2}{\zeta^{-2} + \lambda^{-2}} \right) \zeta B(x) \right\}$$
(5. 11)

$$V_a(x) = - \frac{q^{*4}}{f} \frac{\gamma}{\zeta^{-2} + \lambda^{-2}} \{ \lambda A(x) + \zeta B(x) \}$$
(5.12)

Il est intéressant de remarquer que  $\delta\phi_e(x)$  est proportionnel à  $V_a(x)$ .

Il faut remarquer que  $\delta\phi_e(x)$  les fonctions de corrélation  $S_{ii}(q)$  obtenues en masse peuvent être écrites dans l'espace réel en prenant la transformée de Fourier inverse. A titre d'exemple, on peut envisager de prendre la transformée de Fourier inverse de l'expression de  $S_{mm}(q)$  et vérifier qu'elle montre bien des oscillations dans les mêmes conditions que les profils de concentration et le potentiel électrostatique lorsque  $\lambda$  est une quantité réelle.



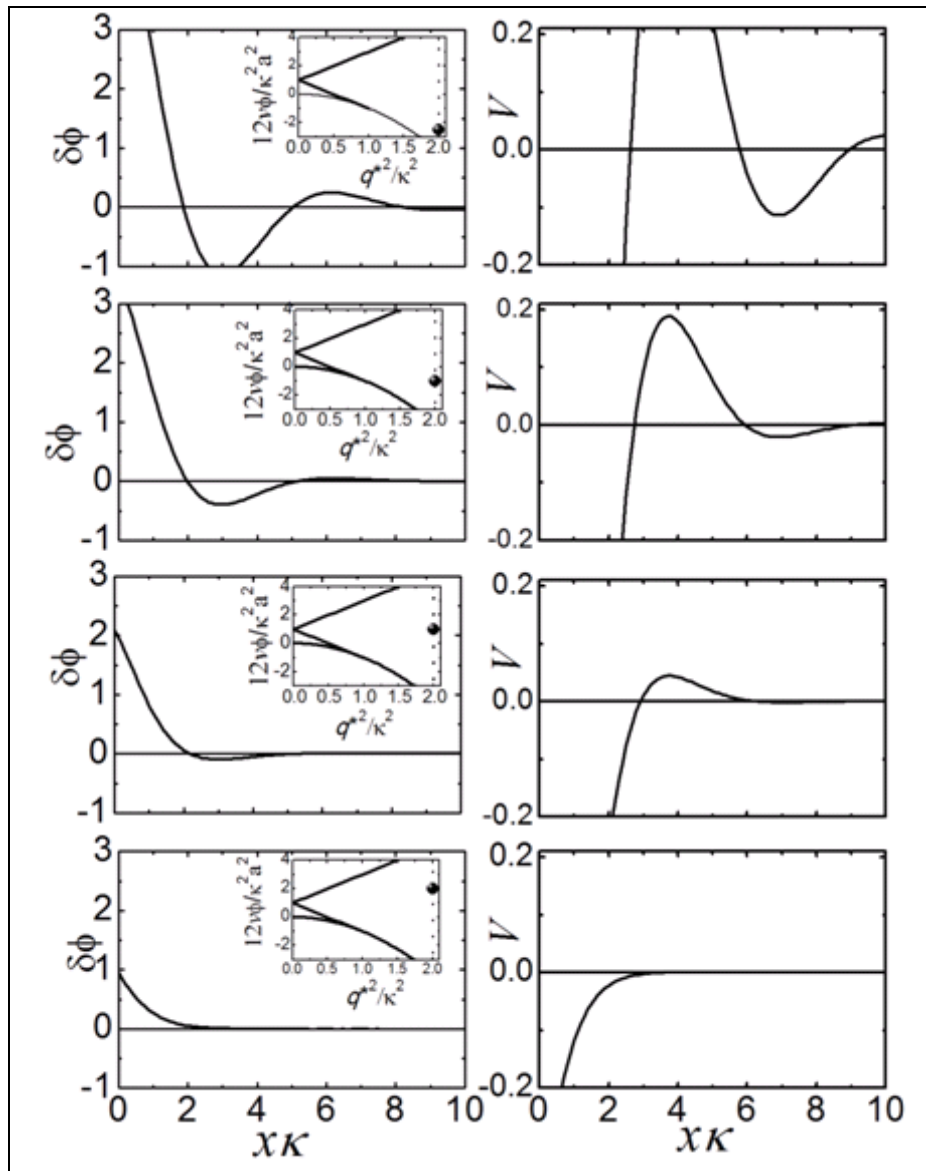
**Figure 5. 3** : Diagramme de phase d'une solution de polyélectrolytes près d'une surface dans les coordonnées groupées  $12v\phi/\kappa^2 a^2$  en fonction  $q^{*2}/\kappa^2$ .

A faible force ionique, lorsque le facteur de structure du monomère présente un pic à  $q_m$  fini ( $q^* \gg \kappa$ ), les 2 longueurs caractéristiques sont proches de  $\frac{\sqrt{2}}{q^*}$ . Sur la ligne de transition a', la période des oscillations  $\lambda$  diverge et les profils de concentration décroissent exponentiellement. D'un autre côté, la divergence de la longueur d'amortissement  $z$  sur la ligne de la transition entraîne des oscillations avec des profils de concentration avec des périodes de concentration périodiques signalant la présence d'une structure lamellaire de période donnée par  $q^{*-1} \approx 1/\sqrt{q^{*2} - \kappa^2}$  et induite par la présence de la surface.

Lorsque  $q^*$  diminue le long de la ligne a', la période d'oscillation  $\lambda$  augmente et devient infinie au point de Lifshitz lorsque les 2 longueurs de corrélation divergent. Il faut garder en tête que nous sommes en train de déterminer les conditions d'émergence d'une phase (condition spinodale) et non la phase elle-même.

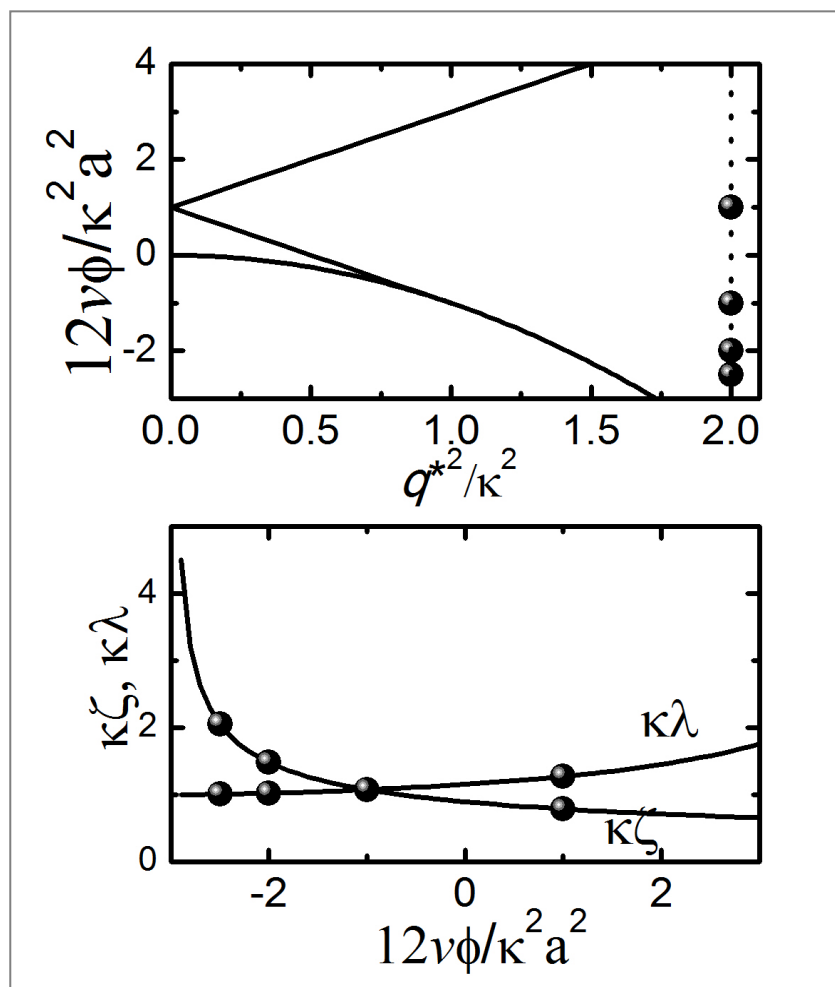
Dans la figure 5. 4, nous avons exploré le changement de la concentration  $\delta\phi(x)$  et du potentiel  $V(x)$  le long de la ligne correspondant à  $q^{*2}/\kappa^2 = 2$ . A force ionique constante, cette ligne correspond à un degré d'ionisation fixé. Ce domaine couvre la partie où la force ionique est faible puisque  $q^{*2} \gg \kappa^2$  et  $\kappa^2$  est proportionnelle à la concentration en sel ajouté. Lorsque  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  augmente, les fonctions  $V(x)$  et  $\delta\phi(x)$  présentent des oscillations qui sont fortement amorties. Cet amortissement est observé suite à une augmentation de la température et donc à une tendance vers une plus forte miscibilité de polymère dans le solvant.





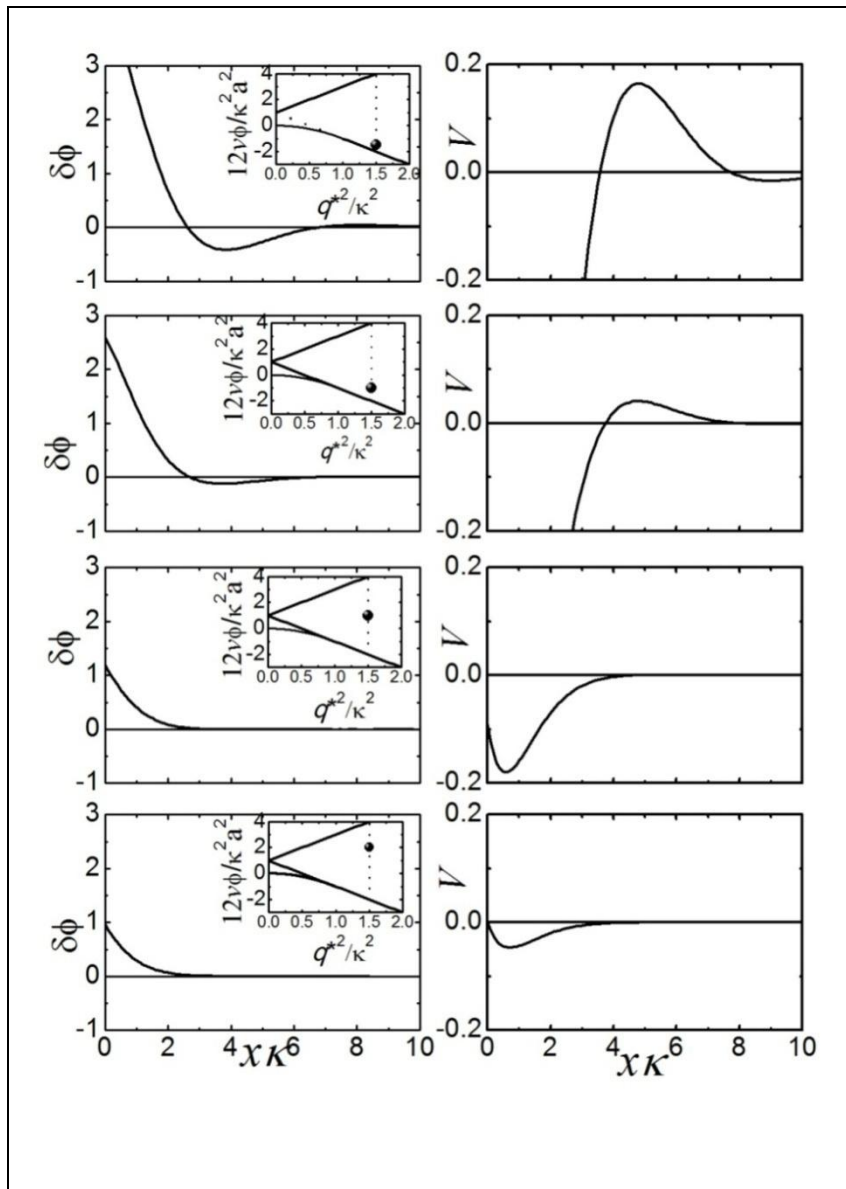
**Figure 5. 4 :** Cette figure montre les variations de la concentration de polymère  $\delta\phi(x)$  et celle du potentiel électrostatique  $V(x)$  en fonction de la distance normalisée à partir de la surface située à  $x = 0$  (voir Eqs 4. et 4.). Les figures insérées permettent de localiser le point où les calculs de  $\delta\phi(x)$  et  $V(x)$  ont été effectués. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 2$  et des valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2a^2$  allant de -3 à 2.

Les tendances observées se retrouvent sur la figure 5. 5 donnant les longueurs caractéristiques normalisées  $\kappa\lambda$  et  $\kappa\zeta$  en fonction du paramètre de température  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$ . On voit bien que lorsque la température augmente, la longueur d'onde augmente très légèrement et reste proche de  $\kappa^{-1}$ . Par contre, la longueur d'amortissement diminue de l'infini (sur la ligne de transition a' à une valeur proche de  $\kappa^{-1}$ ). Près de la ligne de transition, l'amortissement disparaît et le système montre une structure en multicouche. Loin de la ligne de transition, les oscillations sont fortement amorties et finissent par disparaître.

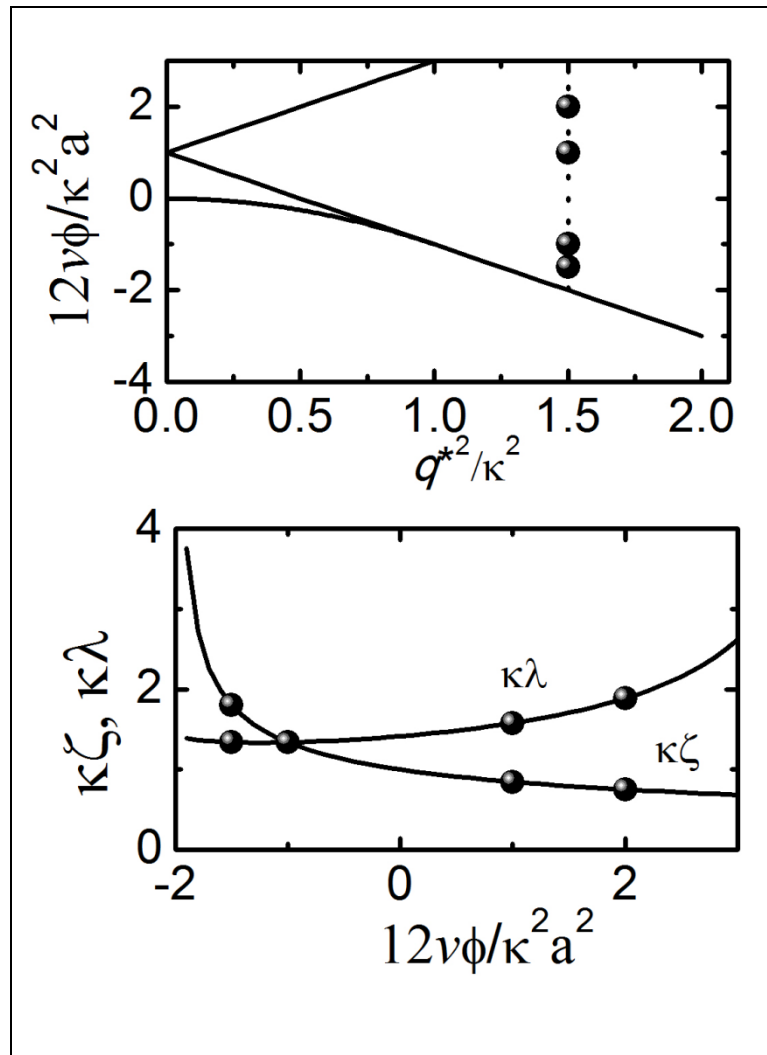


**Figure 5. 5 :** Cette figure montre les variations de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la longueur d'amortissement  $\zeta$  normalisées en fonction du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$ . Le diagramme de phase permet de localiser le point où les calculs ont été effectués. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 2$  et des valeurs croissantes du paramètre allant de -3 à 2.

La figure 5. 6 explore un domaine semblable à celui de la figure précédente. Elle correspond à un degré d'ionisation légèrement plus faible. La seule différence est que la longueur d'oscillation est légèrement plus grande et tend à augmenter plus distinctement lorsque la température augmente. Cela veut dire que dans ce cas, les oscillations sont caractérisées par une longueur d'onde légèrement plus élevée. Ce comportement est clairement indiqué à la fois sur les variations  $V(x)$ ,  $\delta\phi(x)$  et les courbes donnant les longueurs caractéristiques  $\kappa\lambda$  et  $\kappa\zeta$  en fonction de  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$ .

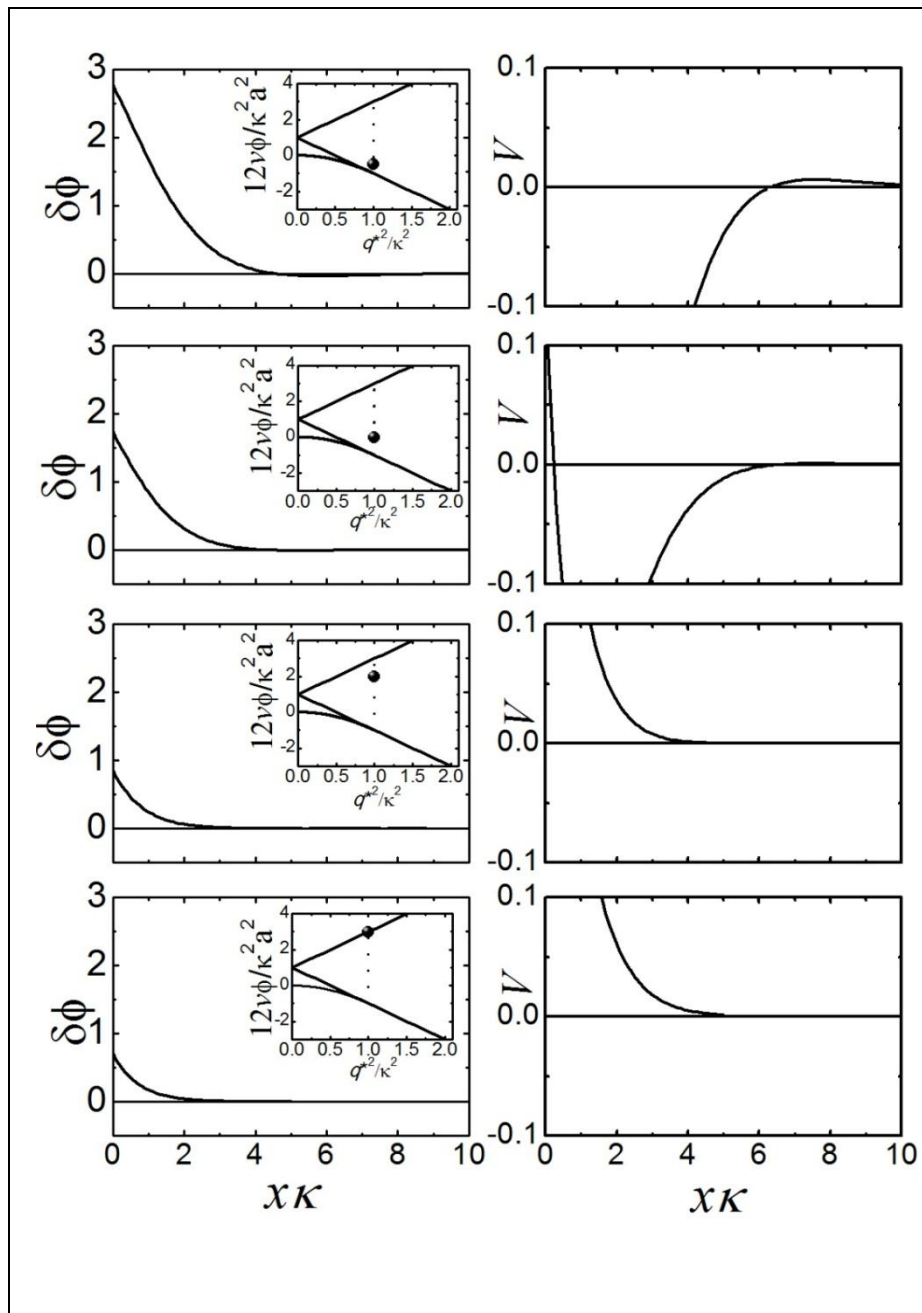


**Figure 5. 6 :** Mêmes conditions que pour la figure 5. 4. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 1.5$  et des valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  allant de -1.5 à 2.



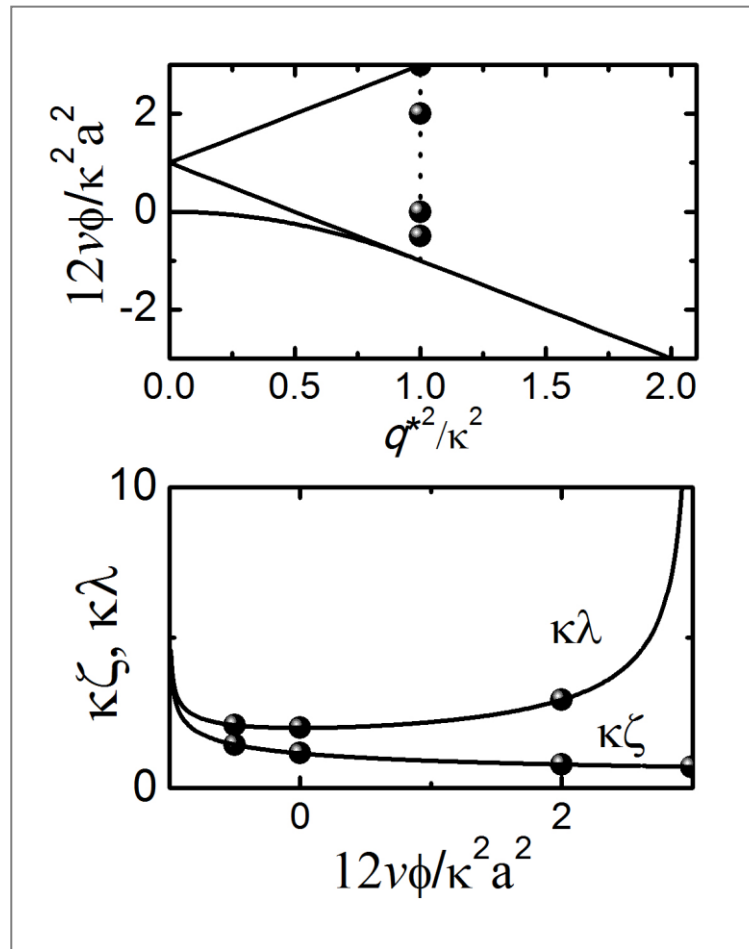
**Figure 5. 7:** Mêmes conditions que pour la figure 5. 5. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 1.5$  et les valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  vont de -1.5 à 2.

A force ionique élevée, ( $q^* \ll \kappa$ ), la longueur d'amortissement  $\zeta$  est proche de  $\kappa^{-1}$  alors que la période de  $2\pi\lambda$  est grande et devient infinie à la limite de la région d'oscillations. Les figures 5. 8, 5. 9, 5.10 et 5. 11 explorent un domaine de force ionique plus élevée que les cas précédents puisqu'il correspond à  $q^{*2} \ll \kappa^2$ . On constate que les oscillations disparaissent pratiquement. On le voit bien sur les variations de  $V(x)$  et  $\delta\phi(x)$ . La longueur d'amortissement est faible ce qui confirme le fort amortissement des oscillations. De plus, la longueur d'onde  $\lambda$  est très élevée et tend rapidement vers l'infini confirmant la tendance vers la disparition des oscillations.

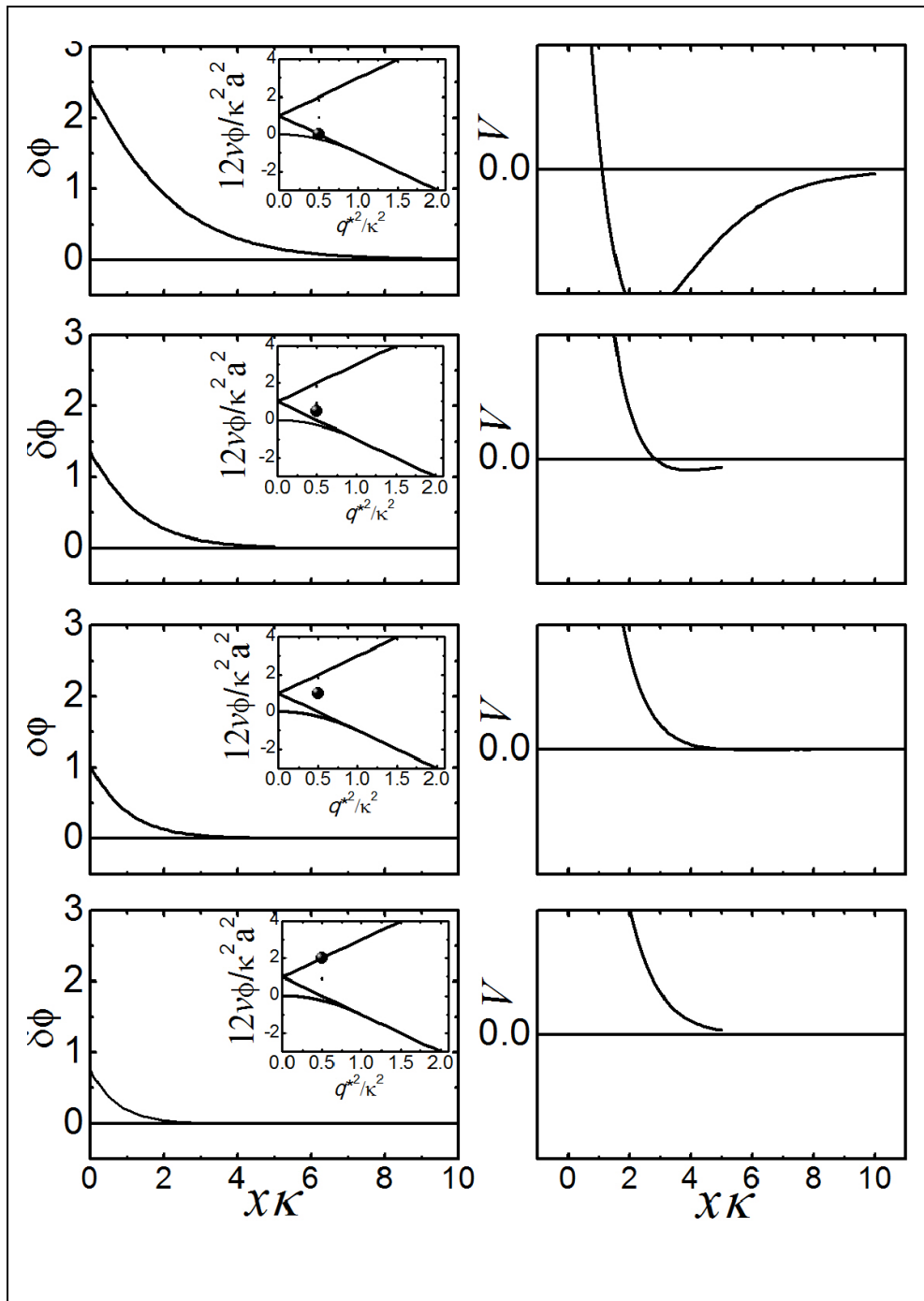


**Figure 5. 8 :** Mêmes conditions que pour la figure 5. 4. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 1$ . et des valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a$  allant de -0.5 à 3.

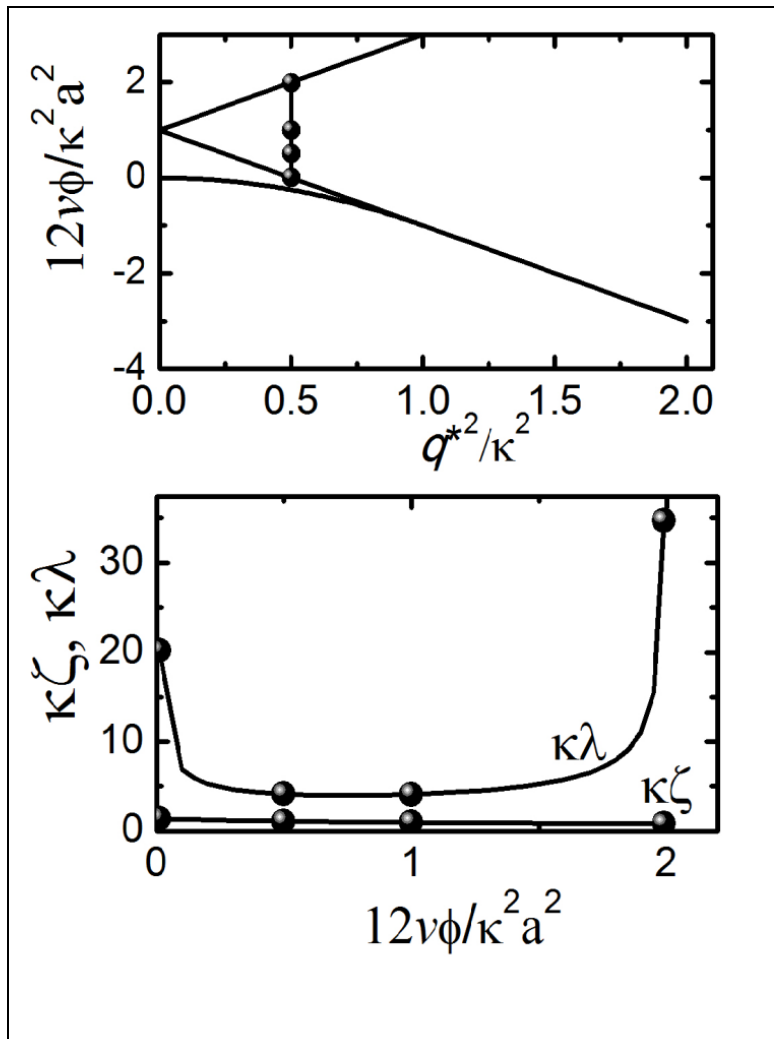
A force ionique élevée, ( $q^* \ll \kappa$ ), la longueur d'amortissement  $\zeta$  est proche de  $\kappa^{-1}$  alors que la période de  $2\pi\lambda$  est grande et devient infinie à la limite de la région d'oscillations.



**Figure 5. 9 :** Même conditions que pour la figure 5. 5. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 1.5$  et des valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  allant de -0.5 à 3.



**Figure 5. 10 :** Mêmes conditions que pour la figure 5. 4. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 0.5$  et des valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  allant de 0 à 2.

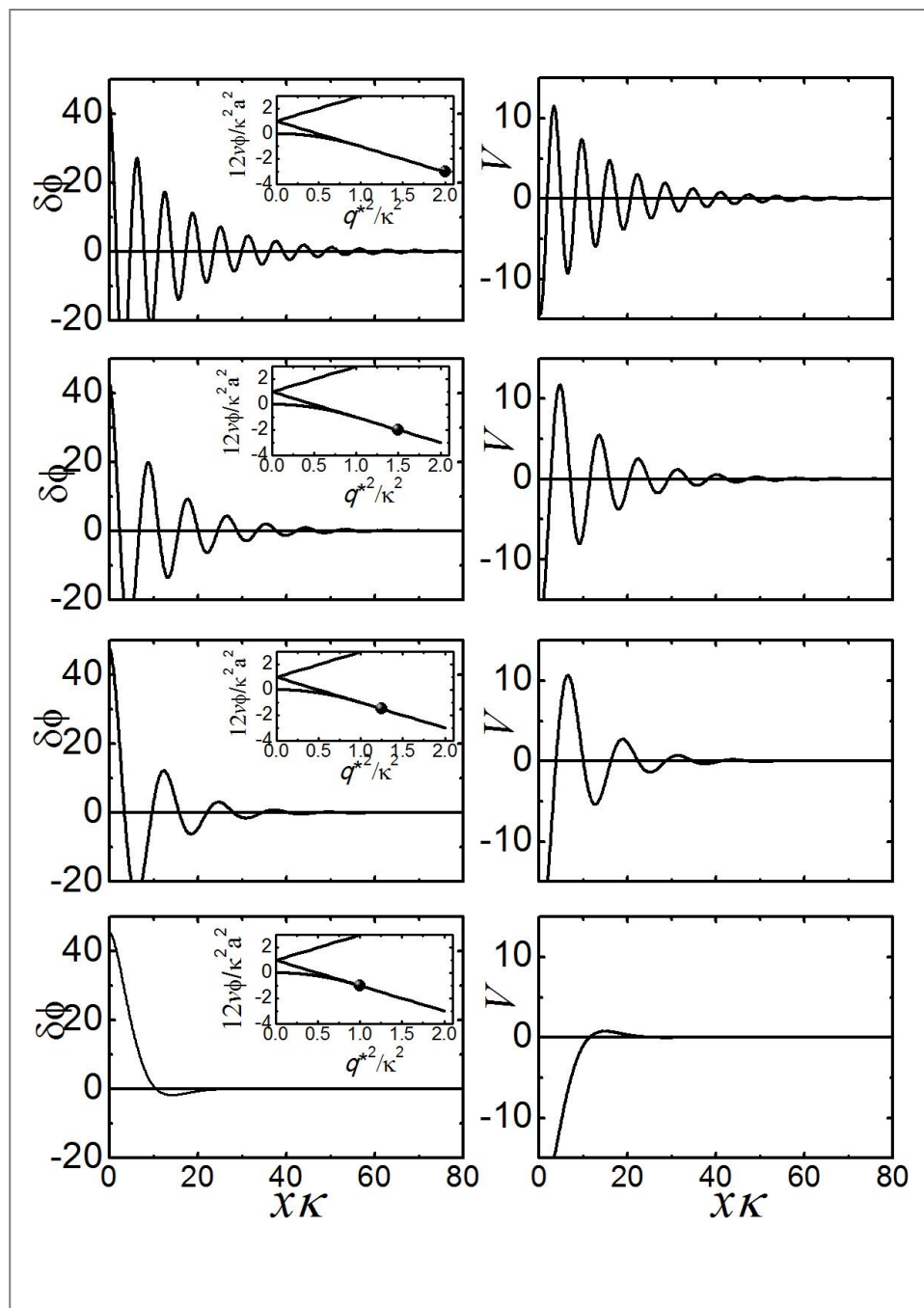


**Figure 5. 11 :** Mêmes conditions que pour la figure 5. 5. Le domaine exploré dans ce cas correspond à  $q^{*2}/\kappa^2 = 0.5$  et des valeurs croissantes du paramètre  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  allant de 0. à 2.

La figure 5. 12 explore les oscillations le long de la ligne de transition  $a'$  jusqu'au point de Lifshitz où cette courbe rencontre l'autre courbe de transition dénotée  $a$ . Ce parcours est fait en 5 points différents caractérisés par des valeurs de  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$  toutes négatives variant de - 3 à un peu plus de - 0.5 dans le domaine  $q^{*2}/\kappa^2 \geq 1$ . Cette ligne de transition se démarque de toutes les autres choisies pour les applications du modèle par les faits que les oscillations sont nettement plus marquées et leur amortissement est plus facile à percevoir. En parcourant la ligne  $a'$  de droite vers la gauche du diagramme de phase, nous constatons que les oscillations beaucoup plus nettes qu'auparavant (loin de la ligne de transition) sont amorties d'une façon claires. En même temps, dans ce parcours de la ligne  $a'$  nous voyons que la période

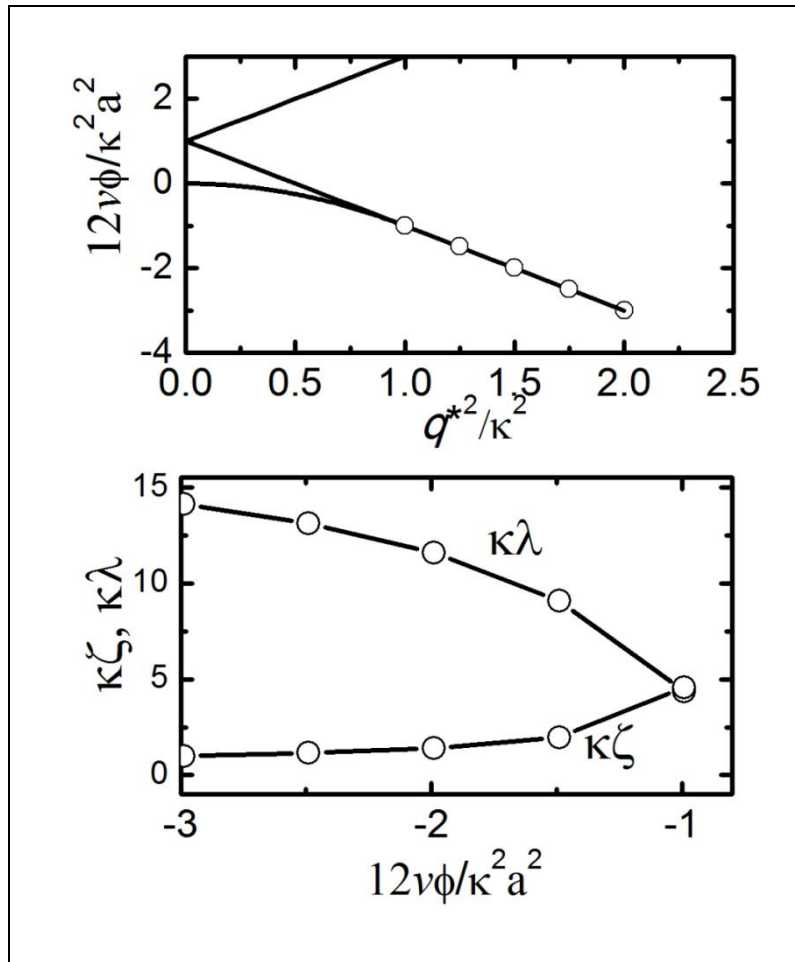


d'oscillation augmente légèrement mais d'une façon perceptible tandis que la longueur d'amortissement de ces oscillations diminue.



**Figure 5. 12 :** Mêmes conditions que pour la figure 5. 4. Le domaine exploré dans ce cas correspond à la ligne de transition allant de  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2 = -3$  jusqu'au point de Lifshitz.

Le comportement précédent est nettement visible sur la courbe de la figure 5. 13 donnant les 2 longueurs caractéristiques normalisées  $\kappa\lambda$  et  $\kappa\zeta$  en fonction de  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2$ . Les 2 longueurs restent dans un domaine proche de  $\kappa^{-1}$  même si  $\lambda$  augmente rapidement en se rapprochant du point de Lifshitz alors que  $\zeta$  diminue sensiblement.



**Figure 5. 13 :** Même conditions que pour la figure 5. 5. Le domaine exploré dans ce cas correspond à la ligne de transition allant de  $12\nu\phi/\kappa^2 a^2 = -3$  au point de Lifshitz.

### ii) Cas où $\lambda$ est imaginaire

En dehors de la région oscillatoire précédente délimitée par les lignes b et b' du diagramme de phase (obtenues en supposant  $\lambda = 0$ ), la période des oscillations  $\lambda$  devient imaginaire.

Dans ce cas, on définit 2 nouvelles longueurs caractéristiques qui sont :

$\lambda_1^{-1} = \zeta^{-1} - i\lambda^{-1}$  et  $\lambda_2^{-1} = \zeta^{-1} + i\lambda^{-1}$ . Les profils de concentration peuvent être écrits sous forme d'une combinaison linéaire des exponentielles  $e^{-x/\lambda_1}$  et  $e^{-x/\lambda_2}$ . Si la force ionique est grande et que  $q^* \gg \kappa$ , la solution de polyélectrolyte se comporte comme une solution neutre avec un volume exclu apparent

$$v_{\text{eff}} = v + \frac{q^{*4} a^2}{12\kappa^2 \phi} = v + \frac{4\pi l_B f^2}{\kappa^2} \quad (5.13)$$

où le second terme est une contribution de l'interaction électrostatique. L'instabilité de la solution dans ce domaine est du type macroscopique puisqu'elle a lieu à  $q = 0$  et apparaît lorsque le paramètre de volume exclu apparent est nul. C'est la ligne a du diagramme. Sur la ligne d'instabilité a, la longueur  $\lambda_1 = \zeta'/2$  ( $\zeta'$  étant la longueur de corrélation de la solution) et  $\lambda_2 = \kappa^{-1}$ .

Dans le cas présent, les profils de concentration et les potentiels sont donnés par

$$\delta\phi_e(x) = \frac{q^{*4}}{f} \frac{\sigma}{Ze} (\lambda_2^{-2} + \lambda_1^{-2})^{-1} \{ \lambda_1 e^{-x/\lambda_1} - \lambda_2 e^{-x/\lambda_2} \} \quad (5.14)$$

$$\delta\phi_a(x) = \frac{12\gamma\phi}{a} (\lambda_2^{-2} + \lambda_1^{-2})^{-1} \{ (\kappa^2 - \lambda_1^{-2}) \lambda_1 e^{-x/\lambda_1} - (\kappa^2 - \lambda_2^{-2}) \lambda_2 e^{-x/\lambda_2} \} \quad (5.15)$$

$$V_e(x) = \frac{4\pi l_B \sigma}{Ze} (\lambda_2^{-2} + \lambda_1^{-2})^{-1} \{ -(\kappa^2 - \lambda_1^{-2}) \lambda_1 e^{-x/\lambda_1} + (\kappa^2 - \lambda_2^{-2}) \lambda_2 e^{-x/\lambda_2} \} \quad (5.16)$$

$$V_a(x) = -\frac{q^{*4}}{f} \gamma a (\lambda_2^{-2} + \lambda_1^{-2})^{-1} \{ \lambda_1 e^{-x/\lambda_1} - \lambda_2 e^{-x/\lambda_2} \} \quad (5.17)$$

Si la fraction de monomères chargés est très faible et  $q \rightarrow 0$ , on obtient le résultat attendu  $\delta\phi_a \approx e^{-2x/\xi} (\delta\phi_a \gg \delta\phi_e)$  et  $V_e(x) \approx e^{-V-x} (V_e \gg V_a)$ . C'est la limite de faible adsorption d'un polymère neutre en présence d'une surface écrantée.

## REFERENCES

- 
- [1] Y. Bouayed - Kazi , Thèse de Doctorat, UABB, Tlemcen, Algérie, 2009.
- [2] F. Benmouna, Y. Bouayed-Kazi, A. Boussaid, M. Benmouna, *Eur. Polym. J.*, 45, 846, 2009.
- [3] F. Benmouna, Y. Bouayed - Kazi, M. Benmouna, *Eur. Polym. J.*, 45, 1580, 2009.
- [4] J. F. Joanny, X. Châtelier, *J. Phys.France II*, 6 1669, 1996.
- [5] S. Zemmour, Mémoire de Magister, UABB, Tlemcen, Algérie, 2008
- [6] A. Boussaid, Thèse de Doctorat d'état, UABB, Tlemcen, Algérie, 2007.

## CONCLUSION GENERALE

Les polyélectrolyte (PE) sont des polymères portant des charges et sont généralement étudiés en solution aqueuse. Ils jouent un rôle de plus en plus important de nos jours, dans différents domaines. Aussi font-ils l'objet de recherches très actives dans les milieux académiques et industriels. Le caractère chargé de ces polymères est souvent fondamental au fonctionnement du vivant (comme par exemple le cas de la compaction de l'ADN dans le noyau de nos cellules), mais il est aussi responsable de la très grande particularité des PE en solution. Ces systèmes trouvent des applications importantes notamment dans l'industrie agro-alimentaire, la médecine, l'industrie cosmétique, l'industrie papetière ou encore l'industrie pétrolière. La récupération assistée du pétrole est basée sur l'utilisation de la viscosité croissante des PE due aux effets de charges. Pour améliorer l'adhésion et l'homogénéité des peintures, une étude des propriétés des PE est utile. Le traitement des eaux usées et des minerais fait appel aux propriétés des PE par le phénomène de floculation. Dans l'industrie du papier, les super absorbants sont de PE.

Dans ce travail, nous avons d'abord défini les grandes classes de PE, les principales d'entre elles étant représentées par les PE faibles ou forts, hydrophiles ou hydrophobes.

La présence des charges libres (petits ions) en solution aqueuse influe fortement sur les interactions électrostatiques

Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. L'adsorption successive sur une surface de polyélectrolytes cationiques et anioniques permet la création de multicouches de polyélectrolytes.

La relation entre les potentiels électrostatiques et les charges libres est basée sur les notions fondamentales abordées dans ce mémoire. Nous nous sommes intéressés à l'adsorption de polyélectrolytes faibles par une surface neutre ou chargée.

Dans le chapitre 3, nous avons choisi de présenter deux exemples de technique expérimentale permettant d'étudier les propriétés des polymères en surface. La réflectivité de la radiation

(RX, neutron et lumière) permet de mesurer la distribution de monomère et les propriétés structurales des polymères adsorbés. L'exemple des neutrons a été discuté comme cas particulier, mais les mêmes concepts existent avec les autres radiations. Un exemple expérimental a été pris de la littérature uniquement pour illustrer la nature des résultats obtenus par cette technique. L'ellipsométrie est une autre technique couramment utilisée pour explorer les propriétés des polymères en surface, elle donne directement accès à l'épaisseur des couches adsorbées. Plusieurs autres techniques servent à la caractérisation des surfaces: la microbalance à cristal de quartz, permettant aussi de mesurer la dissipation (QCM-D), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie des photoélectrons X (XPS), la mesure d'angles de contacts statiques et dynamiques. Ces techniques donnent des informations sur la morphologie, les relaxations et d'autres propriétés physiques en surface.

Les chapitres 4 et 5 représentent les parties les plus importantes de ce mémoire. Le chapitre 4 est une brève revue des modèles théoriques utilisés le plus souvent dans l'interprétation des propriétés structurales et d'adsorption des polymères en général et des PE en particulier sur une surface neutre ou chargée. Le but était d'introduire les concepts de base qui ont permis la mise au point de ces modèles et de faire connaître la terminologie appropriée. Une étude plus approfondie et comparative de ces modèles serait utile dans le cadre d'une poursuite de ce travail. En particulier, il serait intéressant de comprendre à travers des exemples quelles seraient les conditions dans laquelle l'un ou l'autre des modèles est mieux adapté en comparant avec les données expérimentales (potentiel, période d'oscillation de ce potentiel, densité de monomère...). Le chapitre 5 est essentiellement une reprise de l'article de Châtellier et Joanny (ref) complété par une étude quantitative explicite et numérique en choisissant les paramètres utilisés par les mêmes auteurs. Ces auteurs n'ont pas illustré leur étude par des exemples numériques précis, chose qui a fait l'objet d'une attention particulière dans ce chapitre. Notons aussi que Châtellier et Joanny n'ont pas introduit l'effet de la masse des polymères. Ils ont supposé que les chaînes étaient infiniment longues négligeant tout simplement les effets entropiques. Or, ces effets sont loin d'être négligeables comme l'ont montré Benmouna et al. (Ref [2] du chap. 5) où ces auteurs ont mis en évidence l'existence de différences substantielles dans les propriétés structurales et de comportement en phase selon que la masse du polymère est finie ou infiniment grande. Ces effets sont également pris en compte dans ce chapitre en considérant des polymères chargés adsorbés sur une surface. Cet aspect est original puisqu'il n'a jamais été discuté auparavant dans la littérature spécialisée. Dans ce chapitre, nous avons examiné en détail à la fois le potentiel électrostatique au voisinage de la surface et la distribution des monomères en présence des effets indiqués. Des

oscillations sont mises en évidence par le modèle théorique utilisé. Il serait très utile d'examiner si ces oscillations sont également mises en évidence expérimentalement. Ce serait l'objet d'une éventuelle étude dans le futur.

## RESUME

Les polyélectrolytes sont des macromolécules chargées. Dans un solvant polaire comme l'eau, les charges se dissocient et le système est formé d'un mélange de polyions, de contreions et de coions provenant d'un sel ajouté. L'existence de charges le long de la macromolécule induit des interactions électrostatiques à longue et à moyenne portée qui s'ajoutent aux interactions à courte portée (écranage par les contre-ions libres). Les interactions électrostatiques de longue portée leur confèrent des propriétés spécifiques. Ils existent sous forme naturelle ou synthétique. Une étude détaillée de ces systèmes est importante parce qu'elle permet de comprendre et d'améliorer leurs performances dans de nombreux domaines industriels, de biologie et de santé. Le but de ce mémoire est de considérer certaines de ces propriétés particulières en mettant l'accent sur les effets de paramètres comme la masse moléculaire et la concentration du polymère, son taux de charge et la concentration en sel ajouté. Ce mémoire s'articule autour de 5 chapitres : Le premier concerne la présentation, les modes de classification et les applications des PEs en masse et près d'une surface. Le second chapitre introduit quelques propriétés particulières des PEs dues aux interactions électrostatiques de longue portée. Le troisième chapitre, présente une sélection limitée de techniques expérimentales permettant l'étude de la conformation et de la distribution des chaînes de PEs près d'une surface. Les quatrième et cinquième chapitres représentent la contribution essentielle de ce mémoire. Le 4<sup>ème</sup> chapitre passe en revue quelques modèles théoriques modernes qui reviennent souvent dans l'étude des solutions de PEs et dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Le 5<sup>ème</sup> chapitre présente un calcul de profils de concentration et de potentiel électrostatique près de la surface en considérant le cas plus concret des chaînes de taille finie. Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives possibles de généralisation de ce travail.

**Mots clefs:** Polyélectrolytes, Poisson Boltzmann, Debye-Hückel, surface chargée, potentiel électrostatique, sel ajouté.

## ABSTRACT:

The polyelectrolytes are macromolecules charged. In a polar solvent like water, the loads dissociate and the system is made of a mixture of polyions, of contreions and of coions coming from an added salt. The existence of loads along the macromolecule induce electrostatic interactions of long and average range which are added to the interactions of short range (écranage by the free counterions). The electrostatic interactions of long range confer specific properties to them. They exist in natural or synthetic form. A detailed study of these systems is significant because it makes it possible to include/understand and to improve their performances in many industrial fields, of biology and health. The goal of this study is to consider certain of these particular properties by stressing the effects of parameters such as the molecular mass and the concentration of polymer, its load rate and the added salt concentration. This work is articulated around 5 chapters : The first relates to the presentation, the modes of classification and the applications of PEs in mass and close to a surface. The second chapter introduces some particular properties of PEs due to the electrostatic interactions of long range. The third chapter presents a limited selection of experimental techniques allowing the study of the conformation and the distribution of the chains of PEs meadows of a surface. The fourth and the fifth chapter represent the essential contribution of this study. The 4<sup>th</sup> chapter reviews some modern ideal models which often return in the study of the solutions of PEs and in the interpretation of the experimental results. The 5<sup>th</sup> chapter presents a calculation of profiles of concentration and electrostatic potential close to a surface by considering the more concrete case of the chains of finished size. Lastly, the report is enclosed by a general conclusion and prospects for possible generalization of this work.

Key words: Polyelectrolytes, Poisson Boltzmann, Debye-Hückel, charged surface, potential electrostatics, added salt.

الملخص:

البولي الكتروليت هم جزيئات كبيرة مشحونة. تتفصل هذه الشحنات في محلول قطبي مثل الماء. وخليط يتألف من البوليين والكوتيين وعند إضافة الملح إلى الخليط ينتج الكوين. وجود الشحنات على طول جزيء بفعل التفاعلات الكهربائية لفترة طويلة ومتوسط نفذت والتي تمت إضافتها إلى التفاعل مع قصيرة المدى (بواسطة التدرج ضد مجانا أيون). التفاعلات الكهربائية من بعيد المدى يضيفي خصائص محددة لهم. وجدت في دراسة طبيعية أو اصطناعية تفصيلا لهذه النظم وهو مهم جيدا لأنها تساعدنا على فهم وتحسين نتائجها في مجالات صناعية عديدة، البيولوجيا والصحة. الهدف من هذه المذاكرة هو النظر في بعض هذه الخصائص ولا سيما من خلال التأكيد على آثار من المعلمات والكتلة الجزيئية وتركيز البولي الكتروليت، ونسبة تركيز الملح المضافة. هذه المذكرة تحتوي على خمسة محاور. الفصل الأول، يعطي تعريف وتصنيف البولي الكتروليت وكذلك تطبيقات البولي الكتروليت بالقرب من سطح. الفصل الثاني يقدم بعض الخصائص المميزة البولي الكتروليت بسبب طويلة المدى التفاعلات الكهربائي. الفصل الثالث يعرض مجموعة محدودة من التقنيات التجريبية لدراسة التشكل وتوزيع سلاسل البولي الكتروليت بالقرب من السطح. في الرابع والفصل الخامس تمثل مساهمة أساسية لهذه المذاكرة. الفصل الرابع يستعرض بعض النماذج النظرية الحديثة التي غالبا ما تستخدم في دراسة الحلول البولي الكتروليت وتفسير النتائج التجريبية. الفصل الخامس يعرض عملية حسابية لمحات تركيز والمحتملة كهرباء بالقرب من السطح من خلال النظر في القضية سلاسل أكثر واقعية عن حجم محدود. وأخيرا، ننتهي المذكرة بخاتمة ملخصة لأهم النتائج والتوقعات لاستمرار عرض هذا العمل.

**الكلمات الرئيسية:** البولي الكتروليت، بواسونولتزمان، ديبياي - هنكل، السطح مشحون، كيون الكهربائي، الملح المضاف.