



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

### MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des Polymères

Présenté par

M<sup>elle</sup> : **BENDIAF LATIFA**

Sur Le Thème

*Contribution à l'étude de l'adsorption  
des polymères et des fluides dans des  
milieux confinés*

Soutenu le 22 /04/2009 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> Smaïn KHALDI	Professeur	Président
M <sup>r</sup> Mustapha BENMOUNA	Professeur	Examineur
M <sup>r</sup> Abdelhak BOUSSAID	Maître de conférences	Examineur
M <sup>eme</sup> Lamia BEDJAOUI	Maître de conférences	Examineur
M <sup>elle</sup> Amina NEGADI	Professeur	Directrice de Thèse

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, sous la direction de Mademoiselle **Amina NEGADI**, Professeur à la faculté des Sciences de l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma vive reconnaissance pour le suivi, le support et l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail. Ses compétences scientifiques ainsi que ses conseils m'ont été précieux pour mener à bien la réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage sincère de ma haute considération. Ce fut un plaisir de travailler avec elle.*

*Je remercie vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Monsieur **Smaïn KHALDI**, Professeur à la faculté des sciences de l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, me fait l'honneur en président le jury de mon mémoire. A cet égard, je l'en remercie vivement et l'assure de mon profond respect.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **Lamia BEDJAOUI**, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.*

*Monsieur **Mustapha BENMOUNA**, Professeur à l'université de Tlemcen, a accepté d'examiner ce travail, je le remercie vivement.*

*Mes remerciements s'adressent également à monsieur **Abdelhak BOUSSAID**, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Enfin, que toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutien au cours de la réalisation de ce présent mémoire soient sincèrement remerciées.*

**L. BENDIAF**

## *Table des matières*

<i>Liste des indices et abréviations</i> .....	1
<i>Introduction générale</i> .....	4
<b><i>Chapitre I : Généralités sur les chaînes de polymères dans un solvant</i></b>	
I.1 Introduction.....	8
I.2 Volume exclu et marche auto-évitante (SAW).....	9
I.2.1 La fonction $f$ de Mayer et le volume exclu.....	9
I.2.1.1 Calcul du volume exclu dans le cas de monomères non sphériques....	12
a) Solvants athermiques.....	14
b) Bons solvants.....	14
c) Solvant thêta.....	15
d) Mauvais solvants.....	15
e) Non solvants.....	15
I.2.2 Théorie de Flory d'un polymère dans un bon solvant.....	16
I.3 Déformation des chaînes idéales et réelles.....	19
I.3.1 Polymère sous une tension.....	19
I.3.2 Polymères sous compression.....	23
I.3.2.1 Compression biaxiale.....	23
I.3.2.2 Compression uniaxiale.....	25
I.4 Effet de la température sur les chaînes réelles.....	27
I.4.1 Le modèle d'échelle des chaînes réelles.....	27
I.4.1.1 La répulsion du volume exclu ( $v > 0$ ).....	28
I.4.1.2 L'attraction du volume exclu ( $v < 0$ ).....	29
I.4.2 La théorie de Flory d'un polymère dans un mauvais solvant.....	30
I.4.2.1 L'entropie de confinement.....	31
I.4.2.2 La répulsion à trois corps.....	32
I.4.3 La dépendance de la température sur la taille de la chaîne.....	33
I.4.3 Second coefficient du viriel.....	36
I.5 La distribution des distances bout à bout.....	39
I.6 Conclusion sur les chaînes réelles.....	41
<b><i>Chapitre II : Revue bibliographique</i></b>	
II.1 Introduction.....	44

II.2 Les polymères confinés dans une géométrie particulière et où les effets des frontières sont négligés .....	44
II.3 Les polymères adsorbés.....	46
II.3.1 La taille de la chaîne de polymère adsorbée.....	46
II.3.2 Conformation de la chaîne de polymère adsorbée.....	50
II.3.3 Diagramme de phases d'une chaîne de polymère adsorbée.....	54
II.3.4 Propriétés thermodynamiques d'une chaîne de polymère adsorbée .....	56
II.4 Les polymères greffés.....	63
II.4.1 Conformation des chaînes de polymères greffés.....	63
II.4.2 Propriétés thermodynamiques d'une chaîne de polymère greffée.....	66
 <b><i>Chapitre III : Adsorption des chaînes de polymères entre deux surfaces dans un mauvais solvant</i></b>	
III.1 Introduction.....	68
III.2 Quelques aspects théoriques.....	68
III.2.1 Chaîne de polymère dans un mauvais solvant.....	68
III.2.2 Chaîne de polymère confinée entre deux plateaux.....	70
III.2.3 Chaîne de polymère confinée sur des surfaces adsorbantes.....	71
III.2.3.1 Chaîne de polymère faiblement adsorbée sur une seule surface (Calcul de P. G. de Gennes).....	71
III.2.3.2 Adsorption d'une seule chaîne : Calcul d'échelle.....	72
III.2.3.3 Théorie de Flory d'une chaîne adsorbée.....	74
III.3 Contribution à l'adsorption d'une chaîne de polymère dans un mauvais solvant entre deux surfaces parallèles adsorbantes.....	75
III.3.1 Modèle "simple" .....	76
III.3.1.1 Calcul de l'énergie libre.....	77
a) L'énergie libre du globule adsorbé sur les deux surfaces.....	77
b) L'énergie libre du globule adsorbé sur les deux surfaces avec apparition d'une déformation au milieu .....	78
c) L'énergie libre du globule adsorbé sur une seule surface.....	80
d) Stabilité du globule en fonction du confinement.....	81
III.3.1.2 Paramètres influençant la stabilité du globule.....	82
a) Influence de la taille la ficelle $L$ sur la stabilité du globule.....	82
b) Influence de la distance $D$ entre les deux surfaces sur la stabilité	

du globule.....	83
c) Influence du terme $\delta$ mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surfaces sur la stabilité du globule.....	84
III.3.2 Modèle du "caténoïde".....	85
III.3.2.1 Calcul de l'énergie libre du système considéré.....	86
III.3.2.2 Paramètres influençant la stabilité du globule.....	88
a) Influence de la distance $a$ sur la stabilité du globule.....	88
b) Influence de la distance $D$ entre les deux surfaces sur la stabilité du globule.....	90
c) Influence du terme $\delta$ mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surfaces sur la stabilité.....	92
III.3.3 Comparaison entre le modèle "simple" et le modèle du "caténoïde" .....	93
<b>Conclusion générale</b> .....	95
<b>Références bibliographiques</b> .....	98

# Liste des Indices et Abréviations

(Pour le chapitre I et le chapitre III)

## Lettres latines

$a$	Paramètre du caténoïde ou bien la distance du caténoïde
$b$	la taille d'un monomère
$d$	la dimension de l'espace
$f$	la fonction de Mayer
$g$	le nombre de monomères par blob
$g_T$	le nombre de monomère par blob thermique
$n_b$	le nombre de blobs dans la chaîne
$v$	le volume exclu
$c_n$	la densité du nombre de monomère
$w$	l'interaction à trois corps
$z$	le paramètre d'interaction de la chaîne
$A_{\text{caténoïde}}$	la surface du caténoïde
$A_2$	le second coefficient de viriel
$L$	la taille de la ficelle
$M$	la masse molaire de la chaîne
$M_0$	la masse molaire de monomère
$N$	le nombre de monomères ou degré de polymérisation
$N_{Av}$	le nombre d'Avogadro
$D_{ads}$	l'épaisseur de la couche adsorbée
$D$	la distance entre les deux surfaces
$R_0$	la distance bout à bout d'une chaîne idéale
$R$	la distance bout à bout d'une chaîne réelle
$R_f$	la taille d'une chaîne étirée
$R_F$	le rayon de Flory
$R_{gl}$	le rayon d'un globule
$R_\theta$	le rayon de giration à la température $\theta$

$R_{//}$	la composante parallèle de la chaîne
$R_{\perp}$	la composante perpendiculaire de la chaîne
$U(r)$	le coût d'énergie pour amener deux monomères à une distance $r$
$T$	la température absolue
$P(x)$	la fonction de distribution des distances bout à bout
$V$	le volume occupé par une chaîne
$V_{caténoïde}$	le volume du caténoïde
$\beta F$	l'énergie libre ( $F / KT$ )
$\beta F_{ads}$	l'énergie d'adsorption
$\beta F_{sur}$	L'énergie de surface
$F_{int}$	l'énergie d'interaction
$F_{ent}$	L'énergie entropique
$F_{con}$	l'énergie de confinement
$F$	L'énergie libre
$F_{int}(R_0)$	L'énergie d'interaction d'une chaîne idéale

### *Lettres grecques*

$\theta$	la température thêta
$\tau$	la température réduite
$\nu$	l'exposant de Flory
$\gamma$	paramètre de tension interfacial
$\phi$	la fraction volumique moyenne
$\phi^*$	la fraction volumique de recouvrement
$\xi$	la taille du blob (la longueur de corrélation)
$\xi_T$	la taille du blob thermique
$\xi_{ads}$	La taille du blob adsorbé
$\alpha$	Coefficient numérique de l'ordre de l'unité
$\rho$	La densité en monomère dans le globule
$\delta$	Le terme mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface

## *Indices*

Av	Avogadro
ads	adsorption
b	blob
con	confinement
ent	entropique
int	interaction
sur	surface
con	confinement
<i>T</i>	thermique
F	Flory
gl	Globule



*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## ***Introduction générale***

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien : des molécules qui nous constituent (protéines, ADN...) jusqu'aux objets qui nous entourent. Leur utilisation remonte à bien longtemps (1200 av J.C), où ils étaient directement tirés des matières végétales. Il faudra attendre le XX<sup>ème</sup> siècle, et le développement industriel, pour que des chimistes (Staudinger 1920) élaborent des techniques de synthèse de ces molécules si particulières.

Les chaînes de polymères, le plus couramment appelées polymères, sont des macromolécules formées d'une succession d'unités chimiques semblables appelés les monomères, liés de manière covalente. Elles se trouvent aussi bien à l'état solide, liquide ou en solution.

Les polymères ont des propriétés remarquables qui sont à l'origine de nombreuses applications. L'une des propriétés les plus spécifiques est leur nature flexible. Les chaînes peuvent ainsi s'étirer sous contraintes, ou résister aux étirements. Cette caractéristique a permis l'essor de 'nouveaux matériaux' comme par exemple, le caoutchouc, le nylon, le Lycra... De même, l'ajout de polymères en solution permet d'élaborer des fluides non newtoniens, appelés plus généralement 'fluides complexes', dont les propriétés sont caractérisées par une viscoélasticité. Ainsi un grand nombre de produits industriels sont confectionnés en tirant partie de cette spécificité : produits d'entretien, cosmétiques, peintures... .

Outre les applications industrielles qui sont faites, l'étude des polymères reste d'un intérêt fondamental. Par exemple, pour la compréhension de processus biologiques qui font intervenir des polymères (souvent chargés). L'utilisation des polymères dans le domaine médical a été envisagée par exemple pour faciliter des implants, permettre la délivrance de médicaments, voir même pour l'élaboration de muscles artificiels.....

Les chaînes de polymères en solution présentent différents comportements conformationnels dépendant des conditions de solvant. Dans un bon solvant, le polymère adopte une conformation étendue, tandis que, dans un mauvais solvant et dans une solution

diluée, la chaîne de polymère s'effondre en produisant une conformation globulaire. Dans une solution non-diluée, les chaînes se recouvrent les unes sur les autres et adoptent des conformations en pelote dans les bons et les mauvais solvants.

Les polymères interagissent en général fortement avec les surfaces. En effet, même si le gain d'énergie par monomère est faible, lorsqu'un monomère est adsorbé, il y a une forte probabilité que d'autres monomères s'adsorbent. Ce gain d'énergie doit être comparé à la perte d'entropie de la chaîne pour prédire sa conformation [Andelman 2000] [Daoud 2000] [De Gennes 1979]. Cette propriété des polymères est utilisée dans de très nombreuses applications: stabilisation de suspensions colloïdales (industrie pharmaceutique, agroalimentaire) ou au contraire floculation pour le traitement des eaux, contrôle des propriétés adhésives ou de la biocompatibilité des surfaces, ... etc. [Lévy 2002].

L'emploi des polymères aux interfaces offre également bon nombre d'applications: Le revêtement par une fine couche de polymères est couramment utilisé pour changer les propriétés interfaciales telles que le mouillage (lentilles de contact), l'adhésion (colle, scotch), ou l'anti-adhésion (poêle).

La compréhension des phénomènes d'adsorption de polymères a donc suscité un important effort théorique. D'un point de vue expérimentale, les grandeurs mesurées sont soit des propriétés moyennes de la couche adsorbée soit des propriétés qui dépendent de l'adsorption (diffusion de la lumière et viscosité de solutions colloïdales).

D'un autre côté, en présence d'une géométrie restreinte et en particulier, quand une chaîne de polymère est confinée dans un espace plus petit que sa taille à l'équilibre (dans un pore ou entre deux surfaces), ou en contact d'une interface, la chaîne subit une perte entropique, car les configurations accessibles sont restreintes. Donc, nous nous attendons par la suite à un changement de la structure de la chaîne ainsi qu'à d'autres propriétés physiques [Negadi 2000].

Nous nous proposons dans le présent mémoire d'étudier le comportement d'une chaîne de polymère dans un mauvais solvant où nous la confinons entre deux surfaces

adsorbantes. Pour se faire, nous présentons trois chapitres en plus d'une introduction et d'une conclusion générale.

*Le chapitre I* est consacré à quelques généralités sur les chaînes de polymères dans un solvant. Dans un premier temps, nous étudions l'effet des interactions entre les monomères séparés par plusieurs liaisons d'une même chaîne sur les conformations des polymères. Par la suite, nous donnons des définitions qui nous ont semblé importantes à connaître telles que le volume exclu, le modèle de la marche auto-évitante, les différents solvants (bon, mauvais,  $\theta$ , non solvant, athermique), ainsi que la théorie de Flory d'un polymère dans un bon et mauvais solvant. Enfin, nous étudions la déformation des chaînes de polymères lorsqu'ils sont sous une compression ou sous une tension ainsi que l'effet de la température sur les chaînes réelles.

Dans *le chapitre II*, nous nous proposons de passer en revue quelques travaux concernant le confinement des polymères dans un tube ou entre deux surfaces où les effets des frontières sont pris en compte ou pas.

Dans un premier temps, nous présentons les travaux concernant le cas où les interactions spécifiques entre le polymère et les murs sont négligés (les murs agissent seulement comme des contraintes géométriques).

Dans un second temps, nous considérons le cas où les interactions des surfaces spécifiques telles que l'adsorption et l'interaction attractive de longue portée entre le polymère et les surfaces sont prises en compte, ce qui est beaucoup plus proche de la réalité.

Les propriétés conformationnelles, thermodynamiques et de structure sont traitées dans les deux cas cités ci-dessus et ceci pour des chaînes de polymère dans de bons et mauvais solvants.

D'un autre côté, nous avons considéré le cas des polymères greffés, où quelques travaux sur la conformation et les propriétés thermodynamiques de ces polymères ont été traités.

Dans *le chapitre III*, nous nous proposons, de présenter quelques aspects théoriques tels la conformation d'une chaîne de polymère dans un mauvais solvant, l'énergie libre d'une chaîne de polymère confinée entre deux plateaux, le calcul de P. G. de Gennes d'une chaîne de polymère faiblement adsorbée, les calculs d'échelle, ainsi que la théorie de Flory d'une chaîne adsorbée. Finalement notre contribution à ce sujet théoriques est la proposition de deux modèles: un premier appelé modèle "simple" et un deuxième appelé modèle du "caténoïde".

Généralement ; les chaînes de polymères dans un mauvais solvant adoptent une configuration globulaire. Nous considérons le globule confiné entre deux surfaces adsorbantes, et nous évaluons l'énergie libre du système considéré qui nous permet de déterminer la taille du globule adsorbé. Notons que cette énergie est la contribution de l'énergie de surface et l'énergie d'adsorption. Quand l'énergie d'adsorption (provenant des surfaces) devient assez grande, le globule devient instable, sa structure est déformée. Il adoptera plusieurs configurations.

Par la suite, nous étudions dans chaque modèle l'influence de certains paramètres sur la stabilité du globule adsorbé entre les deux surfaces tels que : la distance  $D$  entre les deux surfaces, le terme  $\delta$  mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface, ainsi que d'autres paramètres géométriques du globules adsorbé. Des résultats et discussions sont présentés pour mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur la stabilité du globule.

Finalement, nous passons en revue dans la conclusion générale les résultats originaux obtenus dans ce mémoire ainsi que les perspectives.

# *CHAPITRE I :*

*Généralités sur les chaînes de polymères dans un solvant*

## I.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous étudions les conformations d'une chaîne idéale où les interactions entre les monomères séparés par plusieurs liaisons d'une même chaîne sont négligées. Nous étudions l'effet de ces interactions sur les conformations du polymère.

Pour comprendre pourquoi ces interactions sont souvent importantes, nous avons besoin de déterminer le nombre des contacts monomère-monomère dans un seul coil. Ce nombre dépend de la probabilité pour qu'un monomère donné rencontre n'importe quel autre monomère, séparé de lui par plusieurs liaisons le long du polymère.

Une estimation du champ moyen de cette probabilité peut être faite dans le cas général d'une chaîne idéale dans un espace de dimension  $d$  par le remplacement de la chaîne par un gaz idéal de  $N$  monomères dans le volume occupé par le coil  $\sim R^d$ . La probabilité qu'un monomère soit en contact avec n'importe quels autres monomères dans cette approximation du champ moyen est simplement la fraction volumique de recouvrement  $\phi^*$  d'une chaîne, à l'intérieur de son volume occupé par la chaîne. Ce volume est déterminé par le produit du 'volume' du monomère  $b^d$  et de la densité du nombre de monomères dans le volume occupé par le coil  $N/R^d$  :

$$\phi^* \approx b^d \frac{N}{R^d} \quad (\text{I.1})$$

Les chaînes idéales obéissent à une statistique gaussienne dans une dimension quelconque avec  $R = bN^{1/2}$ , conduisant à la fraction volumique de recouvrement  $\phi^*$  :

$$\phi^* \approx b^d \frac{N}{(bN^{1/2})^d} \approx N^{1-d/2} \quad (\text{I.2})$$

La concentration de recouvrement de longues chaînes idéales est très faible dans l'espace de dimension  $d$  supérieure à 2 :

$$\phi^* \approx N^{1-d/2} \ll 1 \text{ pour } d > 2 \text{ et } N \gg 1 \quad (\text{I.3})$$

En particulier, dans un espace tridimensionnel, la probabilité qu'un monomère donné soit en contact avec un autre monomère dans la même chaîne est  $\phi^* \approx N^{-1/2} \ll 1$ .

Le nombre de contacts monomère-monomère entre les paires de monomères qui sont loin les uns des autres le long de la chaîne qui peuvent être voisins dans l'espace, est le produit du nombre de monomères dans la chaîne et de la fraction volumique des chaînes dans le volume occupé par le coil :

$$N\phi^* \approx N^{2-d/2} \quad (\text{I.4})$$

Dans les espaces de dimension supérieures à 4, ce nombre est petit et les contacts monomère- monomère sont rares. Ainsi, les polymères linéaires sont toujours idéaux dans des espaces de dimension  $d > 4$ . Dans les espaces de dimension inférieure à 4 (en particulier, dans un espace tridimensionnel relatif à la plupart des expériences), le nombre de contacts monomère-monomère d'une chaîne idéale longue est très grand :

$$N\phi^* \approx N^{1/2} \gg 1 \quad \text{pour } d = 3 \text{ et } N \gg 1 \quad (\text{I.5})$$

Il est important de comprendre comment l'énergie résultante de ces nombreux contacts affecte les conformations des chaînes de polymères réelles. L'interaction effective entre une paire de monomère dépend de la différence entre l'interaction directe d'un monomère avec l'autre monomère et avec les autres molécules qui les entourent.

L'interaction effective attractive signifie que l'énergie directe monomère-monomère directe est faible et les monomères seraient plutôt près les uns des autres plutôt qu'en contact avec les molécules qui les entourent : dans le cas opposé de l'interaction effective répulsive, les monomères "n'aiment pas" être près les uns des autres et préfèrent être entourés par d'autres molécules. Dans le cas intermédiaire, l'interaction est nulle, les monomères ne sont pas traités s'ils sont en contacts avec les autres monomères ou avec les molécules qui les entourent. Dans ce cas, il n'y a pas de pénalité énergétique pour le contact monomère-monomère et la conformation de la chaîne est presque idéale.

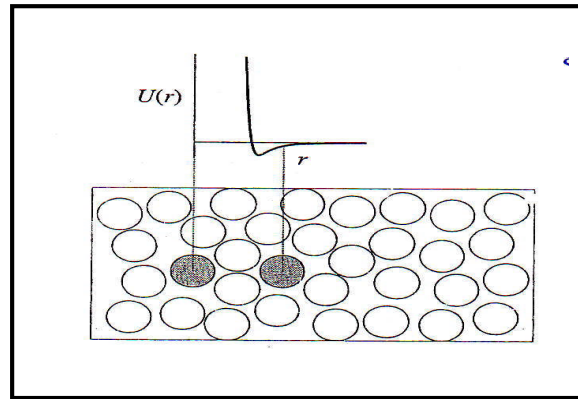
Dans la section suivante, cette description qualitative de l'interaction monomère-monomère est quantifiée.

## **I.2 VOLUME EXCLU ET MARCHE AUTO-EVITANTE (SAW) (SELF AVOIDING WALK)**

### **I.2.1 La fonction $f$ de Mayer et le volume exclu**

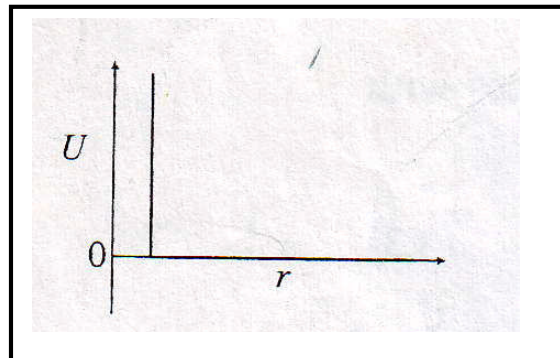
Considérons le coût d'énergie  $U(r)$  pour amener deux monomères de l'infini à une distance  $r$  (entre les monomères) dans un solvant. Le profil typique de cette fonction est représenté dans la figure I.1.





**Figure I.1 :** Le potentiel d'interaction effective entre deux monomères dans une solution de d'autres molécules.

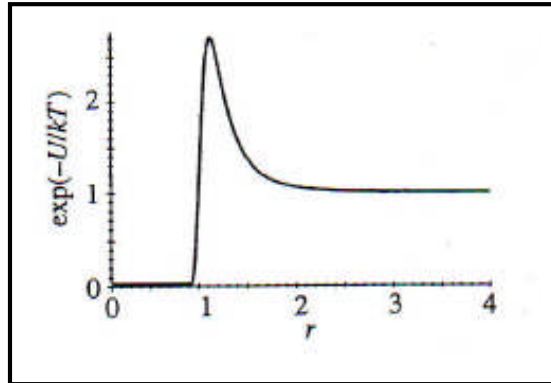
Cette fonction contient une barrière répulsive de noyau dur qui correspond au coût énergétique de la répulsion stérique de deux monomères qui se recouvrent. Les monomères typiques 'aiment' chacun l'autre plus que le solvant et donc, il y a un puit attractif correspondant à cette différence d'énergie. D'un autre côté, si les monomères sont chimiquement identiques au solvant et il n'y a aucune différence d'énergie entre leurs interactions, l'énergie  $U(r)$  contiendra seulement la répulsion du noyau dur (voir figure I.2).



**Figure I.2 :** Le potentiel du noyau dur empêche l'enchevêtrement des monomères

Pour des raisons qui deviendront claires plus tard, le solvant est appelé dans ce cas athermique. Si les monomères aiment chacun l'autre moins que le solvant qui les entourent, comme par exemple les monomères chargés, il n'y a aucun puit attractif dans  $U(r)$  mais par contre une répulsion supplémentaire apparait.

La probabilité de trouver deux monomères séparés par une distance  $r$  dans un solvant à la température  $T$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann  $\exp[-U(r)/(kT)]$  qui est tracée dans la figure I.3.



**Figure I.3 :** La probabilité relative de trouver un second monomère à la distance  $r$  pour un monomère donné par le facteur de Boltzmann.

Pour le potentiel de la figure I.1, la probabilité relative est nulle aux courtes distances correspondant à la répulsion du cœur dur (Il est impossible de trouver deux monomères qui se recouvrent). La probabilité est très grande dans le puits attractif (Il est énergétiquement très grand et donc plus probablement favorable de trouver deux monomères à ces distances). Le facteur de Boltzmann est égal à 1 aux grandes distances s'il n'y a plus d'interaction de longues portées.

La fonction  $f$  de Mayer est définie comme la différence entre le facteur de Boltzmann pour deux monomères à une distance  $r$  et celui où il n'y a aucune interaction (ou à une distance infinie) :

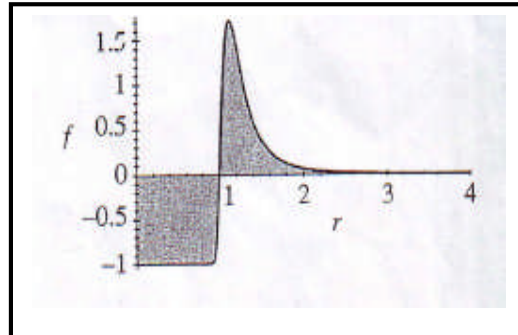
$$f(r) = \exp[-U(r)/(kT)] - 1 \quad (\text{I.6})$$

Aux courtes distances, l'énergie  $U(r)$  est grande parce que la répulsion du cœur dur fait que la fonction  $f$  de Mayer soit négative. La probabilité de trouver des monomères à ces distances est significativement réduite: elle est relative au cas où il n'y a pas d'interaction (voir figure I.3). La fonction  $f$  de Mayer est positive dans le puits attractif et la probabilité de trouver un second monomère peut être comparée au cas où il n'y a pas d'interaction.

Le volume exclu  $v$  est défini comme moins l'intégral de la fonction  $f$  de Mayer dans tout l'espace :

$$v = -\int f(r) d^3r = \int (1 - \exp[-U(r)/(kT)]) d^3r \quad (\text{I.7})$$

Ce seul paramètre récapitule l'interaction nette à deux corps entre monomères. Comme illustré dans la figure I.4, la répulsion du cœur dur ( $r < 1$ ) produit une contribution négative due à l'intégration de la fonction  $f$  de Mayer et une contribution positive au volume exclu.

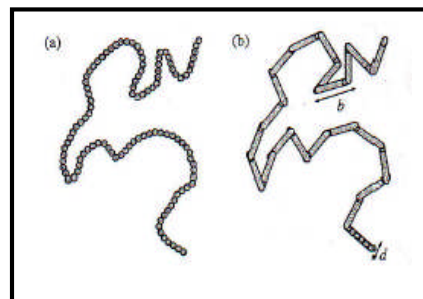


**Figure I.4:** La fonction  $f$  de Mayer et son intégration de déterminer le volume exclu.

L'exemple de la figure I.4 possède aussi une attraction effective entre monomère ( $r > 1$ ) qui donne une contribution positive à l'intégration de la fonction  $f$  de Mayer et une contribution négative au volume exclu. Pour cet exemple, l'attraction et la répulsion se compensent donnant un volume exclu net globalement faible. Une attraction nette donne un volume exclu négatif  $v < 0$  et une répulsion nette produit un volume exclu positif  $v > 0$ .

### I.2.1.1 Calcul du volume exclu dans le cas de monomères non sphériques

Le calcul simple du volume exclu dans l'équation (I.7) est valable seulement pour les monomères sphériques. Particulièrement, si le monomère est défini comme un monomère de Kuhn, le monomère est bien décrit comme un cylindre de longueur égale à la longueur de Kuhn  $b$ , mais plus petit que  $d$ , comme représenté dans la figure I.5.



**Figure I.5 :** (a) La chaîne avec les monomères symétriques.

(b) La chaîne avec plusieurs segments de Kuhn cylindriques asymétriques de longueur  $b$  et de diamètre  $d$ .

Les polymères sans groupes latéraux volumineux, tels que le polyéthylène et le poly(oxyde d'éthylène), ont un diamètre effectif  $d \cong 5 \text{ \AA}$ . Par contre le polystyrène possède un diamètre  $d \cong 8 \text{ \AA}$ . Le diamètre du monomère cylindrique de Kuhn augmente constamment avec l'augmentation de la taille des groupes latéraux. La plupart des polymères flexibles possèdent un rapport  $b/d$  dans l'intervalle [2-3]. Cependant, ce rapport est plus grand pour les polymères plus rigides.

Le volume exclu décrit donc l'interaction monomère-monomère à deux corps (par paire) en solution. Aux faibles concentrations de polymères, la partie interaction de la densité de l'énergie libre  $F_{\text{int}}/V$  peut être écrite comme une expansion du viriel avec les puissances de la densité du nombre de monomères  $c_n$ . Le coefficient du terme  $c_n^2$  est proportionnel au volume exclu  $v$  et le coefficient du terme  $c_n^3$  est lié au coefficient de l'interaction à trois corps  $w$  :

$$\frac{F_{\text{int}}}{V} = \frac{kT}{2} (v c_n^2 + w c_n^3 + \dots) \approx kT \left( v \frac{N^2}{R^6} + w \frac{N^3}{R^9} + \dots \right) \quad (\text{I.8})$$

Cette expansion du viriel est analogue à celle utilisée pour la pression osmotique. Nous pouvons voir dans le paragraphe I.4.3, comment le volume exclu est lié au second coefficient de viriel.

Pour les monomères sphériques athermiques de diamètre  $d$ ,  $v \approx d^3$  et  $w \approx d^6$ . L'énergie d'interaction ne doit pas changer si nous redéfinissons ce que signifie par " un monomère". La chaîne dans la figure I.5 peut être considérée comme une chaîne de  $n$  sphères de diamètre  $d$  ou une chaîne de  $N = nd/b$  cylindres de longueur  $b$  et de diamètre  $d$ . Chaque terme dans l'expansion de viriel doit être inchangé par ces choix qui exigent:

$$v_s n^2 = v_c N^2 \quad w_s n^3 = w_c N^3 \quad (\text{I.9})$$

En utilisant la renormalisation de  $N = nd/b$  et les résultats sphériques  $v_s \approx d^3$  et  $w_s \approx d^6$ , le monomère sphérique de Kuhn aura :

$$v_c \approx v_s \left( \frac{n}{N} \right)^2 \approx v_s \left( \frac{b}{d} \right)^2 \approx b^2 d \quad (\text{I.10})$$

$$w_c \approx w_s \left( \frac{n}{N} \right)^3 \approx w_s \left( \frac{b}{d} \right)^3 \approx b^3 d^3 \quad (\text{I.11})$$

analogues aux coefficients de l'équation (I.8). Le volume exclu d'objet fortement asymétrique (longues tiges)  $v_c \approx b^2 d$  est beaucoup plus grand que leur volume

occupé  $v_0 \approx bd^2$ , puisque  $b \gg d$ . Le rapport d'aspect est égal à  $v_c/v_0 = b/d$ . Si le rapport d'aspect du polymère rigide est assez grand, le volume exclu crée un ordre similaire à celui du cristal liquide nématique dans les solutions de tiges, à l'origine dérivé par Onsager. Une fois que le volume exclu des tiges voisines se recouvre, ces tiges agissent fortement les uns sur les autres et préfèrent s'orienter principalement parallèlement aux tiges voisines. Un ordre nématique similaire est rencontré avec les polymères aussi bien si la rigidité des monomères est suffisamment grande (rendant le rapport d'aspect  $b/d$  grand). Une discussion plus poussée de monomères fortement asymétrique est au delà du but de ce chapitre. Ici, dans ce chapitre, nous nous concentrons sur les polymères flexibles, qui ont typiquement des rapports d'aspect dans l'intervalle [2-3]. Pour cette raison, nous écrivons tous les résultats ci-dessous en termes de monomères cylindriques, qui se réduisent aux résultats pour un monomère sphérique lorsque  $b \approx d$ . Les résultats pour des monomères sphériques sont souvent employés dans le reste de ce chapitre, à cause de la simplicité de la longueur d'échelle pour décrire le monomère. Le volume exclu discuté dans ce chapitre se rapporte toujours au volume exclu d'un monomère de Kuhn. Les règles de transformation de l'équation (I.9) peuvent être employées pour reformuler le volume exclu en termes de n'importe quelle partie de la chaîne incluant le monomère chimique.

**a) Solvants athermiques :** Dans la limite de hautes températures, la fonction de Mayer  $f$  possède seulement une contribution due à la répulsion du cœur dur. Le volume exclu devient indépendant de la température et dans ces conditions, le solvant devient athermique. Un exemple est le polystyrène dans l'éthylbenzène (essentiellement l'unité de répétition du polystyrène). Le volume exclu dans un solvant athermique a été dérivé dans l'équation (I.10) :

$$v \approx b^2 d \quad (\text{I.12})$$

**b) Bons solvants :** Dans la limite athermique, le monomère ne fait aucune distinction énergétique entre les autres monomères et le solvant. Dans un solvant typique, l'attraction monomère-monomère est plus forte que l'attraction monomère-solvant parce que les forces de dispersion favorisent habituellement les espèces identiques. Le benzène est un exemple de bon solvant pour le polystyrène. L'attraction nette crée un puits attractif faible  $U(r) < 0$  qui donne un volume exclu inférieur à sa valeur dans le cas de solvant athermique

$$0 < v < b^2 d \quad (\text{I.13})$$

Lorsque la température est diminuée, la fonction de Mayer  $f$  augmente dans la région du puits attractif, réduisant ainsi le volume exclu.

**c) Solvant thêta :** A une certaine température appelée " la température  $\theta$  ", la contribution du volume exclu du puits attractif annule exactement la contribution de la répulsion du cœur dur, ayant pour résultat un volume exclu égal à zéro :

$$v = 0 \quad (\text{I.14})$$

Les chaînes ont des conformations presque idéales à la température  $\theta$  parce qu'il n'y a aucune pénalité nette des contacts monomère-monomère. Le polystyrène dans le cyclohexane à température égale à  $\theta \cong 34.5^\circ C$  est un exemple type de couple polymère-solvant à la température  $\theta$ .

**d) Mauvais solvants :** Aux températures au dessous de la température  $\theta$ , le puits attractif domine les interactions et il est plus probable de trouver les monomères voisins ensemble. Dans de tels mauvais solvants, le volume exclu est négatif signifiant une attraction effective.

$$-b^2 d < v < 0 \quad (\text{I.15})$$

L'éthanol est un mauvais solvant pour le polystyrène.

**e) Non-solvants :** Le cas limite du mauvais solvant est appelée non-solvant :

$$v \approx -b^2 d \quad (\text{I.16})$$

Dans cette limite d'attraction forte, la forte préférence du polymère pour ses propres monomères comparée au solvant, exclue presque tout le solvant de l'intérieur du coil. L'eau est un mauvais solvant pour le polystyrène. C'est pour cette raison que les tasses de café de mousse de Styrol sont faites à partir du polystyrène.

Dans ce cas typique de la fonction de Mayer  $f$  avec un puits attractif, la répulsion domine aux températures élevées et l'attraction domine aux faibles températures. Dans des solvants athermiques sans puits attractif, le volume exclu est indépendant de la température. Il est

possible d'avoir l'attraction monomère-solvant plus forte que l'attraction monomère - monomère. Dans ce cas, il existe une barrière molle en plus de la répulsion du cœur dur, et le volume exclu  $v > b^2d$  diminue jusqu'à la valeur athermique  $v = b^2d$  à température élevée.

### I.2.2 Théorie de Flory d'un polymère dans un bon solvant

Les conformations d'une chaîne réelle dans un solvant athermique ou un bon solvant sont déterminées par la balance de l'énergie de la répulsion effective entre les monomères qui tend à gonfler la chaîne et la perte entropique due à de telles déformations. Un des modèles les plus simples et qui a eu beaucoup de succès qui tient compte de cette balance est la théorie de Flory, qui fait des estimations rugueuses sur les contributions énergétique et entropique de l'énergie libre.

Considérons un polymère de  $N$  monomères, gonflé, de taille  $R > R_0 = bN^{1/2}$ .

La théorie de Flory suppose que les monomères sont uniformément distribués dans le volume  $R^3$  sans aucune corrélation entre eux. La probabilité qu'un deuxième monomère soit dans le volume exclu  $v$  d'un monomère donné est le produit du volume exclu  $v$  et la densité du nombre de monomères dans le volume occupé de la chaîne  $N/R^3$  : le coût énergétique pour être exclu de ce volume (l'énergie de l'interaction du volume exclu) est  $kT$  par exclusion ou  $kTvN/R^3$  par monomère. Pour tous les  $N$  monomères dans la chaîne, cette énergie est  $N$  fois plus grande [voir le premier terme de l'équation (I.8) avec  $V \approx R^3$ ]

$$F_{\text{int}} \approx kTv \frac{N^2}{R^3} \quad (\text{I.17})$$

L'approximation de Flory de la contribution entropique à l'énergie libre d'une chaîne réelle est l'énergie nécessaire pour étirer une chaîne idéale jusqu'à la distance bout-à-bout  $R$  :

$$F_{\text{ent}} \approx kT \frac{R^2}{Nb^2} \quad (\text{I.18})$$

L'énergie libre totale d'une chaîne réelle dans l'approximation de Flory est la somme de l'énergie d'interaction et des contributions entropiques :

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{ent}} \approx kT \left( v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right) \quad (\text{I.19})$$

Le minimum de l'énergie libre d'une chaîne (obtenu par différentiation  $\partial F / \partial R = 0$ ) donne la taille optimum d'une chaîne réelle dans la théorie de Flory,  $R = R_F$

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial R} = 0 &= kT \left( -3v \frac{N^2}{R_F^4} + 2 \frac{R_F}{Nb^2} \right) \\ R_F^5 &\approx vb^2 N^3, \\ R_F &\approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}\end{aligned}\quad (\text{I.20})$$

La taille de longues chaînes réelles est beaucoup plus grande que celles des chaînes idéales avec le même nombre de monomères, comme reflété dans le rapport de gonflement :

$$\frac{R_F}{bN^{1/2}} \approx \left( \frac{v}{b^3} N^{1/2} \right)^{1/5} \quad \text{pour } \frac{v}{b^3} N^{1/2} > 1 \quad (\text{I.21})$$

Lorsque l'énergie d'interaction totale d'une chaîne dans sa conformation idéale  $F_{\text{int}}(R_0)$  [Equation (I.17) pour  $R = R_0 = bN^{1/2}$ ] est inférieure à  $kT$ , la chaîne ne gonflera pas. Dans ce cas,  $N^{1/2}v/b^3 < 1$  et la conformation de la chaîne restera presque idéale. Les interactions du volume exclu gonflent seulement la chaîne quand le paramètre d'interaction de la chaîne,

$$z \equiv \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{v}{b^3} N^{1/2} \approx \frac{F_{\text{int}}(R_0)}{kT} \approx v \frac{N^2}{R_0^3} \approx \frac{v}{b^3} N^{1/2} \quad (\text{I.22})$$

devient suffisamment grand. L'équation (I.20) est donc valable seulement pour les paramètres d'interaction des chaînes qui sont plus grands de quelques nombres de l'ordre de l'unité. La valeur précise de ce nombre est discutée dans la section I.4.3.

Les prédictions de la théorie de Flory sont en bon accord avec les expériences et avec les théories plus sophistiquées (théorie du groupes de renormalisation, les calculs exactes et les simulations sur ordinateur). Cependant, le succès de la théorie de Flory est dû à une annulation fortuite des erreurs. L'énergie de répulsion est surestimée parce que les corrélations entre monomères le long de la chaîne sont omises. Le nombre de contacts par chaîne est estimé à  $b^3 N^2 / R^3 \approx N^{1/5}$ . Les simulations sur ordinateur des marches aléatoires avec le volume exclu montrent que le nombre de contacts entre les monomères qui sont séparés loin le long de la chaîne n'augmente pas avec  $N$ . Donc, Flory a surestimé l'énergie d'interaction. L'énergie élastique est également surestimée dans la théorie de Flory car l'entropie de conformation d'une chaîne idéale est considérée. Les conformations des chaînes réelles sont qualitativement différentes de celles des chaînes idéales comme nous le démontrerons dans la suite de ce chapitre. Les modifications simples de la théorie de Flory qui tiennent compte seulement de certains de ces effets échouent habituellement. Donc, la théorie de Flory est utile car elle est simple et fournit une réponse raisonnable.



Les approximations du champ moyen de la partie énergétique de l'énergie libre, ignorant les corrélations entre les monomères, sont employées avec des estimations entropiques basées sur les statistiques d'une chaîne idéale. Nous nous référons à de tels calculs simples comme ceux de la théorie de Flory et tout en espérant que les erreurs s'annuleront encore.

Il est important de noter que la théorie de Flory conduit à une loi universelle de puissance pour la dépendance de la taille du polymère  $R$  avec le nombre de monomère  $N$  :

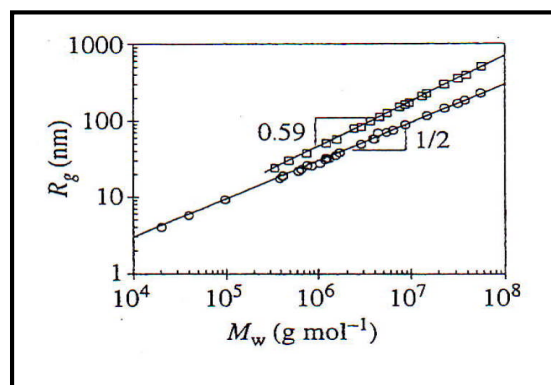
$$R \propto N^\nu \quad (\text{I.23})$$

La qualité du solvant, reflétée dans le volume exclu  $v$  intervient seulement dans les préfacteurs, mais ne change pas la valeur de l'exposant d'échelle  $\nu$  pour tout  $v > 0$ . L'approximation de Flory de l'exposant critique est  $\nu = 3/5$  pour un polymère linéaire gonflé. Pour une chaîne idéale linéaire, l'exposant  $\nu = 1/2$ .

Dans le langage d'objets fractals, la dimension fractale d'un polymère idéal est  $D = 1/\nu = 2$ , alors que pour une chaîne gonflée, elle est inférieure  $D = \frac{1}{\nu} = \frac{5}{3}$ . Des théories plus sophistiquées mènent à une estimation plus précise de l'exposant critique d'une chaîne linéaire gonflée dans un espace à trois dimensions :

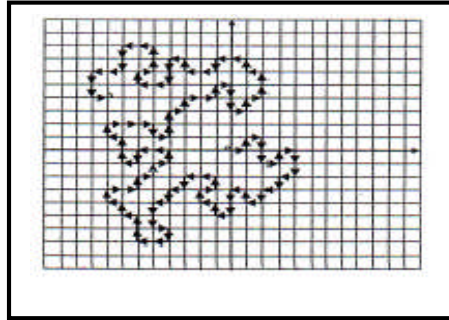
$$\nu \cong 0.588 \quad (\text{I.24})$$

La comparaison de l'équation (I.23) avec les données expérimentales pour les polystyrènes dans le cyclohexane à la température  $\theta$  (solvant  $\theta$ ) et dans le toluène (bon solvant) est représentée dans la figure I.6. Les deux données obéissent à l'équation (I.23), avec  $\nu = 1/2$  dans un solvant  $\theta$  et  $\nu \cong 0.59$  dans un bon solvant.



**Figure I.6 :** La dépendance de la masse molaire par le rayon de giration pour une distribution claire dans des solutions pour le polystyrène dans un solvant  $\theta$  (cyclohexane à  $\theta = 34.5^\circ\text{C}$ , cercles) et dans un bon solvant (benzène à  $25^\circ\text{C}$ , carrés) [Fetters 1994].

Alors que la chaîne idéale a une conformation d'une marche aléatoire, la chaîne réelle possède des corrélations additionnelles parce que deux monomères ne peuvent pas occuper la même position dans l'espace. La conformation d'une chaîne réelle est donc similaire à celle d'une marche auto-évitante, qui est une marche aléatoire sur un réseau et qui ne passe jamais par le même site plus qu'une seule fois. Un exemple d'une marche auto-évitante est illustré dans la figure I.7, sur un réseau carré bidimensionnel.



**Figure I.7 :** *Un marche auto évitante bidimensionnelle sur un réseau carré. La direction de chaque pas est aléatoirement choisie selon quatre directions (vers le haut, vers le bas, à droite ou à gauche) avec la condition qu'un site ne peut être visité deux fois.*

### I.3 DEFORMATION DES CHAINES IDEALES ET REELLES

#### I.3.1 Polymère sous une tension

A fin de souligner la différence entre les chaînes réelles et idéales, nous comparons leurs comportements sous l'action d'une tension. Considérons un polymère contenant  $N$  monomères de taille  $b$ , soumis à une tension dans deux solvants différents : un solvant  $\theta$  avec des statistiques des chaînes presque idéales et un solvant athermique avec un volume exclu  $v \approx b^3$ .

Une chaîne idéale soumise à une tension peut être comparée avec le cas d'une chaîne gonflée. La principale différence entre les chaînes idéales et réelles est que dans le dernier cas, il existe des interactions du volume exclu entre monomères qui sont loin le long de la chaîne. Cette interaction apparaît quand ils s'approchent l'un l'autre dans l'espace.

Les distances bout à bout des chaînes dans l'état non perturbé (sans force extérieure appliquée) sont données par l'équation (I.20) avec  $v \approx b^3$  :

$$R \approx bN^{1/2} \text{ idéale} \quad (\text{I.25})$$

$$R \approx bN^{3/5} \text{ réelle} \quad (\text{I.26})$$

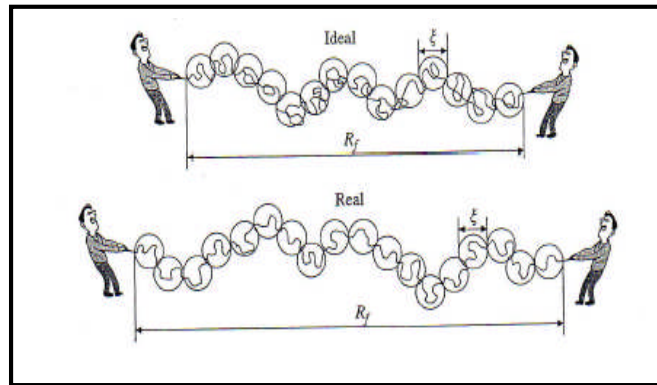
Puisque les deux chaînes réelle et idéale sont des fractales autos similaires, les mêmes échelles s'appliquent aux portions (ou aux sous sections) des chaînes de taille  $r$  contenant  $n$  monomères :

$$r \approx bN^{1/2} \text{ idéale} \quad (\text{I.27})$$

$$r \approx bN^{3/5} \text{ réelle} \quad (\text{I.28})$$

Notons qu'il y a peu de monomères dans une même distance  $r$  dans le cas d'une chaîne réelle comparée à une chaîne idéale, parce que tout simplement la chaîne réelle est gonflée.

Maintenant, employons les démons de Maxwell pour mettre les deux chaînes sous une tension avec une force  $f$  appliquée sur les deux bouts de chaque chaîne. Leur déformation est représentée dans la figure I.8.



**Figure I.8 :** démons de Maxwell pour étirer une chaîne idéale et une chaîne réelle de même longueur de contour avec la même force  $f$ .

Dans un premier temps, il faut subdiviser chaque chaîne en blocs de tension de taille  $\xi$ . Chaque bloc contient  $g$  monomères, tel qu'à des longueurs d'échelle plus petites que la taille de ces blocs de tension, les statistiques de la chaîne sont non perturbées,

$$\xi \approx bg^{1/2} \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.29})$$

$$\xi \approx bg^{3/5} \quad \text{réelle,} \quad (\text{I.30})$$

Tandis que sur de grandes longueurs d'échelle, les deux types de chaînes sont étirées complètement dans un ordre de blocs "de tension".

Puisque chaque chaîne est un étirement de l'ordre de blocs "de tension", leur distance bout à bout  $R_f$  dans un état étendu est le produit de la taille du bloc de tension  $\xi$  et du nombre de ces blocs  $N/g$  par chaîne :

$$R_f \approx \xi \frac{N}{g} \approx \frac{Nb^2}{\xi} \approx \frac{R_0^2}{\xi} \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.31})$$

$$R_f \approx \xi \frac{N}{g} \approx \frac{Nb^{5/3}}{\xi^{2/3}} \approx \frac{R_F^{5/3}}{\xi^{2/3}} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.32})$$

Ces équations peuvent être résolues pour donner la taille des blobs de tension en termes de la taille normale ( $R_0$  et  $R_F$ ) et de la taille étirée ( $R_f$ ) des chaînes :

$$\xi \approx \frac{R_0^2}{R_f} \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.33})$$

$$\xi \approx \frac{R_F^{5/2}}{R_f^{3/2}} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.34})$$

Le coût de l'énergie libre pour étirer les chaînes est de l'ordre de  $kT$  par blob de tension (nous négligeons les coefficients de l'ordre de l'unité) :

$$F(N, R_f) \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{R_f}{\xi} \approx kT \left( \frac{R_f}{R_0} \right)^2 \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.35})$$

$$F(N, R_f) \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{R_f}{\xi} \approx kT \left( \frac{R_f}{R_F} \right)^{5/2} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.36})$$

La force nécessaire pour étirer une chaîne à la distance bout à bout  $R_f$  est de l'ordre de l'énergie thermique  $kT$  par blob de tension de taille  $\xi$  :

$$f \approx \frac{kT}{\xi} \approx \frac{kT}{R_0^2} R_f \approx \frac{kT}{R_0} \frac{R_f}{R_0} \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.37})$$

$$f \approx \frac{kT}{\xi} \approx \frac{kT}{R_F^{3/2}} R_f^{3/2} \approx \frac{kT}{R_F} \left( \frac{R_f}{R_F} \right)^{3/2} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.38})$$

Le même résultat (au-delà des préfacteurs numériques de l'ordre de l'unité) peut être obtenu par la différentiation de l'énergie libre par rapport à la distance bout à bout :

$$f = \frac{\partial F(N, R_f)}{\partial R_f}. \quad (\text{I.39})$$

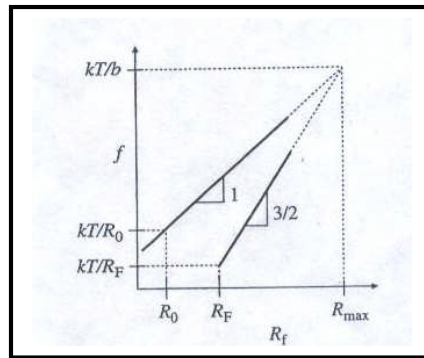
Il est important de noter la différence entre les résultats des chaînes réelles et idéales soumises à une tension. Les chaînes idéales satisfont la loi de Hook avec la force  $f$  proportionnelle linéairement à l'élongation  $R_f$ . Pour les chaînes réelles, la dépendance de la force  $f$  avec l'élongation  $R_f$  de la chaîne n'est pas linéaire mais avec un exposant égale à 3/2 pour la valeur de Flory  $\nu = 3/5$ . Cette dépendance non linéaire de la force avec l'élongation des chaînes réelles a été dérivée la première fois par Pincus et les blobs de

tension sont souvent appelés blobs de Pincus. La différence entre les chaînes réelles et idéale peut être vue clairement quand nous considérons la force d'élongation sans dimension :

$$\frac{fb}{kT} \approx \frac{R_f}{Nb} \quad \text{idéale pour } R_f < Nb, \quad (\text{I.40})$$

$$\frac{fb}{kT} \approx \left( \frac{R_f}{Nb} \right)^{3/2} \quad \text{réelle pour } R_f < Nb. \quad (\text{I.41})$$

L'énergie d'élongation est de l'ordre  $kT$  par monomère quand une chaîne est presque entièrement étirée ( $R_f \approx Nb$ ) résultant en  $f \approx kT/b$ . La force exigée pour étirer les chaînes réelles augmente plus rapidement avec  $R_f$ , mais elle est toujours plus faible que la force exigée pour étirer une chaîne idéale à la même distance bout à bout  $R_f$ , comme montré dans la figure I.9.



**Figure I.9 :** La force d'extension  $f$  en fonction de la distance bout à bout  $R_f$  sur des échelles logarithmiques. Comparaison entre les chaînes idéales (ligne supérieure) et les chaînes réelles (ligne inférieure).

Les deux types de chaînes ont moins de conformations possibles quand elles sont étirées, mais les chaînes réelles ont moins de conformation possible à perdre, résultant en une force d'élasticité plus faible.

Un calcul d'échelle similaire peut être effectué pour étirer une chaîne linéaire avec la dimension fractale  $1/\nu$ . Le coût d'énergie libre pour étirer une chaîne de sa taille originale  $bN^\nu$  à la distance bout à bout  $R$  est :

$$F \approx kT \left( \frac{R}{bN^\nu} \right)^{1/(1-\nu)} \quad (\text{I.42})$$

La dimension fractale d'une chaîne idéale est  $1/\nu = 2$  et l'équation (I.42) se réduit à l'énergie libre d'étirement d'une chaîne idéale [équation (I.35)]. L'estimation de Flory de la dimension fractale d'une chaîne réelle est  $1/\nu = 5/3$  et l'équation (I.42) se réduit à l'équation (I.36). Une estimation plus précise de la dimension fractale d'une chaîne réelle est  $1/\nu \cong 1/0.588 \cong 1.7$  avec l'énergie libre d'étirement correspondante [Equation (I.42)] égale à  $F \approx kT (R/R_f)^{2.4}$ .

La divergence de la force près de l'extension maximale ( $f \rightarrow \infty$  quand  $R_f \rightarrow R_{\max}$ ) n'est pas décrite par cette approche d'échelle et n'est pas montrée dans la figure I.9. Cette divergence est discutée pour les modèles de chaînes vermiculaires et le modèle de chaînes jointes librement.

### I.3.2 Polymère sous compression :

Deux exemples simples comparant les propriétés des chaînes réelles et idéales sont discutés dans cette section : La compression uniaxiale et biaxiale. L'exemple relié au confinement triaxiale doit être discuté dans le paragraphe I.4.2 dans le cas où les polymères collapent en globule à cause de l'attraction entre les monomères.

#### I.3.2.1 Compression biaxiale :

Dans un premier temps, nous considérons la compression biaxiale correspondant à la compression d'une chaîne dans un pore cylindrique du diamètre  $D$ . Le diamètre du pore définit la taille normale du blob compressible. Pour une longueur d'échelle plus petite que  $D$ , les sections de la chaîne "ne savent pas" qu'elles sont comprimées et leurs statistiques sont toujours des statistiques d'une chaîne non déformée :

$$D \approx bg^{1/2} \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.43})$$

$$D \approx bg^{3/5} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.44})$$

Ces équations peuvent être résolues pour un nombre de monomères  $g$  dans un blob compressible de taille  $D$  :

$$g \approx \left(\frac{D}{b}\right)^2 \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.45})$$

$$g \approx \left(\frac{D}{b}\right)^{5/3} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.46})$$

Les relations ci-dessus sont identiques aux équations correspondantes pour des blocs de tension (section I.3.1) parce que dans les deux exemples, les statistiques conformationnelles ne sont pas perturbées sur les faibles échelles (courtes).

La longueur du tube  $R_{||}$  occupé par une chaîne idéale peut être estimée comme une marche aléatoire de  $N/g$  blocs compressibles le long du contour du tube :

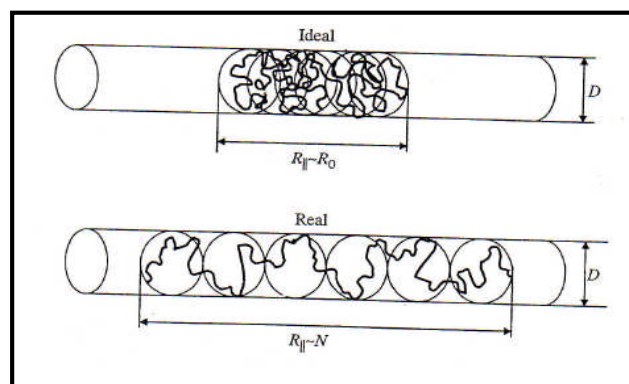
$$R_{||} \approx D \left( \frac{N}{g} \right)^{1/2} \approx bN^{1/2} \quad \text{idéale} \quad (\text{I.47})$$

Comme attendu, la taille d'une chaîne idéale le long du contour du tube n'est pas affectée par le confinement. C'est une propriété importante de chaînes idéales. La déformation d'une chaîne idéale dans une seule direction n'affecte pas ses propriétés dans les autres directions parce que chaque coordonnée de la marche aléatoire est indépendante.

Dans le cas du confinement d'une chaîne réelle, chaque blob compressible repousse l'autre et remplit le pore dans un ordre séquentiel. Donc, la longueur du tube occupé par une chaîne réelle est la taille d'un seul blob compressible  $D$  multipliée par le nombre de ces blocs  $N/g$  :

$$R_{||} \approx D \left( \frac{N}{g} \right) \approx \left( \frac{b}{D} \right)^{2/3} Nb \quad \text{réelle dans un cylindre.} \quad (\text{I.48})$$

Notons que dans le cas d'une chaîne réelle confinée dans un tube, la longueur occupée du tube  $R_{||}$  est linéairement proportionnelle au nombre de monomères  $N$  dans la chaîne. La longueur occupée augmente lorsque le diamètre du tube  $D$  diminue. Les chaînes idéales et réelles de même longueur, confinées dans un cylindre de diamètre  $D$ , sont représentées schématiquement dans la figure I.10.



**Figure I.10 :** Chaînes réelle et idéale de mêmes longueurs confinées dans un cylindre de diamètre  $D$ .

Il n'y a aucune pénalité pour le recouvrement des blobs compressibles d'une chaîne idéale, alors que les blobs compressibles d'une chaîne réelle possèdent des interactions fortes du volume exclu qui empêchent le recouvrement.

L'énergie libre de confinement est de l'ordre de  $kT$  par blob compressible pour chaque chaîne :

$$F_{conf} \approx kT \frac{N}{g} \approx kTN \left( \frac{b}{D} \right)^2 \approx kT \left( \frac{R_0}{D} \right)^2 \quad \text{idéale,} \quad (\text{I.49})$$

$$F_{conf} \approx kT \frac{N}{g} \approx kTN \left( \frac{b}{D} \right)^{5/3} \approx kT \left( \frac{R_F}{D} \right)^{5/3} \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.50})$$

$R_0$  et  $R_F$  sont les distances bout à bout des chaînes idéale et réelle non confinées respectivement. Ces calculs peuvent être généralisés au confinement d'un polymère avec la dimension fractale  $1/\nu$  de sa taille originale  $bN^\nu$  à celle d'un cylindre de diamètre  $D$ . L'énergie libre de confinement dans ce cas est :

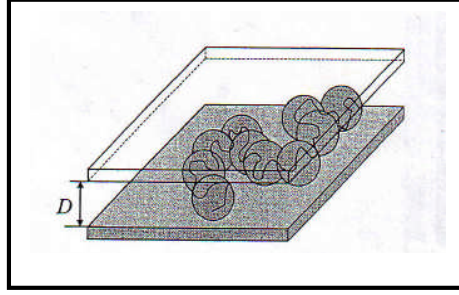
$$F_{conf} \approx kT \left( \frac{bN^\nu}{D} \right)^{1/\nu} \quad (\text{I.51})$$

Avec l'équation (I.49) correspondant à une chaîne idéale avec  $1/\nu = 2$  et l'équation (I.50) étant le résultat d'une chaîne réelle avec l'estimation de Flory de la dimension fractale  $1/\nu = 5/3$ . Pour une estimation plus précise de la dimension fractale des chaînes réelles  $1/\nu = 1.70$ , l'énergie libre de confinement est  $F_{conf} \approx kT (R_F/D)^{1.70}$ .

### I.3.2.2 Compression uniaxiale

L'énergie libre de confinement d'une chaîne entre deux plateaux parallèles dans une fente de diamètre  $D$  est la même que dans un pore cylindrique (au-delà des préfacteurs numériques de l'ordre de l'unité) [les équations (I.49) et (I.50)]. La taille longitudinale  $R_{//}$  d'une chaîne idéale confinée entre deux plateaux parallèles est la même que pour une chaîne idéale non perturbée [Equation. (I.47)] parce que les différentes composantes  $x, y, z$  d'un marche aléatoire d'une chaîne idéale ne sont pas couplées. Dans le cas d'une chaîne réelle confinée entre deux plateaux parallèles, les blobs compressibles repoussent chacun l'autre, conduisant à une conformation gonflée à deux dimensions (voir la figure I.11).





**Figure I.11 :** Compression uniaxiale- une chaîne entre deux surfaces séparées par une distance  $D$

La taille d'une chaîne gonflée à deux dimensions de blobs compressibles peut être estimée à partir de la théorie de Flory (section I.2.2). La surface exclue de chaque blob compressible est  $\approx D^2$ , faisant l'analogie bidimensionnel de l'équation (I.17) pour l'énergie d'interaction répulsive d'une chaîne de  $N/g$  blobs compressibles  $kTD^2(N/g)^2/R_{//}^2$ , où  $R_{//}^2$  est la surface d'une chaîne. La partie entropique de l'énergie libre qui résiste à l'augmentation de la surface d'une chaîne de  $N/g$  blobs compressibles de taille  $D$  est  $kTR_{//}^2/[(N/g)D^2]$  pour une chaîne réelle confinée entre deux plateaux parallèles :

$$F \approx kT \left( D^2 \frac{(N/g)^2}{R_{//}^2} + \frac{R_{//}^2}{(N/g)D^2} \right) \quad (\text{I.52})$$

La minimisation de cette énergie libre par rapport à  $R_{//}$  donne la taille d'une chaîne réelle entre deux plateaux parallèles séparés par une distance  $D$  :

$$R_{//} \approx D \left( \frac{N}{g} \right)^{3/4} \approx N^{3/4} b \left( \frac{b}{D} \right)^{1/4} \quad \text{chaîne réelle entre deux plateaux} \quad (\text{I.53})$$

La taille d'une chaîne réelle confinée entre deux plateaux est aussi plus grande que celle d'une chaîne idéale (où  $R_{//} \approx bN^{1/2}$ ) parce que le blob compressible d'une chaîne réelle repousse chacun l'autre. Le maximum de confinement correspond l'épaisseur  $D$  de l'ordre de la taille du monomère de Kuhn  $b$ . Dans ce cas, la chaîne devient effectivement bidimensionnelle avec la taille

$$R_{//} \approx N^{3/4} b \quad \text{chaîne réelle bidimensionnelle} \quad (\text{I.54})$$

L'exposant  $\nu = 3/4$  est universel pour les chaînes linéaires bidimensionnelles avec la répulsion du volume exclu.

## I.4 EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LES CHAINES REELLES

### I.4.1 Le Modèle d'échelle des chaînes réelles

Plusieurs exemples d'échelle avec différents types de blobs d'échelle ont déjà été introduits pour la tension, la compression et l'adsorption. La notion principale dans toutes les approches d'échelle est la séparation des longueurs d'échelles. Le blob dans chaque cas correspond la longueur d'échelle avec laquelle l'énergie d'interaction est de l'ordre de l'énergie thermique  $kT$ . Sur de petites échelles, l'interaction n'est pas importante et les petites sections de la chaîne suivent des statistiques non perturbées (idéale ou gonflée). Sur des longueurs d'échelle plus grandes que la taille du blob, l'énergie d'interaction est plus grande que  $kT$  et les conformations du polymères sont contrôlées par les interactions.

Dans cette section, nous considérons l'interaction du volume exclu similaire à l'approche d'échelle. L'idée principale est celle de la longueur d'échelle thermique (le blob thermique). Sur des longueurs d'échelle plus petites que la taille du blob thermique  $\xi_T$ , les interactions du volume exclu sont plus faibles que l'énergie thermique  $kT$  et les conformations de ces petites sections de la chaîne sont presque idéales. Le blob thermique contient  $g_T$  monomères dans une conformation d'un marche aléatoire :

$$\xi_T \approx b g_T^{1/2}. \quad (\text{I.55})$$

La taille du blob thermique peut être estimée par l'égalité de l'énergie d'interaction du volume exclu de Flory [Equation (I.17)] pour un seul blob thermique et l'énergie thermique  $kT$ .

$$kT |\nu| \frac{g_T^2}{\xi_T^3} \approx kT. \quad (\text{I.56})$$

Dans ce sous chapitre, nous discutons les cas du bon solvant ( $\nu > 0$ ) et celui du mauvais solvant ( $\nu < 0$ ) et par conséquent, nous utilisons  $|\nu|$  dans la définition du blob thermique. Les deux équations ci-dessus sont combinées pour estimer le nombre de monomères dans le blob thermique.

$$g_T \approx \frac{b^6}{\nu^2}, \quad (\text{I.57})$$

et la taille du blob thermique

$$\xi_T \approx \frac{b^4}{|\nu|}, \quad (\text{I.58})$$

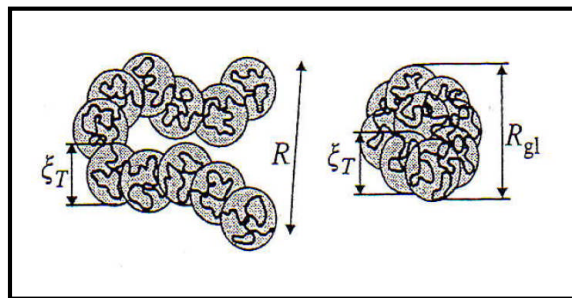
en termes de la taille du monomère  $b$  et du volume exclu  $\nu$ .

La taille du blob thermique est la longueur d'échelle à partir de laquelle le volume devient important. Pour  $\nu \approx b^3$ , le blob thermique est la taille d'un monomère ( $\xi_T \approx b$ ) et la chaîne est complètement gonflée dans un solvant athermique [l'équation. (I.12)]. Pour  $\nu \approx -b^3$ , le blob thermique est encore la taille d'un monomère ( $\xi_T \approx b$ ) et la chaîne est complètement collapsée dans un non-solvant [Equation (I.16)].

Pour  $|\nu| < b^3 N^{-1/2}$ , le blob thermique est plus grand que la taille de chaîne ( $\xi_T > R_0$ ) et la chaîne est presque idéale. Pour  $b^3 N^{-1/2} < |\nu| < b^3$  le blob thermique est entre la taille du monomère et la taille de la chaîne, avec entre autres le gonflement intermédiaire dans un bon solvant  $\nu > 0$  (équation. (I.14)) ou l'effondrement intermédiaire dans un mauvais solvant  $\nu < 0$  (Equation. (I.15)).

#### I.4.1.1 La répulsion du volume exclu ( $\nu > 0$ )

Pour des longueurs d'échelle plus grandes que la taille du blob thermique  $\xi_T$ , dans les solvants athermiques et les bon solvants, l'énergie répulsive du volume exclu est plus grande que l'énergie thermique  $kT$  et le polymère est une chaîne gonflé de  $N/g_T$  blobs thermiques (Figure I.12).



**Figure I.12 :** La conformation d'une chaîne unique dans un bon solvant (du côté gauche) est une marche auto évitante de blobs thermiques tandis que la conformation dans un mauvais solvant (du côté droit) est un globule collapsé de blobs thermiques.

La distance bout à bout de cette chaîne est déterminée comme un marche auto-évitante de blobs thermiques, avec la dimension fractale  $D = 1/\nu \cong 1.7$  :

$$R \approx \xi_T \left( \frac{N}{g_T} \right)^\nu \approx b \left( \frac{\nu}{b^3} \right)^{2\nu-1} N^\nu. \quad (\text{I.59})$$

Pour l'exposant de gonflement  $\nu \cong 0.588$ , l'expression de la taille de la chaîne est  $R \approx b(\nu/b^3)^{0.18} N^{0.588}$ . Notons que ce résultat d'échelle se réduit à la prédiction de la théorie de Flory [l'équation. (3.20)] pour l'exposant  $\nu = 3/5$ .

#### I.4.1.2 L'attraction du volume exclu ( $\nu < 0$ )

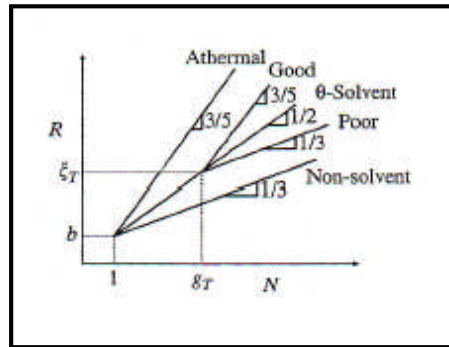
Dans les mauvais solvants, pour des longueurs d'échelle plus grandes que la taille du blob thermique  $\xi_T$ , l'énergie d'attraction du volume exclu est plus grande que l'énergie thermique  $kT$ . Par conséquent, les blobs thermiques s'adhèrent les uns les autres formant un globule dense (Figure I.12). La taille du globule est calculée par la supposition d'un ensemble dense de blobs thermiques :

$$R_{gl} \approx \xi_T \left( \frac{N}{g_T} \right)^{1/3} \approx \frac{b^2}{|\nu|^{1/3}} N^{1/3}. \quad (\text{I.60})$$

Les blobs thermiques dans un mauvais solvant s'attirent les uns les autres comme les molécules dans une goutte de liquide. La forme du globule est globalement sphérique afin de réduire la surface de l'interface non favorable entre elle et le solvant pure. La fraction volumique à l'intérieur du globule est indépendante du nombre de monomères  $N$  et est la même comme à l'intérieur du blob thermique :

$$\phi \approx \frac{Nb^3}{R_{gl}^3} \approx \frac{|\nu|}{b^3}. \quad (\text{I.61})$$

La dépendance de la taille de la chaîne  $R$  sur le nombre de monomères  $N$ , pour les différentes qualités de solvants, est représentée dans la figure I.13.



**Figure I.13 :** La distance bout à bout des polymères dilués dans divers types de solvants, représenté sur des échelles logarithmiques.

Dans un solvant athermique ( $\nu = b^3$ ), dans un solvant  $\theta$  ( $\nu = 0$ ) et dans un non-solvant ( $\nu = -b^3$ ), la dépendance de la taille  $R$  en fonction du nombre de monomères  $N$  est une même loi de puissance  $R \approx bN^\nu$  pour  $N \gg 1$ . L'exposant d'échelle  $\nu$  adopte trois valeurs :  $\nu \cong 3/5$  dans solvant athermique,  $\nu = 1/2$  dans un solvant  $\theta$  et  $\nu = 1/3$  dans un non-solvant. Dans un bon et mauvais solvant, la dépendance suit le comportement d'échelle d'une chaîne idéale pour les polymères (ou les sections des polymères) plus petites que le blob thermique  $\xi_T$ . Pour de grandes échelles, la chaîne suit la loi d'échelle limite correspondante avec l'exposant de bon solvant  $\nu \cong 3/5$  pour  $\nu > 0$  et l'exposant du globule collapsé  $\nu = 1/3$  pour  $\nu < 0$ .

La figure I.13 montre que les chaînes de longueur finie sont essentiellement des conformations idéales pour de faibles valeurs du volume exclu. Les chaînes ont des conformations approximativement idéales aussi longtemps que  $N < g_T \approx b^6/\nu^2$  car l'interaction nette du volume exclu dans toute la chaîne est toujours de faible amplitude que l'énergie thermique. Notons que la figure I.13 montre que le passage à la taille du blob thermique est brusque, alors que dans la réalité, le passage devrait être progressif avec les pentes effectives intermédiaires observées dans les gammes limites des données.

#### I.4.2 La théorie de Flory d'un polymère dans un mauvais solvant

Le résultat d'échelle pour un polymère dans un mauvais solvant peut être aussi retrouvé en utilisant la théorie de Flory. L'énergie libre de Flory pour une chaîne de polymère est donnée par l'équation (I.19) :

$$F \approx kT \left( \frac{R^2}{Nb^2} + v \frac{N^2}{R^3} \right). \quad (\text{I.62})$$

Dans un mauvais solvant, le volume exclu est négatif, indiquant une attraction nette et le minimum de l'énergie libre de l'équation (I.62) correspond à  $R = 0$ . Les deux contributions énergétiques et entropique diminuent avec la diminution de  $R$ . Un tel effondrement d'un polymère dans un point est non physique et nous avons besoin d'ajouter un terme stabilisant à cette énergie libre.

#### I.4.2.1 L'entropie de confinement

Nous avons dans ce chapitre discuté le coût d'entropie due au confinement d'une chaîne idéale dans un tube cylindrique ou dans une fente entre deux plateaux parallèles. Une pénalité entropique similaire doit être considérée si la chaîne est confinée à l'intérieur d'une cavité sphérique de taille  $R < bN^{1/2}$ . Chaque blob compressible correspond à une marche aléatoire qui remplit la cavité. Ainsi, le nombre de monomères dans chaque blob compressible est déterminé par les statistiques d'une chaîne idéale dans un blob :

$$g \approx \left( \frac{R}{b} \right)^2. \quad (\text{I.63})$$

Les  $(N/g)$  blobs compressibles d'une chaîne idéale se recouvrent complètement pour une chaîne confinée dans un pore sphérique. Le cout d'énergie libre de confinement dans une cavité sphérique est de l'ordre de l'énergie thermique  $kT$  par blob compressible :

$$F_{conf} \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{Nb^2}{R^2}. \quad (\text{I.64})$$

La partie entropique de l'énergie libre, qui inclue la pénalité de l'étirement et celle du confinement, et qui est valable pour les deux cas  $R > bN^{1/2}$  et  $R < bN^{1/2}$ , est une somme simple des termes d'étirement et de confinement :

$$F_{ent} \approx kT \left( \frac{R^2}{Nb^2} + \frac{Nb^2}{R^2} \right). \quad (\text{I.65})$$

Notons que cette énergie libre entropique seule possède un minimum à  $R = Nb^2$ , qui est la conformation d'une chaîne idéale.

L'addition du terme de l'interaction du volume exclu, nous permet d'obtenir l'énergie libre totale d'une chaîne avec trois termes :

$$F \approx kT \left( \frac{R^2}{Nb^2} + \frac{Nb^2}{R^2} + v \frac{N^2}{R^3} \right). \quad (\text{I.66})$$

Cette énergie libre a aussi un minimum à  $R = 0$ . Le terme de l'entropie de confinement n'est pas suffisamment fort pour stabiliser l'effondrement de la chaîne due à l'attraction du volume exclu parce que  $Nb^2/R^2 \ll |v|N^2/R^3$  pour  $R \rightarrow 0$ .

#### I.4.2.2 La répulsion à trois corps

La stabilisation de l'effondrement d'une pelote vient en d'autres termes de la partie de l'interaction de l'énergie libre. L'énergie d'interaction par unité de volume est une propriété intrinsèque de n'importe quel mélange, qui est souvent exprimé comme une expansion du viriel de puissances, de la densité du nombre de monomères  $c_n$  [Equation (I.8)]. Le volume pertinent qui nous intéresse est le volume occupé par le coil  $R^3$ . Le terme du volume exclu est le premier terme dans la série du viriel et donne les interactions à deux corps comme  $vc_n^2$ . Le terme suivant dans l'expansion tient compte des interactions à trois corps comme  $wc_n^3$ , où  $w$  est le coefficient d'interaction à trois corps :

$$\frac{F_{\text{int}}}{R^3} \approx kT \left( vc_n^2 + wc_n^3 + \dots \right) \quad (\text{I.67})$$

Aux faibles concentrations, le terme à deux corps domine l'interaction. Le terme à trois corps devient important aux fortes concentrations et peut stabiliser l'effondrement du globule (puisque  $w > 0$ ). L'énergie libre d'interaction de coil est estimée en utilisant la concentration des monomères à l'intérieur du coil  $c_n = N/R^3$  :

$$F_{\text{int}} \approx kT \left( v \frac{N^2}{R^3} + w \frac{N^3}{R^6} \right). \quad (\text{I.68})$$

L'énergie libre totale d'une chaîne est dominée par les termes de l'interaction aux fortes densités (ie. pour les tailles  $R$  de chaînes plus petites) :

$$\begin{aligned} F &\approx kT \left( \frac{R^2}{Nb^2} + \frac{Nb^2}{R^2} + v \frac{N^2}{R^3} + w \frac{N^3}{R^6} \right) \\ &\approx kT \left( v \frac{N^2}{R^3} + w \frac{N^3}{R^6} \right) \text{ pour } R \ll R_0. \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

Le globule cherche à minimiser cette énergie libre par la balance des termes de l'attraction à deux corps ( $v < 0$ ) et la répulsion à trois corps ( $w > 0$ ) :

$$R_{gl} \approx \left( \frac{wN}{|v|} \right)^{1/3}. \quad (\text{I.70})$$

La valeur typique du coefficient de l'interaction à trois corps pour les monomères presque symétriques est  $w \approx b^6$  conduisant à la prédiction de la taille du globule identique à celle l'approche d'échelle [Equation (I.60)]. Pour un monomère de Kuhn cylindrique de longueur  $b$  et de diamètre  $d$ , l'équation (I.11) donne  $w \approx (bd)^3$ , amenant à la taille du globule

$$R_{gl} \approx bd \left( \frac{N}{|v|} \right)^{1/3}, \quad (\text{I.71})$$

et la fraction volumique à l'intérieur de ce globule est proportionnelle à l'amplitude du volume exclu :

$$\phi \approx \frac{Nbd^2}{R_{gl}^3} \approx \frac{|v|}{b^2d}. \quad (\text{I.72})$$

Dans un non solvant,  $v \approx -b^2d$  [Equation (I.16)] et le globule est complètement collapsé avec une fraction volumique  $\phi \approx 1$  et une taille  $R_{gl} \approx (bd^2N)^{1/3}$ . Cet état est le résultat d'un ensemble dense de  $N$  monomères, en admettant que le volume d'un monomère de Kuhn cylindrique est  $bd^2$ .

### I.4.3 La dépendance de la température sur la taille de la chaîne

Tous les résultats de la taille d'une chaîne sont écrits maintenant en termes du volume exclu. Pour comprendre comment la taille de la chaîne change avec la température, nous avons simplement besoin de la dépendance de la température en fonction du volume exclu. Il y a deux parties importantes de la fonction  $f$  de Mayer, à partir de laquelle le volume exclu est calculé [Equation (I.7)]. La première partie est la répulsion du cœur dur rencontrée quand deux monomères essaient de se recouvrir les uns les autres mutuellement (séparation du monomère  $r < b$ ). Dans la répulsion du cœur dur, l'énergie d'interaction est énorme comparée à l'énergie thermique, ainsi la fonction  $f$  de Mayer pour  $r < b$  est -1 :

$$f(r) = \exp \left[ -\frac{U(r)}{kT} \right] - 1 \cong -1 \text{ pour } r < b, \text{ où } U(r) \gg kT. \quad (\text{I.73})$$

La seconde partie est pour les séparations de monomères plus grand que leurs taille ( $r > b$ ), où l'amplitude du potentiel d'interaction est plus petit comparativement avec



l'énergie thermique. Dans ce régime, l'exponentiel peut être développée et la fonction  $f$  de Mayer est approximée par le rapport de l'énergie d'interaction et l'énergie thermique :

$$f(r) = \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] - 1 \cong -\frac{U(r)}{kT} \quad \text{pour } r > b, \quad \text{où } |U(r)| < kT. \quad (\text{I.74})$$

Le volume exclu  $v$  peut être estimé en utilisant l'équation (I.7) avec ces deux parties de la fonction  $f$  de Mayer :

$$\begin{aligned} v &= -4\pi \int_0^\infty f(r)r^2 dr \approx 4\pi \int_0^b r^2 dr + \frac{4\pi}{kT} \int_b^\infty U(r)r^2 dr \\ &\approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) b^3. \end{aligned} \quad (\text{I.75})$$

Le premier terme est la contribution de la répulsion du cœur dur, qui est de l'ordre du volume de monomère  $b^3$ . Le second terme contient la dépendance de la température, et le coefficient de  $1/T$  définit une température effective appelée la température  $\theta$  :

$$\theta \approx -\frac{1}{b^3 k} \int_b^\infty U(r)r^2 dr. \quad (\text{I.76})$$

Puisque  $U(r) < 0$  dans le puits attractif, la température  $\theta$  est positive. Ceci résulte en une dépendance simple de la température approximée avec le volume exclu [Equation. (I.75)] :

$$v \approx \frac{T - \theta}{T} b^3. \quad (\text{I.77})$$

Pour  $T < \theta$ , le volume exclu est négatif, indiquant une attraction nette entre les monomères (mauvais solvant). Pour des températures plus faibles que  $\theta$ , la chaîne collapse en un globule sec qui exclue presque tout le solvant (avec  $v \approx -b^3$ ) à  $\theta - T \approx T$  et l'équation (I.86) n'est pas appliqués au-dessous de cette température.

Pour  $T = \theta$ , le volume exclu net est nul et la chaîne adopte une conformation presque idéale (solvant  $\theta$ ). Lorsque  $T > \theta$  nous avons un volume exclu positif, résultant en un gonflement de coil (bon solvant). Pour  $T \gg \theta$ , le volume exclu devient indépendant de la température ( $v \approx b^3$ ) et de tels solvants sont appelés athermiques.

La dépendance de la température avec le rayon de giration, diminuée par le rayon de giration à la température  $\theta$ ,  $R_\theta = bN^{1/2}$ , est représentée dans la figure I.14 pour les données expérimentales et celles des simulations Monte-Carlo des chaînes formées de  $N$  monomères joints librement interagissant via un potentiel de Lennard-Jones :

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (\text{I.78})$$

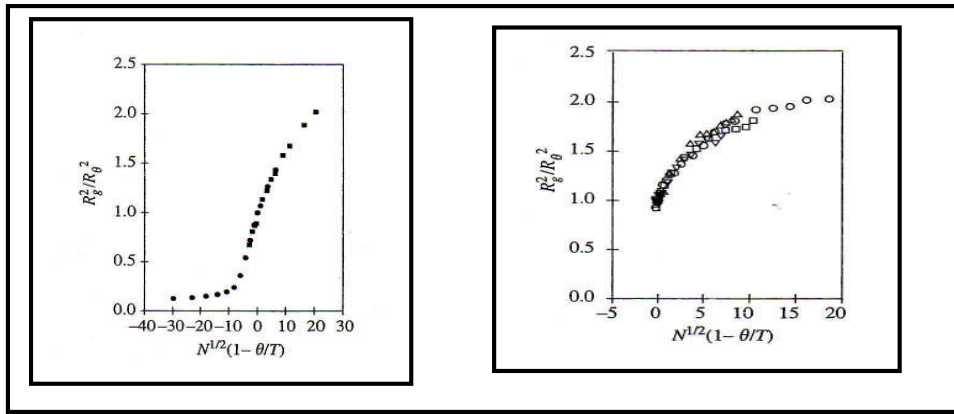
L'abscisse de la figure I.14 est proportionnelle au paramètre d'interaction de la chaîne [Equation (I.22)] :

$$z \approx \frac{v}{b^3} N^{1/2} \approx \frac{T - \theta}{T} N^{1/2}. \quad (\text{I.79})$$

Notons que le carré du paramètre d'interaction de la chaîne  $z$  est égal au nombre de blobs thermiques dans la chaîne  $z^2 \approx N/g_T$ .

$$g_T \approx \frac{N}{z^2} \approx \left( \frac{T}{T - \theta} \right)^2. \quad (\text{I.80})$$

La réduction des données pour  $R_g/R_0$  comme fonction du paramètre d'interaction de la chaîne  $z$  dans la figure I.14 est remarquable pour la simulation et l'expérimentation.



**Figure I.14 :** La dépendance de la température en fonction du rayon de giration dans une forme universelle. Le premier graphe montre les données de simulation de Monte-Carlo sur les chaînes de Lennard-Jones, avec les carrés noirs de [Graessley 1999], et les cercles noirs sont de [Berry 1966]. Le deuxième graphe montre les données expérimentales sur les polystyrènes avec un décalage : cercles blancs correspondent à  $M_w = 4400\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , les carrés blancs à  $M_w = 1560\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , les triangles blancs inversés à  $M_w = 1050\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  et triangles blancs à  $M_w = 622\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  [Berry 1966].

Notons que dans la figure I.14, que la température  $\theta$  est un point de compensation où le volume exclu tend vers zéro. Au dessous de la température  $\theta$ , les chaînes sont collapsées dans un mauvais solvant ( $v < 0$ ), tandis qu'au dessus de la température  $\theta$ , les coils sont gonflés dans un bon solvant ( $v > 0$ ).

La concentration relative des chaînes dans les mauvais solvants peut être exprimée en termes de paramètre d'interaction de la chaîne  $z$  [Equations (I.60) et (I.79)] :

$$\frac{R}{bN^{1/2}} \approx \frac{b}{|v|^{1/3} N^{1/6}} \approx |z|^{-1/3} \quad \text{pour } T < \theta. \quad (\text{I.81})$$

Le gonflement relatif dans les bons solvants peut être aussi écrit comme une fonction du paramètre d'interaction de la chaîne  $z$  [Equation (I.21)].

$$\frac{R}{bN^{1/2}} \approx z^{2\nu-1} \quad \text{pour } T > \theta. \quad (\text{I.82})$$

Le gonflement relatif est proportionnel à  $z^{0.18}$  pour  $\nu \cong 0.588$ .

#### I.4.4 Second coefficient du viriel

Le second coefficient du viriel  $A_2$  est déterminé à partir de la dépendance de la pression osmotique en fonction de la concentration ou de l'intensité de lumière diffusée à partir des solutions diluées de polymères.  $A_2$  est une mesure directe des interactions du volume exclu entre les paires de chaînes.

Dans des solvants près de la température  $\theta$ , le blob thermique est plus grand que la chaîne ( $g_T > N$  signifiant que  $|z| < 1$  ou  $|T - \theta|/T < N^{-1/2}$ ) et les interactions du volume exclu sont faibles. L'énergie d'interaction de deux chaînes qui se recouvrent est plus petite que l'énergie thermique  $kT$ , donc les chaînes peuvent s'interpénétrer facilement. Dans cette limite, les monomères interagissent directement et  $A_2$  est proportionnel au volume exclu  $v$  d'un monomère de Kuhn. Le second coefficient du viriel possède l'unité de  $[\text{m}^3 \text{mol kg}^{-2}]$ , donnant la relation

$$v = \frac{2M_0^2}{N_{Av}} A_2 \quad \text{pour } \left| \frac{T - \theta}{T} \right| < N^{-1/2}, \quad (\text{I.83})$$

En utilisant l'équation (I.79),  $A_2$  peut être écrit en termes du paramètre d'interaction de la chaîne  $z$  :

$$A_2 \approx \frac{N_{Av} v}{M_0^2} \approx \frac{N_{Av} b^3}{M_0^{3/2}} \frac{z}{M^{1/2}} \quad \text{pour } |z| < 1. \quad (\text{I.84})$$

Pour les bons solvants ( $z > 1$ ), les chaînes repoussent fortement chacune l'autre et ne s'interpénètrent pas. Le volume exclu par chaîne est de l'ordre de son volume occupé  $R^3$  et de la masse molaire de la chaîne  $M$  :

$$\frac{A_2 M^2}{N_{Av}} \approx R^3 \quad \text{pour } \frac{T - \theta}{T} > N^{-1/2}. \quad (\text{I.85})$$

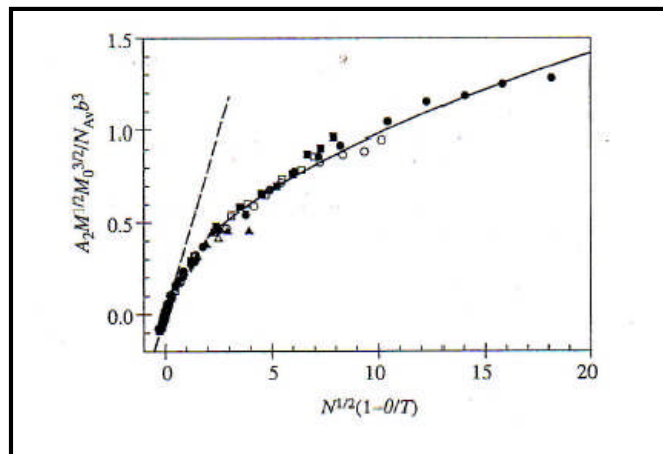
L'application de l'équation (I.82) pour la chaîne de taille  $R$  permet d'avoir le second coefficient de viriel dans un bon solvant comme :

$$A_2 \approx \frac{N_{Av}}{M^2} R^3 \approx \frac{N_{Av} b^3}{M_0^{3/2}} \frac{z^{6\nu-3}}{M^{1/2}} \quad \text{pour } z > 1. \quad (\text{I.86})$$

Le second coefficient de viriel est proportionnel à  $z^{0.53}$  pour l'exposant  $\nu \cong 0.588$ . En combinant les équations (I.84) et (I.86), nous remarquons que le solvant  $\theta$  et le bon solvant doivent avoir  $A_2 M^{1/2}$  comme seulement une fonction du paramètre d'interaction de la chaîne  $z$  :

$$\frac{A_2 M^{1/2} M_0^{3/2}}{N_{Av} b^3} = f(z) \approx \begin{cases} z & |z| < 1 \\ z^{6\nu-3} & z > 1 \end{cases}. \quad (\text{I.87})$$

Le succès de cette forme fonctionnelle est démontré dans la figure I.15 pour différentes masses molaires du polystyrène dans la décaline de  $\theta$  à  $\theta+100\text{k}$ .



**Figure I.15 :** La courbe universelle du second coefficient de viriel pour les polystyrènes linéaires dans un décalage (les cercles noirs ont  $M_w=4400000\text{g mol}^{-1}$ , les cercles blancs ont  $M_w=1560000\text{g mol}^{-1}$ , les carré noirs ont  $M_w=1050000\text{g mol}^{-1}$ , les carrés blancs ont  $M_w=622000\text{g mol}^{-1}$ , les triangles noirs ont  $M_w=186000\text{g mol}^{-1}$ , triangles blancs ont  $M_w=125\ 000\text{g mol}^{-1}$  et les triangles noirs inversés ont  $M_w=482000\text{g mol}^{-1}$  [Berry 1966]

La condensation des données est parfaite. La courbe pleine correspond à l'équation (I.87),  $0.29[N^{1/2}(1-\theta/T)]^{6\nu-3}$ . La pente de la ligne en pointillés tracée dans la figure I.15 est 0.39. Le passage entre ces deux valeurs se produit quand il y a un seul blob thermique par chaîne

( $N = g_T$ ). L'utilisation de l'équation (I.80) permet d'écrire le second coefficient du viriel en termes du nombre de blobs thermiques par chaîne  $N/g_T$ .

$$\frac{A_2 M^{1/2} M_0^{3/2}}{N_{Av} b^3} \cong 0.20 \begin{cases} (N/g_T)^{1/2} & N < g_T \\ (N/g_T)^{0.264} & N > g_T \end{cases}. \quad (\text{I.88})$$

Ceci identifie les préfacteurs dans l'équation (I.80)

$$g_T \cong 0.25 \left( \frac{T}{T - \theta} \right)^2, \quad (\text{I.89})$$

Et dans l'équation (I.77)

$$\frac{v}{b^3} \cong 0.78 \frac{T - \theta}{T} \cong \frac{0.39}{\sqrt{g_T}}. \quad (\text{I.90})$$

Les exemples du volume exclu et les nombres de monomères de Kuhn par blob thermique sont donnés dans le tableau I.1.

En réalité, les données de la dépendance du second coefficient de viriel en fonction de la température pour une variété de combinaisons polymère-solvant et à partir de la simulation sur ordinateur, montrent que l'équation (I.88) peut être écrite comme une fonction simple :

$$\frac{A_2 M^{1/2} M_0^{3/2}}{N_{Av} b^3} = 0.20 \left[ \left( \frac{g_T}{N} \right)^{1.32} + \left( \frac{g_T}{N} \right)^{0.70} \right]^{-0.38}. \quad (\text{I.91})$$

La mesure de la dépendance du second coefficient de viriel  $A_2$  en fonction de la température pour les polymères de masses molaires connues  $M$  et la longueur de Kuhn  $b$  permet une estimation du nombre de blobs thermiques par chaîne  $N/g_T$  en utilisant l'équation (I.91).

**Tableau I.1 :** Le nombre de monomères de Kuhn par blob thermique et le volume exclu d'un monomère de Kuhn pour le polystyrène dans différents solvants.

Polymère/solvant	$T(^{\circ}C)$	$T - \theta(K)$	$g_T$	$v/b^3$	$\left( \frac{v}{A^3} \right)$
Polystyrène/cyclohexane	50	15	120	0.036	210
Polystyrène/cyclohexane	70	30	24	0.079	460
Polystyrène/decalin	115	100	4	0.21	1200
Polystyrène/benzène	25	$\square 200^a$	0.6	0.5	3000

## I.5 LA DISTRIBUTION DES DISTANCES BOUT À BOUT

Nous avons vu dans plusieurs exemples la différence qualitative des propriétés entre les chaînes idéales et les chaînes réelles avec les interactions du volume exclu. Il n'est donc pas surprenant que la distribution des vecteurs bout à bout des chaînes réelles soit significativement différente de la fonction de distribution gaussienne des chaînes idéales.

Les probabilités relatives de trouver les bouts de chaîne à des distances plus grandes que la distance bout à bout moyenne sont reliées à la pénalité de l'énergie libre due à l'élongation de la chaîne :

$$F \approx kT \left( \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}} \right)^\delta. \quad (\text{I.92})$$

Où l'exposant  $\delta = 1/(1-\nu)$  est apparenté à l'exposant  $\nu$  de la racine carré moyenne de la distance bout à bout de la chaîne :

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} \approx bN^\nu. \quad (\text{I.93})$$

Pour les chaînes idéales,  $\nu = 1/2$  et  $\delta = 2$  [voir l'équation. (I.35)], alors que pour les chaînes réelles dans un bon solvant  $\nu \cong 0.588$  et  $\delta \cong 2.43$  [voir l'équation (I.36)]. La limite de la fonction de probabilité de la distribution pour les distances bout à bout est déterminée par le facteur de Boltzmann provenant à partir de la pénalité de cette énergie libre [Equation (I.92)].

$$P(N, R) \approx \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) \approx \exp\left[-\alpha \left(\frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}\right)^\delta\right] \text{ pour } R > \sqrt{\langle R^2 \rangle}, \quad (\text{I.94})$$

Où  $\alpha$  est un coefficient numérique de l'ordre de l'unité. Pour les chaînes idéales ( $\delta = 2$ ), nous obtenons une fonction gaussienne. Pour les chaînes réelles, une décroissance rapide de la fonction de distribution est attendu à cause de la puissance  $\delta \cong 2.43$  de l'exponentiel :

$$P(N, R) \approx \exp\left[-\alpha \left(\frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}\right)^{2.43}\right] \text{ pour } R > \sqrt{\langle R^2 \rangle}. \quad (\text{I.95})$$

Une autre différence majeure entre les chaînes réelles et idéales est la probabilité réduite pour que deux bouts d'une chaîne réelle soient près l'un de l'autre à cause de la répulsion du volume exclu de ceux-ci et des monomères voisins. Rappelons, que la

probabilité de trouver un seul bout d'une chaîne idéale dans une petite coquille sphérique  $4\pi R^2 dR$  autour de l'autre bout est proportionnelle au volume de cette coquille [pour  $R \ll bN^{1/2}$ ]. Cette probabilité est significativement réduite pour les chaînes réelles par un facteur additionnel,

$$P(N, R) \approx \left( \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}} \right)^g \quad \text{pour } R \ll \sqrt{\langle R^2 \rangle}, \quad (\text{I.96})$$

à cause de la répulsion du volume exclu entre les sections du polymères, quand ils s'approchent les uns les autres. L'exposant  $g$  est égal à 0 pour les chaînes idéales car il n'ya pas de réduction des probabilités pour les distances bout à bout petites. Pour les chaînes réelles, l'exposant  $g \cong 0.28$  dans trois dimensions et  $g = 11/27$  dans deux dimensions.

Par la combinaison des deux limites [Equations (I.95) et (I.96)], la fonction de distribution des distances bout à bout normalisées peut être construite comme:

$$P(x) \approx x^g \exp(-\alpha x^\delta), \quad (\text{I.97})$$

où

$$x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}. \quad (\text{I.98})$$

Une expression approximée pour la fonction de distribution à trois dimensions pour les chaînes réelles est donnée par:

$$P(x) \cong 0.278x^{0.28} \exp(-1.206x^{2.43}) \quad \text{réelle.} \quad (\text{I.99})$$

Pour les chaînes idéales, la fonction correspondante est gaussienne :

$$P(x) = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \exp(-1.5x^2) \quad \text{idéale.} \quad (\text{I.100})$$

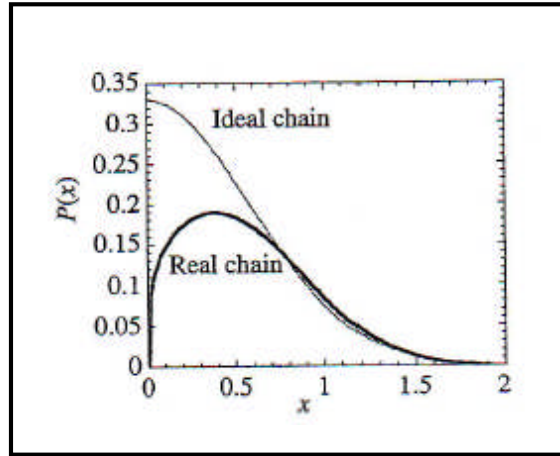
Les deux fonctions sont comparées dans la figure I.16. Notons la différence dramatique entre elles. Les chaînes réelles dans un solvant athermique ont rarement des bouts dans une proche proximité. La probabilité de trouver les bouts de chaîne à une distance relative  $dx$  de  $x$  est  $4\pi x^2 P(x) dx$ . Les coefficients de distributions des distances bout à bout sont choisis et donc sont normalisés :

$$\int P(x) d^3x = \int_0^\infty P(x) 4\pi x^2 dx = 1. \quad (\text{I.101})$$

Le second moment est aussi égal à l'unité

$$\int x^2 P(x) d^3x = \int_0^\infty x^2 P(x) 4\pi x^2 dx = 1, \quad (\text{I.102})$$

due à la définition de la distance relative  $x$  [l'équation (I.98)].



**Figure I.16 :** La fonction de distribution  $P(x)$  des distances bout à bouts normalisés  $x = R/\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ .

## I.6 CONCLUSION CONCERNANT LES CHAINES REELLES

Les chaînes réelles possèdent des interactions entre monomères. Si l'attraction entre les monomères balance juste l'effet de la répulsion du cœur dur, le volume exclu net est nul ( $v = 0$ ) et la chaîne adoptera une conformation presque idéale :

$$R_0 = bN^{1/2} \quad \text{pour le solvant } \theta. \quad (\text{I.103})$$

Une telle situation avec un volume exclu net nul est appelée la condition  $\theta$  correspondant à la température particulière  $\theta$  pour un solvant donné.

Si l'attraction entre les monomères est plus faible que la répulsion du cœur dur, le volume exclu est positif et la chaîne gonfle. Ce cas correspond à un bon solvant avec une température au dessus de la température  $\theta$ , et la taille du coil est plus grande que la taille idéale :

$$R_F \approx b \left( \frac{v}{b^3} \right)^{2\nu-1} N^\nu \approx b \left( \frac{v}{b^3} \right)^{0.18} N^{0.588} \quad \text{pour un bon solvant.} \quad (\text{I.104})$$

La conformation de la chaîne est une marche auto-évitante de blobs thermique, dont la taille décroît quand la température est augmentée.

Dans un solvant athermique, l'interaction énergétique monomère-solvant est identique à l'interaction monomère-monomère. Ce qui fait que l'interaction nette entre les monomères est nulle, laissant seulement la répulsion du cœur dur entre les monomères. Le



volume exclu est indépendant de la température ( $v \approx b^3$ ) et la chaîne possède une marche auto-évitante de monomères.

$$R \approx bN^\nu \approx bN^{0.588} \quad \text{dans un solvant athermique.} \quad (\text{I.105})$$

Si l'attraction entre les monomères est plus forte que la répulsion du cœur dur, le volume exclu est négatif et la chaîne collapse. Ceci se produit au dessous de la température  $\theta$  et correspond à un mauvais solvant. Dans un mauvais solvant, le polymère adopte une conformation globulaire collapsée correspondant à un ensemble dense de blobs thermique. La taille du globule est plus petite que celle de la chaîne idéale :

$$R_{gl} \approx |v|^{-1/3} b^2 N^{1/3} \quad \text{pour un mauvais solvant.} \quad (\text{I.106})$$

Une chaîne dans un mauvais solvant collapse en un globule avec une quantité significative de solvant à l'intérieur. La majorité des chaînes s'agglomèrent avec d'autres chaînes et précipitent en solution. Seulement, un très petit nombre de polymères reste dans la phase en mauvais solvant dans une conformation globulaire décrite par l'équation (I.106). Très loin au dessous de la température  $\theta$ , l'attraction domine complètement et le volume exclu  $v \approx -b^3$ . Cette limite est appelée non-solvant, et une chaîne individuelle dans ce solvant possède une conformation complètement collapsée :

$$R \approx bN^{1/3} \quad \text{pour un non - solvant.} \quad (\text{I.107})$$

Dans ce cas, la plupart des chaînes précipitent à partir de la solution en excluant presque tout le solvant, et ainsi, les chaînes adoptent des conformations idéales pour maximiser leurs entropies.

Les résultats du bon solvant et du mauvais solvant s'appliquent seulement aux chaînes qui sont suffisamment longues. Les chaînes courtes avec un degré de polymérisation plus petit que le nombre de monomères dans un blob thermique restent idéales, comme illustré dans la figure I.13.

De nombreux exemples ont été donnés par les modèles d'échelle qui utilisent les blobs pour séparer les régimes relatifs à la conformation de la chaîne. L'idée commune dans ces modèles d'échelle est que, aux faibles longueurs d'échelle (à l'intérieur des blobs), ils n'ya plus d'interactions cumulatives suffisantes pour altérer la conformation de la chaîne. Sur des longueurs d'échelle plus grandes que la taille du blob, les interactions cumulatives deviennent plus grandes que l'énergie thermique, et peuvent alors modifier la conformation de la chaîne de blobs. Puisque l'énergie d'interaction cumulative de chaque blob est presque de l'ordre de l'énergie thermique  $kT$ , l'énergie d'interaction totale peut être estimée pratiquement comme  $kT$  par blob.

L'énergie libre de déformation d'une chaîne linéaire réelle dans un bon solvant possède une dépendance plus forte sur la taille  $R$  que la dépendance quadratique de la chaîne idéale :

$$F \approx kT \left( \frac{R}{R_F} \right)^{1/(1-\nu)} \approx kT \left( \frac{R}{R_F} \right)^{2.43} . \quad (\text{I.108})$$

La force de déformation pour une chaîne réelle augmente non-linéairement avec l'élongation :

$$\frac{fb}{kT} = \frac{b}{kT} \frac{\partial F}{\partial R} \approx \left( \frac{R}{Nb} \right)^{\nu/(1-\nu)} \approx \left( \frac{R}{Nb} \right)^{1.43} . \quad (\text{I.109})$$

L'énergie libre de confinement d'une chaîne linéaire réelle dans un bon solvant et dans une fente de distance  $D$  ou dans un pore cylindrique de diamètre  $D$  est plus grande que celle d'une chaîne idéale car les chaînes réelles possèdent des interactions répulsives :

$$F \approx kT \left( \frac{R_F}{D} \right)^{1/\nu} \approx kT \left( \frac{R_F}{D} \right)^{1.7} . \quad (\text{I.110})$$

Le volume exclu change avec la température au voisinage de la température  $\theta$  :

$$v \approx b^3 \left( \frac{T - \theta}{T} \right) . \quad (\text{I.111})$$

Les bons solvants ont typiquement  $T \gg \theta$ , et leur température  $\theta$  n'est pas accessible parce que le solvant cristallise à des températures plus élevées. Similairement, les solvants  $\theta$  ne peuvent pas être toujours chauffés au dessus de la température  $\theta$  pour atteindre la limite athermique car le solvant doit bouillir à basse température.

# *CHAPITRE II :*

*Revue bibliographique*

## II.1 INTRODUCTION

Ces dernières années [Grassberger 2003, 2004] [De Gennes 1979] [Des Cloiseaux 1990], beaucoup d'attentions ont été portées sur le confinement des polymères et ses relations d'échelle. Ceci est dû au fait qu'une chaîne de polymère dans les géométries restreintes présente des propriétés spécifiques et intéressantes qui trouvent beaucoup d'application dans différents domaines.

Nous nous proposons dans le présent chapitre de passer en revue quelques travaux concernant le confinement des polymères dans un tube ou entre deux surfaces où les effets des frontières sont prises en compte ou pas.

Dans un premier temps, nous présentons les travaux concernant le cas où les interactions spécifiques entre le polymère et les murs sont négligées (les murs agissent seulement comme contraintes géométriques).

Dans un second temps, nous considérons le cas où les interactions des surfaces spécifiques telles que l'adsorption et l'interaction attractive de longue portée entre le polymère et les surfaces sont prises en compte, ce qui beaucoup plus proche de la réalité.

Les propriétés conformationnelles, thermodynamiques et de structure sont traités dans les deux cas cités ci-dessus et ceci pour des chaînes de polymère dans de bons et mauvais solvants.

D'un autre côté, nous avons considéré le cas des polymères greffés, où quelques travaux sur la conformation et les propriétés thermodynamiques de ces polymères ont été traités.

## II.2 LES POLYMERES CONFINES DANS UNE GEOMETRIE PARTICULIERE ET OU LES EFFETS DES FRONTIERES SONT NEGLIGES

Dans ce sous chapitre, comme nous venons de le souligner, nous considérons quelques travaux relatifs aux propriétés conformationnelles et thermodynamiques des chaînes de polymères confinées tout en ne tenant pas compte des effets de frontières.

Ainsi, en 1977, F. Brochard et P. G. de Gennes [Brochard 1977] ont traité le problème des mouvements statiques d'une chaîne simple de polymère dissoute dans un bon solvant, confinée à l'intérieur d'un capillaire très mince. Ils ont incorporé les effets de volume exclu et les interactions hydrodynamiques par une analyse d'échelle.

Pour une seule chaîne dans un capillaire de diamètre  $D$ , deux comportements dépendant du rapport  $R_F/D$  sont observés, avec  $R_F = aN^{\nu}$ , où  $R_F$  est le rayon de Flory,  $N$  est le degré de polymérisation,  $\nu$  est l'exposant de Flory et  $a$  est la longueur statistique.

- Si  $R_F < D$ , on a une solution dans le bulk conventionnel.
- Si  $R_F > D$ , les chaînes sont déformées sous forme de longs cigares de diamètre  $D$  et

$$\text{de longueur } R_{//} \text{ donnée par : } R_{//} \cong N a \left( \frac{a}{D} \right)^{2/3}$$

La conformation des chaînes dans les mêmes conditions a été décrite par M. Daoud et P. G. de Gennes [Daoud 1977] [Casassa 1967]. Ils ont également étudié l'entropie et tous les paramètres thermodynamiques relatifs dans le cas d'une chaîne idéale simple confinée dans un pore.

P. K. Mishra et S. Kumar [Mishra 2004] ont étudié l'effet du confinement géométrique tel que celui donné par une fente sur la transition pelote-globule dans les conditions de bon et mauvais solvant, en considérant les murs neutres. Les auteurs ont analysé par simulation la fonction de partition d'une chaîne confinée, donnée par:  $Z_N(D, u) = \sum_{N_p} C_{N, N_p}(D) u^{N_p}$

où  $u$  est le poids de Boltzmann défini comme:  $u = e^{-E_p / k_B T}$ .

$E_p$  est l'énergie associée aux monomères voisins,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue.

$C_{N, N_p}(D)$  est le nombre de configurations distinctes.  $N_p$  est le nombre de paires de monomères voisins de la chaîne de longueur  $N$  confinées entre les murs distants de  $D$ .

La distance bout-à-bout de la chaîne de polymère  $R^2 = R_{\perp}^2 + R_{//}^2$  a été calculée par ces auteurs. Les relations trouvées pour  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  sont en bon accord avec les résultats de M. Lax, R. Barr et C. Brender [Lax 1981] et A. Milchev et K. Binder [Milchev 1996, 1998]. Ils ont prouvé qu'en raison du confinement, la distance bout-à-bout  $R$  change d'une façon non-monotone avec la distance  $D$ .

Le même problème a été étudié par H. P. Hsu et P Grassberger [Hsu 2005] qui ont traité le cas de longues chaînes de polymères dans un mauvais solvant, confinées entre

deux murs durs parallèles. Les murs sont énergétiquement neutres et imposent une contrainte géométrique qui change les propriétés de la transition pelote-globule.

Quand le polymère est fortement comprimé, l'effet principal est le gonflement dû à l'augmentation de l'interaction du volume exclu. Dans ce cas, la distance bout-à-bout  $R$  et le volume occupé par la chaîne  $R_{\perp} \times R_{\parallel}^2$  augmentent quand  $D$  diminue.

En 1999, P. G. de Gennes [De Gennes 1999] a étudié les polymères branchés avec un certain nombre de degrés de polymérisation  $X$  et une certaine distance  $b$  entre les points de branchement. La molécule est flexible et ressemble à un arbre. Le but de Gennes est de mesurer  $X$  et  $b$ . Dans un bon solvant, le rayon de giration suit une loi très singulière [Isaacson 1980] [Adam 1987]:  $R_g(X, b) \propto aX^{1/2}b^{1/10}$ .

La formule standard de Flory  $R_g \propto aX^{3/5}$  pour une chaîne linéaire est obtenue en posant  $b = X$ .

P. G. de Gennes a étudié un cas particulier, celui des polymères en étoiles avec  $f$  bras de  $N$  monomères, confinés dans un tube. Notons que cette discussion théorique des polymères en étoiles, peut être transposée à d'autres architectures comme les brosses de polymères.

Par ailleurs, Vilgis et al [Vilgis 1992, 1994] ont également étudié la conformation des polymères branchés et confinés dans un tube de longueur  $L$  et de diamètre  $D$ . Le résultat principal peut être compris simplement en termes de calcul de Flory, avec une

$$\text{énergie libre } F \text{ de la forme : } \frac{F}{KT} = \frac{L^2}{X^{1/2} a^2 b^{1/2}} + \frac{X^2 a^3}{LD^2}$$

où  $X$  est le degré de polymérisation.  $L$  est la longueur du tube.

## II.3 LES POLYMERES ADSORBES

### II.3.1 La taille de la chaîne de polymère adsorbée

P.G. de Gennes [De Gennes 1979] a étudié l'adsorption d'une chaîne idéale de polymère collée faiblement sur une surface.

Il a déterminé l'énergie libre de la chaîne adsorbée et qui est de la forme suivante :

$\beta F \cong \frac{R_0^2}{D_{ads}^2} - \delta f_b N$ . Où le premier terme est l'énergie de confinement et le second terme

est l'énergie d'adsorption;  $\delta$  est le terme mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface et  $f_b$  la fraction des monomères donnée par :

$$f_b \cong \frac{b}{D_{ads}}$$

Par le remplacement de  $f_b$  dans  $\beta F$  et la minimisation de la somme par rapport à  $D_{ads}$ , nous obtenons:  $D_{ads} \cong b\delta^{-1}$  avec ( $\delta \ll 1$  et  $D_{ads} \ll R_0$ ) et l'énergie libre d'adsorption peut être écrite comme:  $F_{ads} = -TN\delta^2$ .

D'un autre côté, P.G de Gennes [De Gennes 1976] a discuté également les propriétés d'équilibre des chaînes de polymères adsorbées sur une surface plane, dans le cas de la théorie du champ moyen (F.H) et la théorie d'échelle. Notons que dans chaque cas ils ont déterminé l'épaisseur de la couche adsorbée par la dérivation du potentiel chimique par rapport à la distance  $D$  entre les deux surfaces.

**Dans la théorie du champ moyen :** en supposant que l'adsorption est faible (c'est à dire l'épaisseur de la couche adsorbée  $D$  est relativement grande), le terme qui mesure la force d'attraction effective vers la surface  $\delta$  est petit mais positif.

\* Pour une chaîne idéale adsorbée, de Gennes trouve que :  $D \cong a\delta^{-1}$  (pour une chaîne unique), par conséquent  $D$  est grand et indépendant de  $N$ .

\*Pour des chaînes réelles dans un bon solvant où les effets du volume exclu sont importants, il y a un régime plateau, de taille  $D_{\text{plateau}} \approx aN^{1/2} [\ln(\gamma/C_B a^3)]^{-1/2}$

Où l'épaisseur de la couche adsorbée est plus grande que celle d'une chaîne unique et dépend du degré de polymérisation  $N$ .

**Dans la théorie d'échelle :** en supposant que les chaînes soient flexibles, l'adsorption est faible et trois régimes apparaissent:

1) Dans la limite diluée où les chaînes sont séparées,  $D$  est indépendant du degré de polymérisation et  $D_{\text{chaîne unique}} \cong a\delta^{-3/2}$

2) Dans le régime semi-dilué où les pelotes commencent à se recouvrir  $D \cong a \left( \frac{N}{L} \right)^{3/5}$ .

Le cas principal correspond au régime plateau (de l'isotherme d'adsorption), où le comportement local de la couche adsorbée est comparable au comportement local d'une solution dans le bulk.

$$D(C_B) \cong aN\delta l^{-1}$$

La dépendance prévue pour  $D$  en fonction  $N$  est plus importante que dans le cas où la théorie du champ moyen est utilisée avec  $D \sim N^{1/2}$ .

Par ailleurs, M. DAOUD [Daoud 1991] a déterminé les propriétés d'une seule chaîne de polymère adsorbée sur une surface. Il a considéré une chaîne de polymère linéaire de  $N$  monomère dans un bon solvant. Il a supposé que chaque unité a une interaction attractive avec l'interface libre, supposée être plate. Notons que  $\delta$  (sans dimension) est le gain d'énergie libre par monomère sur la surface qui est supposé faible. Premièrement, il a considéré le cas d'une chaîne idéale, avec un bout greffé sur la surface. Il a montré [De Gennes 1979] que quand la conformation est isotrope, la chaîne possède  $N_s$  monomères sur la surface, avec  $N_s \approx N^{1/2}$  et le gain d'énergie  $F_g \approx \delta N^{1/2}$  tend à localiser la chaîne sur la surface. Ce qui crée une concurrence avec la perte d'entropie. Une expression différente a été utilisée dans le cas du volume exclu.

Le cas d'une chaîne idéale peut être résolu exactement par l'utilisation de l'équation de Schrödinger qui a été introduite par Edwards [Edwards 1965] quelques années avant

plutôt. Il a alors résolu l'équation suivante : 
$$\frac{\partial \psi}{\partial N} = \varepsilon \psi = -\frac{a^2}{6} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{V(z)}{kT} \psi$$

avec  $y$  la fonction propre,  $z$  est la direction normale à l'interface,  $V(z)$  est le potentiel attractif et  $\varepsilon$  est la plus faible valeur propre. Lorsque  $N$  est très grand, l'état domine et la concentration locale  $C$  est relié directement à  $\psi$ . De Gennes avait montré qu'il était équivalent de résoudre ce problème en absence du potentiel, mais avec la condition au

frontières de la surface  $\frac{1}{y} \frac{\partial \psi}{\partial z} = -\frac{1}{D}$ . Où  $D$  est l'épaisseur de la couche adsorbée et donne

la largeur de la région où la chaîne est confinée. Si le potentiel est supposé localisé  $V(z) = -kT\delta(z)$ ,  $D$  varie comme :  $D \approx \delta^{-1}a$  et la concentration diminue de façon exponentielle à partir du mur avec une longueur caractéristique  $D$ .



D'un autre côté, si un polymère à une interface dans un bon solvant est considéré, le nombre  $N_s$  de monomère sur la surface quand le polymère n'est pas adsorbé s'obtient par la généralisation de la première relation:  $N_s \approx N^\phi$ .

La valeur de l'exposant de recouvrement  $\phi$  dépend du problème exact qui est considéré. Comme question de ce fait, deux comportements différents peuvent être considérés, dépendant de la nature de la surface. Celle ci peut être impénétrable, comme dans le cas par exemple d'une surface solide, ou pénétrable, dans le cas par exemple d'une interface entre deux solvants immiscibles. Dans ce cas, il a été montré par Bray et Moore [Bray 1982] que l'exposant de recouvrement est relié à l'exposant  $\nu$  du volume exclu  $\phi = 1 - \nu$ . Dans le cas précédent,  $\phi$  est en principe indépendant de  $\nu$  bien que pour le cas à trois dimensions, les auteurs considèrent exclusivement, les valeurs numériques sont très proches les unes par rapport aux autres  $\phi = 3/5$  dans le cas d'une surface impénétrable avec une dimension  $d=3$ .

Dans la suite, les auteurs ont considéré le dernier cas. Les études de surfaces du cas où des défauts existant impliquent le changement de l'exposant de recouvrement. La valeur de  $\phi$  dans le cas de deux dimensions est calculée par simulation sur ordinateur par Ishinabe [Ishinabe 1982,1983] et Kremer [Kremer 1983]. Il est possible de faire une supposition d'échelle concernant la distance caractéristique  $L$  par l'introduction de la notion que l'énergie d'échelle pour une chaîne est  $\delta N^\phi$ ; qui est comparable à la l'unité. Si elle est moindre que l'unité, la chaîne est non adsorbée. Ainsi, les auteurs trouvent pour le cas de surface impénétrable à trois dimensions [Bouchaud 1988],  $L \approx N^{3/5} f(\delta N^{3/5})$  où la fonction inconnue  $f(x)$  a deux limites :

Pour  $x \ll 1$ ,  $f(x) \approx 1$ ,  $f(x \gg 1) \approx x^a$  où l'exposant  $a$  est déterminé par la condition que la chaîne adopte une forme de crêpe avec  $D$  indépendant de  $N$ ,  $D \approx \delta^{-1} a$

Notons qu'il faut définir des blobs de surface de  $g_s$  monomère, qui sont sur le point d'être adsorbés:  $\delta g_s^{3/5} \approx 1$ .

La taille de chaque blob est  $D$ . La chaîne est un arrangement bidimensionnelle de blobs de surface. Daoud et al ont utilisé la valeur de Flory  $\nu_2$  pour l'exposant du volume exclu à deux dimensions. Ils ont trouvé que la composante parallèle  $R_{//}$  de la crêpe

$$\text{est } R_{//} \approx \left( \frac{N}{g_s} \right)^{3/4} D$$

Où  $g_s$  est le nombre de monomère par surface.

Mohamed DAOUD et al [Daoud 2000] a discuté plus tard l'adsorption de chaînes de polymères et de copolymères aux surfaces et aux interfaces. Dans chaque cas, ils ont envisagé le cas d'une seule chaîne puis celui de la saturation de surface.

Dans le premier cas, ils ont considéré une chaîne de  $N$  monomères de taille  $a$  dans un bon solvant. Ils ont trouvé que l'énergie d'une chaîne adsorbée est de la forme suivante :

$F_a \propto N^{3/5} \delta$  et la dimension  $D$  de la chaîne dans la direction transversale de la surface est tout simplement la taille du blob :  $D \propto g^{3/5} a \propto \delta^{-1} a$ . La saturation de surface est donnée par :  $\phi_{sat} \propto g^{3/5} / D^2 \propto \delta$

Dans le dernier cas où les monomères A et B sont répartis de manière aléatoire non corrélée, l'énergie d'adsorption d'un copolymère est :  $F_a \propto N/N^*$

Le rayon  $R_{\square}$  du copolymère dans la direction de l'interface est :  $R_{\square} \propto (N/N^*)^{3/4} D$  et  $D \propto N^{*3/5} a$

La concentration de saturation

$$\Gamma_{sat} \propto \chi^{2/5}$$

Dans le cas opposée où les monomères A et B sont répartis d'une manière aléatoire corrélée, les quantités  $F_a$ ,  $R_{\square}$ ,  $D$  et  $F_{sat}$  sont exprimées par :

$$F_a \propto N^{*1-x/2} \chi \propto 1$$

$$R_{\square} \propto N^{3/4} \chi^{3/20\phi}$$

et  $D \propto \chi^{-3/5\phi}$

$$\Gamma_{sat} \propto \chi^{1/5\phi}$$

où  $\phi = (2-x)/2$  ( $\phi$  varie de 1 à  $1/2$  quand  $x$  varie de 0 à 1)

### II.3.2 Conformation de la chaîne de polymère adsorbée

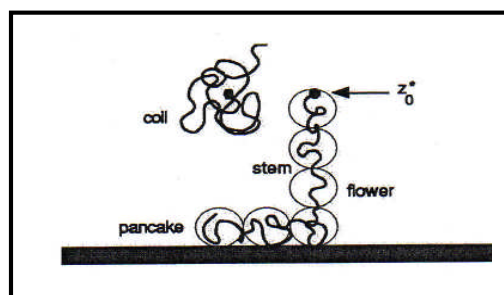
Une molécule en solution s'adsorbera sur une surface si l'énergie d'adsorption est plus grande que  $kT$ . Pour les chaînes de polymères, même si l'énergie d'adsorption par segment est relativement faible devant  $kT$ , le grand nombre de contacts entre la macromolécule et la surface peut engendrer une énergie d'adsorption élevée. Le gain énergétique résultant de l'adsorption est en partie compensé par une perte d'entropie configurationnelle. Cependant, si les monomères présentent une affinité pour la surface, abaissent la tension superficielle, alors le polymère va s'adsorber fortement et bien souvent

de façon irréversible. Ainsi les polymères en solution explorent un grand nombre de configurations. Leur adsorption sur une surface va par conséquent limiter leur nombre de conformations et impliquer un changement de leur structure. D'un point de vue théorique, la configuration à la surface résulte d'un bilan subtil entre l'énergie d'adsorption des monomères à la surface, l'entropie de confinement et pression osmotique au sein de la couche. Selon la nature des monomères qui constituent la chaîne, différents comportements à la surface peuvent être distingués.

Globalement, l'adsorption d'un homopolymère neutre sur une surface en bon solvant ne change pas sa conformation de façon dramatique. L'épaisseur de la couche adsorbée en régime dilué aussi bien que son extension latérale sont de l'ordre de rayon de giration. La description usuelle des conformations d'une chaîne adsorbée [Fleer 1993] distingue trois sous unités :

- les **trains**, qui ont tous leurs segments en contact direct avec la surface,
- les **boucles** qui n'ont pas de contact avec la surface et connectent deux trains,
- les **queues** qui sont des bouts de chaînes non-adsorbées qui plongent vers le volume.

D'autres auteurs [Klushin 2002] montrent que lorsqu'une chaîne de polymère idéale et isolée est près d'une surface solide, elle a la possibilité de prendre deux conformations. La conformation d'un coil lorsqu'elle n'a pas de contact avec la surface et la conformation d'une fleur lorsqu'elle est en contact avec la surface comme représenté dans la figure (II.1).

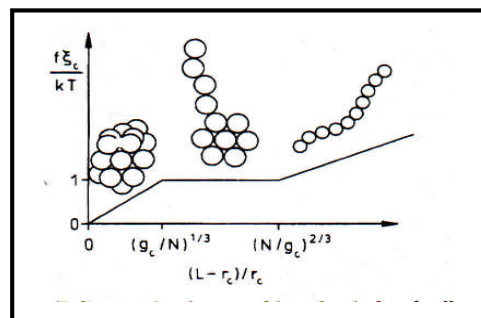


*Figure II.1 : Les conformations d'une chaîne de polymère près d'une surface adsorbantes.*

La fleur est composée d'une tige fortement étirée et une crêpe (pancake) qui collectionne le reste des segments adsorbé.

Par ailleurs, A. Johner et J. F. Joanny [Johner 1991] ont étudié l'adsorption des chaînes de polymères dans un mauvais solvant où la forme d'une chaîne adsorbée dépend essentiellement du paramètre  $D/\xi$ . Dans le cas d'une chaîne isolée en contact avec une surface attractive, les auteurs obtiennent une transition de mouillage où la chaîne adopte une configuration d'une crêpe plate (pancake) lorsque la longueur de corrélation  $\xi$  est du même ordre de grandeur  $D$  qui caractérise l'adsorption. Si  $D$  est plus grand que  $\xi$ , cas de l'adsorption faible, l'attraction entre les monomères et la surface est faible. La concentration à l'intérieur du globule est constante et l'énergie libre de la chaîne est donnée par le terme de surface; la chaîne adopte une configuration (qui minimise l'énergie totale de surface) similaire à une goutte d'un liquide immiscible qui mouille la surface sous forme d'une casquette sphérique (spherical cap) (c'est la transition de mouillage partielle). Dans la limite inverse où  $D$  est plus petit que  $\xi$ , cas de forte adsorption, les interactions sont négligées et le polymère s'adsorbe sous forme d'une crêpe plate d'épaisseur  $D$  (transition de mouillage complète).

A. Halperin et E. B. Zhulina [Halperin 1991] ont étudié le comportement de la déformation d'un seul coil collapsé. Ils ont posé un coil entre deux plateaux dans un mauvais solvant. Ils ont trouvé que dans le cas non perturbé, la chaîne forme un globule sphérique dense formé de blobs de taille  $\xi_c$ . Le rayon du globule est  $r_c \approx (N/g_c)^{1/3} \xi_c$  et son volume est  $V_c \approx (N/g_c) \xi_c^3$ . Par la suite, ils ont déformé le globule par confinement entre deux plateaux séparés par une distance  $L$ . La balance entre l'entropie configurationnelle et l'énergie de surface donne la naissance à trois régimes de déformation (Figure II.2).



**Figure II.2 :** Le digramme de la force  $f$  en fonction de la distance  $L$  entre les deux plateaux pour un coil isolé collapsé et les configurations correspondantes aux trois régimes.

- La déformation faible du globule est associée à une force linéaire  $f \sim L$ , due à l'énergie de surface.
- Pour une déformation intermédiaire, la force  $f$  dépend faiblement avec  $L$ . L'énergie de surface du globule joue un rôle important dans ce processus. Ce régime est associé à une transition configurationnelle impliquant la coexistence d'un globule et une ficelle de blobs étirés. Ce régime est caractérisé par une force de puissance  $f \sim L^0$ .
- Finalement pour une forte élongation, la chaîne prend la forme d'une ficelle de blobs et possède un comportement  $f \sim L$  d'une chaîne gaussienne.

Ces auteurs ont supposé initialement que la déformation se produit de façon continue. Une déformation continue du globule produit la conformation d'une ellipse.

Le cas de faible déformation est associé à une augmentation de l'énergie de surface  $\Delta A \approx (L - r_c)^2$ . Pour une forte déformation, ils peuvent approximer l'ellipse à un cylindre d'hauteur  $L$  et de diamètre  $D$ . Dans ce régime, la surface latérale  $LD$  est plus grande que la surface de base,  $D^2$ . A cause de la conservation du volume  $V_c \approx r_c^3 \approx LD^2$ , et par conséquent  $D \approx (V_c/L)^{1/2}$ . Ainsi la surface du cylindre est approximativement égale à  $A \approx DL \approx V_c^{1/2} L^{4/2}$ . L'énergie de surface associée est  $\gamma V_c^{1/2} L^{1/2}$ , donnant une augmentation à la force de réstoration  $f = -\gamma V_c^{1/2} L^{-1/2}$ . Ce régime est terminé quand une ficelle étirée de  $\xi_c$  blobs est obtenue.

G.F. Hermesen et al [Hermesen 2004] ont examiné par simulation de Monté Carlo [Hermesen 2002, 2003] les propriétés thermodynamiques et conformationnelles de polymères collapsés sous forme de globule dans un mauvais solvant proche de surfaces adsorbantes et non adsorbantes contenant des pores cylindriques, qui ont des tailles plus petites que la taille du coil dans un bulk. Ils ont trouvé que le point critique d'adsorption change avec le solvant.

Sur des surfaces non adsorbantes, dans la phase d'entrée du pore, le globule est étiré perpendiculairement par rapport à l'axe du pore. Le polymère est comprimé dans la direction parallèle et orienté dans la direction perpendiculaire. Une fois le polymère complètement confiné, il recollapse à l'intérieur du pore. La composante parallèle de  $R_g$  le long du pore passe par un maximum quand la chaîne est complètement confinée. Ceci cause un maximum dans l'entropie conformationnelle et l'énergie de la chaîne.

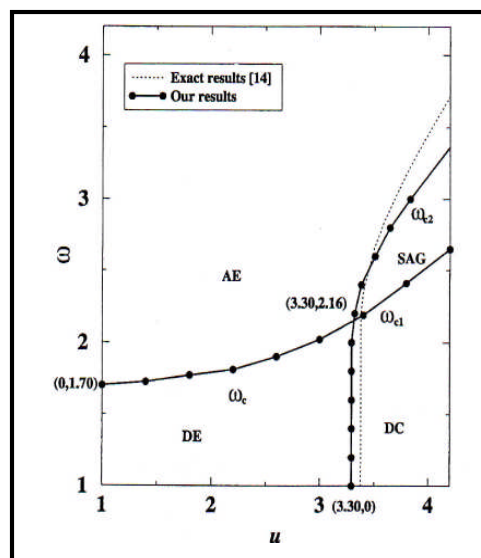
Sur des surfaces adsorbantes, le globule étiré n'est pas déformé le long de la direction du pore. Par contre, le changement conformationnel se produit à l'intérieur de l'intrusion et la chaîne s'adsorbe à l'interface du pore, puis entre dans le pore par des monomères désorbés qui s'adsorbent par la suite sur les surfaces du pore causant une diminution de la composante parallèle de  $R_g$ . L'énergie et l'entropie configurationnelle de la chaîne passent par un maximum au-dessus et au-dessous de la transition d'adsorption.

Les auteurs ont trouvé aussi que l'énergie d'adsorption diminue avec la diminution de la qualité du solvant.

### II.3.3 Diagramme de phases d'une chaîne de polymère adsorbée

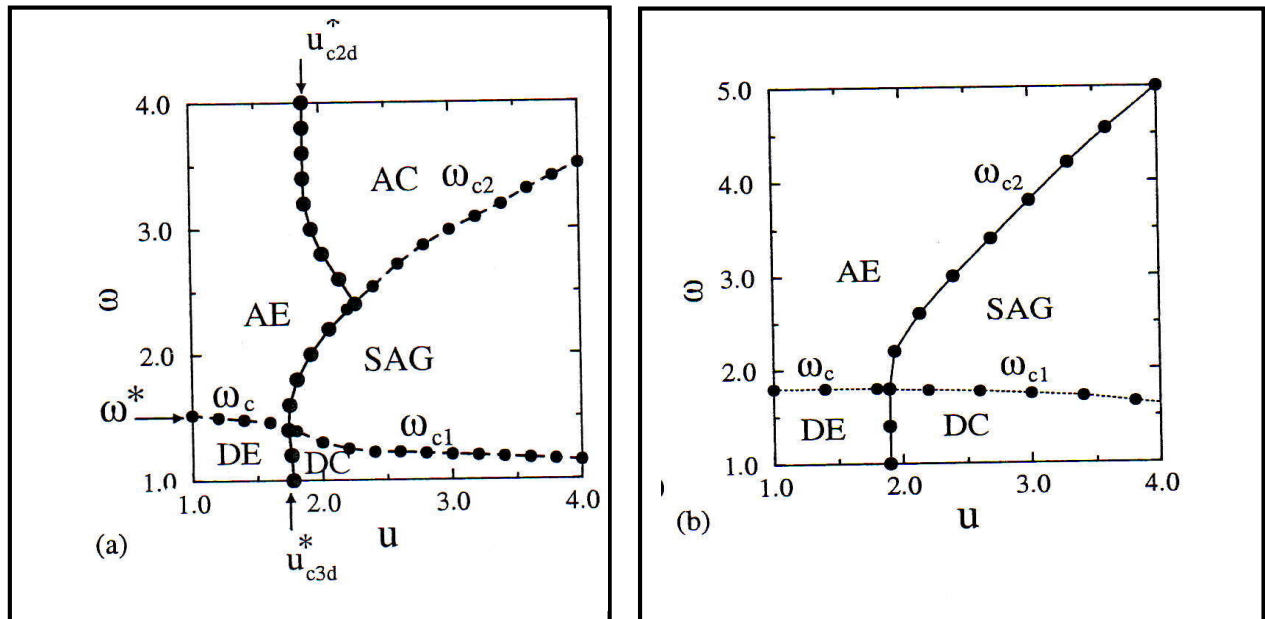
P.K. Mishra et Y. Singh [Mishra 2002] ont déterminé le diagramme de phases par des méthodes numériques exactes de chaînes de polymères longues et flexibles, qui sont en interaction avec une surface dans un mauvais solvant dans deux dimensions, où existe l'effondrement des chaînes dans le cas de bulk.

Ils ont utilisé le modèle de la marche auto-évitante auto-attractive sur un réseau carré. Les calculs montrent qu'il existe quatre phases (figure II.3) : étendue adsorbé (**DE de l'anglais Desorbed Expanded**) effondrée désorbée (**DC de l'anglais Collapsed Desorbed**), étendue adsorbée (**AE de l'anglais Adsorbed Expanded**), globule attaché à la surface (**SAG the surface attached globule**).



*Figure II.3 : Diagramme de phases d'une chaîne de polymère en deux dimensions.*

P.K Mishra et al [Mishra 2003] ont montré dans un travail ultérieur l'existence de la phase globule attaché à la surface (SAG) dans le diagramme de phases d'une chaîne de polymère longue et flexible, immergée dans un mauvais solvant et qui est en contact avec une surface attractive dans le cas de deux et trois dimensions (figure II.4) et ont calculé le nombre de monomères distribués à la surface.



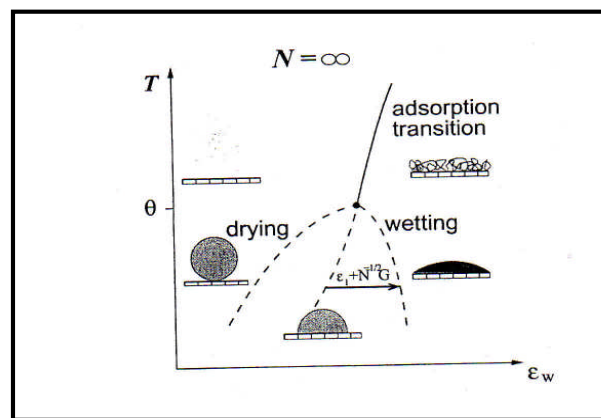
**Figure II.4 :** Le diagramme de phases d'un polymère linéaire en contact avec une surface attractive dans les cas de 3D (a) et de 2D (b).

Pour le diagramme de phases d'une chaîne de polymère à trois dimensions, les auteurs ont trouvé cinq phases : étendue adsorbée, collapsée désorbée, étendue désorbée, collapsée adsorbée, et globule attaché à la surface (SAG).

Dans le cas d'une chaîne de polymère dans deux dimensions, la phase collapsée adsorbée disparaît. Ceci est lié au fait que lorsque la chaîne est dans deux dimensions, la surface est une ligne. Ils ont montré aussi que la transition étendue désorbée (DE) à collapsée désorbée (DC) est du premier ordre et les autres transitions c.à.d étendue désorbée (DE) à étendue adsorbée (AE), collapsée désorbée (DC) à globule attaché à la surface (SAG), globule attaché à la surface (SAG) à collapsée adsorbée (AC) et collapsée adsorbée (AC) à étendue adsorbée (AE), sont du second ordre.

### II.3.4 Propriétés thermodynamiques d'une chaîne de polymère adsorbée

Susanne Metzger, Marcus Muller, Kurt Binder, et Jörg Baschnagel [Metzger 2003] ont étudié l'adsorption d'une solution diluée de chaînes de polymères longues et flexibles par simulation de Monté Carlo, en utilisant l'approche du champ moyen et des concepts d'échelle. Ils ont montré que l'excès de surface (c'est à dire la densité de monomères près de la surface attractive) à  $T > T_a$  est négatif, mais positif pour  $T < T_a$  où  $T_a$  est la température où il y a une transition d'adsorption. Ils ont déterminé aussi le diagramme de phases de ces chaînes sous différentes valeurs de la température en fonction de la force d'attraction monomère -surface  $\epsilon_w$  (Figure II.4).

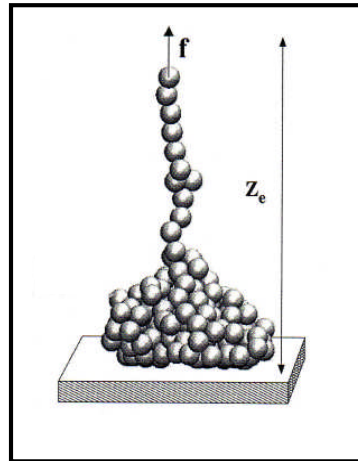


**Figure II.4 :** Diagramme de phases de chaînes de polymères pour différentes valeurs de la température en fonction de la force d'attraction monomère-solvant  $\epsilon_w$ .

Ils ont trouvé qu'au dessous de la température  $\theta$ , la solution de polymères est séparée en deux phases liquides et vapeur. Il y a deux transitions de surface : transition de séchage (drying transition) lorsque le nombre de monomères sur la surface est faible, et transition de mouillage lorsque le nombre de monomères sur la surface devient plus grand. Au dessus de la température  $\theta$ , les chaînes longues s'adsorbent et forment une couche sur la surface.

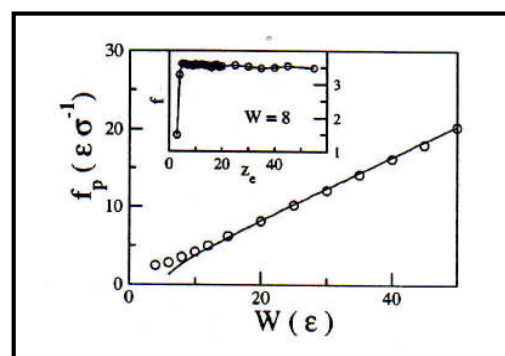
Par l'utilisation de la simulation de Dynamique Moléculaire [Frenkel 1996], Franck Celestini et al [Celestini 2004] ont étudié l'élongation d'un globule de polymère adsorbé dans un mauvais solvant avec une extrémité fixée perpendiculairement à une distance  $z_e$  de la surface adsorbante comme représenté dans la figure suivante.





**Figure II.5 :** l'élongation d'un polymère adsorbé avec une extrémité fixée à la surface.

La surface est caractérisée par une énergie d'interaction avec le polymère  $w$ . Ils ont considéré un polymère composé de  $N=100$  monomères pour lequel, ils ont accompli un ensemble de mesure de force-extension pour un large intervalle de valeurs de  $w$  ( $2 < w < 80$ ) et pour  $z_e$  variant entre 3 et  $z_e^c$  la valeur critique à laquelle le polymère est complètement détaché du substrat. Pour toutes les valeurs de  $w$ , ils ont observé que la force augmente quand  $z_e$  est augmenté et saturé à une valeur de force du plateau  $f_p$  pour les valeurs de  $z_e$  larges. Ceci est illustré dans la figure II.6, où toutes les courbes force-extension sont tracées. Il est donc possible de tracer  $f_p$  en fonction de  $w$  (Figure II.6).



**Figure II.6 :** La variation de la force du plateau  $f_p$  en fonction de l'énergie d'interaction

$w$ .

Les auteurs ont observé que dans le régime de forte adsorption, la dépendance du plateau avec  $w$  est linéaire ce qui est en bon accord avec le modèle théorique obtenu par la minimisation de l'énergie libre  $F$  par rapport à  $N_c$ . Notons que l'énergie libre  $F$  possède deux contributions : l'énergie de la chaîne étiré  $F_c$  et l'énergie libre du globule adsorbé  $F_g$  avec  $N_c$  monomères sur la chaîne. Pour de faibles valeurs de  $w$ , les effets du mauvais solvant deviennent prédominants et la relation entre  $f_p$  et  $w$  est déviée de la linéarité et le polymère forme un globule à 3d et mouille partiellement le substrat comme montré dans la figure II.5.

J. M. Méndez-Alcaraz, A. Johner et J. F. Joanny [Méndez-Alcaraz 1998] ont calculé numériquement les profils de la densité du polymère et la force d'interaction entre de très larges particules colloïdales qui sont modelées comme des surfaces planes dans la limite où l'adsorption est irréversible et où la quantité adsorbée est imposée sur chaque surface. Ceci correspond à ce qui se fait généralement dans un appareil de force-surface où la solution de polymère est lavée et remplacée par le solvant pur. La quantité adsorbée est alors contrôlée par la concentration de la solution du polymère adsorbé et plus important par la cinétique d'adsorption (le temps d'incubation les surfaces dans la solution du polymère). Leur approche est basée sur la théorie du champ moyen qui ignore les corrélations du volume exclu qui joue un rôle important dans les bons solvants. Il est en général observé que la désorption est faible même en contact du solvant pur. Ils ont supposé aussi que la conformation de la chaîne peut être rééquilibrée librement et que le système est à l'équilibre thermodynamique locale. De fortes irréversibilités (structure des boucles fixées) ont été considérées par autres auteurs [Guiselin 1992]. Quand les surfaces sont sursaturées, les interactions sont répulsives car les queues deviennent larges et les résultats sont en bon accord avec les résultats d'échelle publiés par Semenov et al [Semenov 1996, 1997]. Pour les surfaces sousaturées, ils ont obtenu une attraction aux faibles distances dues aux forts ponts et une répulsion aux larges distances due aux queues de la chaîne. A très courtes distances, la densité est très élevée et la force est répulsive en raison de l'interaction répulsive du volume exclu.

L'adsorption d'une macromolécule flexible linéaire sur une interface plane provoque un changement dans sa topologie conformationnelle [Silberberg 1998]. Au lieu d'avoir un coil aléatoire isotrope (marche aléatoire tridimensionnelle), la molécule adopte une structure coopérative de segments de trains adsorbés (marche aléatoire

bidimensionnelle de taille moyenne  $P_S$ ), en alternance avec les boucles libres (marche aléatoire tridimensionnelle de taille moyenne  $P_B$ ). Ces macromolécules adsorbées créent une phase attachée à la surface d'épaisseur proportionnelle à  $P_B$  dans laquelle la concentration en segment  $\phi_B$  est considérablement différente de la concentration  $\phi^*$  dans la phase du bulk en équilibre et de la concentration  $\theta$  dans la surface adéquate. Une approche a été développée pour la dérivation du facteur configurationnel et l'énergie configurationnelle de la fonction de partition dans un tel système avec l'approximation de Bragg-Williams en utilisant le modèle du réseau. Les paramètres de la phase adsorbée ( $\theta, \phi_B$ ) et des macromolécules adsorbées [ $P_B, P_S, P = P_S / (P_B + P_S)$ ] sont déterminés en fonction de la concentration de la phase d'équilibre du bulk ( $\phi^*$ ), de la masse moléculaire ( $P$ ), du paramètre de flexibilité du polymère (adaptabilité à la surface) ( $\gamma_B \gamma_S$ ), du paramètre d'interaction solvant-polymère ( $\chi$ ) et du paramètre d'énergie d'interaction surface-polymère ( $\chi_S$ ). Deux cas ont été discutés: un mélange athermique de solvant-polymère ( $\chi = 0$ ) et un mélange de solvant  $\theta$  ( $\chi = 0.5$ ). Il a été montré que les effets de concentration et de solvant changent considérablement les résultats obtenus pour une macromolécule isolée. Tandis que dans le cas d'une macromolécule isolée, une dépendance de la masse moléculaire sur la conformation se produit seulement comme résultat des effets de bouts au point de désorption. Des changements considérables dans la configuration sont introduit due à la concentration, du solvant et à la dépendance de la masse moléculaire du paramètre d'activité du segment  $\alpha$ . Il a été montré que la dépendance de la concentration et de la masse moléculaire observées expérimentalement en fonction de la quantité adsorbée ( $\theta/P$ ) et la taille des boucles ( $P_B$ ) sont qualitativement et quantitativement prédit qualitativement par le modèle. Il s'avère que la concentration  $\theta$  dans la phase de la surface en contact immédiat avec l'adsorbant est (pour  $P$  et  $\chi$  donnés) déterminée par  $\chi_S$ , alors que la concentration  $\phi_B$  et la taille de boucle  $P_B$ , caractérisant la phase bulk attachée à la surface diffusée, sont principalement fonction de  $\phi^*$ . Le changement dans la tension de surface  $\Delta\sigma$  dans le cas d'une interface air- solvant libre, i.e., l'équation d'état de la couche de surface a été également calculée.

Un traitement de mécanique statistique d'une molécule de polymère adsorbée sur une surface solide est donné par C. A. J. Hoeve et al [Hoeve 1965]. La surface couverte par les molécules adsorbées peut être supposée suffisamment faible pour que les

interactions des molécules du polymère adsorbé avec les autres peuvent être négligées. La fonction de partition est déterminée pour une molécule de polymère avec des séquences d'unités répétitives adsorbées sur une interface et avec d'autres séquences (boucles) tenues à la surface uniquement à leurs bouts. La supposition de statistiques gaussiennes pour les boucles conduit à une formulation équivalente à ce qui est appliquée dans la région coil-hélice pour les molécules d'ADN. Une large distribution des boucles est trouvée, en désaccord avec la théorie de Silberberg qui suppose un pic de distribution faible. La théorie de Silberberg [Silberberg 1962] prédit également de petites boucles pour toutes les valeurs de l'énergie libre d'adsorption.

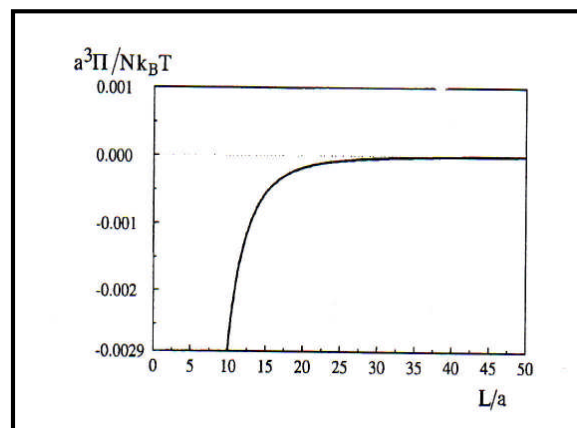
A l'inverse, la théorie de Hovee et al [Hovee 1965] prédit de larges boucles et peu d'unités adsorbées pour des énergies libre d'adsorption faibles et de petites boucles et plus d'unités adsorbées pour des énergies libre d'adsorption plus grands lorsque les chaînes sont suffisamment flexibles. Ce résultat est aussi partiellement en désaccord avec les théories antérieures qui prédisent de larges boucles, même pour des énergies libre d'adsorption relativement grandes. D'un autre côté, pour des chaînes rigides, cette théorie prédit uniquement un faible nombre des boucles avec la plupart d'unités à la surface. Une relation entre la pente initiale et de l'isotherme d'adsorption et la masse moléculaire du polymère a été proposée.

B. Erman et L. Monnerie [Erman 1997] ont étudié les relations Force-déformation d'une chaîne finie et d'un ensemble de chaînes finies entre deux surfaces parallèles. La formulation du problème est basée essentiellement sur la fonction de distribution tensorielle de vecteur de la distance bout à bout d'une seule chaîne finie. L'utilisation du polynôme de Chebychev du second ordre peut être considérée comme une bonne approximation pour une description qualitative du problème. Les ponts des chaînes entre deux surfaces sont supposés exercer des forces à leurs extrémités seulement aux surfaces. Le modèle est construit en supposant de longues chaînes qui comblent l'écart entre deux surfaces parallèles. Aux points de contact, la chaîne est supposée s'adsorber sur les deux surfaces par une énergie d'adsorption  $\Delta H_c$  par point de contact. Ainsi, la chaîne est divisée en  $N_s$  fils, chacun s'étendant d'un mûr à un autre et  $N_s+1$  points de contacts. Les points de contacts à la surface sont supposés comme "des charnières" à travers les quels la chaîne passe. La distribution la plus probable des longueurs des fils est obtenue à partir des

variables mécaniques telles que : les relations force-extension, l'extensibilité maximum, la ductilité et la résistance du système chaîne- surface sont calculées.

A.Saout-Elhak, R. Cherrabi, M. Benhamou, et M. Daoud [Saout-Elhak 2000] ont considéré un mélange de deux polymères incompatibles A et B, confinés entre deux surfaces parallèles de même nature chimique, séparées par une distance  $L$ . Ils ont supposé que les deux surfaces adsorbent le polymère A et que la transition de démixtion (séparation de phase) se produit à la température critique  $T_c$  au dessus de la température d'adsorption  $T_a$ . L'adsorption forte implique que le polymère A mouille la surface même si la température est faible. La présence de fortes fluctuations dans la composition indique une force d'interaction  $\Pi$  entre les deux surfaces. Ils ont déterminé cette force et sa dépendance avec la distance  $L$  par l'utilisation du modèle de Landau-Ginzburg, qui est une conséquence directe de la théorie classique de Flory-Huggins [de Gennes 1979, Flory 1953]. Cette force est donnée par la formule suivante  $\Pi \cong -\frac{Nk_B T}{a^3} A \left(\frac{a}{L}\right)^4$  ( $L \ll \xi_t$ ). Ils

ont trouvé que cette force diminue quand la distance  $L < \xi_t$  est définie comme  $\Pi \sim L^{-4}$ . Ainsi la valeur de l'amplitude  $A$  est calculée numériquement. La variation de la force d'interaction en fonction de la distance entre les deux surfaces est représentée dans la figure II.7.



**Figure II.7 :** La variation de la force d'interaction  $a^3 \Pi / Nk_B T$  en fonction de la distance  $L/a$ .

Par ailleurs, Scheutjens et al [Scheutjens 1985] ont déterminé l'énergie libre d'interaction d'un polymère adsorbé entre deux surfaces directement par la fonction de partition et l'utilisation du modèle du réseau développé pour l'adsorption des polymères [Scheutjens 1979] [DiMarzio 1965].

A l'équilibre, quand le polymère peut entrer et sortir librement de la fente entre les deux surfaces, l'interaction est toujours attractive. Le minimum de l'énergie libre se produit quand une monocouche de chaînes de polymères qui est dans une conformation bidimensionnelle est confinée entre les deux surfaces. Si le polymère ne peut pas entrer ou sortir de la fente pendant l'interaction, la force d'interaction est attractive à large distance et répulsive à faible distance. L'attraction est due aux ponts des chaînes entre les deux surfaces opposées. Dans un mauvais solvant, une contribution osmotique additionnelle de l'attraction existe aux plus larges distances. L'énergie libre minimum est faible seulement au dessus de l'énergie libre à l'équilibre. L'attraction est forte pour une faible absorbance, i.e. pour un polymère de faible masse moléculaire ou faible concentration de ponts. Ceci explique la floculation des ponts observée souvent expérimentalement. L'interaction est déterminée par la quantité adsorbée plutôt que par la concentration de la solution ou la masse moléculaire. L'intervalle de la quantité adsorbée à partir de laquelle la floculation doit se produire, décroît avec la quantité du solvant. Comme l'adsorption du polymère augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne, le polymère de grande masse moléculaire est un meilleur stabilisateur que le polymère de faible masse moléculaire. Ainsi, aux plus faibles quantités adsorbées, le minimum d'énergie libre est dû à la diminution du gain d'énergie libre du polymère adsorbé, car l'interaction des chaînes isolées adsorbées entre les deux surfaces planes est proportionnelle au nombre de molécules.

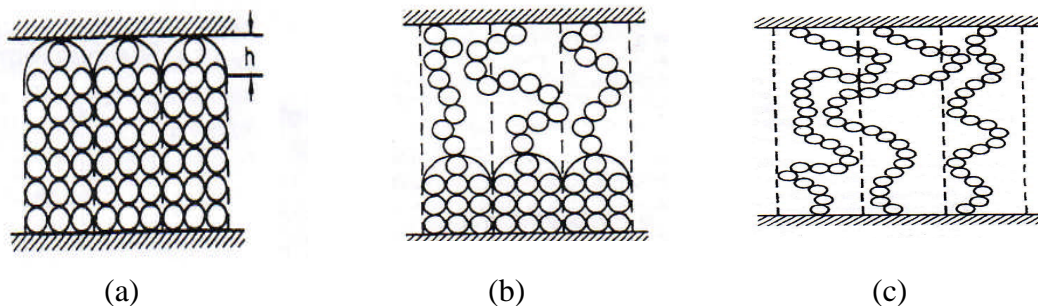
D'un autre côté, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'adsorption des polyélectrolytes. Auton Kiriy et al [Kiriy 2002] ont confiné et congelé une molécule de polyélectrolyte flexible de poly (2-vinylpyridine) et du poly chlorure de (methacryloxyethyl dimethylbenzylammonium) sur une surface de mica (adsorption sur la surface de mica). Ils ont observé par AFM les structures d'une seule molécule, une conformation moléculaire dans la solution. Une augmentation de la force ionique indique la transition conformationnelle intermédiaire "Cascade" due à la séparation intra-chaîne d'un coil étiré et la conformation du globule compact à travers une la conformation intermédiaire globule-collier de perles avec différents nombres de colliers par chaîne. La

taille et le nombre des colliers diminuent quand le diamètre des colliers augmente avec l'augmentation de la force ionique. La coexistence d'un coil étiré, du globule-collier de perles et du globule compact indique une transition du premier ordre "Cascade". Notons que ce changement dans la conformation du polyélectrolyte est d'un intérêt particulier à cause de leur importance dans l'industrie et dans la nature, à titre d'exemple, la gélification de PE dans l'eau.

## II.4 LES POLYMERES GREFFES

### II.4.1 Conformation des chaînes de polymères greffées

A. Halperin et E. B. Zhulina [Halperin 1991] ont étudié le comportement d'élongation des brosses de polymères collapsés, entre deux surfaces séparées par une distance  $L$  dans un mauvais solvant. L'énergie de surface joue un rôle important dans le comportement d'étirement d'une brosse de polymère comme dans le cas de la déformation d'un seul globule collapsé. Dans ce cas, il est possible de distinguer trois étapes (Figure II.8)



**Figure II.8 :** représentation schématique d'une brosse de polymère étirée dans un mauvais solvant. (a) faible déformation. (b) déformation intermédiaire. (c) forte déformation.

- 1) Les brosses faiblement déformées : Dans cette étape, l'énergie de pénalité est due à une augmentation de l'énergie de surface (Figure II.8 : (a)).
- 2) L'étape suivante comporte une coexistence entre la déformation faible (l'étirement) des brosses collapsés et une ficelle de blobs étiré. Cette étape se produit comme une transition du premier ordre (Figure II.8 : (b)).
- 3) Finalement, quand les brosses étirées incorporent tous les monomères (forte élongation), le système est formé de brosses uniformes schématisées comme des ficelles de blobs étirés.

Le régime de coexistence est caractérisé par une force  $f \sim L^0$ . Les deux régimes de faible déformation et de forte déformation sont associés à une force linéaire (Figure II.8: (c)).

Pour analyser l'étape initiale, A. Halperin et E. B. Zhulina ont décrit les chaînes dans la brosse comme des ficelles d'un ensemble dense de blobs  $\xi_c$  à l'intérieur d'un cylindre de rayon  $d$ . En l'absence d'une force d'étirement, les bases des cylindres sont plates. L'application d'une force d'étirement déforme les bases sous forme de casquettes sphériques. L'excès de surface créée, possède une aire égale à  $\Delta A \approx h^2$  où  $h$  est la déviation maximale de la surface plate. Dans ce régime  $L = L_0 + h$ . L'énergie d'excès de surface,  $\gamma h^2$ , donne une augmentation à la force de réstoration linéaire  $f \approx -\gamma h$

Dans l'étape suivante, la ficelle étirée de blobs de Pincus émane de la brosse collapsée. La transition de phases associée implique une coexistence d'une brosse dense, collapsé (effondré) et d'une brosse des segments étirés. Chaque chaîne consiste en segments formés de couches collapsées et d'un segment étiré. On note le nombre de monomères dans le segment à être intégré dans la couche collapsé par  $N_c$  et le nombre de monomère dans le segment étiré par  $N_s = N - N_c$ . L'épaisseur de la couche est en conséquence  $(N_c/g_c)(\xi_c/d)^2 \xi_c + (N_s/g_s)\xi_s$  où  $g_s$  et  $\xi_s$  sont le nombre de monomère dans le blob et sa taille. L'énergie libre par chaîne due au segment intégré est

$$F_c/kT \approx -N_c/g_c + (d^2 + h^2) \xi_c^{-2}$$

Le premier terme désigne une énergie de  $kT$  à chaque blob  $\xi_c$  tandis que le second terme rend compte de l'énergie de surface par chaîne. Le potentiel chimique d'un monomère intégré ou incorporé,  $\mu_c = \partial F_c / \partial N_c$  est  $\mu_c/kT \approx -g_c^{-1}$

La contribution d'énergie libre des segments étirés par chaîne,  $F_s$  est

$$F_s/kT \approx L^2/N_s - (N_s/g_s)(\xi_s/d)^2$$

$L^2/N_s \approx N_s/g_s$  est l'énergie d'étirement comme obtenu par  $kT$  par blob. Le second terme est l'énergie libre d'interaction due aux interactions blob-blob,  $(\xi_s/d)^2$  est la fraction volumique du blob, et puisque le solvant est mauvais, chaque blob exerce une énergie libre d'interaction  $-kT(\xi_s/d)^2$ . Le potentiel chimique d'un monomère dans un segment étiré à la constante  $L$ ,  $\mu_s = \partial F_s / \partial N_s$  est

$$\mu_s/kT \approx -L^2/N_s^2 - g_s^{-1}(\xi_s/d)^2 \approx -g_s^{-1} - (a/d)^2$$



La balance des potentiels chimiques,  $\mu_s = \mu_c = \mu$ , permet de donner la taille de blobs de Pincus dans la brosse étirée comme

$$g_s^{-1} = g_c^{-1} - (a/d)^2, \text{ car } \xi_s = g_s^{1/2} a, \text{ les auteurs ont obtenu}$$

$$\xi_s \approx \xi_c \left(1 - \xi_c^2/d^2\right)^{-1/2}$$

En raison des interactions attractives de blob-blob, les blobs de Pincus sont plus grands que  $\xi_c$ . Leur taille,  $\xi_s$ , fixe la tension dans le segment étiré

$$f \approx \frac{kT}{\xi_c} \left(1 - \xi_c^2/d^2\right)^{1/2}$$

Le début du plateau de coexistence est obtenu par l'équation  $f$  comme donnée par les équations précédentes, menant à  $h_m \approx \xi_c \left(1 - \xi_c^2/d^2\right)^{1/2}$

La transition de phases est accompli quand tous les monomères sont incorporés dans la brosse étirée. Ceci se produit pour

$$L_m \approx (N/g_s) \xi_s \approx N(a/\xi_c) \left(1 - \xi_c^2/d^2\right)^{1/2} a$$

Ainsi, le plateau de coexistence  $h_m < L_m < L_m^0$  est caractérisé par  $f \approx L^0$ .

Par ailleurs E. B. Zhulina et T. Pakula [Zhulina 1992] ont considéré la structure d'une couche de fondu de polymères confinée entre deux surfaces parallèles sur lesquelles les chaînes sont greffées sur l'une des deux surfaces par une extrémité et l'autre extrémité reste libre et interagi avec l'autre surface. La solution théorique basée sur la théorie du champ-auto-consistant est présentée et comparée avec les résultats de simulation sur ordinateur et interprétée par les moyens de la méthode de réarrangement coopérative. Les deux théories et la simulation montrent que la structure de la couche peut être considérée comme formée des zones adjacentes de bouts pauvres en surfaces à bouts greffant et de bouts riches en surfaces à bouts adsorbants respectivement.

Plus récemment, Pattanayek et al [Pattanayek 2005] ont étudié un système de polymères greffés dans un mauvais solvant par les méthodes du champ auto-consistant et les méthodes de simulation de Monte-Carlo. Ils ont observé un nombre de structures morphologiques différentes incluant des micelles inversées ou des trous (lacunes) dans la couche de polymère, une structure micelle lamellaire et des structures de micelles sphériques. Ces structures peuvent être obtenues par autre variation de la densité de

greffage et la taille de la chaîne. Ils ont aussi développé une théorie d'échelle pour l'existence de ces structures et ils ont trouvé un argument raisonnable entre cette théorie et leurs calculs numériques.

D'un autre côté, C. Singh et al [Singh 1996] ont utilisé la théorie du champ auto-consistant à deux dimensions pour étudier deux surfaces planes qui sont enduites par des polymères greffés par leur extrémité et immergés dans un mauvais solvant. Ils ont déterminé la morphologie des couches et des forces entre les surfaces lorsque les plateaux sont apportés, ensemble. Aux larges séparations de surface, chaque couche forme des micelles sur la surface. Quand les surfaces sont compressées, les profils de force montrent une attraction nette entre les couches. Cette attraction cause des micelles des deux surfaces incorporés, formant une large micelle ou "un paquet", qui s'étend d'une surface à l'autre. Cette association se produit à une distance plus grande que la longueur verticale des micelles individuelles.

#### **II.4.2 Propriétés thermodynamiques d'une chaîne de polymère greffée**

La force d'interaction entre deux surfaces est calculée comme une fonction de la densité du solvant et de la température [Carson Meredith 1998]. Elle est analysée comme une fonction des propriétés conformationnelles des chaînes greffées. A haute densité du solvant de bulk, les chaînes sont solvatées et les forces sont répulsives. Quand la densité du solvant est faible, les chaînes collapent et les surfaces deviennent attractives, indiquant la floculation. La densité critique de floculation coïncide avec la densité critique de la solution pour un mélange de bulk des chaînes et de solvant. La densité critique de la solution de bulk, correspond la transition coil-globule d'une seule chaîne dans une solution de bulk. La correspondance prévue entre ces propriétés est en bon accord avec les résultats de la théorie du champ auto-consistant fluide-réseau et les expériences de la stabilité du colloïde.

Les arguments théoriques proposés par Halperin et al [Halperin 1992] suggèrent une riche variété de transition de phase des chaînes greffées, ainsi :

1) la transition "pancake-cigare", qui est considéré par Alexander en 1977. Elle se produit dans les couches attachées consistant de chaînes greffées et faiblement adsorbées. Cette transition du premier ordre comporte la coexistence des chaînes adsorbées uniformément et des chaînes greffées (chaînes attachées étirées).

- 2) Le basculement de transition (de l'anglais the tilting transition) se produit dans le cas de copolymères en block coil-bâton. L'orientation des bâtons de façon lamellaire normale comporte une transition de phase du premier ordre rappelant la transition  $S_A-S_C$  dans les cristaux liquides.
- 3) L'élongation d'une dense brosse immergée dans un mauvais solvant comporte une transition du premier ordre. Ceci donne une augmentation à une loi de force d'interaction  $f \sim L^0$  associé avec la coexistence des brosses denses collapsées et des brosses diluées des chaînes étirées.
- 4) Finalement un ensemble des transitions de démixtion sont prédit. Le comportement exact est déterminé par les différentes contraintes sur la mobilité de la chaîne.

La revue bibliographique donnée dans ce chapitre n'est pas exhaustive et est très loin d'être complète, mais elle nous a permis de nous familiariser sur les problèmes de polymères dans un bon ou mauvais solvant confinés entre deux surfaces attractives ou non. Cette revue peut être complétée dans un travail futur.

# *CHAPITRE III :*

*Adsorption des chaînes de polymères entre deux surfaces dans un mauvais solvant*

### III.1 INTRODUCTION

Le problème d'adsorption des chaînes de polymères immergées dans un mauvais solvant près d'une surface attractive a reçu une attention considérable durant ces dernières années [Bell 1993] [Vrbova 1998]. Ceci parce qu'une surface attractive peut conduire à une transition du type adsorption- désorption de l'état où la chaîne est fortement attachée à la surface vers l'état de détachement quand la température est augmentée. Ce comportement trouve des applications dans divers domaines tels l'adhésion, la protection de surface, la stabilisation des suspensions colloïdales, la maîtrise de l'énergie, la séparation sélective des fluides [Mishra 2002]. Lorsqu'une chaîne de polymère est en contact avec la surface, ses propriétés conformationnelles sont différentes de celles du bulk, ceci est dû à la compétition entre le gain d'énergie interne et la perte d'entropie due à la contrainte imposée par la surface sur la chaîne. Cette compétition conduit à la possibilité de coexistence de différents régimes et de comportements multicritiques [Bell 1993] [Eisenriegler 1993].

Beaucoup de travaux (théoriques et de simulation) ont été consacrés à l'étude de l'adsorption des polymères comme nous l'avons mentionnée dans le chapitre II. Nous nous proposons, dans ce chapitre de présenter quelques aspects théoriques sur la conformation d'une chaîne de polymère dans un mauvais solvant, L'énergie libre d'une chaîne de polymère confinée entre deux plateaux, le calcul de P.G de Gennes d'une chaîne de polymère faiblement adsorbée, les calculs d'échelle, ainsi que la théorie de Flory d'une chaîne adsorbée. Finalement notre contribution personnelle à ce sujet théoriques où nous proposons deux modèles: un premier appelée modèle " simple" et un deuxième appelé modèle du "caténoïde".

### III.2 QUELQUES ASPECTS THEORIQUES

#### III.2.1 Chaîne de polymère dans un mauvais solvant

Si l'on considère un polymère dans un solvant, lorsque la température est en dessous de la température  $\theta$ , le paramètre du volume exclu devient négatif,  $v < 0$ . Les interactions entre monomères deviennent attractives : le polymère forme alors un globule effondré dont la taille est donnée par l'équilibre entre les interactions à 2 corps et celles à 3 corps. L'énergie entropique devient négligeable devant l'énergie enthalpique et par conséquent

$$\beta F = -|v| \frac{N^2}{R^3} + w \frac{N^3}{R^6} \quad (\text{III.1})$$

où  $v = -\tau b^3$  et  $w \approx b^6$  sont respectivement les interactions à deux et trois corps.

$\tau$  est la température réduite qui décrit la distance de la température  $\theta$  :  $\tau = \frac{|T - \theta|}{T}$ .

Après la minimisation de l'énergie libre du système considéré (Equation III.1), la taille de la chaîne de polymère dans un mauvais solvant est donnée par:

$$R_{gl} = b \left( \frac{N}{\tau} \right)^{1/3} < R_0 \quad (\text{III.2})$$

Si on introduit la densité des monomères  $\rho$ , l'énergie libre peut être exprimée en fonction de deux termes : l'attraction à 2 corps entre monomères défini par  $-|v|N\rho$  et la répulsion à 3 corps entre les monomères donnée par  $wN\rho^2$ . Ainsi, l'énergie libre s'écrit comme suit :

$$\beta F = -|v|N\rho + wN\rho^2 \quad (\text{III.3})$$

D'un autre côté, la densité en monomères dans le globule est donnée par  $\rho = \frac{N}{R_{gl}^3} = \frac{\tau}{b^3}$

On peut aussi définir des blobs thermiques constitués par un segment de la chaîne dans lequel les interactions attractives sont négligeables. La chaîne sera composée d'un ensemble de blobs de taille  $\xi_T$  appelé également longueur de corrélation thermique.

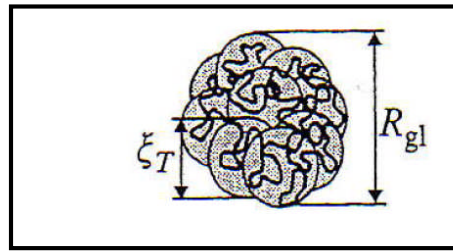
A l'intérieur de chaque blob, on a  $g$  monomères (Figure III.1)

$$g = \left( \frac{\xi_T}{b} \right)^2 = \frac{1}{\tau^2} \quad (\text{III.4})$$

où  $b$  est la taille du monomère. Par conséquent, la taille des sous unité  $\xi_T$  est donnée par  $\xi_T \approx \frac{b}{\tau}$ .

✓ Sur une échelle de longueur  $< \xi_T$ , la chaîne est non perturbée par les interactions du type volume exclu; elle adopte une marche aléatoire autrement dit, la chaîne a une statistique gaussienne  $\xi_T^2 \approx gb^2$

✓ Sur une échelle de longueur  $> \xi_T$ , l'attraction entre les monomères augmente et le globule est effondré.



**Figure III.1:** Une chaîne de polymère dans un mauvais solvant s'effondre sous forme de globule. Les monomères se regroupent en sous unités de taille  $\xi_T$ .

Le volume total de la chaîne en fonction de la taille d'un blob est celle d'un empilement compact de ces blobs, donné par

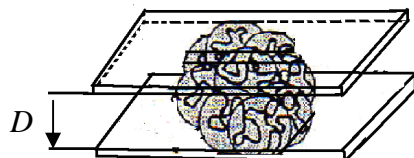
$$R_{gl} \approx \left( \frac{N}{g} \right)^{1/3} \xi_T \quad (\text{III.5})$$

Ce qui conduit exactement à l'équation (III.2)

### III.2.2 Chaîne de polymère confinée entre deux plateaux

Dans bien de situations, une chaîne n'est pas libre mais soumise à une contrainte: par exemple, soumise à une traction à ses deux bouts, confinée dans un espace plus petit que sa taille à l'équilibre, ou au contact d'une interface. Dans tous ces cas, la chaîne subit une perte entropique, car les configurations accessibles sont restreintes. L'augmentation de l'énergie libre de la chaîne sera donc de l'ordre de l'énergie thermique par « degré de liberté » contraint.

Nous discutons dans cette partie, le cas d'une chaîne de polymère confinée entre deux plateaux séparés par une distance  $D$  (Figure III.2). La quantité à déterminer étant  $R_{//}$  qui est la longueur de la chaîne le long des deux plateaux.



**Figure III.2:** Une chaîne de polymère confinée entre deux plateaux séparés par une distance  $D$ .

Si l'on considère une solution de polymères dans un mauvais solvant et confinée entre deux surfaces et que les surfaces agissent seulement comme contrainte géométrique et n'ont aucun effet énergétique, l'énergie libre dans le présent cas est donnée par :

$$\beta F = -|v| \frac{N^2}{DR_{//}^2} + w \frac{N^3}{(DR_{//}^2)^2} \quad (\text{III.6})$$

La taille globale de longueur de la chaîne du polymère  $R_{//}$  peut être obtenue après minimisation de l'énergie libre correspondante

$$R_{//} = b \left( \frac{N}{\tau} \right)^{1/2} \left( \frac{b}{D} \right)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

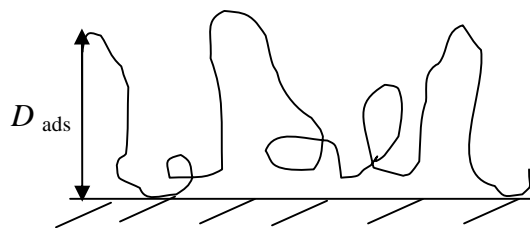
$$R_{//} = bN^{1/2} \left( \frac{\xi_T}{b} \right)^{1/2} \left( \frac{b}{D} \right)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

### III.2.3 Chaîne de polymère confinée sur des surfaces adsorbantes

Nous considérons le cas où la chaîne de polymère est confinée sur des surfaces. Les surfaces n'agissent pas seulement comme contraintes géométriques mais sont adsorbantes. Nous nous proposons dans ce sous chapitre d'étudier le comportement d'une chaîne de polymère faiblement adsorbée sur une seule surface selon le calcul d'échelle de PG de Gennes, le calcul d'échelle et de la théorie de Flory et ceci dans le cas de chaîne idéale et réelle.

#### III.2.3.1 Chaîne de polymère faiblement adsorbé sur une seule surface (Calcul de P.G de Gennes)

P.G. de Gennes [De Gennes 1979] a étudié l'adsorption faible d'une chaîne idéale de polymère collée faiblement sur une surface (Figure III.3), et a déterminé l'énergie libre de la chaîne adsorbée.



**Figure III.3 :** Une chaîne de polymère adsorbée faiblement sur une surface.



L'énergie libre de la chaîne adsorbée est de la forme suivante :

$$\beta F \cong \frac{R_0^2}{D_{ads}^2} - \delta f_b N \quad (III.9)$$

Où le premier terme est l'énergie de confinement et le second terme l'énergie d'adsorption;  $\delta$  est le terme mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface et  $f_b$  la fraction des monomères donnée par :

$$f_b \cong \frac{b}{D_{ads}} \quad (III.10)$$

Par le remplacement de l'équation (III.10) dans l'équation (III.9) et la minimisation de la somme par rapport à  $D_{ads}$ , nous obtenons:

$$D_{ads} \cong b\delta^{-1} \quad (III.11)$$

avec ( $\delta \ll 1$  et  $D_{ads} \ll R_0$ )

L'énergie libre d'adsorption peut également se mettre sous la forme suivante:

$$\beta F = -N\delta^2 \quad (III.12)$$

### III.2.3.2 Adsorption d'une seule chaîne : Calcul d'échelle

L'épaisseur  $\xi_{ads}$  de la couche adsorbée définit la taille du blob adsorbé (voir la figure III.4).

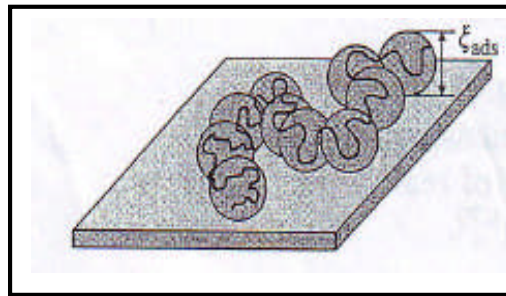


Figure III.4 : Une chaîne de polymère adsorbée sur une surface faiblement attractive.

Cette taille du blob adsorbé est la longueur d'échelle sur laquelle l'énergie d'interaction totale d'une petite section de la chaîne avec la surface est de l'ordre de l'énergie thermique  $kT$  :

\* Sur de petites longueurs d'échelle, l'énergie d'interaction est plus faible que l'énergie thermique et la chaîne reste dans une conformation non perturbée, qui est gaussienne pour les chaînes idéales [Equation (I.45)] et gonflée pour les chaînes réelles [Equation (I.46)]

\* Sur des échelles plus grandes que le blob adsorbé, l'énergie d'interaction de la chaîne avec la surface est plus grande que  $kT$  et les blobs adsorbés résultants sont forcés d'être en contact avec la surface. Ainsi, la conformation d'une chaîne adsorbée est un ordre bidimensionnel de blobs adsorbés et similaire à celle d'une chaîne confinée entre deux plateaux parallèles.

A fin de calculer la taille du blob adsorbé  $\xi_{ads}$ , nous devons calculer le nombre de monomères en contact avec la surface pour une section de chaîne de taille  $\xi_{ads}$ . La fraction volumique moyenne dans une section de la chaîne de taille  $\xi_{ads}$  contenant  $g_{ads}$  monomères est  $\phi$  :

$$\phi \approx \frac{b^3 g_{ads}}{\xi_{ads}^3} \approx \frac{b}{\xi_{ads}} \quad \text{idéale,} \quad (\text{III.13})$$

$$\phi \approx \frac{b^3 g_{ads}}{\xi_{ads}^3} \approx \left( \frac{b}{\xi_{ads}} \right)^{4/3} \quad \text{réelle.} \quad (\text{III.14})$$

Le nombre de monomères dans chaque blob adsorbé qui sont en contact direct avec la surface (dans sa couche d'épaisseur  $b$ ) est estimé comme le produit de la densité des monomères (dans le champ-moyen) dans le blob  $\phi/b^3$  et de volume de cette couche à une distance  $b$  de la surface,  $\xi_{ads}^2 b$  :

$$\frac{\phi}{b^3} \xi_{ads}^2 b \approx \frac{\xi_{ads}}{b} \quad \text{idéale,} \quad (\text{III.15})$$

$$\frac{\phi}{b^3} \xi_{ads}^2 b \approx \left( \frac{\xi_{ads}}{b} \right)^{2/3} \quad \text{réelle.} \quad (\text{III.16})$$

Le gain d'énergie par monomères en contact avec la surface est  $\delta kT$ . Donc, le gain d'énergie par blob adsorbé est

$$\delta kT \frac{\xi_{ads}}{b} \approx kT \quad \text{idéale,} \quad (\text{III.17})$$

$$\delta kT \left( \frac{\xi_{ads}}{b} \right)^{2/3} \approx kT \quad \text{réelle.} \quad (\text{III.18})$$

menant à la taille du blob adsorbé  $\xi_{ads}$  :

$$\xi_{ads} \approx \frac{b}{\delta} \text{ idéale,} \quad (\text{III.19})$$

$$\xi_{ads} \approx \frac{b}{\delta^{3/2}} \text{ réelle.} \quad (\text{III.20})$$

L'énergie libre d'une chaîne adsorbée peut être estimée comme l'énergie thermique  $kT$  par blob adsorbé :

$$F_{ads} \approx -kT \frac{N}{g_{ads}} \approx -kTN\delta^2 \text{ idéale,} \quad (\text{III.21})$$

$$F_{ads} \approx -kT \frac{N}{g_{ads}} \approx -kTN\delta^{5/2} \text{ réelle.} \quad (\text{III.22})$$

La couche adsorbée est plus épaisse et se lie moins fortement pour les chaînes réelles (pour une adsorption faible  $0 < \delta < 1$ ) à cause de la pénalité due au fort confinement par rapport à celui des chaînes idéales. L'interaction du volume exclu d'une chaîne rend plus difficile la compression de l'adsorption comparativement aux chaînes idéales. Ces calculs d'échelle peuvent être généralisés à l'adsorption d'un polymère avec la dimension fractale générale  $1/\nu$  :

$$F_{ads} \approx kTN\delta^{1/(1-\nu)}. \quad (\text{III.23})$$

Le même résultat peut être obtenu en utilisant la théorie de Flory, comme nous le montrons ci-dessous.

### III.2.3.3 Théorie de Flory d'une chaîne adsorbée

Une estimation du champ moyen de l'énergie libre d'adsorption et de la taille de la chaîne adsorbée peut être faite en supposant que les monomères soient distribués uniformément aux différentes distances de la surface d'épaisseur  $\xi_{ads}$ . Alors que la fraction des monomères en contact direct avec la surface (à la distance  $b$  de la surface) est  $b/\xi_{ads}$ , le nombre de monomères adsorbés  $Nb/\xi_{ads}$  est multiplié dans l'énergie d'adsorption par le contact monomère-surface ( $-\delta kT$ ) pour calculer le gain d'énergie d'interaction de surface :

$$F_{int} \approx -\delta kTN \frac{b}{\xi_{ads}}. \quad (\text{III.24})$$

Afin de gagner cette énergie, la chaîne doit compenser l'énergie libre de confinement entropique  $F_{conf}$ , déterminée par les équations (I.49) et (I.50). Donc, l'énergie libre totale d'une chaîne faiblement adsorbée est donnée par :

$$F = F_{conf} + F_{int} \approx kTN \left( \frac{b}{\xi_{ads}} \right)^2 - kTN\delta \frac{b}{\xi_{ads}} \quad \text{idéale} \quad (\text{III.25})$$

$$F = F_{conf} + F_{int} \approx kTN \left( \frac{b}{\xi_{ads}} \right)^{5/3} - kTN\delta \frac{b}{\xi_{ads}} \quad \text{réelle.} \quad (\text{III.26})$$

La taille de la couche adsorbée est déterminée par la minimisation de l'énergie libre donnée par  $\partial F / \partial \xi_{ads} = 0$  :

$$\xi_{ads} \approx \frac{b}{\delta} \quad \text{idéale,} \quad (\text{III.27})$$

$$\xi_{ads} \approx \frac{b}{\delta^{3/2}} \quad \text{réelle.} \quad (\text{III.28})$$

Ces estimations sont identiques aux résultats d'échelle [Equations (III.19) et (III.20)]. En remplaçant les équations (III.27) et (III.28) dans chaque terme individuel des équations (III.25) et (III.26), nous pouvons montrer que chaque terme est vraiment de l'ordre de l'énergie libre d'adsorption [Equations (III.21) et (III.22)].

L'épaisseur de la couche adsorbée pour un polymère avec la dimension fractale générale  $1/\nu$  est donnée par :

$$\xi_{ads} \approx b\delta^{-\nu/(1-\nu)} \quad (\text{III.29})$$

La substitution de cette épaisseur de la couche adsorbée dans l'énergie libre de confinement [Equation. (I.51)] ou dans l'énergie libre d'interaction [Equation. (III.24)], donne le résultat de l'énergie libre d'adsorption comme prévu par l'équation (III.23).

### III.3 CONTRIBUTION À L'ADSORPTION D'UNE CHAÎNE DE POLYMERES DANS UN MAUVAIS SOLVANT ENTRE DEUX SURFACES PARALLELES ADSORBANTES

Pour ce qui est de notre contribution personnelle, il s'agit d'étudier le comportement des chaînes de polymères entre deux surfaces parallèles attractives séparées par une distance  $D$  dans un mauvais solvant (le solvant considéré est en fait un mélange de deux solvants). D'une façon générale ; les chaînes de polymères dans un mauvais solvant adoptent une configuration globulaire. Quand l'énergie d'adsorption (provenant des surfaces) devient assez grande, le globule devient instable, sa structure est déformée. Dans ce cas, le globule peut adopter plusieurs configurations. Parmi elles, on cite les cas suivants \* L'adsorption du globule sur les deux surfaces ; sur une seule surface et l'adsorption du globule sur les deux surfaces avec apparition d'une déformation au milieu.

Dans un premier temps, nous évaluons l'énergie libre qui nous permet de déterminer les composantes parallèle  $R_{//}$  et perpendiculaire  $R_{\perp}$  de la taille du globule adsorbé. Par la suite, nous pouvons étudier l'influence de la distance  $D$  entre les deux surfaces parallèles et le terme  $\delta$  qui mesure la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface sur le comportement du système considéré.

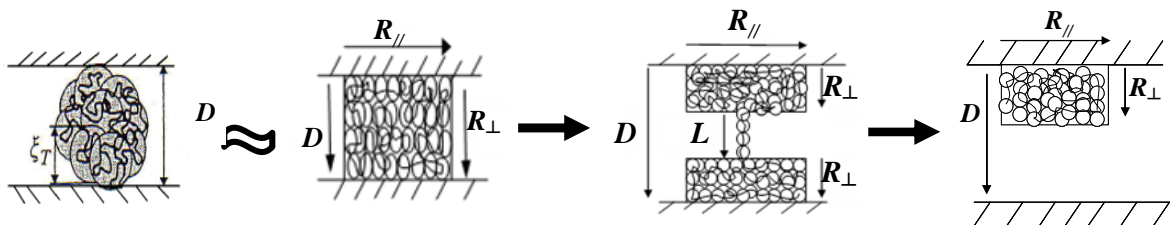
Nous proposons dans le présent mémoire deux modèles qui pourraient expliquer le comportement du système considéré. Le premier modèle présenté est appelé "modèle simple" et le second appelé "modèle du caténoïde". Nous essayerons tout au long de ce chapitre de présenter, les prédictions des deux modèles ainsi que leurs limites.

### III.3.1 Modèle "simple"

Lorsqu'une chaîne de polymère est confinée entre deux surfaces parallèles attractives séparées par une distance  $D$  dans un mauvais solvant, sa structure est déformée comme nous venons de le citer.

En effet, la balance entre l'énergie de surface et l'énergie de l'adsorption lorsque le globule est confiné entre deux surfaces adsorbantes donne naissance à différents régimes de déformation (Figure III.5) :

- La déformation faible du globule est associée à celle où le globule est adsorbé sur les deux surfaces.
- La déformation intermédiaire où l'énergie d'adsorption joue un rôle important dans ce processus. Ce régime est associé à la coexistence d'un globule adsorbé sur les deux surfaces avec une déformation au milieu sous forme d'une ficelle de taille  $L$  formée de blobs.
- Finalement, la déformation du globule où il est adsorbé sur une seule surface.



*Figure III.5 : Les différentes conformations d'une chaîne de polymère adsorbée entre deux surfaces parallèles.*

Nous approximations la forme globulaire à celle d'un volume de dimension  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  qui est

égal au volume du globule  $V$  donné par:  $V = \frac{Nb^3}{\tau}$ .

Où  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  sont les composantes parallèle et perpendiculaire de la chaîne adsorbée et  $D$  est la distance entre les deux surfaces parallèles.

Dans un premier temps, nous déterminons l'énergie libre du système considéré qui nous permet dans la suite de définir la configuration la plus stable et ceci en tenant compte des différents paramètres qui influencent cette stabilité.

### III.3.1.1 Calcul de l'énergie libre

L'énergie libre d'une chaîne de polymère confinée entre deux surfaces parallèles attractives séparées par une distance  $D$  peut s'écrire comme la contribution de deux énergies : l'énergie de surface (ou l'énergie de confinement) et l'énergie d'adsorption (ou l'énergie d'interaction) donnée par la relation suivante :

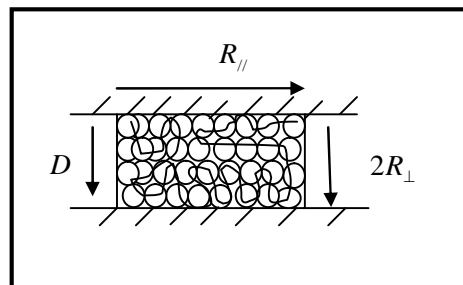
$$\beta F = \beta F_{\text{sur}} + \beta F_{\text{ads}} \quad (\text{III.30})$$

où  $\beta = \frac{1}{kT}$ , avec  $kT$  est l'énergie thermique.

Pour chaque configuration du système considéré, nous évaluons l'énergie libre et l'écrivons le plus simplement possible. Nous commençons par la première configuration où le globule est adsorbé sur les deux surfaces.

#### a) L'énergie libre du globule adsorbé sur les deux surfaces

Dans le cas où le globule est adsorbé sur les deux surfaces comme indique la figure suivante :



**Figure III.6 :** La conformation du globule adsorbé sur les deux surfaces

L'énergie libre s'écrit comme suit:

$$\beta F = \gamma R^2 - \frac{2\delta bN}{R_{\perp}} \quad (\text{III.31})$$

où le premier terme représente l'énergie de surface [De Gennes 1979] ou de confinement et le second terme est l'énergie d'adsorption [Halperin 1991].

$R^2$  représente la surface du globule donnée par  $R^2 = 2(R_{\parallel}^2 + R_{\parallel}R_{\perp})$  et  $\gamma$  est le paramètre de tension interfaciale donné par  $\gamma = \frac{1}{\xi_T^2}$ .

L'énergie libre peut être réarrangée et écrite sous la forme suivante :

$$\beta F = \left( \frac{Nb^3}{\tau \xi_T^2} - 2\delta bN \right) \frac{1}{R_{\perp}} + \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/2} \frac{R_{\perp}^{1/2}}{\xi_T^2} \quad (\text{III.32})$$

Notons que  $b$  est la taille du monomère,  $\tau$  est la distance par rapport au point critique,  $N$  est le degré de polymérisation de la chaîne de polymère et  $\delta$  est le terme d'adsorption qui mesure la force de l'attraction effective vers la surface et est sans dimension et finalement  $\xi_T$  est la taille du blob thermique.

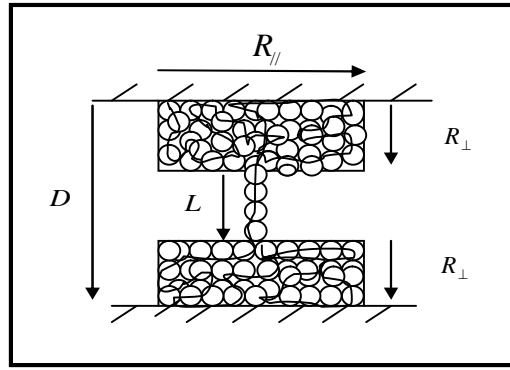
Après minimisation de cette énergie libre, nous obtenons :

$$R_{\parallel} \approx \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/3} \left( 1 - \frac{2\delta}{\tau} \right)^{-1/3} \quad (\text{III.33})$$

$$\text{et } R_{\perp} \approx \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/3} \left( 1 - \frac{2\delta}{\tau} \right)^{2/3} \quad (\text{III.34})$$

### **b) L'énergie libre du globule adsorbé sur les deux surfaces avec apparition d'une déformation au milieu**

Sous l'effet du confinement et de l'adsorption, le globule devient instable et une petite déformation apparaît dans un premier temps et devient de plus en plus importante, ce qui donne naissance à plusieurs configurations du globule déformé. Une déformation apparaît au milieu du globule sous forme d'une ficelle de taille  $L$ , formée de blobs (Figure III.7).



**Figure III.7 :** Conformation du globule adsorbé entre deux surfaces avec apparition d'une déformation au milieu sous forme d'une ficelle de taille  $L$  formée de blos.

L'énergie libre  $\beta F$  peut être écrite comme étant la somme de l'énergie de surface donnée par  $\beta F_{\text{sur}} = 2\gamma(R_{\parallel}^2 + R_{\parallel}R_{\perp}) + \gamma\xi_T L$  (le second terme de cette équation étant l'énergie de surface de la ficelle formé au milieu du globule adsorbé entre les deux surfaces) et l'énergie d'adsorption donnée par  $\beta F_{\text{ads}} = -\frac{2\delta b N}{R_{\perp}}$ .

Après réarrangement, nous obtenons l'énergie libre sous les formes suivantes :

La première forme est écrite en terme de  $R_{\perp}$

$$\beta F = \left( \frac{V}{\xi_T^2} - D - 2\delta b N \right) \frac{1}{R_{\perp}} + \left[ \frac{2}{\xi_T^2} \left( \frac{V}{\xi_T^2} - D \right) R_{\perp} + \frac{4}{\xi_T^2} R_{\perp}^2 \right]^{1/2} - \frac{2}{\xi_T} R_{\perp} + \frac{D}{\xi_T} + 2 \quad (\text{III.35})$$

où  $V$  : est le volume occupé par un globule donné par :  $V = 2(R_{\parallel}^2 R_{\perp}) + L\xi_T^2 = \frac{Nb^3}{\tau}$

et la seconde forme est écrite en terme de la distance  $D$  entre les deux surfaces et la longueur de la ficelle  $L$  engendrée par la déformation du globule.

$$\beta F = \left( \frac{V}{\xi_T^2} - D - 2\delta b N \right) \left( \frac{2}{D-L} \right) + \left[ \left( \frac{V}{\xi_T^2} - D \right) \left( \frac{D-L}{\xi_T^2} \right) + \frac{(D-L)^2}{\xi_T^2} \right]^{1/2} + \frac{L}{\xi_T} + 2 \quad (\text{III.36})$$

La résolution analytique de cette équation n'est pas possible. Par conséquent, nous avons résolu numériquement. Trois solutions sont obtenues : une réelle et deux complexes. La solution réelle étant négative, elle n'aura aucun sens physique.



c) L'énergie libre du globule adsorbé sur une seule surface

Lorsque le globule est adsorbé sur une seule surface comme montré par la figure suivante :

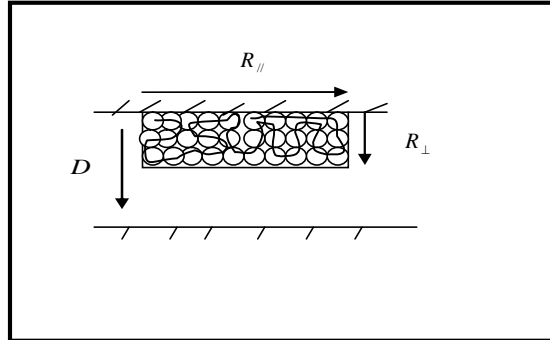


Figure III.8 : conformation du globule adsorbé sur une seule surface

Dans ce cas, l'énergie libre est donnée par la formule suivante :

$$\beta F = \gamma R^2 - \frac{\delta b N}{R_{\perp}} \tag{III.37}$$

où le premier terme représente toujours l'énergie de surface et le second terme représente l'énergie d'adsorption.

L'énergie libre peut être réarrangée et écrite sous la forme suivante :

$$\beta F = \left( \frac{Nb^3}{\tau \xi_T^2} - \delta b N \right) \frac{1}{R_{\perp}} + \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/2} \frac{R_{\perp}^{1/2}}{\xi_T^2} \tag{III.38}$$

ou

$$\beta F = \left( \frac{Nb^3}{\tau \xi_T^2} - \delta b N \right) \frac{2}{D} + \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/2} \frac{(D/2)^{1/2}}{\xi_T^2} \tag{III.39}$$

$R_{\perp}$  S'obtient en minimisant l'énergie libre de l'équation (III.37) :

$$R_{\perp} \approx \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/3} \left( 1 - \frac{\delta}{\tau} \right)^{2/3} \tag{III.40}$$

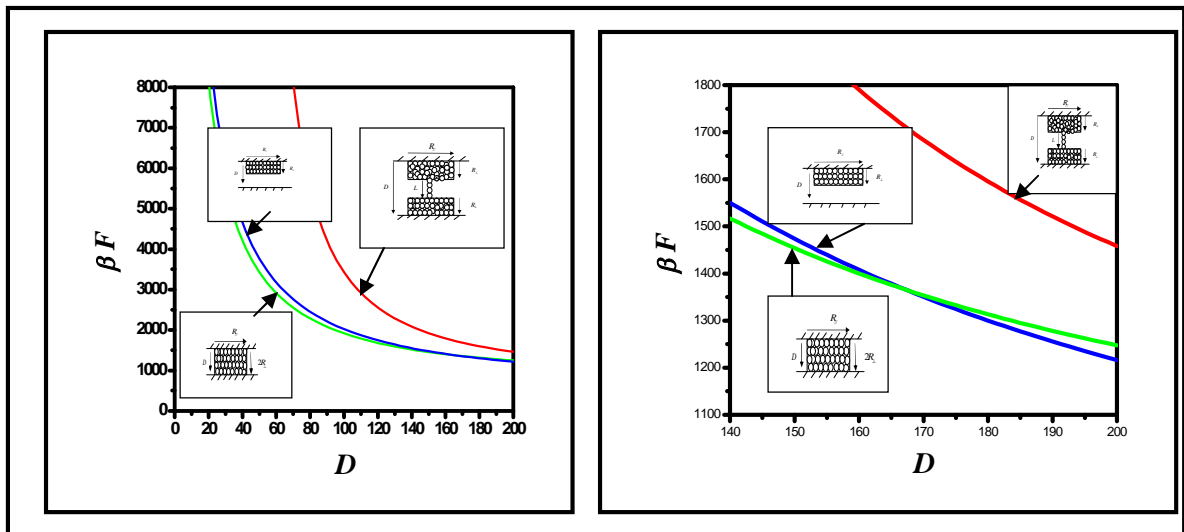
et 
$$R_{//} \approx \left( \frac{Nb^3}{\tau} \right)^{1/3} \left( 1 - \frac{\delta}{\tau} \right)^{-1/3} \quad (III.41)$$

Nous remarquons que les tailles  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  dans le cas a) (Equation III.33 et III.34) sont identiques à un terme près.

**d) Stabilité du globule en fonction du confinement**

Les énergies libres ainsi déterminées, nous devons par conséquent comparer la stabilité du globule en fonction des différentes configurations que nous venons de le mentionner.

Pour connaître la configuration la plus stable d'une chaîne de polymère adsorbée, nous étudions la variation de l'énergie libre en fonction de la distance  $D$  entre les deux surfaces parallèles pour les trois cas. La configuration la plus stable correspond à la plus faible énergie. Autrement dit, en fonction du confinement, nous pouvons prévoir la configuration la plus stable.



*Figure III.9 : La variation de l'énergie libre d'une chaîne de polymère adsorbée en fonction de  $D$  la distance entre les deux surfaces parallèles pour différents cas.*

La figure III.9, représente la variation de l'énergie libre d'une chaîne de polymère adsorbée en fonction de la distance entre les deux surfaces parallèles pour les différents cas cités précédemment.

Sur cette figure, nous constatons que pour les trois cas nous avons la même tendance de la variation de l'énergie en fonction de la distance entre les deux surfaces parallèles. Nous remarquons ainsi que la plus faible énergie correspond au cas d'une chaîne adsorbée sur les deux surfaces pour un fort confinement ( $D=0..160$ ). Le globule aura une tendance à rester adsorbé sur les deux surfaces plutôt que de se déformer ou de s'adsorber sur une seule surface.

Pour des valeurs de  $D$  plus grandes autrement dit, pour un faible confinement ( $D=160..200$ ), nous avons un inversement des résultats où la configuration la plus stable correspond au cas où le polymère est adsorbé sur une seule surface. La contrainte due au confinement étant diminuée, le globule préfère s'adsorber sur une seule surface que de se déformer. Notons par ailleurs que le cas où le globule est déformé, correspond toujours à une configuration un peu moins stable que les deux autres et ceci pour un faible confinement ou un fort confinement.

Nous passons en revue dans la suite de ce sous chapitre, les paramètres qui influencent la stabilité du globule.

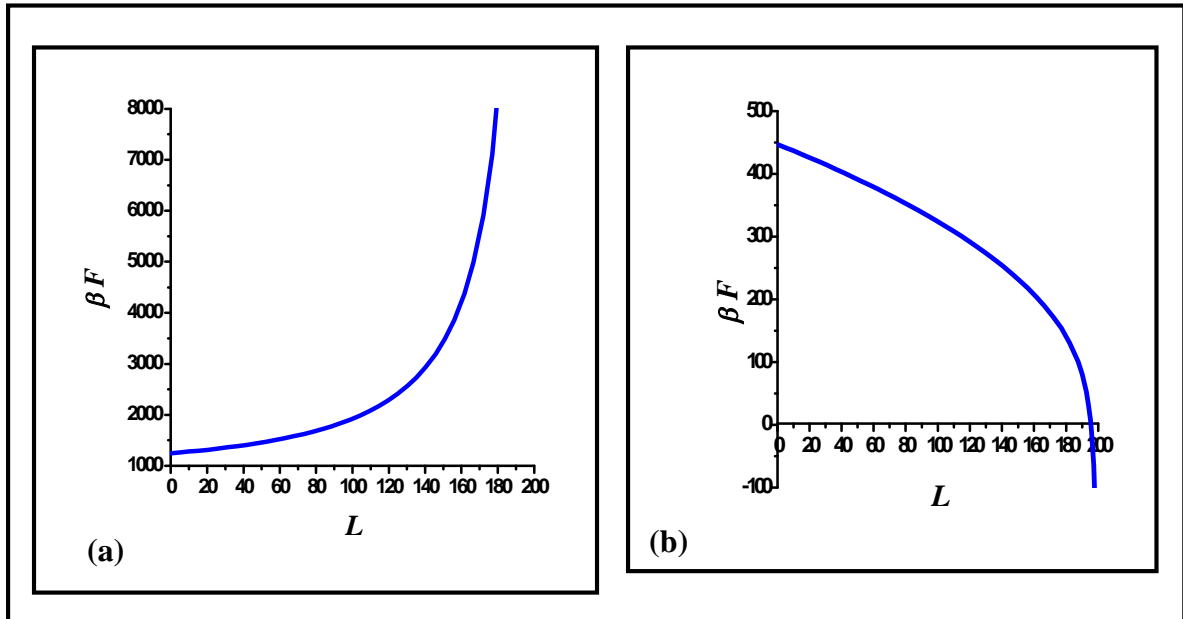
### III.3.1.2 Paramètres influençant la stabilité du globule

Nous étudions l'influence de la taille de la ficelle  $L$ , de la distance  $D$  entre les deux surfaces parallèles et le terme  $\delta$  mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption sur la stabilité du globule pour le modèle proposé plus haut que nous avons appelé modèle "simple" où nous considérons un globule adsorbé sur deux surfaces avec apparition d'une déformation au milieu sous forme d'une ficelle de taille  $L$  formée de blobs.

Lorsque la longueur  $L$  est nulle ( $L=0$ ), nous retrouvons la configuration du globule non déformé adsorbé sur les deux surfaces.

#### a) Influence de la taille de la ficelle $L$ sur la stabilité du globule

Nous représentons dans la figure (III.10) la variation de l'énergie libre en fonction de la taille de la ficelle  $L$  pour deux valeurs du terme  $\delta$  mesurant la force d'attraction effective  $\delta=0.01$ ,  $\delta=0.05$ .



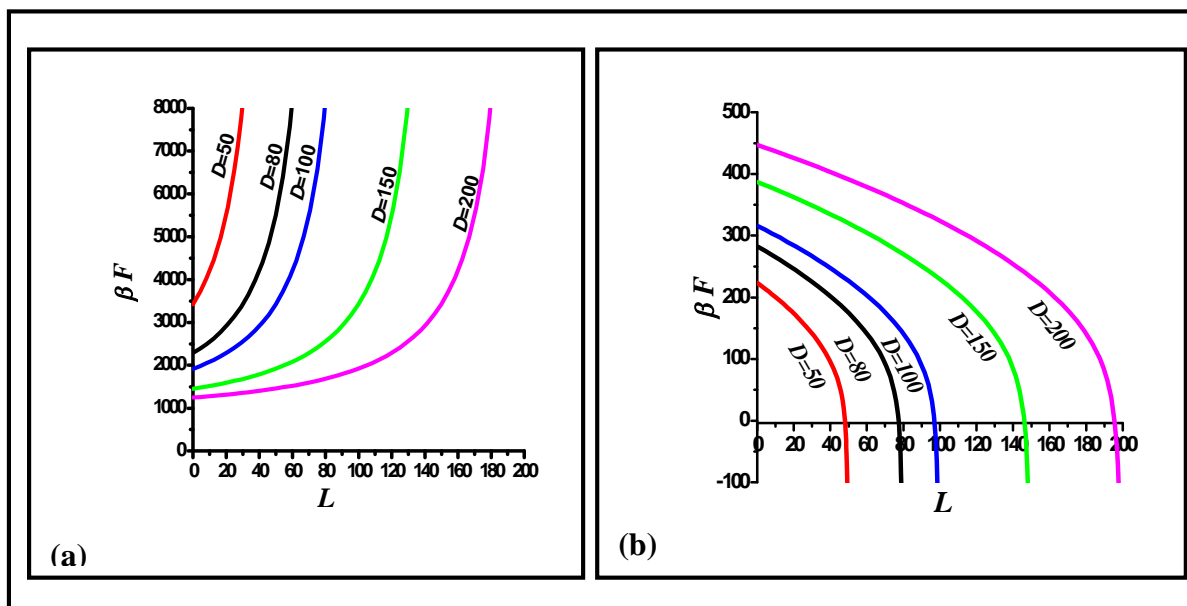
**Figure III.10 :** La variation de l'énergie libre en fonction de la taille de la ficelle  $L$  pour  $D=200$ ,  $b=1$ ,  $N=10^6$ ,  $\delta=0.01$  (a) et  $\delta=0.05$  (b).

Nous remarquons que l'énergie libre, pour une certaine valeur  $\delta$ , augmente, au fur et à mesure que le nombre de blobs (ou  $L$ ) augmente traduisant une stabilité plus faible (Figure III.10 (a)). Par contre, lorsque  $L$  devient supérieure à 100 pour  $\delta=0.01$ , cette énergie libre augmente fortement. Ce qui est tout à fait compréhensible: la configuration schématisée dans la figure (III.7) avec  $L \gg n$  n'est plus stable. Le polymère adoptera une configuration différente. La chaîne de polymère s'adsorbera plutôt sur une seule surface.

Le présent modèle prévoit que la stabilité du globule après déformation n'est pas très grande, autrement dit l'énergie libre augmente au lieu de diminuer supposant ainsi que le modèle proposé ne rend pas compte des suppositions attendues. Cependant lorsque le terme  $\delta$  traduisant la force d'attraction effective de l'adsorption augmente au delà de 0.05, la tendance de la variation de l'énergie libre en fonction de la taille de la ficelle  $L$  s'inverse complètement (Figure III.10 (b)). Ainsi, l'énergie libre diminue avec l'augmentation de la taille de la ficelle  $L$ , ce qui sera traité avec plus de détails dans le sous chapitre c) traitant de l'influence du terme  $\delta$  sur la stabilité du globule.

### **b) Influence de la distance $D$ entre les deux surfaces sur la stabilité du globule**

En faisant varier la distance  $D$  entre les deux murs, l'énergie libre varie comme l'indique la figure III.11.



**Figure III.11 :** La variation de l'énergie libre en fonction de la taille de la ficelle  $L$  pour différentes valeurs de  $D$  avec  $b=1$ ,  $N=10^6$ ,  $\delta=0.01$  (a) et  $\delta=0.05$  (b).

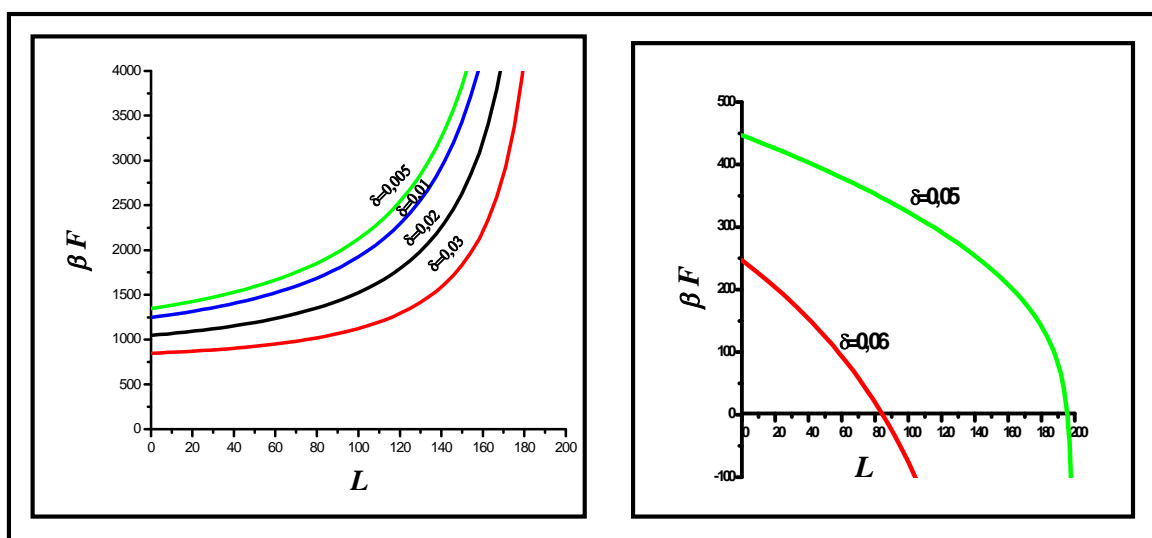
Au fur et à mesure que la distance  $D$  entre les deux surfaces parallèles diminue (passant d'un faible confinement vers un fort confinement), nous remarquons que l'énergie libre augmente traduisant une stabilité beaucoup plus faible. Pour de faibles valeurs de  $L$ , l'énergie libre augmente légèrement en fonction de  $D$ . A l'inverse, pour de grandes valeurs de  $L$ , l'énergie libre augmente fortement en fonction de  $D$  et devient infinie et ceci pour une valeur de  $\delta$  plus ou moins faible (Figure III.11 (a)).

Par contre, lorsque  $\delta$  augmente au-delà de 0.05, le comportement de l'énergie libre en fonction de  $L$  s'inverse complètement avec des valeurs de l'énergie libre négative et la stabilité du globule déformé croît avec l'augmentation du confinement ( $D$  passant de 200 à 50) (Figure III.11 (b)).

Notons que cet inversement des résultats est dû au fait que lorsque  $\delta$  augmente au-delà de 0.05, c'est l'énergie d'adsorption qui l'emporte sur celui du confinement.

### c) Influence du terme $\delta$ mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption sur la stabilité du globule :

Nous représentons dans la figure III.12, la variation de l'énergie libre en fonction de la longueur de la ficelle  $L$  pour différentes valeurs du terme mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption  $\delta$ .



**Figure III.12:** La variation de l'énergie libre en fonction de la taille  $L$  de la ficelle pour différentes valeurs de  $\delta$ ,  $b=1$ ,  $N=10^6$ ,  $D=200$ .

Au fur et à mesure que le paramètre effective d'adsorption augmente (et par conséquent l'énergie libre d'adsorption), l'énergie libre globale diminue pour une valeur donnée de  $L$  (c'est-à-dire pour une configuration donnée du globule). Nous pouvons expliquer ceci par le fait que lorsque le terme  $\delta$  qui mesure la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface est fort, passant de 0.005 à 0.03, les chaînes auront tendance à minimiser leur énergie libre et par suite augmenter leur stabilité, jusqu'à rendre l'énergie libre négative lorsque  $\delta$  passe au-delà de 0.05.

Si nous considérons la tendance générale de l'énergie libre en fonction de la taille de la ficelle  $L$ , nous remarquons qu'au fur et à mesure que le globule se déforme avec apparition de blobs sous forme de ficelle, l'énergie libre augmente, signifiant que les configurations sont moins stables quand la taille de la ficelle  $L$  augmente, tandis que pour des valeurs de  $\delta$  plus élevées, le comportement inverse au précédent est observé.

Les résultats obtenus à partir du modèle proposé nous permettent d'expliquer certains comportements et un peu moins d'autres. C'est pour cette raison qu'un autre modèle a été proposé.

### III.3.2 Modèle du "catenoïde"

Comme nous l'avons déjà signalé au début de ce sous chapitre, un second modèle tenant compte de l'adsorption d'un globule entre deux surfaces a été proposé. C'est le

modèle du "caténoïde" qui pourra sans doute donner des résultats beaucoup plus intéressants que le premier modèle. Sachant que, lorsque l'énergie d'adsorption devient assez grande, la configuration du globule est déformée et la chaîne adopte une configuration qui minimise l'énergie totale. En fait, la configuration globulaire déformée peut prendre soit la forme d'une ellipse ou celle d'un caténoïde. La forme du caténoïde est la surface de révolution engendrée par la rotation d'une chaînette autour de sa base ou bien la surface minimale entre deux cercles.

Le globule ainsi déformé pourra passer par différentes configurations sous la forme d'un caténoïde (Figure III.13). La déformation devient de plus en plus importante au fur et à mesure que le paramètre  $a$  diminue.

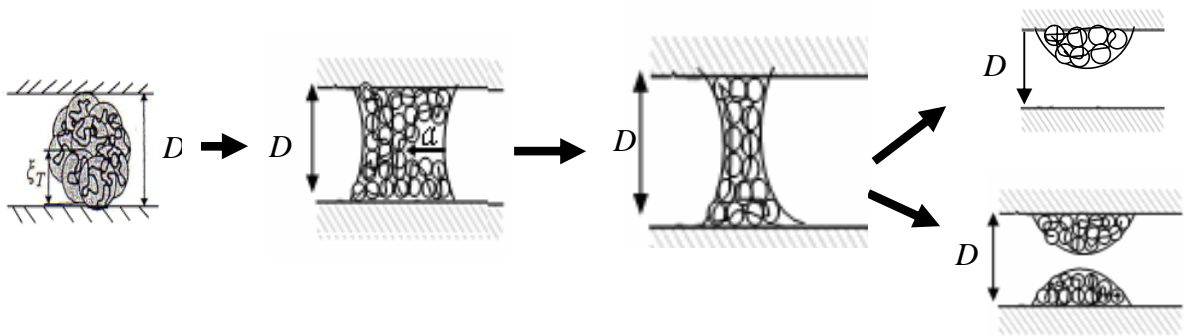


Figure III.13 : la conformation d'un globule adsorbé entre deux surfaces sous forme d'un caténoïde.

Nous déterminons dans ce qui suit, l'énergie libre du globule déformé sous forme de caténoïde entre deux surfaces adsorbantes.

### III.3.2.1 Calcul de l'énergie libre du système considéré

Dans le cas présent, l'énergie libre peut s'écrire comme la contribution de deux termes :

$$\beta F = \gamma A_{caténoïde} - 2 \delta n_b \tag{III.42}$$

Le premier terme est l'énergie de surface ou de confinement et le second terme est celui de l'énergie d'adsorption avec :  $n_b = \frac{N}{g}$  qui représente le nombre de blobs du globule.

Notons que l'aire et le volume du caténoïde sont donnés par les deux formules suivantes :

$$A_{caténoïde} = 4\pi a^2 \sinh\left(\frac{D}{2a}\right). \tag{III.43a}$$

$$V_{\text{caténoïde}} = \pi a^2 \left( \frac{D}{2} + \frac{a}{2} \sinh\left(\frac{D}{a}\right) \right) \quad (\text{III.43b})$$

Notons que le volume du caténoïde  $V_{\text{caténoïde}}$  demeure constant et est donné par :  $V = \frac{Nb^3}{\tau}$ .

L'énergie libre peut être réarrangée est écrite sous la forme suivante :

$$\beta F = \frac{4}{\xi_T^2} \pi a^2 \sinh\left(\frac{D}{2a}\right) - \frac{8}{\xi_T^2} \delta a^2 \cosh^2\left(\frac{D}{2a}\right) \quad (\text{III.44})$$

La minimisation de l'énergie libre donne :

$$\frac{\partial \beta F}{\partial a} = \gamma \left( \begin{array}{l} -16a\delta \cosh^2\left(\frac{D}{2a}\right) - 2\pi D \cosh\left(\frac{D}{2a}\right) + 4D\delta \cosh\left(\frac{D}{2a}\right) \sinh\left(\frac{D}{2a}\right) \\ + 8\pi a \sinh\left(\frac{D}{2a}\right) \end{array} \right) \quad (\text{III.45})$$

Cette équation (III.45) ne peut pas être résolue analytiquement.

- Sinon pour faibles valeurs de  $a$  ( $a \ll$ ), les fonctions hyperboliques peuvent être approximées à  $\sinh(x) = x$  et  $\cosh(x) = 1$ .

L'équation (III.44) s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\beta F = \frac{1}{\xi_T^2} (2\pi a D - 8\delta a^2). \quad (\text{III.46})$$

et sa minimisation (Equation (III.44)) nous permet de déterminer le paramètre  $a$   $\left( a = \frac{\pi D}{8\delta} \right)$

correspondant à une configuration donnée.

- D'une façon générale, l'énergie libre donnée par l'équation (III.44) peut être simplifiée par l'utilisation de développement de Taylor  $\sinh(x)$  et  $\cosh(x)$  tel que :

$$\sinh(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

et 
$$\cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!}$$

Sachant que  $x = \frac{D}{2a}$ , l'énergie libre s'écrit sous la forme suivante :



$$\beta F = \frac{4}{\xi_T^2} \pi a^2 \left( \frac{D}{2a} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^3}{3!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^5}{5!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^7}{7!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^9}{9!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^{11}}{11!} \right) - \frac{8}{\xi_T^2} \delta a^2 \left( 1 + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^2}{2!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^4}{4!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^6}{6!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^8}{8!} + \frac{\left(\frac{D}{2a}\right)^{10}}{10!} \right)^2 \quad (\text{III.47})$$

La résolution analytique de cette équation montre que pour des valeurs de  $a < 0$  : l'énergie libre prend des valeurs finies mais qui n'ont pas de sens physique. Pour de faibles valeurs de  $a$  mais supérieur à 0, l'énergie libre est négative. Au contraire, pour de très grandes valeurs de  $a$ , l'énergie libre tend vers plus l'infini.

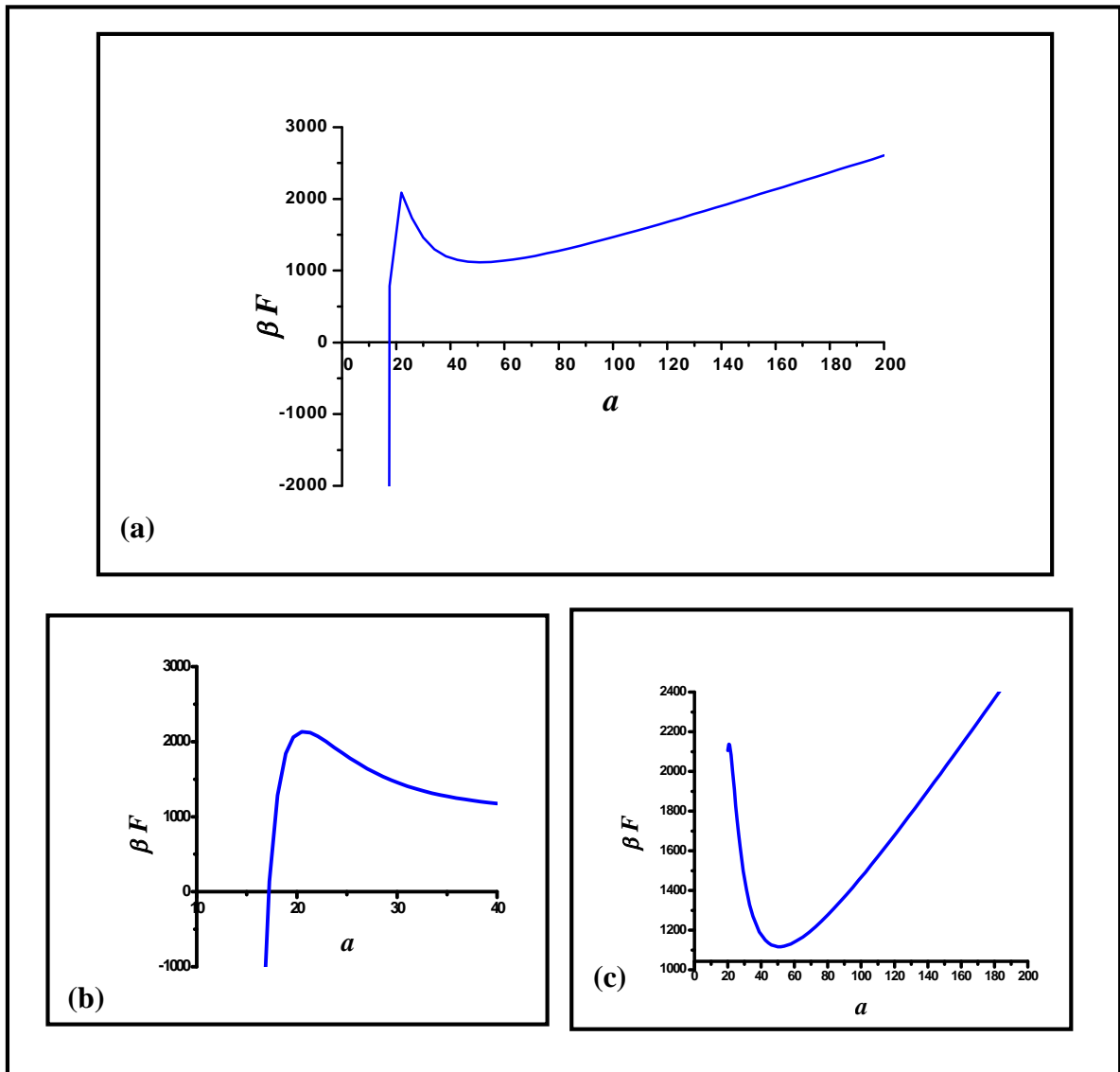
Les dérivées première et seconde de cette équation montrent l'existence de deux extremums et d'un point d'inflexion. Ainsi, l'énergie libre possède un maximum pour une valeur de  $a = 19.41$ , un minimum pour  $a = 50.85$  et un point d'inflexion à  $a = 16.29$ .

### III.3.2.2 Paramètres influençant la stabilité du globule

Plusieurs paramètres influencent la stabilité du globule comme le terme  $\delta$  qui mesure la force de l'attraction effective de l'adsorption vers la surface, la distance entre les deux surfaces  $D$  et la distance  $a$ .

#### a) Influence de la distance $a$ sur la stabilité du globule

La variation de l'énergie libre du globule déformé entre les deux surfaces en fonction de la distance  $a$  est représenté sur la figure (III.14).



**Figure III.14 :** La variation de l'énergie libre en fonction de la distance  $a$  pour  $D=200$  et  $\delta=0.01$ .

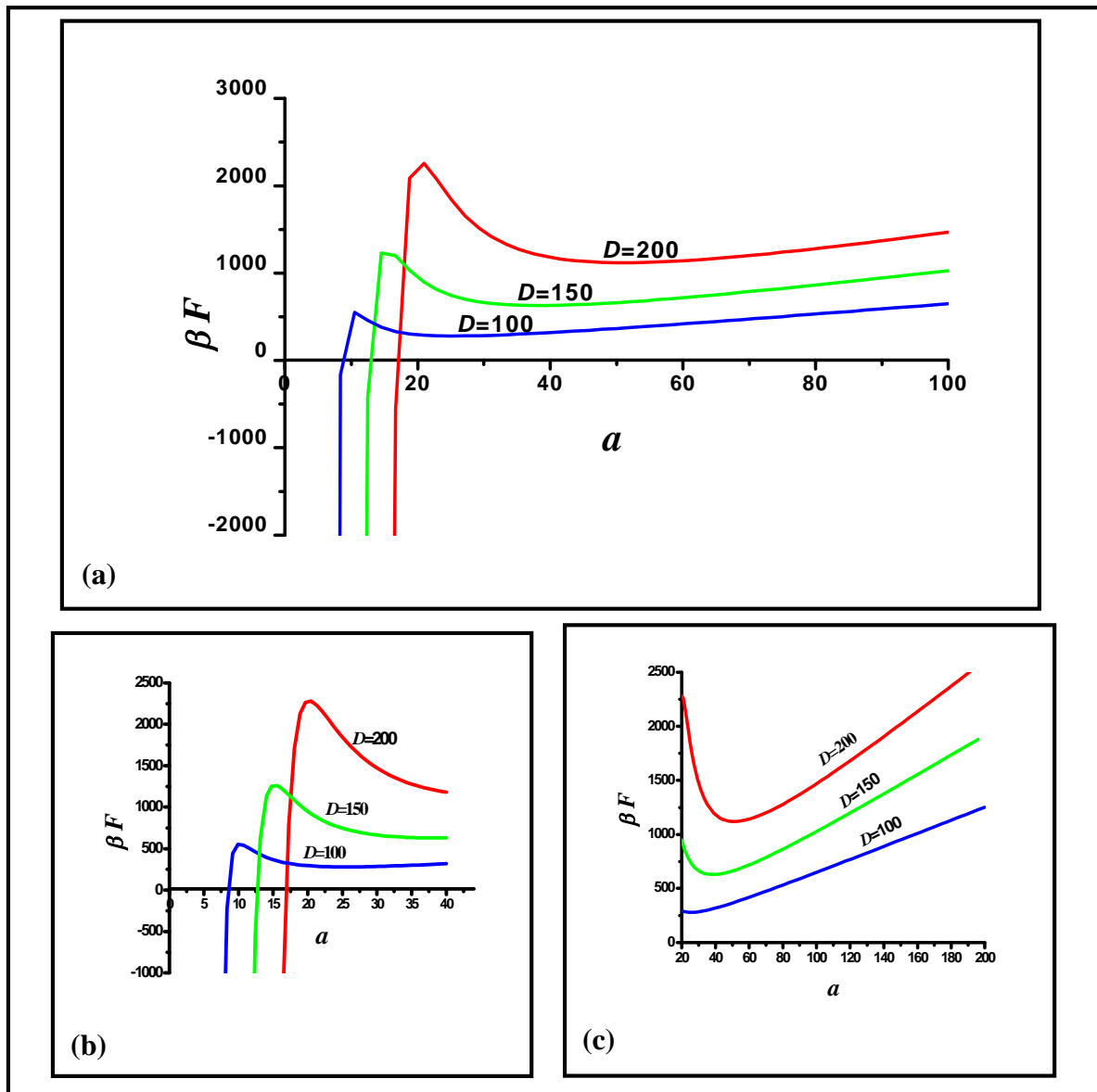
Sur cette figure nous remarquons que l'énergie libre possède un maximum et un minimum. Ceci est du au fait que cette énergie est la combinaison de deux termes : l'énergie de surface et l'énergie d'adsorption. L'énergie de surface possède un minimum et l'énergie d'adsorption possède un maximum.

- Pour de faibles valeurs de  $a$  ( $a \ll$ ), l'énergie libre prend des valeurs fini mais qui n'ont pas de sens physique.
- Pour de faibles valeurs de  $a$  mais supérieures à 0, l'énergie libre est négative traduisant ainsi une grande stabilité.

Par la suite l'énergie libre augmente à une certaine valeur ( $a \approx D/10$ ) où elle passe par un maximum (Figure III.14 (b)). A partir de ce point (le maximum), l'énergie libre commence à diminuer jusqu'à une valeur de  $a$  minimum ( $a \approx D/4$ ) (Figure III.14 (c)) qui correspond à une conformation beaucoup plus stable du globule adsorbé. Par la suite, cette énergie libre commence à augmenter une deuxième fois. Nous pouvons expliquer ceci comme suit : le polymère passera par des configurations très instables en augmentant  $a$  jusqu'à ce que l'instabilité sera telle que le globule revienne à sa configuration initiale (adsorbé sur les deux surfaces ou sur une seule surface).

**b) Influence de la distance entre les deux surfaces  $D$  sur la stabilité du globule**

En faisant varier la distance  $D$  entre les deux surfaces, l'énergie libre varie comme suit (Figure III.15).

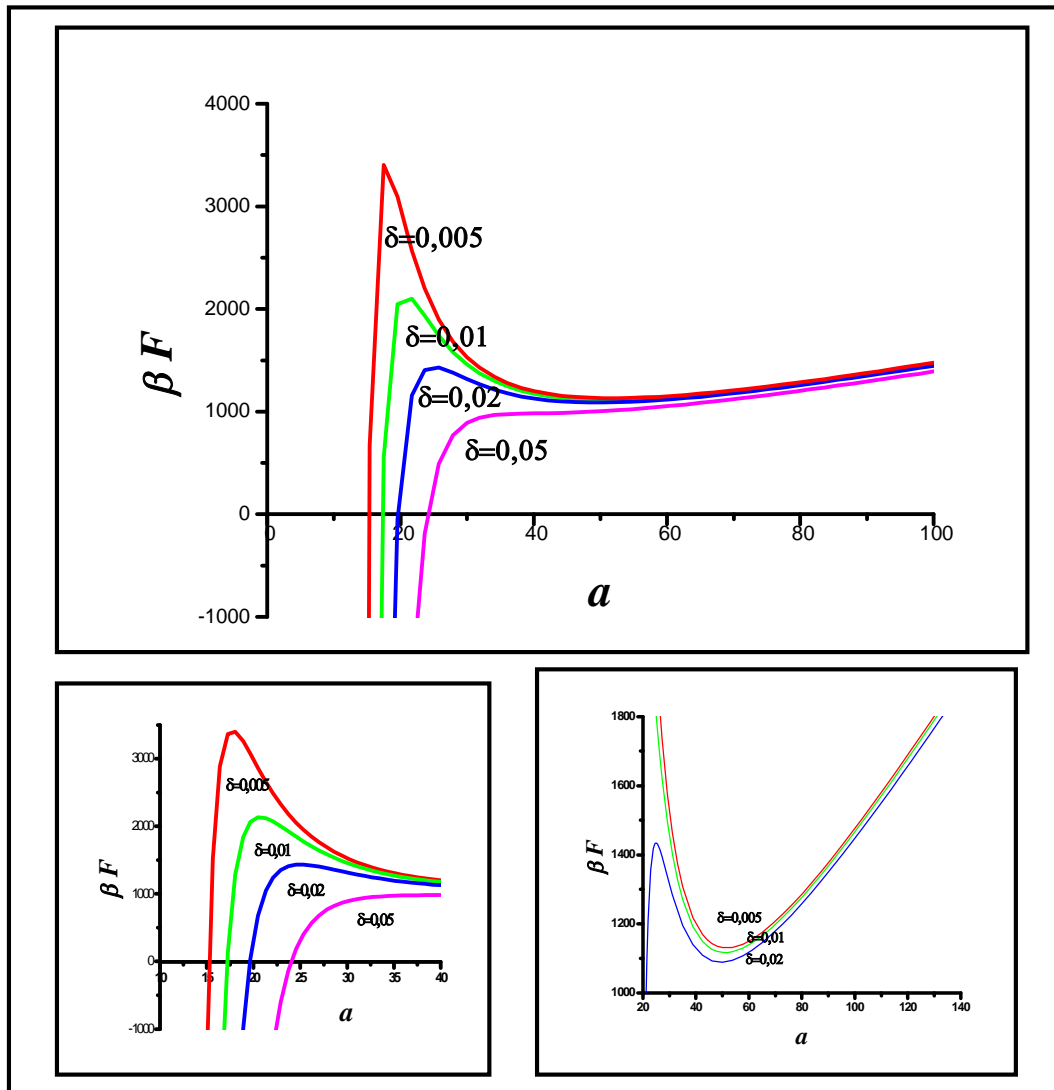


*Figure III.15: La variation de l'énergie libre en fonction de la distance  $a$  pour différentes valeurs de  $D$ ,  $\delta=0.01$ .*

Nous remarquons que pour une configuration donnée (c à d pour  $a$  donnée), au fur et à mesure que la distance  $D$  entre les deux surfaces parallèles augmente (autrement dit pour un faible confinement  $100 < D < 200$ ), l'énergie libre augmente traduisant une stabilité beaucoup plus faible. Par contre, pour des valeurs de  $D$  beaucoup plus faibles ( $D=10, 30$ ) c'est-à-dire pour un fort confinement, l'effet de  $D$  n'est pas très appréciable, le maximum n'est pas visible puisque c'est le second terme de l'équation (III.44) traduisant l'effet de l'adsorption qui l'emporte.

**c) Influence du terme  $\delta$  mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface sur la stabilité du globule**

Dans la figure suivante (Figure III.16), nous représentons la variation de l'énergie libre du globule déformé entre les deux surfaces, en fonction de la distance  $a$  pour différentes valeurs du terme  $\delta$  qui mesure la force d'attraction effective de l'adsorption.



**Figure III.16:** La variation de l'énergie libre en fonction de la distance  $a$  pour différentes valeurs de  $\delta$ ,  $D=200$ .

D'après cette figure, nous remarquons que l'énergie libre diminue quand le terme qui mesure la force d'attraction effective de l'adsorption  $\delta$  augmente. En effet lorsqu'on augmente la valeur  $\delta$  dans l'équation (III.44), le premier terme traduisant l'énergie de confinement ou de l'énergie de surface reste constant, par contre le deuxième terme tenant

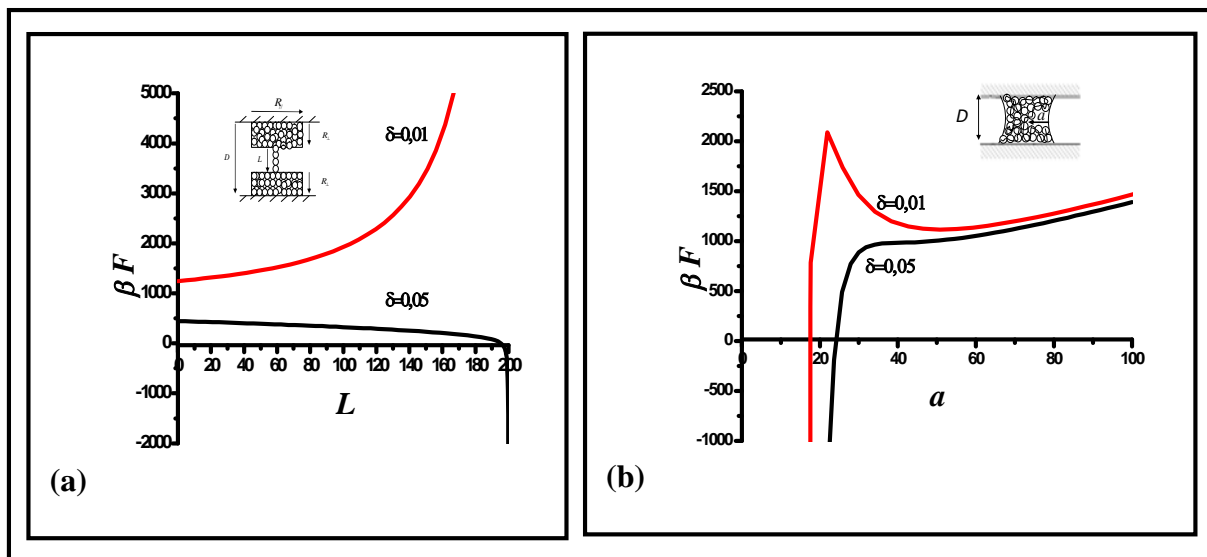
compte de l'adsorption du globule sur les surfaces augmente et donc l'énergie libre diminue.

Lorsque le paramètre  $\delta$  est augmenté au-delà de 0.03, l'énergie libre diminue légèrement pour les grandes valeurs de  $a$ . Par contre pour des valeurs de  $a$  beaucoup plus faibles

$0 < a < 30$ , l'énergie libre diminue de façon appréciable traduisant une grande stabilité.

En résumé, en augmentant  $\delta$ , l'énergie libre d'adsorption augmente en valeur absolue et par conséquent l'emportera sur l'énergie de confinement. Le globule devient plus stable avec une énergie libre faible et ceci au fur et à mesure que le paramètre  $a$  diminue.

### III.3.3 Comparaison des résultats obtenus pour les deux modèles proposés.



**Figure III.17 :** La variation de l'énergie libre en fonction de : (a) la taille de la ficelle (modèle simple), (b) : la distance  $a$  (modèle du caténoïde).

Comme conclusion à ce chapitre, nous proposons de comparer les résultats obtenus pour le modèle "simple" et le modèle du "caténoïde".

La variation de l'énergie libre ou bien la variation de la stabilité du globule lorsqu'il est confiné entre deux surfaces adsorbantes dépend de quelques facteurs.

En effet, en faisant varier la distance entre les deux surfaces et passant d'un fort confinement à un faible confinement nous remarquons que:

- Pour le modèle simple et pour une configuration donnée, en passant d'un faible vers un fort confinement, la stabilité du globule diminue.

Par contre, lorsque  $\delta$  augmente au-delà de 0.05, le comportement de l'énergie libre en fonction de  $L$  s'inverse complètement avec des valeurs de l'énergie libre négative et la stabilité du globule déformé croît avec l'augmentation du confinement.

Notons que cet inversement des résultats est dû au fait que lorsque  $\delta$  augmente au-delà de 0.05, c'est l'énergie d'adsorption qui l'emporte sur celle du confinement.

- Par contre pour le modèle du caténoïde, une stabilité plus importante est observée pour un fort confinement.

D'un autre côté, le terme mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption  $\delta$  joue un rôle très important:

Ainsi, le modèle simple prédit une augmentation de la stabilité du globule pour une configuration donnée à mesure que  $\delta$  augmente, ce qui est également observé pour le modèle du caténoïde.

Notons que cette tendance qui va dans le même sens est observée pour les deux modèles proposés et ceci pour une configuration donnée.

Cependant, en fonction de la déformation du globule, sa stabilité n'est pas la même pour les deux modèles.

En effet, la déformation du globule pour le modèle simple est traduite par l'apparition de blobs au milieu du globule sous forme de ficelle de longueur  $L$ . En fonction de la déformation, la longueur  $L$  augmente.

Par contre, la déformation du globule dans le modèle du caténoïde est traduite par le paramètre  $a$  qui doit diminuer lorsque la déformation augmente.

En effet, dans ce dernier cas, la variation de l'énergie libre qui peut nous renseigner sur la stabilité du caténoïde, en fonction de la déformation diminue tout en passant par un maximum pour ensuite diminuer et ceci quelque soit la valeur de  $\delta$  traduisant la force d'attraction effective de l'adsorption.

Ceci n'est pas vrai pour le modèle simple où la stabilité du globule diminue en fonction de la déformation pour une valeur de  $\delta$  plus ou moins faible et augmente en fonction de la déformation pour une valeur de  $\delta$  plus élevée.

Ainsi le modèle du caténoïde permet d'expliquer certains résultats mieux que le modèle simple. Une amélioration est toujours à envisager.

*CONCLUSION  
GENERALE*



## *Conclusion générale*

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié le comportement des chaînes de polymères dans un mauvais solvant entre deux surfaces adsorbantes séparées par une distance  $D$ .

D'une façon générale, les chaînes de polymères dans un mauvais solvant adoptent une configuration globulaire. Quand l'énergie d'adsorption (provenant des surfaces) devient relativement grande, le globule devient instable, sa structure est déformée. Dans ce cas, le globule peut adopter plusieurs configurations.

Pour ce faire, nous avons proposé deux modèles qui pourraient expliquer le comportement du système considéré. Le premier modèle présenté est appelé "modèle simple" et le second est appelé "modèle du caténoïde".

Dans le modèle simple lorsque la chaîne de polymère est confinée dans un mauvais solvant entre deux surfaces parallèles attractives séparées par une distance  $D$ , sa structure globulaire est déformée. Nous avons proposé que le globule déformé prenne la forme d'un cube et la variation de l'énergie libre est étudiée en fonction du nombre de blobs (en fonction de la longueur de la ficelle  $L$ ).

Dans le modèle du caténoïde lorsque l'énergie d'adsorption devient assez grande, la configuration du globule est déformée et la chaîne adopte une configuration qui minimise l'énergie totale. En fait, la configuration globulaire déformée peut prendre la forme d'un caténoïde.

Le globule ainsi déformé pourra passer par différentes configurations sous la forme d'un caténoïde. La déformation devient de plus en plus importante au fur et à mesure que le paramètre  $a$  diminue.

La variation de l'énergie libre ou bien la variation de la stabilité du globule, lorsque ce dernier est confiné entre deux surfaces adsorbantes, dépend de plusieurs facteurs.

En effet, en faisant varier la distance entre les deux surfaces, autrement dit, en changeant le confinement, nous remarquons que :

- Pour le modèle simple et pour une configuration donnée, en passant d'un faible vers un fort confinement, la stabilité du globule diminue pour une valeur de  $\delta$  plus ou moins faible. Par contre, lorsque  $\delta$  augmente au-delà de 0.05, le comportement de l'énergie libre en fonction de  $L$  s'inverse complètement avec des valeurs de l'énergie libre négatives et la stabilité du globule déformé croît avec l'augmentation du confinement. Notons que cet inversement des résultats est dû au fait que lorsque  $\delta$  augmente au-delà de 0.05, c'est l'énergie d'adsorption qui l'emporte sur celle du confinement.
- Par contre pour le modèle du caténoïde, une stabilité plus importante est observée pour un fort confinement, quelque soit la valeur du paramètre  $\delta$ .

Ainsi, nous trouvons que le terme mesurant la force d'attraction effective de l'adsorption  $\delta$  joue un rôle très important : En effet, le modèle simple prédit une augmentation de la stabilité du globule pour une configuration donnée à mesure que  $\delta$  augmente, ce qui est également observé pour le modèle du caténoïde.

Notons que les mêmes résultats sont obtenus pour les deux modèles proposés et ceci pour une configuration donnée.

Cependant, en fonction de la déformation du globule, sa stabilité n'est pas la même pour les deux modèles.

En effet, la déformation du globule pour le modèle simple est traduite par l'apparition de blobs au milieu du globule sous forme de ficelle de longueur  $L$ . En fonction de la déformation, la longueur  $L$  augmente.

Par contre, la déformation du globule dans le modèle du caténoïde est traduite par le paramètre  $a$  qui doit diminuer lorsque la déformation augmente.

La variation de l'énergie libre qui peut nous renseigner sur la stabilité du caténoïde, en fonction de la déformation diminue tout en passant par un maximum pour ensuite

diminuer et ceci quelque soit la valeur de  $\delta$  traduisant la force d'attraction effective de l'adsorption pour une configuration donnée.

Ceci n'est pas vrai pour le modèle simple où la stabilité du globule diminue en fonction de la déformation pour une valeur de  $\delta$  plus ou moins faible et augmente en fonction de la déformation pour une valeur de  $\delta$  plus élevée.

Pour conclure, nous pouvons dire que le modèle du caténoïde permet de prédire certains résultats mieux que le modèle simple. Une amélioration est toujours à envisager.

Comme perspectives à ce travail, nous prévoyons d'effectuer la même étude du modèle du caténoïde, en prenant en compte l'effet de la pression qui provient des surfaces. Une nouvelle formulation de l'énergie libre devra être utilisée afin de déterminer le comportement des chaînes de polymères adsorbées sur les deux surfaces.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

---

**Références bibliographiques**

- [Adam 1987] M. Adam, M. Delsanti, J. P. Munch, D. Durand, *Size and mass determination of clusters obtained by polycondensation near the gelation threshold*, J Physique Paris, **1987**, 48, 809.
- [Andelman 2000] D. Andelman, JF. Joanny, *Polyelectrolyte Adsorption*. C. R. Acad. Sci. Paris, **2000**, Série IV, 1, 1153-62.
- [Bell 1993] K. Bell and T. Lookmann, *Surface phase transition in polymer systems*, Rev. Mod. Phys, **1993**, 65, 87.
- [Berry 1966] G. C. Berry, *Thermodynamic and Conformational Properties of Polystyrene. I. Light-Scattering Studies on Dilute Solutions of Linear Polystyrenes*, J. Chem. Phys, **1966**, 44, 4550.
- [Bouchaud 1988] E. Bouchaud, Thèse, University Paris 11, **1988**.
- [Bray 1977] A. J. Bray, M. A. Moore, *Critical behaviour of semi-infinite systems*, J. Phy. Chem. A, **1977**, 11, 1927.
- [Brochard 1977] F. Brochard, P. G. de Gennes, *Dynamics of confined polymer chains* J. Chem Phys, **1977**, 67, 52-56.
- [Carson Meredith 1998] J. Carson Meredith, Isaac C. Sanchez, and Keith P. Johnston, Juan J. de Pablo, *Simulation of structure and interaction forces for surfaces coated with grafted chains in a compressible solvent*, Journal of Chemical Physics, **1998**, 109, 15.
- [Casassa 1967] E. F. Casassa, *Equilibrium distribution of flexible polymer chains between a macroscopic solution phase and small voids*, J. Polym. Sci. B5, **1967**, 773.
- [Casassa 1969] E. F. Casassa, Y. Tagami, *Equilibrium theory for exclusion chromatography of branched and linear polymer chains*, Macromolecules, **1962**, 2, 14-26.
- [Celestini 2004] Franck Celestini, Thomas Frisch and Xabier Oyharcabal, *Stretching an adsorbed polymer globule*, Physical Review. E, **2004**, 70, 012801.
- [Daoud 1977] M. Daoud, P. G. de Gennes, *Statistics of macromolecular solutions trapped in small pores*, J. Phys, **1977**, 38, 85.
- [Daoud 1991] M. Daoud, *Adsorption of polymers*, Polymer Journal, **1991**, 23, 5, 651-658.
- [Daoud 2000] M. Daoud. *Polymer adsorption*. C.R. Acad. Sci. Paris. **2000**, Série IV , 1, 1125-1133.

- [De Gennes 1976] P-G de Gennes, *Scaling theory of polymer adsorption*, Journal de physique, **1976**, 37, 1445.
- [De Gennes 1979] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1979**.
- [De Gennes 1999] P. G. de Gennes, *Flexible polymers in nanopores: Polymers in Confined Environments*, Adv in Polym Sci, **1999**, 138, 91-105.
- [Des Cloizeaux 1990] J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Polymers in Solution*, Clarendon Press, Oxford Science Publications, **1990**, 896.
- [DiMarzio 1965] E. A. DiMarzio, *Proper Accounting of Conformations of a polymer Near a Surface*, J. Chem. Phys, **1965**, 42, 2101.
- [Edwards 1965] S.F. Edwards, *The statistical mechanics of polymer with excluded volume*, Proc. Phys. Soc, **1965**, 85, 65.
- [Erman 1997] B. Erman, L. Monnerie, *Chains between Two Parallel Walls: Distribution Functions and Force-Deformation Relations*, Macromolecules, **1997**, 30, 5075-5084.
- [Fetters 1994] L. J. Fetters et al, *Molecular Weight Dependence of hydrodynamic and thermodynamic properties for Well-Defined Linear Polymer in Solution*, J. Phys. Chem.Ref.Data, **1994**, 23, 619.
- [Fleer 1993] G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymer at Interfaces*, Chapman & Hall, London, **1993**.
- [Flory 1953] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N Y, **1953**.
- [Frenkel 1996] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations*, Academic, N Y, **1996**.
- [Graessley 1999] W.W. Graessley et al, *Excluded-Volume Effects in Polymer Solutions.2. Comparaison of Experimental Results with Numerical Simulation Data*, Macromolecules, **1999**, 32, 3510.
- [Grassberger 2003] P. Grassberger, H. P. Hsu, *2-Dimensional polymers confined in a strip*, Eur. Phys. J. B, **2003**, 36, 209-214.
- [Grassberger 2004] P. Grassberger, H. P. Hsu, *Polymers confined between two parallel plane walls*, J. Chem. Phys. **2004**, 120, 2034-2041.
- [Guiselin 1992] O. Guiselin, *Irreversible Adsorption Concentrated Polymer Solution*, Europhys. Lett, **1992**, 17, 225.
- [Halperin 1991] A. Halperin and E. B. Zhulina, *Stretching Polymer Brushes in Poor Solvents*, Macromolecules, **1991**, 24, 5393-5397.

- [Halperin 1992] A. Halperin, *The Phase Behavior of Tethered Chains an Overview*, Macromolecular Reports, A (suppl. 2), **1992**, 29, 107-116.
- [Hermsen 2002] G.F. Hermsen, B. A. de Geeter, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, *Monte Carlo simulation of partially confined polymer*, Macromolecules, **2002**, 35, 5267.
- [Hermsen 2003] G.F. Hermsen, B. A. de Geeter, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, *Monte Carlo simulation of polymer adsorption at the entrance of cylindrical pores in flat adsorbing surfaces*, Soft Mater, **2003**, 1, 295.
- [Hermsen 2004] G.F. Hermsen, M. Wessling. N.F.A. van der Vegt, *Polymer intrusion into narrow pores at the interface between a poor solvent and adsorbing and non-adsorbing surfaces*, Polymer, **2004**, 45, 3027-3026.
- [Hoeve 1965] C. A. J. Hoeve, E. A. DiMarzio, and P. Peyeser, *Adsorption of Polymer Molecules at Low Surface Coverage*, The Journal of Chemical Physics, **1965**, 42, 7.
- [Hsu 2005] H. P. Hsu, P. Grassberger. *The coil-globule transition of confined polymers*, J. Stat Mec: theory and Experiment, **2005**, 1088, 1742-5468.
- [Isaacson 1980] J. Isaacson, T. Lubensky, *Flory exponents for generalized polymer problems* J Physique Paris 41, **1980**, L469.
- [Ishinabe 1982] T. Ishinabe, *Critical exponents for surface interacting self\_avoiding lattice walks.I. Three-dimensional lattices*, J. Chem. Phys, **1982**, 76, 5589.
- [Ishinabe 1983] T. Ishinabe, J. Chem. Phys, **1983**, 77, 3171.
- [Johner 1991] A. Johner and J. F. Joanny, *Polymer adsorption in a poor solvent*, J. Phys.II, **1991**, 1, 181-194.
- [Kiriya 2002] Anton Kiriya, Ganna Gorodyska, Sergiy Minko, Werner Jaeger, Petr Stepanek, and Manfred Stamm, *Cascade of Coil-Globule Conformational Transitions of Single Flexible Polyelectrolyte Molecules in Poor Solvent*, J. AM. CHEM. SOC, **2002**, 124, 13454-13462.
- [Klushin 2002] L. I. Klushin, A. M. Skvortsov, F. A. M. Leermakers, *Exactly solvable model with stable and metastable states for a polymer chain near an adsorbing surface*, Physical Review E., **2002**, 66, 036114.
- [Kremer1983] K. Kremer, J. Phys. A, **1983**, 16, 4333.
- [Lax 1981] M. Lax, R. Barr, and C. Brender, *Polymers confined to thin slabs: Scaling law*, J. Chem. Phys. **1981**, 75, 460-462.
- [Lévy 2002] R. Lévy, *Interaction intra et intermoléculaire, conformation des polymers adsorbés, transitions de phases sous étirement: Que peut-on apprendre des mesures de force?*, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg 1, **2002**.

- [Méndez-Alcaraz 1998] J. M. Méndez-Alcaraz, A. Johner, and J.F. Joanny, *Density Profiles and Interaction between Irreversibly Adsorbed Polymer Layers*, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8297-8304.
- [Milchev 1996] A. Milchev, K. Binder, "*Dynamics of Polymer Chains Confined in Slit-Like Pores*", *J. Phys. II France* 6, **1996**, 21-31.
- [Milchev 1998] A. Milchev, K. Binder, *A polymer chain trapped between two parallel repulsive walls: A Monte-Carlo test of scaling behavior*, *Eur. Phys. J. B.*, **1998**, 3, 477-484.
- [Mishra 2002] P.K. Mishra and Y. Singh, *Collapsed and Adsorbed States of a Directed Polymer Chain in Two Dimensions*. *Phase Transitions*, **2002**, 75, Nos. 4&5, 353-361.
- [Mishra 2003] P.K. Mishra, D. Giri, S. Kumar, Y. Singh, *Does a surface attached globule phase exist?*, *Physica A*, **2003**, 318, 171-178.
- [Mishra 2004] P. K. Mishra. S. Kumar. *Effect of confinement coil-globule transition*, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 8642-8646.
- [Muller 2003] Marcus Muller, and Kurt Binder, Jörg Baschnagel, *Surface excess in dilute polymer solution and the adsorption transition versus wetting phenomena*, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, 118, 18.
- [Negadi 2000] A. Negadi, T. A. Vilgis, M. Benmouna, *Dynamic relaxations of polymers in mixed solvents*, *Macromol. Theory Simul.*, **2000**, 9, 628-640.
- [Pattanayek 2005] Sudip K. Pattanayek and T. T. Pham, G. G. Pereira, *Morphological structures formed by grafted polymer in poor solvents*, *The journal of Chemical Physics*, **2005**, 122, 214908.
- [Saout-Elhak 2000] A. Saout-Elhak, R. Cherrabi, M. Benhamou, and M. Daoud, *Determination of the interaction force between two adsorptive surfaces delimiting a critical binary polymer blend*, *Physical Review E*. **2000**, 62, 5.
- [Scheutjens 1979] J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 1619.
- [Scheutjens 1985] J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *Interaction between Two Adsorbed Polymer Layers*, *Macromolecules*, **1985**, 18, 1882-1900.
- [Semenov 1996] A. N. Semenov, J. Bonet-Avalos, A. Johner, J. F. Joanny, *Macromolecules*, **1996**, 29, 2179.
- [Semenov 1997] A. N. Semenov, J. F. Joanny, A. Johner, J. Bonet-Avalos, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1479.
- [Silberberg 1962] A. Silberberg, *J. Phy. Chem.*, **1962**, 66, 1872.



- [Silberberg 1998] A. Silberberg, *Adsorption of Flexible Macromolecules. IV. Effect of Solvent-Solute Interactions, Solute Concentration, and Molecular Weight*, The Journal of Chemical physics, **1968**, 48, 7.
- [Singh 1996] Chandralekha Singh. Anna C. Balazs, *Compression of two polymer-coated surfaces in poor solvents*, J. Chem. Phys, **1996**, 105, 2.
- [Vagharchakian 2003] L. Vagharchakian, *Adsorption de polyélectrolyte par une surface liquide chargée*, Thèse de Doctorat, Université Paris 6 –Pierre et Marie Curie, **2003**.
- [Vilgis 1992] T. A. Vilgis, *Connectivity selection by porous media: spectral chromatography*, J. Phys. II France 2, **1992**, 2097-2101.
- [Vilgis 1994] T. A. Vilgis, P. Haronska, M. Benhamou, *Branched polymers in restricted geometry: Flory theory, scaling and blobs*, J Phys II France 4, **1994**, 2187-2196.
- [Vrbova 1998] T. Vrbova, S. G. Whittington, *Multi Self-Overlap Ensemble For Protein Folding: Ground State and Thermodynamics*, J. Phys. A, 1998, 31, 3989.
- [Zhulina 1992] E. B. Zhulina and T. Pakula, *Structure of dense Polymer Layers between End-Grafting and End-Adsorbing Walls*, Macromolecules, **1992**, 25, 754-758.

## RESUME :

Dans le présent travail, nous avons étudié le comportement des chaînes de polymères dans un mauvais solvant entre deux surfaces parallèles attractives séparées par une distance  $D$ . D'une façon générale ; les chaînes de polymères dans un mauvais solvant adoptent une conformation globulaire. Lorsque le globule est placé entre deux surfaces adsorbantes, l'énergie d'adsorption (provenant des surfaces) devient assez grande, le globule devient instable, sa structure est déformée. Dans ce cas, nous avons proposé deux modèles un premier appelé modèle "simple" et un deuxième appelé modèle du "caténoïde". Un premier temps nous évaluons l'énergie libre qui nous permet de déterminer les composantes parallèles  $R_{//}$  et perpendiculaire  $R_{\perp}$  de la taille du globule adsorbé à la surface. Par la suite, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur la stabilité du globule adsorbé tels que la distance  $D$  entre les deux surfaces, le terme  $\delta$  qui mesure la force d'attraction effective de l'adsorption vers la surface, ainsi que d'autres paramètres géométriques du globule issue des deux modèles proposés ci-dessus. Des résultats ont été tirés.

*Mots clés :* polymère - adsorption - mauvais solvant – globule – énergie libre – confinement.

## ABSTRACT:

In this work, we have studied the behaviour of the polymer chains in a poor solvent between two attractive parallel surfaces separated by a distance  $D$ . Generally; the polymer chains in a poor solvent adopt a globular conformation. When the globule is placed between two adsorbent surfaces, the energy of adsorption (coming from surfaces) becomes rather large, the globule becomes unstable, and its structure is deformed. In this case, we have proposed two models a first called model "simple" and a second called model of the "caténoïde". The first time we evaluate the free energy which enables us to determine the parallel components  $R_{//}$  and perpendicular  $R_{\perp}$  size of the globule adsorbed on the surface. Thereafter, we studied the influence of some parameters on the stability of the adsorbed globule such as the distance  $D$  enters two surfaces, the  $\delta$  term which measures the force of effective attraction of adsorption towards surface, as well as other geometrical parameters of the globule resulting from the two models proposed above. Results have been learned.

*Key words:* polymer - adsorption - poor solvent - globule - free energy – confinement.

ملخص:

في العمل الحالي قمنا بدراسة سلوك سلاسل مبلمر في مذيب رذبيء محصورة بين صفيحتين متوازيتين قابلتين للامتصاص الفرق بينهما المسافة  $D$ . بصفة عامة سلاسل المبلمر في مذيب رذبيء تأخذ بنية كروية. عندما توضع الكرية بين الصفيحتين القابلتين لامتصاص طاقة الامتصاص (الآتية من الصفيحتين) تصبح أكبر، الكرية تصبح غير مستقرة و تتشوه بنيتها. في هذه الحالة اقترحنا نموذجين الأول مسمى بنموذج "بسيط" والثاني مسمى بنموذج "الكتنويد". في الأول قمنا بتقدير الطاقة الحرة التي تسمح لنا بتحديد المركبات الموازية  $R_{//}$  و العمودية  $R_{\perp}$  الخاصة بقيس الكرية الممتصة. فيما بعد قمنا بدراسة أثر بعض العناصر على مدى استقرار الكرية مثل المسافة  $D$  بين الصفيحتين، العنصر  $\delta$  الذي يقيس القوة الجاذبية الفعلية للامتصاص نحو الصفيحتين، أيضا بعض العناصر الهندسية للكرية الناتجة عن النموذجين المقترحين سابقا. عدة نتائج استخرجت.

*المفتاح:* مبلمر، اللامتصاص، مذيب رذبيء، كرية، الطاقة الحرة، الحصر.