

## Partie II

# Statique et dynamique de chaînes greffées

# Chapitre 4

## Statique de chaînes greffées

### Résumé

Nous donnons certains éléments de la statique des chaînes polymères greffées à une surface solide (brosse polymère), et de la statique des polymères en étoile (une étoile est par maints aspects similaire à une brosse).

Nous présentons ainsi leur statique en bon solvant (brosse Alexander-de Gennes, brosse Milner-Witten-Cates, étoile de Daoud-Cotton), ainsi que leur statique en fondu compatible et en fondu incompatible. Nous étudions enfin plus spécifiquement la longueur de pénétration d'un fondu dans une brosse lorsque les chaînes de la brosse sont greffées de manière très serrée et que la pénétration du fondu est seulement partielle.

## Abridged English version

Various configurations of polymer chains at interfaces exist. We here only consider polymer brushes (linear chains are end-grafted at a solid interface). We also study star polymers, whose static behaviour is very similar to that of a brush.

### 4.1 Brushes and stars: definitions and ways of synthesis

#### 4.1.1 Polymer brushes

A polymer brush is made of linear chains which have no tendency to adsorption on the solid surface, but which are chemically (covalent bond) or physically (block-copolymers) end-grafted to the wall.

The parameters used to describe a brush are the grafting density  $\sigma \equiv a^2/D^2$  (where  $a$  is the monomer size and  $D$  the typical distance between grafting points), and the length  $N$  of the grafted chains ( $N$  is the number of monomers).

#### 4.1.2 Star polymers

Star polymers are branched macromolecules made of several linear chains (arms) all connected to one point. One way to obtain stars with a great number of arms is to synthesize comb polymers whose side branches are much longer than the skeleton (figure 4.3).

### 4.2 Grafted chains in good solvent

#### 4.2.1 The Alexander-de Gennes brush description

We present the scaling description of the polymer brush in good solvent, due to Alexander and to de Gennes. All chain ends are supposed to be located at the same altitude above the solid surface. Chains have the conformation of a string of blobs, stretched away from the surface. The Flory energy (equation 4.2) will be used throughout this study.

#### 4.2.2 The Milner-Witten-Cates brush description

This is a self-consistent field approach. A distribution  $\epsilon(\rho)$  of chain end positions is derived. A parabolic density profile is obtained.

#### 4.2.3 The Daoud-Cotton star description

Daoud and Cotton presented a scaling description of a star ( $f$  arms with  $N$  monomers each) in a good solvent, very similar to the Alexander-de Gennes description of a brush. Here, the blob size increases with the distance to the center of the star.

### 4.3 Brushes and stars in melts

#### 4.3.1 A brush in a compatible melt

The conformation of a brush immersed in a chemically identical melt was studied by de Gennes and by Aubouy, Fredrickson, Pincus and Raphaël. The different regimes are

indicated on figure 4.9.

### 4.3.2 A star in a compatible melt

Depending on the number  $f$  of arms, on their length  $N$  and on the melt molecular weight  $P$ , the star contains one or several zones. Each zone is characterized by a certain concentration profile and corresponds directly to a certain regime of the brush conformation in a melt (paragraph 4.3.1).

The star is globally dense if the melt molecules are very long or if the number of arms is very high. It is globally swollen if the melt molecules are short. It is globally Gaussian if arms and melt molecules are not very different in size and if the arms are not too numerous.

### 4.3.3 Brushes and stars in an incompatible melt

Transposing the results of paragraph 3.2.5 to a brush and to a star, we obtain a regime of marginal incompatibility. In this regime, the brush height and the star radius of gyration scale as  $\chi^{-1/2}$ .

## 4.4 Dry brush and penetration length

A brush exposed to a compatible melt adopts a dry conformation (it expels almost all melt molecules) if its grafting density is sufficiently high. This situation corresponds to regime 5 of figure 4.9.

Even if the brush is dense, the interface between the brush and the melt is not sharp, but rather extended over a thickness  $\lambda$ . This arises as a balance between entropic effects from the melt (which tend to broaden the interface) and the elastic energy of the brush (which tends to reduce the interface width).

### 4.4.1 Brush elastic energy

Due to incompressibility of the molten polymer, partial penetration of the melt inside the brush implies that a fraction of the brush mass be displaced into the melt. Since the brush chains are grafted, this mass displacement implies that they are stretched further away from the solid surface. We calculate the elastic cost associated with this extra stretching. The starting point is the description of the polymer brush by Milner, Witten and Cates.

One method for working out the elastic cost is based on the Milner-Witten-Cates self-consistent potential (equation 4.88). Another method is to carry out a convolution of the elastic energy of an unperturbed brush with the concentration profile (equation 4.91). This convolution method relies on a special property of the Milner-Witten-Cates solution for the brush (equations 4.94 to 4.110).

### 4.4.2 Penetration length and interface structure

From the elastic cost for the brush extra stretching and from entropic terms for the melt molecules (described in chapter 3, equations 3.120 and 3.123), it is possible to deduce the

penetration length  $\lambda$ . Two regimes appear, depending on the length of the melt molecules (equations 4.113 and 4.114).

From the elastic cost and using scaling assumptions on the melt interfacial energy (equation 4.116), it is also possible to deduce the penetration length.

If an incompatible melt is used, another regime appears, in which the penetration length is determined by the enthalpic repulsion between the brush and the melt instead of the elastic energy of the brush.

The scaling description of the dry brush leads to a value  $\lambda_s$  of the penetration length which is smaller than the values obtained above. The reason for this fact is that in the Milner-Witten-Cates approach, the chains are less stretched in the vicinity of their free ends. As a result, the brush outer edge is more easily deformed and penetrated by the melt.

#### 4.4.3 Static wetting properties

We show that in regime 5b (short melt molecules), wetting is complete although penetration is partial.

In wetting situations, the penetration of the melt inside the brush is an essential parameter of the spreading dynamics.

## Introduction

Les chaînes polymères peuvent être présentes aux interfaces sous différentes formes: polymères greffés ou adsorbés à une surface solide, tensioactifs ou copolymères à une interface liquide (avec de nombreuses géométries d'interfaces auto-organisées). On pourra se référer à la synthèse récente de Halperin, Tirrel et Lodge sur ce sujet [68].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'une part à un cas particulièrement simple de polymère linéaire greffé à une interface solide, la *brosse polymère*, et d'autre part à un cas de molécule branchée très bien caractérisée: le polymère en étoile. Comme nous le montrerons dans ce chapitre, le comportement statique de l'étoile est en effet très analogue à celui de la brosse.

Après quelques mots sur l'obtention de ces objets (section 4.1), nous présentons les grandes lignes de la description de la statique des brosses et des étoiles en bon solvant (section 4.2). Nous nous intéressons ensuite à la statique des brosses et des étoiles dans des conditions où le solvant a été remplacé par un polymère linéaire fondu (section 4.3). Dans le régime des fortes densités de greffage, une brosse expulse presque totalement les molécules du fondu (brosse sèche); celui-ci pénètre tout de même un peu dans la brosse; cette pénétration partielle joue un rôle important dans les phénomènes de mouillage. Nous nous attachons à caractériser cette pénétration (section 4.4).

## 4.1 Brosses et étoiles: définition et modes d'obtention

### 4.1.1 Les brosses polymères

Les polymères aux interfaces solides constituent un domaine aux enjeux industriels importants: les suspensions colloïdales que sont les encres et les peintures sont souvent stabilisées par des polymères. La présence de polymères sur une surface solide plane influe également sur les propriétés de mouillage, sur la rhéologie interfaciale (dont un aspect est le glissement d'un fondu sur une surface greffée, étudié au chapitre 5), et sur les propriétés d'adhésion [69, 70].

Les interactions entre le polymère et la surface solide peuvent mener à différentes situations.

Si les monomères sont attirés par la surface, une couche adsorbée se forme, assez désordonnée. En fonction des temps caractéristiques de l'interaction monomère-paroi, on distingue deux types de couches. La couche adsorbée réversiblement (les chaînes adsorbées sont en équilibre avec celles de la solution environnante) a une structure auto-similaire (figure 4.1a), étudiée par de Gennes [11] et plus récemment par Joanny [71]. La structure de la couche adsorbée irréversiblement, au contraire, est fixée par les conditions d'obtention, comme l'a indiqué Guiselin [72]. La conformation d'une telle couche adsorbée irréversiblement est plus dense que celle d'une couche en équilibre; par maints aspects, ses propriétés sont plus proches de celles d'une brosse, comme l'ont montré Aubouy et Raphaël [73, 74, 75].

Lorsque le polymère ne s'adsorbe pas spontanément sur la surface (surface solide neutre

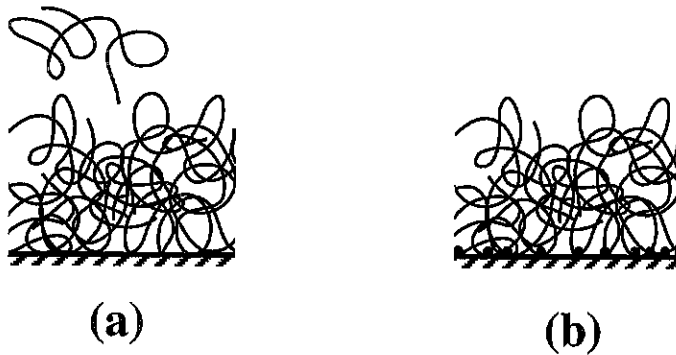


Figure 4.1: Les deux cas limites de couche adsorbée. (a) Couche adsorbée réversiblement: les chaînes de la couche sont en équilibre avec celles de la solution et la structure de la couche est auto-similaire. (b) Couche adsorbée irréversiblement: sa structure est figée depuis son élaboration.

Figure 4.1: Two limits of the adsorbed layer. (a) Reversibly adsorbed layer: the chains in the layer are in equilibrium with those of the solution and the layer structure is self-similar. (b) Irreversibly adsorbed layer: its structure has been frozen since it was prepared.

ou répulsive), on peut cependant obliger une extrémité de chaque chaîne à demeurer ancrée à la surface. La structure obtenue est alors beaucoup plus ordonnée qu'une couche adsorbée; on l'appelle communément une *brosse polymère*. Une telle brosse est représentée sur la figure 4.2. La distance typique entre points de greffage est notée  $D$ ; de façon équivalente,  $\sigma = a^2/D^2$  désigne la densité de greffage (nombre de chaînes greffées par unité de surface), adimensionnée par la taille  $a$  du monomère. La longueur des chaînes greffées est notée  $N$ , comme dans tout le reste de ce travail.

L'ancrage des extrémités peut s'obtenir par greffage chimique d'une extrémité réactive sur la surface; un exemple en est donné au paragraphe 5.2.2. Les molécules sont alors ancrées définitivement et il s'agit d'une véritable brosse. Une autre possibilité est d'employer des copolymères diblocs: on peut les choisir en sorte que l'un des blocs s'adsorbe à la surface et constitue une ancre pour l'autre bloc. La brosse obtenue est un peu particulière, en ce sens que sa densité de greffage peut s'ajuster spontanément selon les conditions, et en des temps pas trop longs, par migration dans le plan ou par désorption des copolymères. Une véritable brosse peut cependant être obtenue à partir de copolymères-diblocs si l'on empêche toute migration des copolymères postérieurement à sa préparation. En particulier, les ancres peuvent être à l'état vitreux, la brosse ayant été préalablement fabriquée à plus haute température (voir la méthode de Brown au paragraphe 5.2.2, et également celle de Liu *et al* [76]).

### 4.1.2 Polymères en étoile

On appelle *polymère en étoile* un polymère branché constitué de plusieurs portions linéaires, les *bras*, raccordées au même point (figure 4.3a). La synthèse de telles étoiles, qui exige une très bonne maîtrise des réactions, est classique depuis déjà une vingtaine d'années sur certains polymères. On se référera à la revue récente de Grest, Fetters et Huang [77].

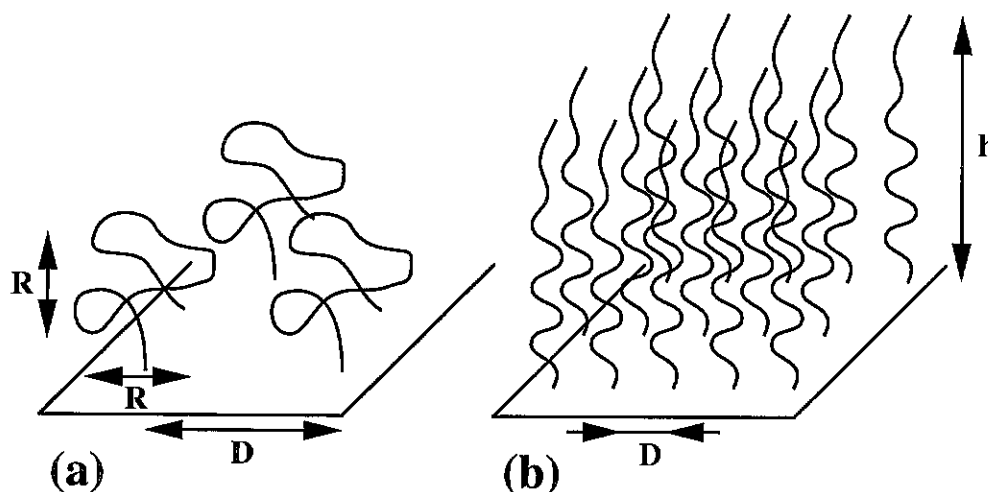


Figure 4.2: Brosse polymère. (a) Régime champignons à faible densité de greffage. (b) Régime étiré (brosse *stricto sensu*) à forte densité de greffage.

Figure 4.2: Polymer brush. (a) Mushroom regime at low grafting densities. (b) Stretched brush (proper brush) at high grafting densities.

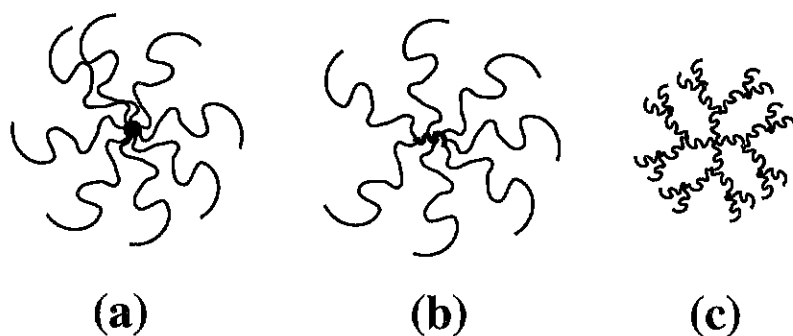


Figure 4.3: (a) Polymère en étoile. (b) Un tel polymère peut s'obtenir sous forme d'un peigne aux bras très longs. (c) Les dendrimères constituent une variété voisine de polymères branchés très bien caractérisés; nous ne les étudions pas ici.

Figure 4.3: (a) Star polymer. (b) Such a star can be obtained as a comb with very long side branches. (c) Dendrimers form a neighbouring class of well-characterized branched polymers. We do not study them.



Remarquons qu'un peigne dont les branches latérales sont beaucoup plus longues que le squelette (figure 4.3b) constitue globalement également un polymère en étoile. Il est possible, par ce biais, d'obtenir des étoiles comportant un grand nombre de bras.

Dans une direction un peu différente, on a synthétisé assez récemment des dendrimères, sortes de réalisations moléculaires d'arbres de Cayleigh: par des réactions successives bien contrôlées, un noyau originel est habillé de bras qui se démultiplient régulièrement (figure 4.3c). En fait, le nombre de générations de l'arbre est vite limité stériquement. L'objet résultant est dense et son comportement est très différent de celui d'une étoile.

Dans tout ce qui suit, nous ne considérerons que les étoiles proprement dites (figure 4.3a et b).

## 4.2 Chaînes greffées en bon solvant

La structure d'une brosse polymère et les conformations de chaînes greffées résultent de l'équilibre entre deux effets. D'une part, l'interaction entre les monomères des chaînes greffées, médiée par les molécules de solvant, est à l'origine de la pression osmotique qui a tendance à faire gonfler la brosse. D'autre part, l'élasticité des chaînes greffées a pour effet de limiter l'extension de la brosse.

Les modèles théoriques de la brosse polymère utilisent une description plus ou moins précise des conformations qu'adoptent les chaînes. La première description classique, en lois d'échelle, est due à Alexander et à de Gennes. Nous la présentons ci-dessous au paragraphe 4.2.1. Elle est fondée sur l'hypothèse qu'en première approximation, toutes les chaînes de la brosse ont la même conformation, du moins à grande échelle (pour des distances supérieures à la taille du blob, ceci est précisé plus loin). Dans cette approche, toutes les extrémités libres de chaînes greffées sont situées approximativement dans un plan à une certaine altitude au-dessus de la paroi. Les calculs auxquels donne lieu cette approche sont corrélativement très simples.

Milner, Witten et Cates [78, 79], et indépendamment Zhulina et Borisov [80], ont proposé une description plus précise que nous présentons au paragraphe 4.2.2. Ils se sont affranchis de la contrainte de comportement unique des chaînes: les extrémités libres sont maintenant réparties sur toute l'épaisseur de la brosse. Les calculs sont évidemment un peu plus compliqués que dans l'approche précédente en lois d'échelle, mais quelques prédictions ont ainsi pu être améliorées, notamment l'accord avec des mesures de la force répulsive développée entre deux brosses mises en contact.

La structure d'un polymère en étoile est assez similaire à celle d'une brosse: greffées cette fois-ci au même point, les chaînes s'écartent les unes des autres à mesure qu'elles s'éloignent du centre. La structure locale correspond donc à celle d'une brosse dont le greffage est de moins en moins dense. Cette approche, en lois d'échelle, de la statistique d'une étoile en bon solvant, est due à Daoud et Cotton [81]. Nous la présentons au paragraphe 4.2.3.

### 4.2.1 La brosse Alexander-de Gennes

Si l'on se place en très bon solvant (solvant athermal), la brosse est décrite par seulement deux paramètres: la densité de greffage  $\sigma$  et la longueur  $N$  des molécules greffées.

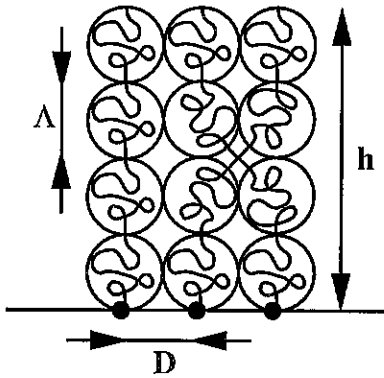


Figure 4.4: La brosse Alexander-de Gennes. Les chaînes sont étirées sous forme d'une série de blobs. Les différents blobs ne s'interpénètrent pas.

Figure 4.4: The Alexander-de Gennes brush. Chains are stretched as a string of blobs. The blobs do not interpenetrate.

Selon la densité de greffage, deux régimes apparaissent naturellement. A faible densité de greffage, les chaînes greffées ne se touchent pas. La brosse est constituée d'un ensemble de chaînes écartées les unes des autres, qu'on appelle communément *champignons* [11]: chaque chaîne se comporte comme une chaîne greffée unique (figure 4.2a). A plus forte densité de greffage, un comportement collectif apparaît, dû à la proximité relative des chaînes greffées: elles s'étirent jusqu'à l'altitude  $h$  au-dessus de la surface (figure 4.2b). C'est le plus souvent ce seul second régime que l'on appelle *brosse*.

La limite entre ces deux régimes correspond à une distance moyenne entre points de greffage de l'ordre du rayon de giration  $R$  de la chaîne, c'est-à-dire pour une densité de greffage de l'ordre de  $\sigma_{c-b}$  définie par:

$$\sigma \cong \sigma_{c-b} \equiv \frac{a^2}{R^2} \cong N^{-6/5}. \quad (4.1)$$

Alexander [82] et de Gennes [11, 83] ont proposé une description simple de la brosse (régime étiré). Les principales grandeurs caractéristiques de la brosse s'obtiennent en étudiant l'énergie du système [83, 11]. Il est en effet possible d'écrire pour la brosse une énergie libre (rapportée ci-dessous à une chaîne greffée) très similaire à l'expression utilisée par Flory pour décrire une molécule libre unique (cf. équation 3.64):

$$\frac{F}{kT} = \frac{h^2}{Na^2} + N \frac{v}{a^3} \cdot \phi \quad (4.2)$$

où le premier terme est l'énergie élastique de la chaîne greffée. Le second terme traduit les interactions de volume exclu ( $v$  désigne le paramètre de volume exclu introduit au paragraphe 3.1.5, avec  $v = a^3$  dans le cas présent du solvant athermal). Le facteur

$$\phi = aN\sigma/h \quad (4.3)$$

est la fraction volumique en monomères dans la brosse. Dans la suite de ce chapitre, cette relation restera valable dans tous les cas autres que le régime champignons.

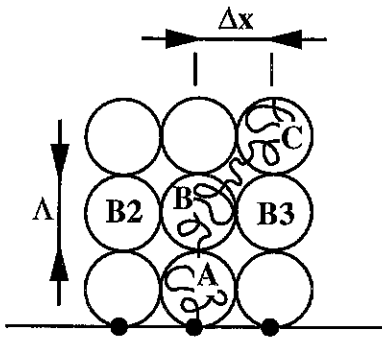


Figure 4.5: Interaction entre blobs dans la brosse Alexander-de Gennes.

Figure 4.5: Inter-blob interactions in the Alexander-de Gennes brush.

La minimisation de l'expression 4.2 donne l'épaisseur de la brosse:

$$h \cong aN\sigma^{1/3} \quad (4.4)$$

Notons que l'épaisseur  $h$  augmente avec la densité de greffage  $\sigma$ , ce qui est la signature d'une interaction entre chaînes (figure 4.2b). L'épaisseur  $h$  augmente linéairement avec la longueur des chaînes greffées. Ceci nous renseigne sur la structure de la brosse: elle doit être en quelque sorte invariante par translation dans la direction de l'étirement, du moins aux échelles pas trop petites (figure 4.4).

Cet argument permet de décrire la conformation de chaque chaîne, étirée perpendiculairement à la surface, comme une série de blobs (figure 4.4). Du fait du volume exclu, les différents blobs ont une statistique de chaîne gonflée et ne se recouvrent pas. Leur taille est donc la distance  $D$  entre points de greffage et est reliée au nombre  $g_\Lambda$  de monomères dans chaque blob par l'expression:

$$\Lambda = ag_\Lambda^{3/5} = D = a\sigma^{-1/2} \quad (4.5)$$

Chaque chaîne étant un empilement de blobs dans la direction perpendiculaire à l'interface, l'épaisseur de la brosse est aussi donnée par la relation:

$$h = \frac{N}{g_\Lambda} \cdot \Lambda, \quad (4.6)$$

en accord avec l'équation 4.4 compte tenu de l'équation 4.5.

En réalité [11], les chaînes greffées fluctuent latéralement de manière à maximiser leur entropie conformationnelle. L'empilement de blobs que constitue chaque chaîne est ainsi, en projection sur la surface, une marche aléatoire bidimensionnelle. Cette marche aléatoire est idéale. En effet, un blob d'une chaîne donnée (blob  $B$  de la figure 4.5) n'a d'interaction de volume exclu, *dans les directions parallèles à l'interface*, qu'avec des blobs d'autres chaînes ( $B_2, B_3, \dots$ ) situés à la même altitude. La seule interaction (concernant les directions parallèles à l'interface) du blob  $B$  (figure 4.5) avec les blobs voisins  $A$  et  $C$  de la même chaîne, est un rappel élastique: si l'écart  $\Delta x$  des positions venait à excéder la taille  $\Lambda$  du blob, l'énergie mise en jeu dans cet étirement serait supérieure à l'énergie

thermique. Ces considérations indiquent que l'extension latérale de la chaîne est celle d'une marche idéale dont le pas est la taille  $\Lambda$  du blob:

$$R_{\parallel} = \Lambda \left( \frac{N}{g_{\Lambda}} \right)^{1/2} = aN^{1/2} \sigma^{-1/12} \quad (4.7)$$

Notons les deux limites attendues:  $R_{\parallel} \cong aN^{1/2}$  pour  $\sigma \rightarrow 1$  (lorsque le greffage est maximal, tout l'espace est occupé par les chaînes greffées et elles ont une conformation idéale, comme dans un fondu, en ce qui concerne les directions parallèles à l'interface), et  $R_{\parallel} \cong aN^{3/5}$  pour  $\sigma \cong N^{-6/5}$  (cf. équation 4.1).

### 4.2.2 La brosse Milner-Witten-Cates

En 1988, Milner, Witten et Cates [78, 79] ont présenté une description plus précise de la brosse polymère en bon solvant (régime étiré). La brosse Alexander-de Gennes (du moins dans l'approche par la méthode de Flory, équation 4.2) résultait en fait d'une approche de type champ moyen<sup>1</sup>, dans les trois directions, puisque le champ utilisé (la concentration en monomères: facteur  $\phi$  de l'équation 4.2) était uniforme dans l'espace. Milner, Witten et Cates se placent dans le cadre d'un champ moyenné uniquement dans les deux directions parallèles à l'interface. Ils introduisent ainsi un champ auto-cohérent  $V(z)$  dépendant de la seule distance à la paroi, et qui rend compte des interactions de volume exclu entre chaînes:

$$V(z) = v \cdot \phi(z) \quad (4.8)$$

où  $v$  est le paramètre de volume exclu et où  $\phi$  est la fraction volumique en monomères.

En outre, ils relâchent la contrainte de conformation identique des chaînes greffées, qui était implicite dans l'approche Alexander-de Gennes. Ils introduisent donc une distribution de position  $\epsilon(\rho)$  de l'extrémité libre des chaînes greffées (où  $\rho$  est la distance à la surface). La normalisation est fixée par la condition:

$$\int \epsilon(\rho) d\rho = \sigma \quad (4.9)$$

Puisque les interactions entre chaînes sont incluses dans le potentiel autocohérent  $V(z)$ , la conformation  $z(n)$  d'une chaîne donnée (où  $n$  est le numéro du monomère) vérifie une équation de type Schrödinger, ainsi que l'ont montré Dolan et Edwards [84]. Le problème serait malaisément soluble en l'état. En fait, dans le régime considéré (chaînes étirées), il est possible de se restreindre à l'approximation classique de l'équation de Schrödinger, comme l'a montré Semenov [85]. Semblable au mouvement d'une particule classique dans un potentiel extérieur, la conformation d'une chaîne ne dépend plus alors que des conditions initiales. On choisit l'altitude  $\rho$  à l'extrémité libre de la chaîne; au même point, l'absence de tension est équivalente à une condition de vitesse nulle. Si l'on connaît le potentiel  $V(z)$ , la conformation de la chaîne est donc uniquement déterminée par la donnée de l'altitude  $\rho$  de son extrémité libre:

$$z = z(n, \rho) \quad (4.10)$$

<sup>1</sup>Pour une introduction aux concepts de champ auto-cohérent et de champ moyen, voir le paragraphe 3.1.4.

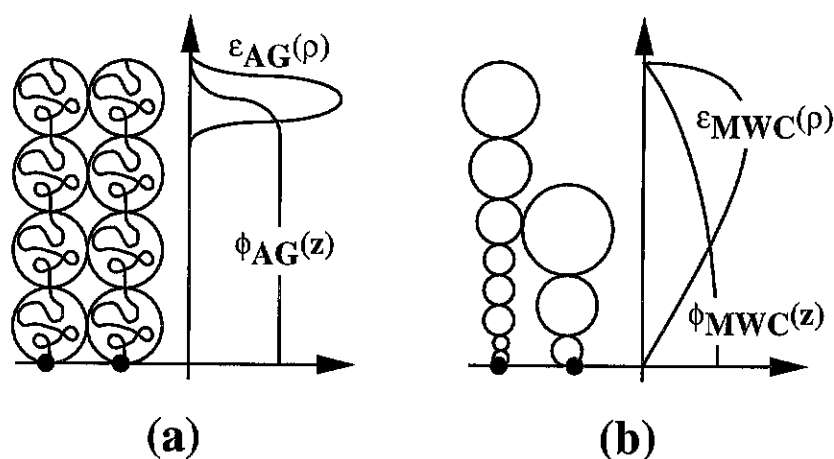


Figure 4.6: Comparaison de deux approches de la brosse polymère. (a) Dans la brosse Alexander-de Gennes, les chaînes ont la même conformation, la distribution  $\epsilon(\rho)$  des extrémités libres est piquée autour de l'altitude  $h$ , et le profil de concentration  $\phi(z)$  est uniforme sur toute l'épaisseur de la brosse. (b) Dans la brosse Milner-Witten-Cates, la distribution des extrémités libres est répartie sur toute l'épaisseur de la brosse et le profil de concentration est parabolique.

Figure 4.6: Comparison between two description of the polymer brush. (a) In the Alexander-de Gennes brush, all chains have the same conformation, the free end distribution  $\epsilon(\rho)$  is peaked around altitude  $h$  and the concentration profile  $\phi(z)$  is uniform over the whole brush thickness. (b) In the Milner-Witten-Cates brush, the free end distribution is spread over the whole brush thickness and the concentration profile is parabolic.

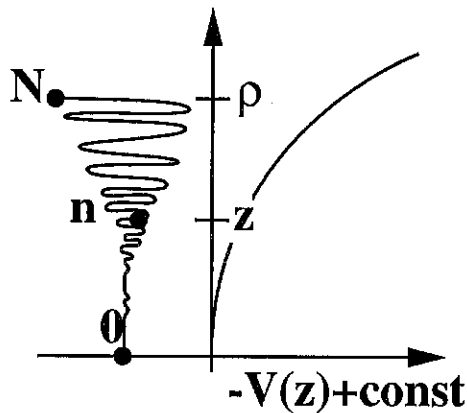


Figure 4.7: Potentiel auto-cohérent  $V(z)$  et conformation d'une chaîne dans la brosse Milner-Witten-Cates. La longueur fixée de la chaîne ( $N$  monomères) est l'analogie d'une condition d'isochronie pour le mouvement d'une particule classique dans le potentiel inversé  $-V(z)$ . Celui-ci est donc parabolique.

Figure 4.7: Self-consistent potential  $V(z)$  and chain conformation in the Milner-Witten-Cates brush. The fixed chain length ( $N$  monomers) is similar to an equal-time condition for a classical particle moving in the reversed potential  $-V(z)$ . Hence, this potential is parabolic.

Mais il reste une autre condition: l'autre extrémité de la chaîne (qui comporte  $N$  monomères) est située à la paroi. L'analogie avec la particule classique fournit un moyen très élégant, dû à Milner, Witten et Cates [78, 79], de trouver la forme du potentiel  $V(z)$ . En effet, partant d'une altitude  $z = \rho$  quelconque avec une vitesse nulle, la particule arrive à l'altitude  $z = 0$  au bout d'un temps fixé (chaînes d'une longueur de  $N$  monomères). Cette propriété d'isochronie implique que le potentiel est celui d'un oscillateur harmonique centré en  $z = 0$  et de période  $4N$  (figure 4.7). La conformation de la chaîne correspond à la trajectoire sinusoïdale de la particule classique:

$$z = \rho \cdot \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right), \quad (4.11)$$

où l'on a pris  $n = 0$  à la paroi et  $n = N$  à l'extrémité libre. Le potentiel  $V(z)$  étant parabolique, c'est aussi le cas du profil de concentration (équation 4.8):

$$\phi(z) \propto (h^{*2} - z^2), \quad (4.12)$$

où  $h^*$  est l'épaisseur de la brosse. La concentration est liée à la distribution des extrémités libres par:

$$\phi(z) \equiv \int_z^{h^*} d\rho \epsilon(\rho) \left(\frac{\partial z(n, \rho)}{\partial n}\right)^{-1}, \quad (4.13)$$

où  $z(n, \rho)$  est donné par l'équation 4.11. La distribution des extrémités libres est alors déterminée par le profil de concentration (équation 4.12) et par l'équation 4.13 ci-dessus:

$$\epsilon(\rho) \propto \rho \sqrt{h^{*2} - \rho^2} \quad (4.14)$$

L'allure des conformations de chaîne et des profils  $\epsilon(\rho)$  et  $\phi(z)$  est donnée sur la figure 4.6b.

La comparaison avec les profils de la brosse Alexander-de Gennes (figure 4.6a) appelle plusieurs remarques sur le test expérimental de ces deux théories.

- Dès avant le travail de Milner, Witten et Cates, des simulations numériques avaient fourni des profils de concentration paraboliques <sup>2</sup>.
- Si les extrémités libres peuvent être rendues visibles (par exemple grâce à des marqueurs fluorescents), il doit être possible de distinguer les deux profils très différents  $\epsilon_{AG}(\rho)$  et  $\epsilon_{MWC}(\rho)$ . (Ce test a été proposé par Milner, Witten et Cates dans leur travail originel).
- Le profil de concentration près de l'extrémité de la brosse suggère que la force nécessaire pour la comprimer légèrement est moindre dans le cas de la brosse Milner-Witten-Cates. Dans leur article originel, Milner, Witten et Cates indiquent que pour une compression correspondant à une fraction  $\delta$  de l'épaisseur non perturbée  $h^*$  (avec  $\delta \ll 1$ ), la force exercée varie comme  $f \propto \delta^2$  pour le profil parabolique, à comparer à  $f \propto \delta$  pour le profil en créneau. Depuis, des mesures de forces entre deux brosses sur une machine d'Israelashvili ont étayé la loi de Milner, Witten et Cates.
- Des expériences de neutrons ont même confirmé le profil parabolique.

L'approche Milner-Witten-Cates permet donc une description plus précise du profil de concentration de la brosse polymère en bon solvant. Certaines prédictions de la brosse Alexander-de Gennes demeurent cependant valables: l'épaisseur totale de la brosse et sa concentration moyenne, notamment, ne diffèrent que par un facteur numérique d'une théorie à l'autre <sup>3</sup>.

### 4.2.3 L'étoile Daoud-Cotton

Dès 1982, Daoud et Cotton [81] ont décrit la statique d'une étoile, comportant  $f$  bras de  $N$  monomères chacun, en bon solvant (ainsi que la statique d'une solution semi-diluée d'étoiles, dont nous ne parlerons pas ici). Leur approche, de type lois d'échelle, est semblable à celle utilisée pour la brosse Alexander-de Gennes. Nous nous restreignons ici au cas d'un solvant athermal. La structure de l'étoile peut s'obtenir de deux manières. Par minimisation d'une énergie libre de Flory:

$$\frac{F}{kT} = f \cdot \frac{R^2}{Na^2} + Nf \cdot \frac{Nfa^3}{R^3}, \quad (4.15)$$

on obtient un rayon de giration de l'étoile, valable pour des bras suffisamment longs:

$$R \cong aN^{3/5} f^{1/5} \quad (N \geq f^{1/2}) \quad (4.16)$$

Le simple encombrement stérique des monomères impose cependant la condition  $R^3 \geq Nfa^3$ . L'expression 4.16 ci-dessus est donc remplacée, pour des branches plus courtes, par:

$$R \cong aN^{1/3} f^{1/3} \quad (N \leq f^{1/2}) \quad (4.17)$$

<sup>2</sup>Voir [78, 79] et les références citées.

<sup>3</sup>Notons cependant que l'énergie libre de la brosse (dont nous ne parlons pas ici) était calculée correctement chez Alexander-de Gennes, et pas dans l'approche originelle de Milner, Witten et Cates, même s'ils l'ont réintroduite par la suite.

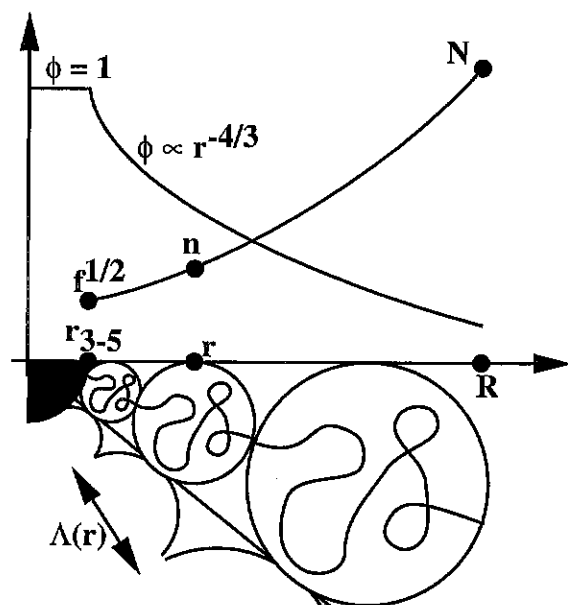


Figure 4.8: Etoile Daoud-Cotton en solvant athermal. Chaque chaîne s'étire loin du centre (secteur angulaire représenté en bas). La structure locale, à la distance  $r$  du centre, est celle d'une brosse Alexander-de Gennes. La fraction volumique  $\phi$  en monomères et la position le long de la chaîne (numéro  $n$  du monomère) sont représentés en fonction de  $r$ . La structure du coeur de l'étoile (région dense) dépend de son architecture chimique.

Figure 4.8: Daoud-Cotton star in athermal solvent. Each chain is stretched away from the center (a sector of the star is represented at the bottom of the figure). At a distance  $r$  from the centre, the local structure is that of an Alexander-de Gennes brush. The monomer volume fraction  $\phi$  and the position along the chain (monomer number  $n$ ) are shown as a function of  $r$ . The structure of the star core (dense region) depends on its chemical architecture.

Ces relations donnent accès à la fraction volumique moyenne  $\Phi = Nfa^3/R^3$  au sein de l'étoile:

$$\Phi \cong N^{-4/5} f^{2/5} \cong \left( \frac{af^{1/2}}{R} \right)^{4/3} \quad (N \geq f^{1/2}) \quad (4.18)$$

$$\Phi \cong 1 \quad (N \leq f^{1/2}) \quad (4.19)$$

Si l'on suppose, comme c'était le cas pour la brosse Alexander-de Gennes, que la structure locale est indépendante de la longueur totale des chaînes, ces relations 4.18 et 4.19 fournissent en fait le profil de la fraction volumique en fonction de la distance  $r$  au centre de l'étoile, comme nous le verrons plus bas (équations 4.22 et 4.24).



### Approche locale

Une approche locale, que nous présentons à présent, donne un accès direct à la conformation des bras de l'étoile. Elle consiste à assimiler localement l'étoile à une brosse (de type Alexander-de Gennes). Ainsi, à une distance  $r$  du centre, les  $f$  bras de l'étoile traversent une surface sphérique  $4\pi r^2$ . L'étoile a donc la même structure, à cet endroit, qu'une brosse de densité de greffage:

$$\sigma(r) \cong \frac{a^2}{D^2(r)} \cong a^2 \cdot \frac{f}{r^2}, \quad (4.20)$$

où  $D(r) \cong r f^{-1/2}$  est la distance moyenne entre bras, et où l'on a omis les facteurs numériques. Sur la sphère de rayon  $r$  se trouvent donc des blobs provenant des différents bras de l'étoile, et dont la taille vérifie l'équation 4.5, qui s'écrit ici:

$$\Lambda(r) \cong a g_{\Lambda}^{3/5} \cong D(r) \cong r f^{-1/2} \quad (4.21)$$

Les blobs sont ainsi empilés côte à côte sans s'interpénétrer. Ils recouvrent la sphère:  $f \cdot \Lambda^2(r) \cong 4\pi r^2$ . La concentration locale en monomères (figure 4.8) est donc celle de chaque blob:

$$\phi(r) \cong \frac{g_{\Lambda} a^3}{\Lambda^3} \cong \left( \frac{a f^{1/2}}{r} \right)^{4/3} \quad (r \geq a f^{1/2}) \quad (4.22)$$

La fraction volumique atteint donc sa valeur maximale  $\phi \simeq 1$  pour<sup>4</sup>:

$$r \cong r_{3-5} \equiv a f^{1/2} \quad (4.23)$$

Ce rayon  $r_{3-5}$  est aussi celui en-deçà duquel la symétrie sphérique de l'étoile n'est plus vérifiée en général. En effet, pour  $r \cong r_{3-5}$ , la densité de greffage équivalente (équation 4.20) vaut  $\sigma(r_{3-5}) \cong 1$ , c'est-à-dire que sur la sphère de rayon  $r_{3-5}$ , les chaînes sont greffées de manière dense (chacune dispose d'une surface  $D^2(r_{3-5}) \cong a^2$ , taille d'un monomère). Plus au centre ( $r < r_{3-5}$ ), la structure ne peut plus être celle d'une étoile puisque les bras seraient serrés les uns contre les autres au-delà de ce qui est stériquement possible. On a donc deux types de structures possibles pour ce coeur dense de taille  $r_{3-5}$ :

- Le coeur de l'étoile est constitué d'une petite particule colloïdale sur la surface de laquelle on a greffé les bras. La symétrie sphérique peut alors être conservée.
- La structure du coeur de l'étoile, d'où le solvant est absent, reflète intimement l'architecture chimique du branchement central: structure de type dendrimère ou de type peigne par exemple (figure 4.3b et c). La symétrie sphérique n'est pas conservée.

Dans tous les cas, une description de la structure de l'étoile dans cette zone n'a plus grand sens; nous retiendrons simplement:

$$\phi(r) \cong 1 \quad (r \leq a f^{1/2}) \quad (4.24)$$

<sup>4</sup>Les indices renvoient aux régimes présentés plus loin pour une étoile ou une brosse plongée dans un fondu de chaînes  $P$ , situation qui généralise celle du présent paragraphe (solvant athermal  $P \simeq 1$ ).

Revenons un instant sur la statistique des chaînes. A petite échelle, il s'agit d'une statistique de chaîne gonflée (la taille  $\Lambda$  des blobs et le nombre  $g_\Lambda$  de monomères sont donnés par l'équation 4.21. A plus grande échelle, c'est un empilement de blobs qui s'éloignent du centre de l'étoile (figure 4.8); le numéro  $n$  du monomère et la distance  $r$  au centre s'obtiennent en résolvant l'équation différentielle

$$\frac{dn}{g_\Lambda} = \frac{dr}{\Lambda} \quad (4.25)$$

ou en écrivant le bilan du nombre de monomères:

$$nfa^3 = \iiint_{|r'| \leq r} \phi(r') d^3 r' \quad (4.26)$$

On obtient immédiatement, grâce aux équations 4.21, 4.22 et 4.24, la relation (voir la figure 4.8):

$$r \cong an^{3/5} f^{1/5} \quad (4.27)$$

Notons que les résultats 4.22, 4.24 et 4.27 peuvent se retrouver immédiatement par la méthode de Flory indiquée plus haut (équations 4.16, 4.18 et 4.19).

Comme dans le cas de la brosse (paragraphe 4.2.1), les bras de l'étoile fluctuent latéralement. Le rayon angulaire  $\theta_\Lambda$  d'un blob (vu depuis le centre de l'étoile) s'obtient par simple répartition de la surface angulaire entre les bras de l'étoile:

$$\theta_\Lambda^2 \cong \frac{4\pi}{f} \quad (4.28)$$

Le nombre  $B$  de blobs par chaîne est donné par  $B \cong \int_a^R \frac{dr}{\Lambda(r)} \cong \int_a^R \frac{dn}{f} (1/g)$ ; soit, en omettant des facteurs logarithmiques,  $B \cong N/g_\Lambda |_{r=R} \cong f^{1/2}$ . La fluctuation latérale de la chaîne est donc donnée, de manière analogue au cas des brosses (équation 4.7), par:

$$\theta_\perp \cong \theta_\Lambda \cdot B^{1/2} \cong f^{-1/4} \quad (4.29)$$

On a ici omis les facteurs numériques, mais il apparaît clairement que les  $f$  bras fluctuent d'autant moins latéralement qu'ils sont nombreux, même si l'extension angulaire  $\theta_\perp$  de la zone explorée par chaque bras est plus grande que celle du tube cône de taille  $\theta_\Lambda$  que l'on pourrait envisager de prime abord (équation 4.28 ci-dessus).

Nous généraliserons plus loin les résultats de ce paragraphe au cas où le solvant est remplacé par un fondu chimiquement identique aux bras de l'étoile (paragraphe 4.3.2).

### 4.3 Broses et étoiles en fondu

Nous envisageons maintenant le cas d'un solvant de haut poids moléculaire, autrement dit d'un fondu. Si le fondu est chimiquement identique aux chaînes greffées, il s'agit en fait d'une généralisation du cas du solvant athermal de la section 4.2. En effet, pour un polymère donné, un exemple de solvant athermal est un liquide de monomères ou de très courts oligomères. Dans ce cadre, nous présentons la statique d'une brosse (paragraphe 4.3.1) et d'une étoile (paragraphe 4.3.2) dans un fondu compatible. Nous présentons également la statique d'une brosse et d'une étoile dans un fondu incompatible (paragraphe 4.3.3), conséquence des considérations du paragraphe 3.2.5 sur une chaîne unique plongée dans un fondu incompatible.

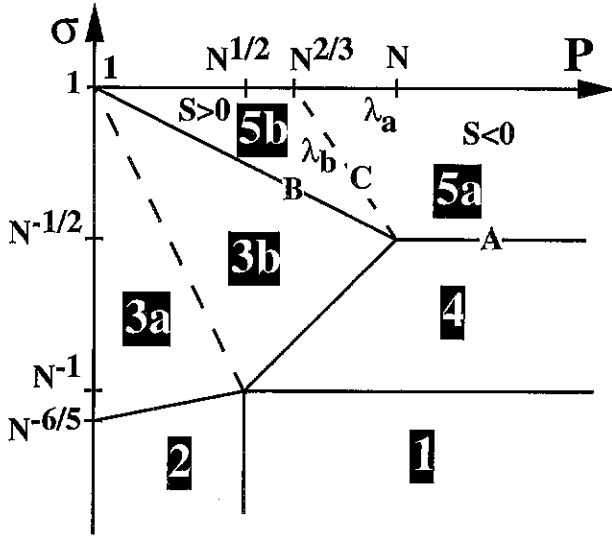


Figure 4.9: Structure d'une brosse de densité de greffage  $\sigma$  en présence d'un fondu compatible de poids moléculaire  $P$ . Régime 1: champignons  $R = aN^{1/2}$ ; 2: champignons  $R = aN^{3/5}P^{-1/5}$ ; 3: brosse  $h = aN\sigma^{1/3}P^{-1/3}$ ; 4: brosse  $h = aN^{1/2}$ ; 5: brosse  $h = aN\sigma$ .

Figure 4.9: Structure of a brush (grafting density  $\sigma$ ) exposed to a compatible melt (molecular weight  $P$ ). Regime 1: mushrooms  $R = aN^{1/2}$ ; 2: mushrooms  $R = aN^{3/5}P^{-1/5}$ ; 3: brush  $h = aN\sigma^{1/3}P^{-1/3}$ ; 4: brush  $h = aN^{1/2}$ ; 5: brush  $h = aN\sigma$ .

### 4.3.1 Brosse en fondu compatible

Le remplacement du solvant athermal (section 4.2.1) par un fondu chimiquement identique modifie la configuration de la brosse. Pour une chaîne unique, nous avons vu (paragraphe 4.2.2) que l'effet de volume exclu, qui a son origine dans l'entropie des molécules du solvant, est écranté d'un facteur  $1/P$  dans le cas d'un fondu (où  $P$  est la longueur des chaînes du fondu). Du fait de cet écrantage, dans des conditions par ailleurs similaires, l'extension de la brosse sera moindre en fondu qu'en solvant athermal (le solvant athermal correspond à la limite  $P \rightarrow 1$ ).

Ainsi, à faible densité de greffage, on aura un comportement de "champignons", directement déduit du cas d'une chaîne unique (paragraphe 3.2.2); un greffage modéré parvient à imposer une interpénétration latérale des chaînes; à plus fort greffage, on atteint même un régime de brosse sèche (les chaînes greffées réalisent une fraction volumique unité et les molécules du fondu sont expulsées). Ces résultats, que nous présentons maintenant plus en détail, sont dus à de Gennes [83], et à Aubouy, Fredrickson, Pincus et Raphaël [86]; les différents régimes sont présentés sur la figure 4.9.

Les résultats pour une chaîne unique (paragraphe 3.2.2) permettent de situer la densité de greffage  $\sigma_{c-b}$  pour laquelle les différentes chaînes greffées commencent à se toucher (figure 4.9, limite des zones 2 et 3a):

$$\sigma_{c-b} \cong \sigma_{2-3} \cong \frac{a^2}{R^2} \cong N^{-6/5} P^{2/5} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (4.30)$$

pour un fondu de chaînes courtes. Pour un fondu de chaînes plus longues (figure 4.9,

limite des zones 1 et 4), la limite intervient pour:

$$\sigma_{c-b} \cong \sigma_{1-4} \cong \frac{a^2}{R^2} \cong N^{-1} \quad (P \geq N^{1/2}) \quad (4.31)$$

Une analyse par la méthode de Flory conduit à écrire, de manière similaire à l'équation 4.2 (pour une brosse en bon solvant) et à l'équation 3.104 pour une longue chaîne unique, une énergie libre par chaîne greffée de la forme:

$$\frac{F}{kT} = \frac{h^2}{Na^2} + N \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{aN\sigma}{h} \quad (4.32)$$

On obtient par minimisation l'épaisseur de la brosse (figure 4.9, zones 3a et 3b):

$$h \cong aN\sigma^{1/3}P^{-1/3} \quad (4.33)$$

Comme dans le régime étiré d'une brosse Alexander-de Gennes en solvant athermal (équation 4.4), l'épaisseur  $h$  est linéaire en  $N$ , ce qui indique une invariance de la structure de la brosse selon l'axe vertical. On note la décroissance de  $h$  avec le poids moléculaire du fondu, comme il a été dit plus haut.

Remarquons que le premier terme (élastique) de l'équation 4.32 n'a de sens que pour une chaîne étirée ( $h \geq aN^{1/2}$ ). Ceci conduit à la limite

$$\sigma_{3-4} \cong PN^{-3/2} \quad (4.34)$$

entre les zones 3b et 4 de la figure 4.9.

La zone 4 ( $\sigma \leq \sigma_{3-4}$ , équation 4.34 et  $\sigma \leq \sigma_{1-4}$ , équation 4.22), correspond à des chaînes greffées encore gaussiennes: le volume exclu est trop écranté et est insuffisant pour étirer les chaînes. Les chaînes greffées s'interpénètrent donc latéralement sans se perturber. L'extension de la brosse est alors:

$$h \cong aN^{1/2} \quad (4.35)$$

On obtient une fraction volumique unité (équation 4.3) pour une densité de greffage

$$\sigma_{4-5} \cong N^{-1/2}, \quad (4.36)$$

qui marque la limite entre la zone 4 et la zone sèche (figure 4.9, zone 5): le fondu est alors expulsé de la brosse.

Revenons à la zone 3 (équation 4.33), la fraction volumique de la brosse (équation 4.3) s'écrit  $\phi \cong aN\sigma/h \cong \sigma^{2/3}P^{1/3}$ . Elle atteint l'unité pour une densité de greffage qui détermine la limite de la zone 3 décrite ci-dessus, et de la zone sèche (figure 4.9, zone 5):

$$\sigma_{3-5} \cong P^{-1/2}, \quad (4.37)$$

La zone 3 ( $\sigma \geq \sigma_{2-3}$ , équation 4.31,  $\sigma \geq \sigma_{3-4}$ , équation 4.34 et  $\sigma \leq \sigma_{3-5}$ , équation 4.37) est caractérisée par une même expression de l'épaisseur  $h$  de la brosse (équation 4.33). Mais la conformation des chaînes n'est pas la même dans les régions 3a et 3b. Pour  $P \cong 1$  (solvant athermal), on sait (d'après les considérations du paragraphe 4.2.1 sur

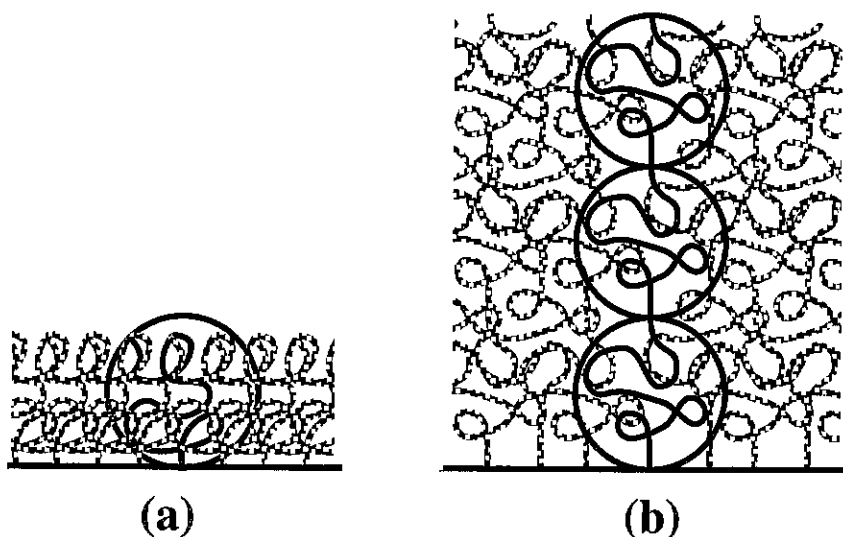


Figure 4.10: Structure locale d'une brosse exposée à un fondu compatible. (a) Dans le régime 4, les chaînes greffées ne sont pas étirées et se recouvrent latéralement. (b) Dans le régime 3b, les chaînes sont étirées et se recouvrent latéralement.

Figure 4.10: Local structure of a brush exposed to a compatible melt. (a) In regime 4, grafted chains are unstretched and overlap laterally. (b) In regime 3b, chains are stretched and overlap laterally.

la brosse Alexander-de Gennes) que les chaînes se présentent comme un empilement de blobs de taille  $\Lambda \cong D \cong a\sigma^{-1/2}$  (équation 4.5); les blobs des différentes chaînes greffées ne s'interpénètrent pas latéralement.

Dans la zone 3a, pour un fondu de faible poids moléculaire, la description est similaire, avec des blobs qui ont un comportement de chaîne unique, en fondu cette fois:

$$\Lambda \cong ag_{\Lambda}^{3/5} P^{-1/5} \cong D \cong a\sigma^{-1/2} \quad (4.38)$$

L'empilement de ces blobs (équation 4.6) redonne bien l'épaisseur de la brosse (équation 4.33). Mais ces blobs ne sont gonflés (et ne permettent donc d'écrire l'équation 4.38 ci-dessus) que si le fondu est constitué de chaînes suffisamment courtes  $P \leq g_{\Lambda}^1/2$  (équation 3.105). Pour  $P \simeq g_{\Lambda}^1/2$ , on atteint la limite de la zone 3b:

$$\sigma_{3a-3b} \simeq P^{-2} \quad (4.39)$$

Dans la zone 3a, les chaînes étaient gonflées aux échelles supérieures à celle du blob thermique  $\Lambda_{th} = aP$  (équation 3.108). Pour  $\sigma \simeq \sigma_{3a-3b}$ , la taille  $\Lambda_{th}$  du blob thermique devient de l'ordre de  $\Lambda$ ; dans la zone 3b, les chaînes sont donc gaussiennes à toute échelle inférieure à celle du blob  $\Lambda$ . Ainsi,

$$\Lambda = ag_{\Lambda}^1/2 \quad (4.40)$$

Mais la taille  $\Lambda$  des blobs n'est plus donnée par  $\Lambda = D = a\sigma^{-1/2}$  car les blobs des différentes chaînes greffées se recouvrent maintenant latéralement. Pour un blob  $\Lambda$ , on

peut écrire, de manière similaire à l'équation 4.32 pour la brosse:

$$\frac{F}{kT} = \frac{\Lambda^2}{g_{\Lambda} a^2} + g_{\Lambda} \cdot \frac{1}{P} \cdot \phi \quad (4.41)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique de la brosse. Par définition (paragraphe 3.1.3), le blob  $\Lambda$  est l'échelle spatiale en-dessous de laquelle les chaînes greffées sont gaussiennes, non perturbées (équation 4.40) et au-delà de laquelle elles s'étirent; les deux termes de l'expression 4.41 ci-dessus sont donc juste d'importance égale. Compte tenu des relations 4.3, 4.6 et 4.40, on obtient:

$$g_{\Lambda} = P^{2/3} \sigma^{-2/3} \quad (4.42)$$

$$\Lambda = a P^{1/3} \sigma^{-1/3} \quad (4.43)$$

L'épaisseur  $h = (N/g_{\Lambda})\Lambda$  de la brosse (équation 4.5) est donc toujours donnée par l'équation 4.33: cette relation est valable dans toute la zone 3, comme annoncé.

Dans la zone sèche enfin (zone 5 de la figure 4.9), la conformation des chaînes greffées ne dépend pas des propriétés du fondu (puisque'il a été expulsé de la brosse), du moins en première approximation<sup>5</sup>. L'épaisseur sèche (zone 5) est donnée par la condition que la fraction volumique (équation 4.3) est maximale, égale à l'unité:

$$h = aN\sigma \quad (4.44)$$

L'épaisseur  $h$  est encore linéaire en  $N$ : chaque chaîne est encore un empilement de blobs gaussiens. Les équations 4.6, 4.40 et 4.44 donnent accès à la taille des blobs:

$$\Lambda = a\sigma^{-1} \quad (4.45)$$

Tous ces régimes sont indiqués sur la figure 4.9, et la conformation des chaînes greffées est précisée sur la figure 4.10 dans certains cas.

### 4.3.2 Etoile en fondu compatible

Comme dans le cas de l'étoile Daoud-Cotton en bon solvant, la conformation d'une étoile ( $f$  bras de  $N$  monomères chacun) plongée dans un fondu de chaînes de même nature chimique ( $P$  monomères) est analogue à celle d'une brosse (section précédente), moyennant le choix précisé plus haut (équation 4.12) de la densité de greffage équivalente en fonction de la distance au centre. Les résultats, qui proviennent de deux travaux récents [87, 6], sont présentés sur la figure 4.11.

Un raisonnement simple permet, comme dans le cas de la brosse (paragraphe 4.3.1), d'accéder au rayon de giration  $R$  de l'étoile. Tout d'abord, l'encombrement stérique des monomères impose:

$$R^3 \geq N f a^3 \quad (4.46)$$

Par ailleurs, chacun des bras est dans un environnement chimiquement identique; sa conformation ne peut donc pas être moins étendue qu'une conformation idéale:

$$R \geq a N^{1/2} \quad (4.47)$$

<sup>5</sup>Nous verrons en détail l'importance de la pénétration du fondu dans la brosse, à la section 4.4.

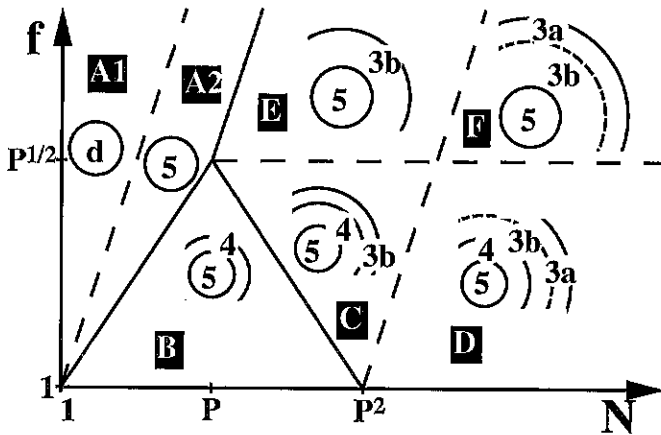


Figure 4.11: Structure d'une étoile plongée dans un fondu compatible. Si les bras (de longueur  $N$ ) sont courts (A), l'étoile est dense. Si les bras sont plus longs, d'autres zones apparaissent dans l'étoile (B, C, D); elles ont la structure d'une brosse dans certains régimes (5, 4, 3b, 3a) présentés sur la figure 4.9. Si l'étoile a un grand nombre de bras ( $f > P^{1/2}$ , la zone gaussienne 4 est absente (E, F).

Figure 4.11: Structure of a star immersed in a compatible melt. If the arms (length  $N$ ) are short, the star is dense (A). If the arms are longer, other zones appear inside the star (B, C, D). These zones have the same structures as those of a brush in regimes 5, 4, 3b, 3a, presented on figure 4.9. If the star has many arms ( $f > P^{1/2}$ , the Gaussian zone (4) is absent (E,F).

Enfin, un raisonnement à la Flory permet d'écrire, de manière analogue aux équations 4.15 et 4.32, une énergie libre pour l'étoile:

$$\frac{F}{kT} = f \cdot \frac{R^2}{Na^2} + Nf \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{Nfa^3}{R^3} \quad (4.48)$$

On en déduit par minimisation le rayon de giration d'une étoile aux bras longs:

$$R = aN^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5} \quad (N \geq P^2 f^{-2}, N \geq f^{1/2} P^{3/4}) \quad (4.49)$$

Cette expression, valable dans les régions C, D, E et F de la figure 4.11 recouvre en fait différents régimes quant à la structure de l'étoile. Notons la similarité avec les équations 3.105 et 4.16.

Une étoile aux bras très courts est totalement dense (la condition 4.46 intervient):

$$R = aN^{1/3} f^{1/3} \quad (N \leq f^2, N \leq f^{1/2} P^{3/4}) \quad (4.50)$$

Ceci correspond à la région A de la figure 4.11. Notons que pour une étoile en solvant athermal (limite  $P \rightarrow 1$ ), seule la région A1 ( $N \leq f^{1/2}$ ) est présente (section 4.2.3). Dans cette région, il n'existe pas de véritable étoile (à symétrie sphérique) car la surface de l'objet est insuffisante pour accueillir tous les bras:  $4\pi R^2 < f \cdot a^2$ . On se reportera à la discussion de l'étoile Daoud-Cotton (paragraphe 4.2.3) pour plus de détails sur ce point.

La région A2 de la figure 4.11 correspond en revanche à une véritable étoile, rendue dense par la densité du greffage (grand nombre de bras) et par la présence du fondu.

Les étoiles comportant peu de bras ( $f \leq P^{1/2}$ ), de longueur modérée, ont un rayon de giration intermédiaire entre le cas gonflé (équation 4.49) et le cas dense (équation 4.50), du fait de la condition 4.47:

$$R = aN^{1/2} \quad (f^2 \leq N \leq P^2 f^{-2}) \quad (4.51)$$

Ce régime correspond à la zone B de la figure 4.11; c'est l'apport principal de la référence [6] par rapport au travail antérieur [87].

Dans les régimes que nous avons cités (équations 4.49, 4.50 et 4.51), la structure de l'étoile est en fait complexe. Pour la décrire, nous ferons largement appel aux résultats sur la brosse en fondu (paragraphe 4.3.1).

### Conformation locale

Prenons une étoile à  $f$  bras (on supposera  $f \leq P^{1/2}$  dans ce qui suit) et intéressons-nous à la position typique  $r$  (distance au centre) du monomère  $n$  le long d'un bras. La densité de greffage équivalente est toujours donnée par  $\sigma/a^2 \simeq f/r^2$  (relation 4.20). Au départ de la zone A1 (figure 4.11), la densité de greffage vaut l'unité:

$$\sigma(r = af^{1/2}) \simeq \frac{fa^2}{r^2} \simeq 1 \quad (4.52)$$

On est donc dans la zone 5 de la brosse (figure 4.9); l'équation 4.44 permet d'écrire:

$$\frac{dh}{dN} = a\sigma = \frac{\Lambda}{g_\Lambda} \quad (4.53)$$

Compte tenu de l'équation 4.20, cette relation s'écrit dans le cas présent:

$$\frac{dr}{dn} = a \cdot \frac{fa^2}{r^2} \quad (4.54)$$

Il s'ensuit que l'on a:

$$r = an^{1/3} f^{1/3}, \quad (4.55)$$

transcription locale immédiate de la relation 4.50. Les caractéristiques du blob sont données par l'équation 4.45. Lorsqu'on atteint  $n = f^2$ , soit  $\sigma = n^{-1/2}$  (compte tenu des équations 4.20 et 4.54), on entre dans la zone 4 (équation 4.36). Les blobs qui constituent chacun des bras de l'étoile se recouvrent donc latéralement (en fait, ils se superposent même complètement à ce stade). On a alors:

$$\frac{dr}{dn} \simeq \frac{a}{n^{1/2}} \quad (4.56)$$

$$r \simeq an^{1/2} \quad (4.57)$$

Cette dernière relation est la transcription locale de l'équation 4.51.

Pour  $n = P^2 f^{-2}$ , les équations 4.20 et 4.57 indiquent que l'on atteint la zone 3b de la figure 4.9 (cf. équation 4.34). Les blobs des différents bras se recouvrent latéralement



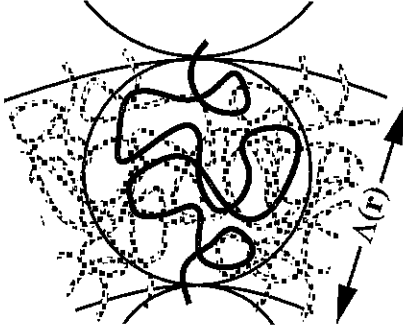


Figure 4.12: Structure locale d'une étoile plongée dans un fondu compatible, dans une zone de type 3b. Les blobs appartenant à chaque bras se recouvrent latéralement. Une telle zone est présente dans les régimes C, D, E et F de la figure 4.11.

Figure 4.12: Local structure of a star immersed in a compatible melt, in a zone of type 3b. Blobs from different arms overlap laterally. Such a zone is present in a star in regimes C, D, E, F of figure 4.11.

(figure 4.12), de manière similaire aux chaînes greffées de la brosse dans ce régime (figure 4.10b).

Compte tenu des équations 4.33 et 4.20, on a:

$$\frac{dr}{dn} = a\sigma^{1/3}P^{-1/3} = af^{1/3}\left(\frac{a}{r}\right)^{2/3}P^{-1/3}, \quad (4.58)$$

et donc:

$$r = an^{3/5}f^{1/5}P^{-1/5}, \quad (4.59)$$

transcription locale de l'équation 4.49.

Les blobs (cf. équations 4.42, 4.43 et 4.59) sont caractérisés par:

$$g_{\Lambda} = P^{2/3}(fa^2/r^2)^{-2/3} = n^{4/5}P^{2/5}f^{-2/5} \quad (4.60)$$

$$\Lambda = aP^{1/3}(fa^2/r^2)^{-1/3} = an^{2/5}P^{1/5}f^{-1/5} \quad (4.61)$$

Pour  $n = P^2f^{1/2}$ , on atteint la zone 3a (de type Alexander-de Gennes) de la brosse (cf. équations 4.20, 4.39 et 4.59): les équations 4.58 et 4.59 sont toujours valables; les blobs sont maintenant caractérisés (équations 4.20, 4.38 et 4.59) par les relations:

$$g_{\Lambda} = P^{1/3}\sigma^{-5/6} = nf^{-1/2} \quad (4.62)$$

$$\Lambda = a\sigma^{-1/2} = rf^{-1/2} = an^{3/5}f^{-3/10}P^{-1/5} \quad (4.63)$$

Les relations 4.55, 4.57 et 4.59 permettent de déterminer le profil de la fraction volumique  $\phi(r) \simeq (f dn a^3)/(4\pi r^2 dr)$  de l'étoile en fonction de la distance  $r$  au centre:

$$\phi(r) = 1 \quad (r \leq af, r \leq af^{1/2}P^{1/4}) \quad (4.64)$$

$$\phi(r) = f \frac{a}{r} \quad (af \leq r \leq aP f^{-1}) \quad (4.65)$$

$$\phi(r) = P^{1/3} f^{2/3} \left(\frac{a}{r}\right)^{4/3} \quad (r \geq af^{1/2} P^{1/4}, r \geq aP f^{-1}) \quad (4.66)$$

Le rayon de giration de l'étoile est donné par la condition intégrale:

$$N f a^3 = \int_0^R \phi(r) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (4.67)$$

en cohérence avec les relations 4.49, 4.50 et 4.51.

### Structure de l'étoile

Ce qui précède permet de décrire la structure d'une étoile ayant un petit nombre de bras ( $f \leq P^{1/2}$ ) très longs (figure 4.11, zone D). Elle est constituée de plusieurs régions concentriques. Au centre se trouvent la zone de branchement (jusqu'à  $r \simeq af^{1/2}$ ) puis la zone dense 5, jusqu'à  $r = af$  (équation 4.64). Ensuite, c'est la région 4 gaussienne (équation 4.65). Ce sont enfin les régions gonflées: 3b jusqu'à  $r = aP f^{1/2}$ , puis 3a au-delà (équation 4.66). La conformation des bras dans toutes ces régions (structure en blobs) est celle décrite dans les pages qui précèdent (équations 4.52 à 4.63).

Une étoile ayant des bras toujours en petit nombre ( $f \leq P^{1/2}$ ) mais plus courts, a la même structure, mais les régions externes sont absentes. Il s'agit donc d'une étoile des zones C, B ou même A (figure 4.11).

De façon similaire, une étoile ayant des bras plus nombreux ( $f \geq P^{1/2}$ ) et très longs (zone F) est constituée d'une zone dense 5, et des zones gonflées 3b et 3a (il n'y a pas de zone intermédiaire gaussienne). Si ses bras sont moins longs, les régions 3a ou même 3b sont absentes, et l'étoile se situe dans les zones E ou A (figure 4.11).

### 4.3.3 Broses et étoiles en fondu incompatible

Nous étudions successivement le cas d'une brosse et celui d'une étoile dans un fondu incompatible. Nous nous appuyons sur les résultats concernant l'interface entre deux fondus incompatibles (paragraphe 3.2.4) et la conformation d'une chaîne unique plongée dans un fondu incompatible (paragraphe 3.2.5).

#### Brosse en fondu incompatible

Comme nous l'avions indiqué aux paragraphes 3.2.4 et 3.2.5, lorsque les chaînes en présence sont suffisamment courtes, la dissemblance chimique n'a pas d'effet car l'entropie de translation et de conformation des chaînes supplante alors la répulsion enthalpique. Ainsi, si  $N < \chi^{-1}$  et  $P < \chi^{-1}$ , l'état de la brosse n'accuse aucun changement par rapport au cas d'une brosse en fondu chimiquement identique (paragraphe 4.3.1).

Au contraire, lorsque

$$\chi > N^{-1}, \quad (4.68)$$

le diagramme de conformation de la brosse (figure 4.9) est modifié dans la région correspondant à  $P \geq \chi^{-1}$  (cf. équation 3.116). Comme dans le cas d'une chaîne  $N$  unique, la

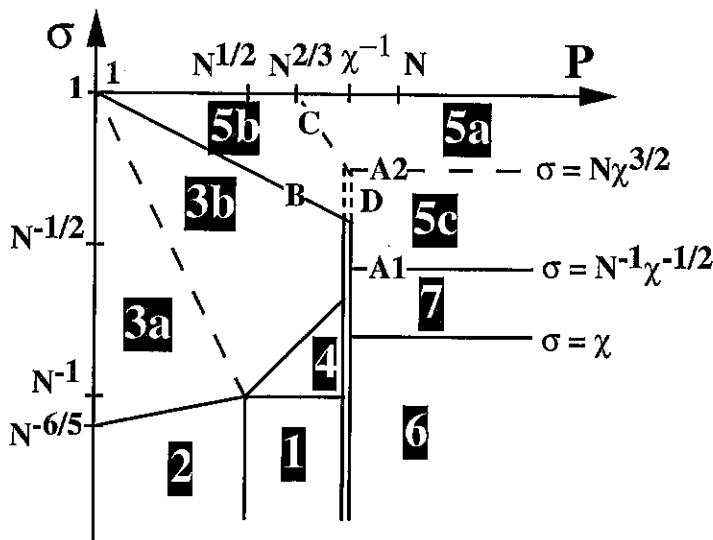


Figure 4.13: Structure d'une brosse plongée dans un fondu incompatible ( $N^{-1} \leq \chi \leq N^{-2/3}$ ). Le diagramme compatible (figure 4.9,  $\chi < N^{-1}$ ) est modifié pour un fondu de chaînes longues ( $P > \chi^{-1}$ ). Le régime sec (5a, 5b et 5c) est étendu par rapport au cas compatible. Régimes 6 et 7: incompatibilité marginale.

Figure 4.13: Structure of a brush immersed in an incompatible melt ( $N^{-1} \leq \chi \leq N^{-2/3}$ ). The "compatible" diagramme (figure 4.9,  $\chi < N^{-1}$ ) is modified for a melt of long chains ( $P > \chi^{-1}$ ). The dry regime (5a, 5b et 5c) is broadened as compared to the compatible situation. Regimes 6 et 7: marginal incompatibility.

transition qui apparaît pour:

$$P \sim \chi^{-1}, \quad (4.69)$$

s'accompagne de certaines discontinuités (figure 4.13), tout au moins dans l'approche en lois d'échelles qui est la nôtre ici. Examinons les nouveaux régimes qui apparaissent pour  $\chi > N^{-1}$  (équation 4.68).

### Brosse sèche

Le régime de brosse sèche (zone 5 de la figure 4.9) est maintenant un peu plus étendu pour  $P \geq \chi^{-1}$  (figure 4.13). Ainsi, il apparaît un nouveau sous-régime 5c, avec une nouvelle longueur de pénétration  $\lambda$ . Nous l'étudierons en détail au paragraphe 4.4.2 (la section 4.4 tout entière est consacrée à la situation de brosse sèche et à l'étude de la longueur de pénétration). Ce régime 5c est caractérisé par l'extension de brosse sèche,

$$h_0 = aN\sigma, \quad (\sigma_{7-5c} \leq \sigma) \quad (4.70)$$

ainsi que par une longueur de pénétration

$$\lambda = \lambda_c = a\chi^{-1/2} \quad (4.71)$$

Notons également que pour  $P \sim \chi^{-1}$  (équation 4.69), la longueur de pénétration varie de façon brusque entre les régimes 5b et 5c (paragraphe 4.4.2). La limite de ce régime, aux

faibles densités de greffage (paragraphe 4.4.2), est donnée par:

$$\sigma_{7-5c} = N^{-1}\chi^{-1/2} \quad (4.72)$$

Pour cette valeur de la densité de greffage, la pénétration est totale et l'on a donc (équations 4.70, 4.71 et 4.72):

$$\lambda = h_0 = aN\sigma = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma = \sigma_{7-5c} = N^{-1}\chi^{-1/2}) \quad (4.73)$$

### Faibles densités de greffage

Nous avons vu, au paragraphe 3.2.5, que la dissemblance chimique faisait apparaître un nouveau régime de conformation de la chaîne (incompatibilité marginale). Très naturellement, ce régime est présent pour la brosse aux faibles densités de greffage: c'est le régime 6 de la figure 4.13. C'est un régime champignons (paragraphe 4.2.1), caractérisé par un rayon de giration des chaînes indépendant de leur degré de polymérisation (équation 3.153):

$$R = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma \leq \sigma_{6-7} = \chi) \quad (4.74)$$

Les chaînes greffées viennent à interagir (fin du régime champignons) lorsque la densité de greffage vaut  $\sigma = a^2/R^2$ , soit pour:

$$\sigma_{6-7} = \chi \quad (4.75)$$

L'extension de la brosse vaut alors:

$$h = R = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma = \sigma_{6-7} = \chi) \quad (4.76)$$

### Régime intermédiaire

Il apparaît aussi un régime (zone 7 de la figure 4.13) intermédiaire entre les régimes 6 et 5c:

- Pour  $\sigma = \sigma_{6-7}$ , on a  $h = a\chi^{-1/2}$  (équation 4.76).
- Pour  $\sigma = \sigma_{7-5c}$ , on a aussi  $h = a\chi^{-1/2}$  (équation 4.73).

Le rapprochement des points de greffage (de  $\sigma = \sigma_{6-7}$  à  $\sigma = \sigma_{7-5c}$ ) ne peut en aucun cas diminuer l'extension de la brosse. L'épaisseur de la brosse dans ce régime 7 intermédiaire est donc donnée par:

$$h = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma_{6-7} = \chi \leq \sigma \leq \sigma_{7-5c}) \quad (4.77)$$

Il s'agit donc d'une brosse où les chaînes se recouvrent latéralement, sans pour autant s'étirer au-delà du rayon de giration d'une chaîne unique (équation 4.74), exactement comme dans le régime 4 du diagramme de la brosse en fondu compatible (figure 4.9 et figure 4.10a).

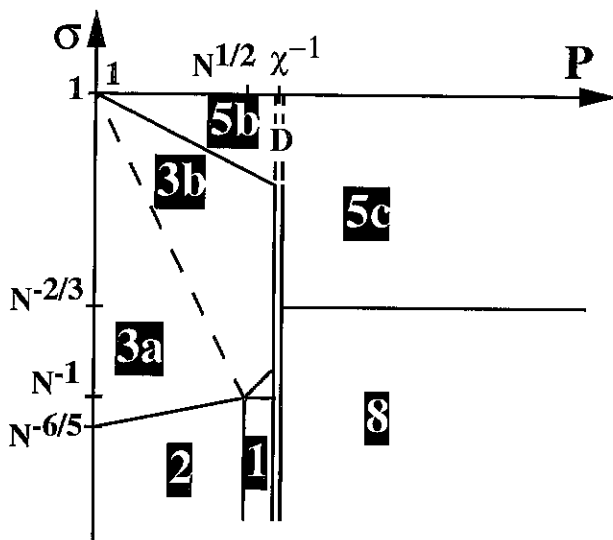


Figure 4.14: Brosse plongée dans un fondu incompatible: incompatibilité moyenne ( $N^{-2/3} \leq \chi \leq N^{-1/2}$ ). Régime 8: champignons denses.

Figure 4.14: Brush immersed in an incompatible melt: medium-strength incompatibility ( $N^{-2/3} \leq \chi \leq N^{-1/2}$ ). Regime 8: dense mushrooms.

### Incompatibilité plus importante

Les équations 4.72 et 4.75 montrent que lorsque

$$\chi \sim N^{-2/3}, \quad (4.78)$$

le régime intermédiaire 7 disparaît. Le sous-régime 5a du régime 5 de brosse sèche (que nous étudierons au paragraphe 4.4.2) disparaît aussi. Enfin, le régime 6, correspondant à des champignons dans l'état d'incompatibilité marginale (cf. paragraphe 3.2.5), cède la place au régime 8 (figures 4.14 et 4.15); les champignons sont alors effondrés et forment des globules denses (équation 3.148):

$$R = aN^{1/3} \quad (4.79)$$

L'interface de ceux-ci avec le fondu a pour extension (équation 3.149):

$$\lambda = a\chi^{-1/2} \quad (4.80)$$

On passe ainsi directement de ce régime 8 de champignons denses au régime 5c de brosse sèche; la limite est donnée par:

$$\sigma_{8-5c} = N^{-2/3} \quad (\chi \geq N^{-2/3}) \quad (4.81)$$

Ainsi, au-delà de  $\chi \sim N^{-2/3}$ , on obtient pour la brosse un régime d'*incompatibilité moyenne* (figure 4.14):

$$N^{-2/3} \leq \chi \leq N^{-1/2}, \quad (4.82)$$

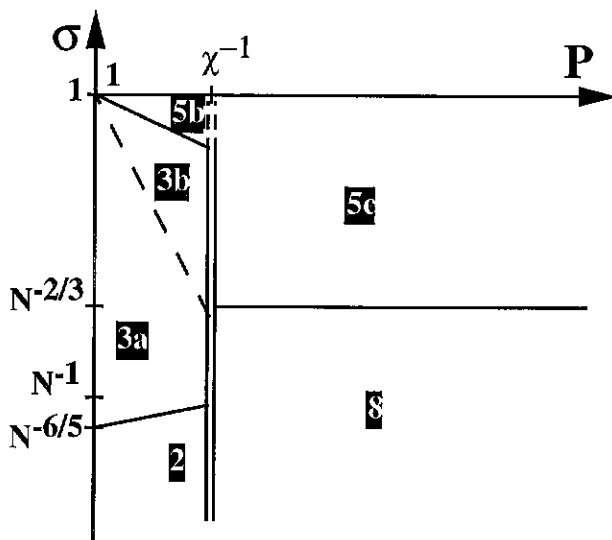


Figure 4.15: Brosse plongée dans un fondu incompatible: incompatibilité forte ( $N^{-1/2} \leq \chi$ ).

Figure 4.15: Brush immersed in an incompatible melt: strong incompatibility ( $N^{-1/2} \leq \chi$ ).

et un régime d'*incompatibilité forte* (figure 4.14), dans lequel les régimes 1 et 4 de la brosse en fondu compatible (figure 4.9) ont eux aussi disparu:

$$N^{-1/2} \leq \chi \quad (4.83)$$

Les différents régimes 2, 3a, 3b et 5b décrits ci-dessus demeurent inchangés<sup>6</sup>.

### Étoile en fondu incompatible

Les propriétés statiques d'une étoile en fondu incompatible se déduisent immédiatement des considérations qui précèdent concernant une brosse, ainsi que des propriétés d'une chaîne unique, décrites au paragraphe 3.2.5. Nous ne faisons donc qu'énoncer les différents régimes. Pour une étoile de chimie donnée ( $f$  bras de longueur  $N$  monomères chacun), les figures 4.16 et 4.17 donnent le rayon de giration en fonction des paramètres extérieurs: longueur  $P$  des chaînes du fondu et paramètre enthalpique  $\chi$ .

Dans tous les cas, lorsque la dissemblance chimique est suffisamment faible ( $\chi \rightarrow 0$ ), on retrouve les régimes obtenus au paragraphe 4.3.2 pour une étoile en fondu compatible. Au-delà, on observe une extension supplémentaire du régime de l'étoile dense: pour une étoile ayant peu de bras ( $f \leq N^{1/2}$ ), apparition de la zone 5 dans la figure 4.16; pour une étoile aux bras plus nombreux ( $f \geq N^{1/2}$ ), extension de la zone 5 aux petits  $P$  pour  $\chi > f^{2/3} N^{-4/3}$  dans la figure 4.17. Le régime d'incompatibilité marginale est également présent pour une étoile comportant peu de bras, dans un fondu de chaînes longues (zone 7 de la figure 4.16).

<sup>6</sup>D. R. M. Williams [88] a montré que des chaînes greffées en mauvais solvant ont tendance à s'aggréger en formant des micelles de plusieurs chaînes. Un comportement analogue est probable dans le cas présent d'un fondu incompatible; nous n'avons pas étudié cet aspect.

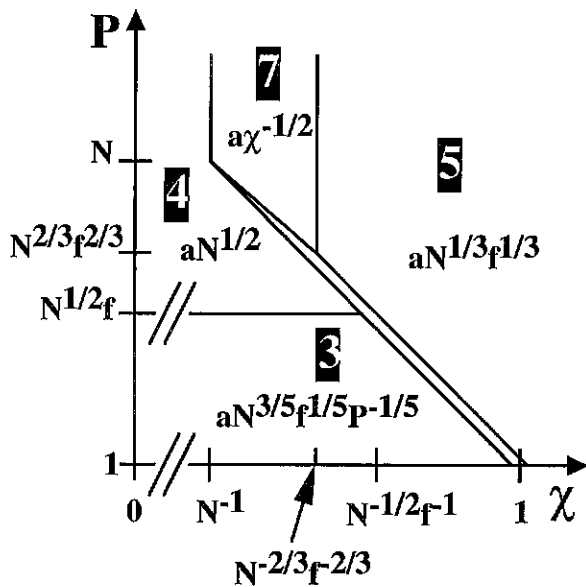


Figure 4.16: Oligo-étoile ( $f \leq N^{1/2}$ ) plongée dans un fondu incompatible: régimes gonflé (3), gaussien (4), dense (5) et d'incompatibilité marginale (7).

Figure 4.16: Star with few arms ( $f \leq N^{1/2}$ ) immersed in an incompatible melt: swollen (3), Gaussian (4), dense (5) and marginal incompatibility (7) regimes.

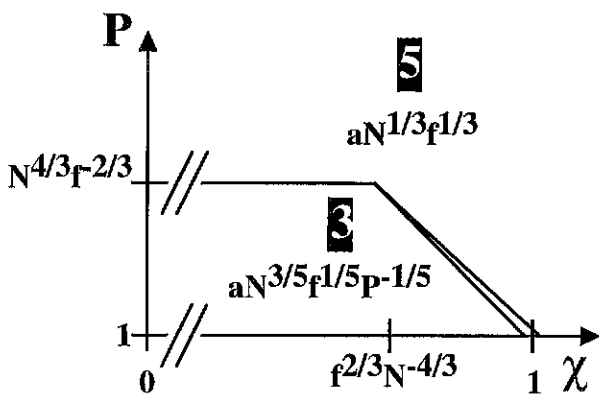


Figure 4.17: Étoile (bras nombreux,  $f \geq N^{1/2}$ ) plongée dans un fondu incompatible: régimes gonflé (3) et dense (5).

Figure 4.17: Star (with many arms,  $f \geq N^{1/2}$ ) immersed in an incompatible melt: swollen (3) and dense (5) regimes.

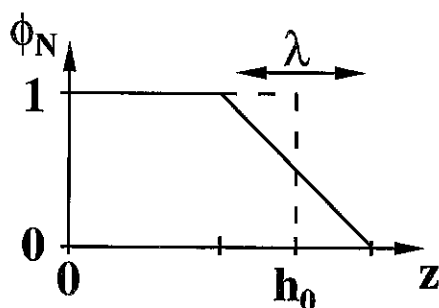


Figure 4.18: Profil de fraction volumique d'une brosse sèche. Le profil échelon  $\phi_0(z)$  (en pointillés) est en fait adouci en un profil  $\phi_\lambda(z)$  pour lequel l'interface est étendue sur une distance  $\lambda$ . L'épaisseur sèche  $h_0$  est fixée par la longueur des chaînes et par la densité de greffage, du fait de l'incompressibilité du polymère (équation 4.84).

Figure 4.18: Volume fraction profile of a dry brush. The step profile  $\phi_0(z)$  (dashed line) is smoothed (profile  $\phi_\lambda(z)$ ) and the interface is spread over a distance  $\lambda$ . The dry thickness  $h_0$  is fixed by the chain length and the grafting density, due to the polymer incompressibility (equation 4.84).

On notera la grande similitude entre le comportement d'une étoile ayant peu de bras (figure 4.16) et celui d'une chaîne unique (limite  $f \rightarrow 1$  d'un faible nombre de bras, figure 3.26b).

## 4.4 Brosse sèche et longueur de pénétration

Une brosse est dite sèche lorsque le solvant est essentiellement absent, repoussé au-delà du volume de la brosse. Pour une brosse en bon solvant (paragraphe 4.2.1), cette situation n'est atteinte que dans la limite d'une densité de greffage maximale  $\sigma \rightarrow 1$ . Lorsqu'on utilise comme solvant un polymère fondu compatible, en revanche (paragraphe 4.3.1), ce régime sec est bien plus étendu (équations 4.36 et 4.37, figure 4.19).

La conformation des chaînes greffées de la brosse sèche est essentiellement indépendante des caractéristiques du fondu (poids moléculaire notamment), puisque celui-ci est exclu de la brosse. En particulier, du fait de l'incompressibilité des chaînes, l'épaisseur sèche de la brosse est fixée (équation 4.44):

$$h_0 \cong aN\sigma \quad (4.84)$$

Cependant, l'interface entre la brosse et le fondu n'est pas "raide": le fondu pénètre dans la brosse sur une distance  $\lambda$  (voir la figure 4.18). Cette pénétration a des conséquences sur les propriétés de mouillage de ce système, tant du point de vue statique (évaluation de l'énergie de l'interface) que du point de vue dynamique: l'interpénétration de la brosse et du fondu peut donner lieu à des enchevêtrements qui modifient les écoulements à cet interface (glissement, voir le chapitre 5). On ne rappellera pas ici les principes du mouillage. Le lecteur pourra par exemple consulter la référence [89].

Dans cette section, nous évaluons la longueur de pénétration  $\lambda$  du fondu dans la brosse. Celle-ci a été calculée en 1993 par Leibler, Ajdari, Mourran, Coulon et Châtenay [90]; nous présentons également un prolongement de ce travail [7].



L'interpénétration résulte d'un équilibre entre deux effets liés à l'entropie des molécules du fondu, qui favorisent l'élargissement de l'interface, et un effet lié à l'élasticité des chaînes de la brosse, qui a tendance à l'amincir.

- L'entropie de translation des molécules du fondu contribue à l'énergie libre de l'interface. Ce terme  $F_{\text{trans}}$  a été calculé plus haut (équation 3.123). Dans le cas présent cependant, les chaînes  $N$  n'ont aucun degré de liberté de translation (elles sont greffées): seule la contribution des chaînes  $P$  demeure.
- Lorsque la largeur de l'interface est plus petite que l'extension typique des molécules du fondu ( $\lambda < aP^{1/2}$ ), de nombreuses conformations des chaînes libres (celles qui traverseraient l'interface) sont interdites. Mais cette perte même d'entropie est réduite lorsque l'interface s'épaissit; la contribution correspondante  $F_{\text{conf}}$  (équation 3.120) à l'énergie libre interfaciale, quoique positive, est donc une fonction décroissante de  $\lambda$  et favorise également une interface diffuse.
- Du fait de l'incompressibilité du polymère, la pénétration du fondu dans la brosse sur une distance  $\lambda$  donne lieu corrélativement à une extension de celle-ci au-delà de son épaisseur sèche  $h_0$  (équation 4.84). Le coût élastique  $F_{\text{brosse}}$  qui correspond à cet étirement supplémentaire limite, quant à lui, la pénétration du fondu dans la brosse.

Nous calculons tout d'abord l'énergie élastique de la brosse lorsqu'elle est perturbée par la pénétration du fondu (paragraphe 4.4.1). Nous évaluons ensuite la longueur de pénétration  $\lambda$  et nous précisons la structure des chaînes de la brosse dans l'interface (paragraphe 4.4.2). Nous déduisons enfin les propriétés statiques de mouillage du fondu sur la brosse; en particulier, il existe un régime où le mouillage est total, quoique la pénétration du fondu dans la brosse soit seulement partielle (paragraphe 4.4.3).

Nous menons les calculs en utilisant simplement un profil de concentration affine (figure 4.18): nous supposons qu'une forme plus sophistiquée (et plus réaliste) n'apporte que de simples corrections à l'énergie libre et à la valeur résultante de la longueur de pénétration.

#### 4.4.1 Énergie élastique de la brosse

La pénétration du fondu dans la brosse requiert un certain volume. La brosse est initialement dense (sèche) et le polymère est essentiellement incompressible; la pénétration implique donc un déplacement réciproque d'une partie de la masse de la brosse vers le fondu. Puisque les chaînes qui la constituent sont greffées, ce déplacement de masse s'accompagne d'un étirement supplémentaire de ces chaînes. Ce surcroît d'étirement a un coût élastique, que nous nous proposons maintenant d'évaluer.

L'évaluation du coût élastique passe par la connaissance de la conformation des chaînes greffées, dans la situation non perturbée comme dans la situation interpénétrée. Nous avons indiqué plus haut (équations 4.44 et 4.45) la structure de la brosse sèche telle qu'on peut la décrire dans le cadre des lois d'échelle [83, 86]. Cette approche est insuffisante pour aborder la question de la longueur de pénétration: on ne peut faire l'économie de

l'approche de Milner, Witten et Cates <sup>7</sup>. Celle-ci a été développée pour le cas d'une brosse sèche [91], peu de temps après les travaux initiaux concernant la brosse en bon solvant (paragraphe 4.2.2). Nous reprenons les notations de ce paragraphe 4.2.2:

- La conformation  $z(n, \rho)$  des chaînes (où  $n$  est le numéro du monomère et  $z$  la distance à la paroi) ne dépend que de la position  $\rho$  de leur extrémité libre (équation 4.10).
- Le profil de distribution  $\epsilon(\rho)$  des extrémités libres (normalisé par la relation 4.9) est lié à la fraction volumique  $\phi(z)$  par la relation 4.13 lorsque la conformation  $z(n, \rho)$  des chaînes est connue.

Le champ auto-cohérent  $V(z)$ , qui décrit l'interaction locale de chaque chaîne avec son environnement, était directement lié à la fraction volumique  $\phi(z)$  dans le cas de la brosse en bon solvant (équation 4.8), puisqu'il rendait compte des interactions de volume exclu entre chaînes, médiées par le solvant (paragraphe 3.1.5). Dans le cas de la brosse sèche [91], l'interaction entre les chaînes est bien plus importante puisque celles-ci occupent l'espace de façon dense. Le potentiel  $V_0(z)$  n'est donc plus relié directement à la fraction volumique, mais l'argument d'isochronie, dans une analogie avec une particule classique (voir paragraphe 4.2.2), demeure valable et prouve que  $V_0(z)$  est parabolique:

$$V_0(z) \simeq \frac{kT}{N^2 a^2} (h_0^2 - z^2) \quad (4.85)$$

dans le cas présent d'une brosse sèche non perturbée. Par ailleurs, la conformation  $z(n, \rho)$  des chaînes conserve la même forme (cf. équation 4.11):

$$z = \rho \cdot \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right), \quad (4.86)$$

Seule la distribution des extrémités libres (équation 4.14) est changée. Pour une brosse sèche sans interpénétration, d'épaisseur  $h_0$ , elle s'écrit [91]:

$$\epsilon_0(\rho, h_0) = \frac{\rho}{Na\sqrt{h_0^2 - \rho^2}} \quad (4.87)$$

Deux méthodes sont envisageables pour évaluer le coût élastique dû à l'étirement supplémentaire des chaînes:

- Il est possible [90] d'évaluer l'énergie élastique de la brosse mise en jeu lorsque les monomères du fondu ont pénétré à l'intérieur de la brosse, en sommant la valeur du potentiel  $V(z)$  en tous les points de l'espace occupés par un monomère du fondu; cela revient à convoluer le potentiel avec le profil de concentration. Le coût dû à l'interpénétration s'obtient par différence entre les situations interpénétrée et non-interpénétrée. Comme seul le potentiel  $V_0(z)$  de la brosse non-interpénétrée est connu, l'énergie élastique de la brosse dans le cas interpénétré est évalué à partir du potentiel non perturbé  $V_0(z)$ .

<sup>7</sup> Un argument simple permettra de s'en convaincre. La longueur de pénétration concerne la frange externe de la brosse. Or, dans l'approche Milner-Witten-Cates, l'étirement des chaînes est moindre près de leur extrémité libre, alors qu'elle est uniforme dans l'approche Alexander-de Gennes (égale à sa valeur moyenne). On s'attend donc à ce que les extrémités de chaînes soient plus difficiles à étirer dans l'approche Alexander-de Gennes, donc à une sous-évaluation de la longueur de pénétration dans ce cadre. Nous établirons plus loin (équation 4.133) le bien-fondé de ces considérations qualitatives.

- On s'affranchit de cette approximation en explicitant la conformation  $z(n, \rho)$  des chaînes et la distribution  $\epsilon(\rho)$  des extrémités libres dans la situation interpénétrée. Cela est possible [7], et fournit même une méthode plus générale, en justifiant une évaluation très simple de l'énergie élastique de la brosse pour tout profil de concentration, par convolution de l'énergie élastique d'une brosse sèche non perturbée avec le profil de concentration réel.

Nous présentons maintenant ces deux méthodes.

### Evaluation à partir du potentiel auto-cohérent

La première méthode [90] consiste donc à calculer le potentiel de tous les monomères de la brosse dans l'une et l'autre situations:

$$F_{\text{brosse}} = \int \{V_\lambda(z) \cdot [1 - \phi_\lambda(z)] - V_0(z) \cdot [1 - \phi_0(z)]\} \frac{dz}{a^3} \quad (4.88)$$

Le potentiel auto-cohérent  $V_\lambda(z)$  en présence d'interpénétration est remplacé, par souci de simplification, par le potentiel non perturbé  $V_0(z)$  (équation 4.85). Le profil élargi  $\phi_\lambda(z)$  de fraction volumique et le profil échelon  $\phi_0(z)$  sont indiqués sur la figure 4.18. Le surcroît d'énergie élastique résultant s'écrit:

$$\frac{F_{\text{brosse}}}{kT} \simeq \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} \quad (4.89)$$

### Evaluation par une simple convolution

L'énergie élastique de la brosse sèche non perturbée (profil échelon  $\phi_0(z)$ ) s'obtient immédiatement en lois d'échelle. Le premier terme des équations 4.2 et 4.32 prend en compte une seule chaîne greffée. Par unité de surface, on a donc:

$$F_{\text{él}} = \frac{\sigma}{a^2} \cdot \frac{h^2}{Na^2} = \frac{h^3}{N^2 a^5}, \quad (4.90)$$

où l'épaisseur  $h$  et la densité de greffage  $\sigma$  sont liées par l'équation 4.84. Pour un profil quelconque, l'énergie élastique de la brosse s'obtient par convolution de l'expression 4.90 ci-dessus avec la dérivée du profil de concentration [7] (voir plus loin la justification de l'équation 4.110).

En particulier, le surcroît d'énergie élastique dû à la pénétration s'écrit simplement:

$$\begin{aligned} F_{\text{brosse}} &= \left\{ \int -\frac{d\phi_\lambda}{dh} \cdot F_{\text{él}}(h) dh \right\} - \{F_{\text{él}}(h_0)\} \\ &= \left\{ \int_{h_0-\lambda}^{h_0+\lambda} \frac{1}{\lambda} \cdot kT \frac{h^3}{N^2 a^5} dh \right\} - kT \frac{h_0^3}{N^2 a^5} \\ &= kT \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} \end{aligned} \quad (4.91)$$

On retrouve donc le résultat de la première méthode (équation 4.89).

Cette méthode de convolution (cf. équation 4.110 et la justification qui la précède) permet en fait de calculer l'énergie élastique associée à tout profil de concentration pour la brosse <sup>8</sup>. A titre d'exemple, il est possible de retrouver ainsi le profil de concentration parabolique de la brosse en bon solvant. L'énergie libre totale d'une telle brosse s'écrit en effet:

$$\frac{F_{\text{tot}}}{kT} = \int_0^h dz \left\{ -\frac{z^3}{N^2 a^5} \cdot \frac{d\phi(z)}{dz} \right\} + \int_0^\infty \frac{dz}{a^3} \cdot \phi^2(z) - \mu \int_0^\infty \frac{dz}{a^3} \phi(z) \quad (4.92)$$

Le premier terme est l'énergie élastique (équation 4.110); le deuxième est le terme de pression osmotique, écrit dans la limite d'une faible concentration de chaînes greffées, et qui traduit l'entropie des molécules du solvant (paragraphe 3.1.5). Le multiplicateur de Lagrange,  $\mu$ , a été introduit pour forcer la condition de normalisation de la quantité de matière greffée:  $\int_0^\infty \frac{dz}{a} \phi(z) \equiv \sigma N$ . A une constante additive près, l'énergie libre de la brosse en bon solvant (équation 4.92) s'écrit donc:

$$\frac{F_{\text{tot}}}{kT} = \int_0^h \frac{dz}{a^3} \left[ \phi(z) + \frac{z^2}{N^2 a^2} - \mu \right]^2 \quad (4.93)$$

Le profil parabolique de Milner, Witten et Cates (équation 4.12) s'en déduit après une minimisation immédiate <sup>9</sup>.

### Justification de la deuxième méthode

Pour établir la forme très simple (équation 4.110, voir plus loin) de l'énergie élastique d'une brosse de profil  $\phi(z)$  donné, il nous faut analyser les propriétés de la solution de Milner, Witten et Cates.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 4.2.2, l'approche Milner-Witten-Cates est de type champ moyen; les quantités sont moyennées dans les deux directions parallèles à l'interface; elles dépendent donc de la seule distance à la paroi solide: fraction volumique  $\phi(z)$ , distribution des extrémités libres  $\epsilon(\rho)$ , conformation des chaînes  $z(n, \rho)$ .

Dans l'approche en champ moyen, les interactions des chaînes greffées entre elles, et éventuellement avec les autres molécules, se font par l'intermédiaire de la fraction volumique  $\phi(z)$ . Par conséquent, pour un profil de concentration  $\phi(z)$  donné, les chaînes greffées ont toute latitude pour ajuster leur conformation (position  $z(n, \rho)$  des monomères et distribution  $\epsilon(\rho)$  des extrémités libres) afin de rendre minimale l'énergie élastique globale  $F_{\text{él}}$  de la brosse:

$$\frac{F_{\text{él}}}{kT} \equiv \int_0^\infty \frac{d\rho \epsilon(\rho)}{a^2} \left\{ \int_0^N dn \frac{1}{2} \left( \frac{\partial z(\rho, n)}{a \partial n} \right)^2 \right\} \quad (4.94)$$

<sup>8</sup>Le profil de distribution  $\epsilon(\rho)$  des extrémités libres de chaînes se calcule également immédiatement par convolution, cf. équation 4.109.

<sup>9</sup>Cette obtention du profil parabolique pour une brosse en bon solvant rappelle celle de Pincus [92]: en prenant une forme très simplifiée  $\epsilon(z) \equiv \phi(z)/N$  de la distribution d'extrémités libres, il obtient l'énergie élastique  $\int_0^h \frac{dz}{a^3} \left\{ \frac{z^2}{N a^2} \cdot \frac{\phi_N(z)}{N} \right\}$ , qui n'est autre que le premier terme de l'équation 4.92.

Cette expression peut s'écrire de façon légèrement différente: la conformation  $z(n, \rho)$  des chaînes est une fonction croissante <sup>10</sup> de  $n$ ; on peut donc inverser  $z(n, \rho)$  en  $n(\rho, z)$  et reformuler (équation 4.94):

$$\frac{F_{\text{él}}}{kT} = \int_0^\infty \frac{d\rho \epsilon(\rho)}{a^4} \left\{ \int_0^\rho dz \frac{1}{2} \left( \frac{\partial n(\rho, z)}{\partial z} \right)^{-1} \right\} \quad (4.95)$$

Dans le cas d'un profil de concentration carré (en échelon), pour une brosse sèche sans interpénétration, d'épaisseur  $h_0$ , la solution à ce problème de minimisation de  $F_{\text{él}}$  est celle de Milner, Witten et Cates: distribution  $\epsilon_0(\rho, h_0)$  des extrémités donnée par l'équation 4.87, et conformation des chaînes (équation 4.86) donnée par:

$$n_0(\rho, z) = \frac{2N}{\pi} \arcsin \left( \frac{z}{\rho} \right) \quad (4.96)$$

Cette solution satisfait à la condition  $\phi(z) = 1$  sur la fraction volumique, pour tout  $z \leq h_0$ ,  $\phi(z) = 0$  au-delà, d'après la relation (équation 4.13):

$$\phi(z) \equiv \int_z^\infty d\rho \epsilon(\rho) \left( \frac{a \partial n(\rho, z)}{\partial z} \right), \quad (4.97)$$

Dans le cas général qui nous intéresse, il est également possible de trouver une solution  $\epsilon^*(\rho)$  (distribution d'extrémités) et  $n^*(\rho, z)$  (conformation des chaînes) qui minimise l'énergie élastique (équation 4.95) en satisfaisant à l'équation 4.97 ci-dessus pour un profil de fraction volumique  $\phi(z)$  quelconque donné.

Ecrivons en effet que les fonctions  $\epsilon^*(\rho)$  et  $n^*(\rho, z)$  minimisent  $F_{\text{él}}$  pour un profil de concentration (cf. équation 4.97) donné par:

$$\phi^*(z) \equiv \int_z^\infty d\rho \epsilon^*(\rho) \left( \frac{a \partial n^*(\rho, z)}{\partial z} \right), \quad (4.98)$$

Faisons légèrement varier ces fonctions:

$$\epsilon(\rho) \equiv \epsilon^*(\rho) + \delta\epsilon(\rho) \quad (4.99)$$

$$n(\rho, z) \equiv n^*(\rho, z) + \delta n(\rho, z) \quad (4.100)$$

avec les conditions aux limites:

$$\delta n(\rho, 0) = \delta n(\rho, \rho) = 0 \quad (4.101)$$

pour tout  $\rho$  <sup>11</sup>.

<sup>10</sup>On peut toujours remplacer une conformation  $z(n, \rho)$  non monotone par une conformation croissante qui contribue exactement autant au profil de concentration, mais dont l'énergie élastique est moindre.

<sup>11</sup>Ces conditions aux limites (équation 4.101) garantissent que la chaîne commence toujours à la paroi pour  $n = 0$ , et finisse à l'altitude  $\rho$  pour  $n = N$ . Elles n'impliquent aucune perte de généralité, car les fonctions  $(\delta n, \delta\epsilon)$  qui ne respecteraient pas l'équation 4.101 correspondraient en fait simplement à une reparamétrisation de  $n(z)$  et à une variation  $\delta\epsilon$  modifiée, par rapport aux couples  $(\delta n, \delta\epsilon)$  qui vérifient cette équation.

La variation correspondante de l'énergie élastique totale de la brosse et du profil de concentration est donnée par:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{\text{él}}}{kT} &= \frac{1}{2a^4} \int_0^{h_0} d\rho \int_0^\rho dz \left\{ \frac{\delta\epsilon}{\partial_z n^*} - \epsilon^* \cdot \frac{\partial_z \delta n}{(\partial_z n^*)^2} \right\} \\ &+ \frac{1}{2a^4} \int_0^{h_0} d\rho \int_0^\rho dz \left\{ \epsilon^* \cdot \frac{(\partial_z \delta n)^2}{2(\partial_z n^*)^3} - \delta\epsilon \cdot \frac{\partial_z \delta n}{(\partial_z n^*)^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.102)$$

$$\begin{aligned} \delta\phi(z) &= \int_z^{h_0} d\rho \{ \epsilon^* \cdot a \partial_z \delta n + \delta\epsilon \cdot a \partial_z n^* \} \\ &+ \int_z^{h_0} d\rho \{ \delta\epsilon \cdot a \partial_z \delta n \} \end{aligned} \quad (4.103)$$

Dans les équations ci-dessus, la première ligne est la variation au premier ordre, et la deuxième ligne est le deuxième ordre de la variation. La forme de la fonction de conformation des chaînes,

$$n^*(\rho, z) = n_0(\rho, z), \quad (4.104)$$

utilisée par Milner, Witten et Cates (équation 4.96), possède certaines propriétés si l'on tient compte des conditions aux limites sur  $\delta n$  (équation 4.101); ainsi:

$$\int_0^\rho dz \frac{1}{\partial_z n_0} = \frac{\pi^2 \rho^2}{8N} = \frac{\pi^2}{4N^2} \int_0^\rho dz n_0 \cdot z^2 \quad (4.105)$$

$$\int_0^\rho dz \frac{\partial_z \delta n}{(\partial_z n_0)^2} = \frac{\pi^2}{2N^2} \int_0^\rho dz \delta n \cdot z = -\frac{\pi^2}{4N^2} \int_0^\rho dz \partial_z \delta n \cdot z^2 \quad (4.106)$$

Pour ce choix  $n^* = n_0$  (équation 4.104), la variation de  $F_{\text{él}}$  et celle de  $\phi$ , à l'ordre 2 (équations 4.102 et 4.103), sont donc liées par:

$$\frac{\delta F_{\text{él}}}{kT} = \int_0^h dz \left[ \frac{z^2 \pi^2}{8N^2} \cdot \delta\phi(z) \right] + A \quad (4.107)$$

où le terme

$$A = \int_0^{h_0} d\rho \frac{1}{4a^4} \epsilon^* \cdot \frac{(\partial_z \delta n)^2}{(\partial_z n^*)^3} \quad (4.108)$$

est strictement positif pour des variations  $\delta n$  et  $\delta\epsilon$  non nulles.

L'équation 4.107 prouve que dès lors que la conformation des chaînes<sup>12</sup> est donnée par  $n_0$  (équation 4.96), toute variation qui respecte le profil de concentration  $\phi^*(z)$  fixé (équation 4.98) (c'est-à-dire pour laquelle  $\delta\phi = 0$ ), ne peut qu'accroître l'énergie élastique de la brosse ( $A \geq 0$ ).

Le couple  $n^* = n_0$  (équation 4.96) et  $\epsilon^*$  décrit donc effectivement la structure d'une brosse dont le profil de concentration est  $\phi^*(z)$ .

Pour finir, il reste donc à inverser l'équation 4.98 pour exprimer la distribution d'extrémités en fonction du profil de fraction volumique qu'on s'est fixé:

$$\epsilon^*(\rho) = \int_\rho^\infty -\frac{d\phi^*(h)}{dh} \cdot \epsilon_0(\rho, h) dh, \quad (4.109)$$

<sup>12</sup>Il n'y a pas de condition sur  $\epsilon^*$ . Cette absence de restriction sur le choix de  $\epsilon^*$  avait été indiquée par Zhulina et Borisov [93] dans d'autres notations.

où  $\epsilon_0$  est donné par l'équation 4.87. L'énergie libre élastique de la brosse s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{él}}\{\phi^*(z)\}}{kT} &= \int_0^\infty \left\{ -\frac{d\phi^*(z)}{dz} \cdot F_{\text{él}}(h_0 \equiv aN\sigma) \right\} dz \\ &= \int_0^\infty dz \left\{ -\frac{\pi^2}{24} \cdot \frac{z^3}{N^2 a^5} \cdot \frac{d\phi^*(z)}{dz} \right\} \end{aligned} \quad (4.110)$$

où  $F_{\text{él}}(h_0)$  est donné par l'équation 4.90 (dans laquelle nous avons omis de préciser les facteurs numériques).

#### 4.4.2 Longueur de pénétration et structure de l'interface

Disposant maintenant du surcroît  $F_{\text{brosse}}$  d'énergie élastique de la brosse (évalué au paragraphe 4.4.1 précédent, équation 4.89) dû à la pénétration du fondu sur une longueur  $\lambda$  et à l'étirement supplémentaire des chaînes greffées qui en résulte, nous pouvons évaluer cette longueur de pénétration  $\lambda$  de deux manières différentes. D'une part, l'énergie libre totale de l'interface est constituée de trois termes, présentés au début de cette section 4.4. La longueur de pénétration  $\lambda$  s'en déduit maintenant immédiatement par minimisation. D'autre part, par des arguments de lois d'échelle et à partir de la seule énergie élastique de la brosse (équation 4.89), il est possible de retrouver la contribution à l'énergie libre interfaciale provenant des molécules du fondu, ainsi que la longueur de pénétration.

Nous évaluons la longueur de pénétration par ces deux méthodes; nous traitons aussi le cas d'un fondu chimiquement différent (cf. paragraphe 4.3.3). Nous décrivons enfin la conformation des chaînes greffées dans l'interface.

#### Energie libre interfaciale totale et longueur de pénétration

L'énergie libre interfaciale, dont les différents termes ont été présentés au début de la section 4.4, s'écrit:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{int}}}{kT} &= \frac{F_{\text{brosse}}}{kT} + \frac{F_{\text{trans}}}{kT} + \frac{F_{\text{conf}}}{kT} \\ &= \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} - \frac{\lambda}{Pa^3} + \frac{1}{\lambda a} \end{aligned} \quad (4.111)$$

La minimisation de cette expression fait apparaître une valeur particulière de l'indice de polymérisation des chaînes du fondu:

$$P^* = N^{2/3} \sigma^{-2/3} \quad (4.112)$$

Cette valeur marque la transition entre les deuxième et troisième termes de l'énergie interfaciale. Pour un fondu de chaînes longues, l'entropie de translation des molécules est faible: c'est le terme conformationnel  $F_{\text{conf}}$  qui est prépondérant dans l'énergie libre du fondu; la longueur de pénétration [90] résulte de l'équilibre avec le terme  $F_{\text{brosse}}$  d'énergie élastique de la brosse:

$$\lambda = \lambda_a \equiv a\sigma^{-1/3} N^{1/3} \quad (P > P^* = N^{2/3} \sigma^{-2/3}) \quad (4.113)$$

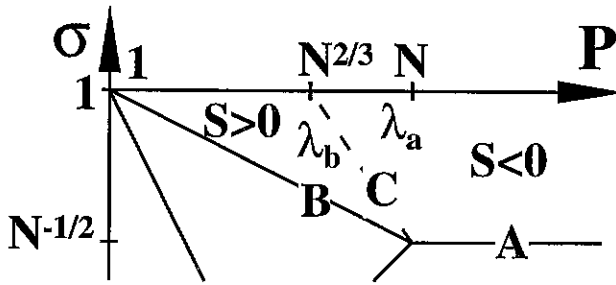


Figure 4.19: Longueur de pénétration  $\lambda$  et propriétés de mouillage (paramètre d'étalement  $S$ ) d'un fondu sur une brosse de même nature chimique, dans le régime où la pénétration n'est que partielle (régime sec 5 de la figure 4.9).

Figure 4.19: Penetration length  $\lambda$  and wetting properties (spreading parameter  $S$ ) of a melt on a chemically identical brush, in the partial penetration regime (dry regime 5 of figure 4.9).

Pour un fondu de courtes chaînes, au contraire, l'entropie de translation des molécules ( $F_{\text{trans}}$ ) est prépondérante parmi les deux contributions du fondu à l'énergie libre; la longueur de pénétration [7] s'écrit alors:

$$\lambda = \lambda_b \equiv a\sigma^{-1}NP^{-1} \quad (P < P^* = N^{2/3}\sigma^{-2/3}) \quad (4.114)$$

Ces deux régimes sont représentés sur la figure 4.19. La pénétration devient totale ( $\lambda \sim h_0 = aN\sigma$ ) à la frontière du régime sec de la brosse, à savoir lorsque  $\sigma = N^{-1/2}$  (équation 4.36) pour  $\lambda_a$  ( $P \geq P^*$ , ligne A de la figure 4.19), et lorsque  $\sigma = P^{-1/2}$  (équation 4.37) pour  $\lambda_b$  ( $P \leq P^*$ , ligne B de la figure 4.19).

La limite  $P = P^*$  (équation 4.112) entre les deux régimes de longueur de pénétration (ligne C de la figure 4.19) correspondent à une interpénétration sur une distance de l'ordre de la taille moléculaire:

$$\lambda \sim aP^{1/2} \quad (P \sim P^*) \quad (4.115)$$

Ceci peut se comprendre à partir de l'interprétation des termes  $F_{\text{conf}}$  et  $F_{\text{trans}}$  (présentés au paragraphe 3.2.4).

D'une part, l'interface constitue un coût entropique pour les chaînes, qui doivent rebrousser chemin dans leur fondu: leur choix conformationnel est réduit puisqu'elles perdent un degré d'orientation. L'énergie libre correspondante est de l'ordre de  $kT$ . Cette perte entropique se fait sentir sur environ  $m = \lambda^2/a^2$  monomères pour chaque brin de chaîne [21]. Dans l'épaisseur  $\lambda$ , ces brins sont au nombre de  $\lambda/(ma^3)$ . L'énergie libre conformationnelle due à la présence de l'interface est donc de l'ordre de  $F_{\text{conf}} = kT \cdot \frac{\lambda}{ma^3}$  (équation 3.120). Lorsque la taille  $aP^{1/2}$  des molécules est voisine de l'épaisseur  $\lambda$  de l'interface, les brins sont en fait des chaînes entières ( $m = P$ ), et  $F_{\text{conf}}$  vaut environ  $kT$  par chaîne (brin) présente dans l'interface.

D'autre part, le terme  $F_{\text{trans}}$ , qui correspond à l'entropie de translation des chaînes du fondu, s'écrit  $F_{\text{trans}} \simeq -kT\lambda/(Pa^3)$  (équation 3.123), et équivaut donc aussi à  $kT$  par chaîne présente dans l'épaisseur de l'interface.

Ceci explique pourquoi la transition entre  $F_{\text{conf}}$  et  $F_{\text{trans}}$  ( $P \sim P^*$ ) correspond à une longueur de pénétration de l'ordre de la taille moléculaire (équation 4.115).



### Arguments d'échelle et longueur de pénétration

A partir d'arguments d'échelle et en utilisant la seule expression  $F_{\text{brosse}}$  du supplément d'énergie élastique de la brosse, il est possible de déterminer la forme de la contribution  $F_{\text{fondu}}$  du fondu à l'énergie libre interfaciale, ainsi que la longueur de pénétration  $\lambda$ . Les arguments sont les suivants:

- L'énergie libre  $F_{\text{fondu}}$  reflète l'entropie des molécules du fondu; elle favorise donc une interface diffuse: c'est une fonction décroissante de son épaisseur  $\lambda$ .
- Puisqu'il s'agit d'une pénétration partielle dans la brosse ( $\lambda \ll h_0$ ),  $F_{\text{fondu}}$  ne doit dépendre que du poids moléculaire  $P$  du fondu, et du profil de concentration (donc de  $\lambda$ ), mais il n'y a aucune raison que cette énergie libre dépende explicitement de  $N$  ou de  $\sigma$  (autrement que par l'intermédiaire du profil de concentration, caractérisé par  $\lambda$ ).
- La pénétration totale ( $\lambda \simeq h_0 = aN\sigma$ ) intervient lorsque la brosse est à la limite du régime sec, ce qui se produit pour  $\sigma = N^{-1/2}$  (équation 4.36, ligne A de la figure 4.19), ou pour  $\sigma = P^{-1/2}$  (équation 4.37, ligne B de la figure 4.19).

Supposons que  $F_{\text{fondu}}(\lambda, P)$  a la forme d'une loi de puissance:

$$F_{\text{fondu}}(\lambda, P) = \pm \frac{\text{const}}{a^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{a}\right)^\alpha P^\beta \quad (4.116)$$

où le signe est choisi en fonction de l'exposant  $\alpha$  pour que  $F_{\text{fondu}}(\lambda, P)$  soit une fonction décroissante de  $\lambda$ . Si l'on minimise l'énergie libre totale  $F_{\text{int}} = F_{\text{conf}} + F_{\text{fondu}}$  en utilisant l'expression de  $F_{\text{brosse}}$  calculée plus haut (équation 4.89), on obtient:

$$\lambda \simeq aP^{\beta/(2-\alpha)} \left(\frac{N}{\sigma}\right)^{1/(2-\alpha)} \quad (4.117)$$

Si l'on impose que  $\lambda \simeq h_0 = aN\sigma$  pour  $\sigma = N^{-1/2}$  (équation 4.36, ligne A de la figure 4.19), on obtient  $\beta = 0$ ,  $\alpha = -1$ , et finalement (équations 4.116, 4.117, 3.120 et 4.113):

$$F_{\text{fondu}} = F_{\text{conf}} \quad \text{et} \quad \lambda = \lambda_a \quad (4.118)$$

Au contraire, si l'on impose que  $\lambda \simeq h_0 = aN\sigma$  pour  $\sigma = P^{-1/2}$  (équation 4.37, ligne B de la figure 4.19), on obtient  $\beta = -1$ ,  $\alpha = +1$ , soit (équations 4.116, 4.117, 3.123 (terme en  $P$  seulement) et 4.114):

$$F_{\text{fondu}} = F_{\text{trans}} \quad \text{et} \quad \lambda = \lambda_b \quad (4.119)$$

### Longueur de pénétration pour un fondu incompatible

Si la brosse sèche est exposée à un fondu chimiquement incompatible, il s'adjoint une composante enthalpique,  $F_{\text{chim}}$  (équation 3.121), à l'énergie libre interfaciale considérée jusqu'ici (équation 4.111). Celle-ci s'écrit donc maintenant:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{int}}}{kT} &= \frac{F_{\text{brosse}}}{kT} + \frac{F_{\text{trans}}}{kT} + \frac{F_{\text{conf}}}{kT} + \frac{F_{\text{chim}}}{kT} \\ &= \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} - \frac{\lambda}{Pa^3} + \frac{1}{\lambda a} + \chi \frac{\lambda}{a^3} \end{aligned} \quad (4.120)$$

Le régime de la brosse sèche ( $h = aN\sigma$ ) est alors un peu plus étendu, comme il a été dit au paragraphe 4.3.3. Outre les deux sous-régimes 5a et 5b correspondant à une longueur de pénétration  $\lambda_a$  (équation 4.113) ou  $\lambda_b$  (équation 4.114), il apparaît alors un autre sous-régime 5c dans la zone sèche (représenté sur la figure 4.13), caractérisé par une longueur de pénétration

$$\lambda_c = a\chi^{-1/2}, \quad (4.121)$$

égale à celle entre deux fondus incompatibles (équation 3.118).

La transition entre les régimes 5b et 5c (ligne D de la figure 4.13), correspond au moment où le coût enthalpique  $F_{\text{chim}} = \chi kT \cdot \lambda/a^3$  et l'énergie libre  $F_{\text{trans}} = kT \cdot \lambda/(Pa^3)$  de translation des molécules du fondu (équation 4.120) sont du même ordre. Le rayon de giration des molécules du fondu dans le régime 5c est également de l'ordre de l'épaisseur de l'interface à cette limite. On passe alors brusquement (variation rapide de  $\lambda$ ) d'un équilibre entre entropie de translation et énergie élastique des chaînes greffées ( $F_{\text{trans}}$  et  $F_{\text{brosse}}$ , régime 5b), à un équilibre entre entropie conformationnelle des molécules du fondu et enthalpie d'origine chimique ( $F_{\text{conf}}$  et  $F_{\text{chim}}$ , régime 5c).

La transition entre les régimes 5a et 5c (ligne A2 de la figure 4.13), correspond au moment où, face à la tendance à l'élargissement de l'interface, due au terme conformationnel ( $F_{\text{conf}}$ ), l'équilibre est assuré non plus par l'élasticité des chaînes de la brosse ( $F_{\text{brosse}}$ ), mais par le terme enthalpique  $F_{\text{chim}}$ . Cette transition correspond aussi au moment où les blobs constituant l'interface, contenant  $g_\lambda = N^{2/3}\sigma^{-2/3}$  monomères (voir les équations 4.124 et 4.126 ci-dessous), sont à la limite de solubilité dans le fondu  $P$  (équation 3.119).

Quant à la transition avec le régime intermédiaire  $h = a\chi^{-1/2}$  (équation 4.77) sur la ligne A1 de la figure 4.13 (équation 4.72), elle correspond bien sûr à la pénétration totale ( $\lambda \sim aN\sigma$ ). Notons que dans le voisinage de cette limite (pour  $\sigma < N^{-1/2}$ ), la brosse est comprimée ( $h < aN^{1/2}$ ) du fait de l'incompatibilité chimique. Ce confinement est bien sûr défavorable: son coût (équation 3.47) est de l'ordre de

$$F_{\text{compr}} = kT \cdot \frac{\sigma}{a^2} \cdot \frac{Na^2}{(aN\sigma)^2} \quad (4.122)$$

En fait, le confinement ne devient important, vis-à-vis de  $F_{\text{conf}}$  et de  $F_{\text{chim}}$  (régime 5c), qu'à cette limite A1 (équation 4.72) avec le régime 7 de brosse totalement interpénétrée.

### Remarques

Les résultats sur la longueur de pénétration (équations 4.113, 4.114 et 4.121), appellent quelques remarques.

- Dans la limite d'une densité de greffage maximale ( $\sigma \rightarrow 1$ ), les chaînes sont entièrement étirées; elles n'ont plus la possibilité de s'étirer davantage pour laisser entrer les chaînes du fondu. On s'attend donc à ce que la longueur de pénétration soit réduite à la taille d'un monomère. Ce n'est pas le cas pour les résultats présentés plus haut. En fait, l'extensibilité finie des chaînes n'est pas prise en compte dans l'approche originelle de Milner, Witten et Cates, mais seulement dans un travail ultérieur de Shim et Cates [94]. Il faudrait développer dans la même direction le traitement de la longueur de pénétration.

- Un aspect satisfaisant du résultat  $\lambda_b$  (équation 4.114) est que cette expression de la longueur de pénétration décroît avec le poids moléculaire  $P$  des chaînes du fondu. Ceci est en accord qualitatif avec des profils de concentration mesurés par Marzolin [95] sur des brosses de PDMS de densité de greffage modérée, ainsi qu'avec les résultats de Liu *et al* [76] sur les propriétés de mouillage d'un film de PS sur la surface d'un film de copolymères blocs PVP-PS.
- Dans la plupart des formules (par exemple pour le poids moléculaire critique  $P^*$ , équation 4.112), les éventuels coefficients numériques sont omis.
- Si l'on se restreint au cas où le fondu est de même nature chimique que la brosse, les différents termes de l'énergie libre (énergie élastique de la brosse, translation des molécules du fondu, restriction de conformation des chaînes du fondu près de l'interface) sont d'origine entropique. Selon le mot de Lubensky [96], c'est une manifestation du triomphe de l'entropie en matière molle.

### Structure de l'interface

Pour étudier la structure de l'interface, nous nous intéressons à la conformation des chaînes dans cette région. Le "blob" (paragraphe 3.1.3) est l'échelle de longueur pour laquelle les chaînes passent d'un comportement de marche aléatoire (aux petites échelles) à un comportement étiré (aux échelles plus grandes). Avec les notations employées au paragraphe 4.4.1, la taille  $\Lambda_{\text{MWC}}$  du blob est définie par:

$$\frac{\partial n_0}{\partial z} \equiv \frac{g}{\Lambda_{\text{MWC}}}, \quad (4.123)$$

où  $g$  est le nombre de monomères par blob:

$$\Lambda_{\text{MWC}} = ag^{1/2} \quad (4.124)$$

On obtient les caractéristiques des blobs situés à l'extrémité de la brosse ( $\rho \simeq h_0$ ,  $z \simeq \rho - \Lambda_{\text{MWC}}$ ) en utilisant l'expression de la conformation  $n_0(\rho, z)$  des blobs (équation 4.96):

$$\frac{\partial n_0}{\partial z} \simeq \frac{2N/\pi}{\sqrt{(2\rho\Lambda_{\text{MWC}})}} \quad (4.125)$$

Si l'on omet les facteurs numériques, on obtient:

$$\Lambda_{\text{MWC}} \simeq aN^{1/3}\sigma^{-1/3} \quad (4.126)$$

Ainsi, dans le régime 5a de la figure 4.19, l'interface est constituée d'une seule épaisseur de blobs, appartenant aux différentes chaînes:

$$\lambda_a \simeq \Lambda_{\text{MWC}} \quad (P > P^*) \quad (4.127)$$

Dans le régime 5b, au contraire (fondu de chaînes courtes), l'interface ressemble à une brosse, avec plusieurs couches de blobs:

$$\lambda_b > \Lambda_{\text{MWC}} \quad (P < P^*) \quad (4.128)$$

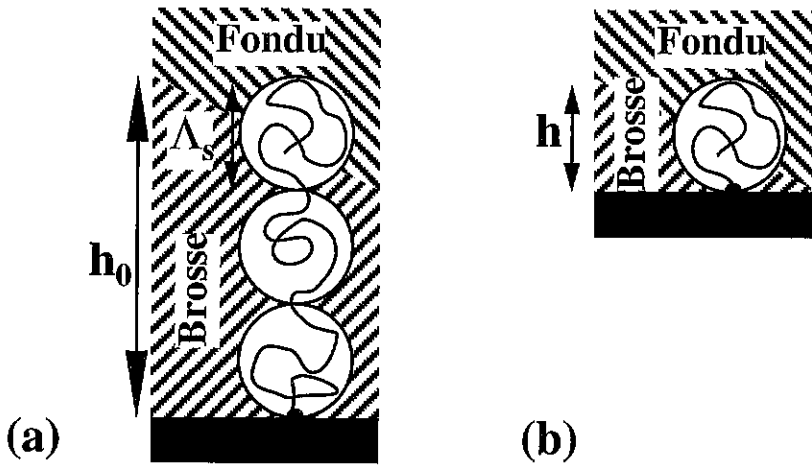


Figure 4.20: Longueur de pénétration du fondu dans la brosse dans le régime sec (5), d'après l'approche en lois d'échelle. Le dernier blob de chaque chaîne (a) a la même conformation qu'une chaîne d'une brosse plus courte (b). Celle-ci est tout juste dans un régime (4) de pénétration totale; dans la brosse initiale (a), le fondu pénètre donc sur l'épaisseur du dernier blob.

Figure 4.20: Penetration length of the melt inside the brush in the dry regime (5) according to scaling. The last blob of each grafted chain (a) has the same conformation as a shorter chain (b). This shorter chain is just at the edge of regime 4 where penetration is complete. Hence, in the initial brush (a), the melt penetrates the last blob.

Il peut être intéressant, à ce stade, de considérer l'interface sous l'angle des lois d'échelle. La taille du blob, dans l'approche en lois d'échelle, a été calculée par Aubouy *et al* [86] (équation 4.45):

$$\Lambda_s = a\sigma^{-1} \quad (4.129)$$

Dans l'approche en lois d'échelle, le comportement des chaînes est identique (paragraphe 4.2.1). Ainsi, le dernier blob de chaque chaîne (figure 4.20a) se comporte comme si chaque chaîne avait  $g$  monomères seulement (figure 4.20b). Par conséquent, l'épaisseur de la brosse courte équivalente (figure 4.20b) est égale à la taille du blob:

$$ag\sigma = h = \Lambda_s = a\sigma^{-1} \quad (4.130)$$

Elle est caractérisée par:

$$\sigma = g^{-1/2} \quad (4.131)$$

Elle est donc juste dans le régime 4 de pénétration totale (figure 4.9, équation 4.36). En d'autres termes, la brosse longue initiale (figure 4.20a) est interpénétrée avec le fondu sur une distance correspondant à la taille du dernier blob. La longueur de pénétration est donc donnée, dans le cadre des lois d'échelle, par:

$$\lambda_s = \Lambda_s = a\sigma^{-1} \quad (4.132)$$

Ainsi, les valeurs de longueur de pénétration issues de l'approche Milner-Witten-Cates,  $\lambda_a$  (équation 4.113) et  $\lambda_b$  (équation 4.114), sont supérieures à la valeur  $\lambda_s$  (équation 4.132) issue des lois d'échelle:

$$\lambda_s < \lambda_a \quad \text{et} \quad \lambda_s < \lambda_b \quad (4.133)$$

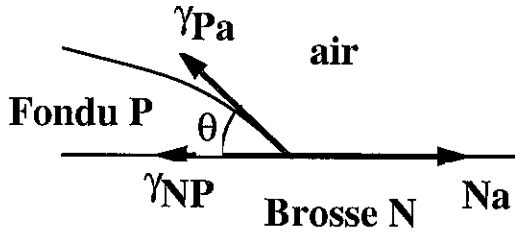


Figure 4.21: Ligne de contact entre l'air, le fondu et la brosse. La ligne subit trois tensions de surface. Si le paramètre d'étalement  $S$  (équation 4.134) est positif ( $\gamma_{Na}$  importante), il n'y a pas d'équilibre possible, et le fondu continue de s'étaler. Si  $S < 0$ , il y a un angle d'équilibre  $\theta$  fini (équation 4.135).

Figure 4.21: Contact line between the air, the melt and the brush. The line is subjected to three surface tensions. If the spreading parameter  $S$  (equation 4.134) is positive (high  $\gamma_{Na}$ ), there is no possible equilibrium and the melt keeps spreading. If  $S < 0$ , there is a finite equilibrium angle  $\theta$  (equation 4.135).

C'est ce que nous annonçons (paragraphe 4.4.1 et note 7): dans l'approche Milner-Witten-Cates, les chaînes sont moins étirées à leur extrémité libre, et la brosse se laisse pénétrer plus facilement par le fondu.

### 4.4.3 Propriétés statiques de mouillage

La connaissance de la longueur de pénétration (paragraphe 4.4.2) nous permet d'aborder maintenant les propriétés de mouillage du système. Le mouillage de la brosse par le fondu est gouverné par la tension de surface  $\gamma$  des trois interfaces en présence lors de l'étalement (figure 4.21): brosse-air ( $\gamma_{Na}$ ), fondu-air ( $\gamma_{Pa}$ ) et brosse-fondu ( $\gamma_{NP}$ ). Si l'énergie  $\gamma_{Na}$  de l'interface brosse-air est très élevée, c'est-à-dire si le paramètre d'étalement

$$S \equiv \gamma_{Na} - \gamma_{NP} - \gamma_{Pa} \quad (4.134)$$

est positif, il n'y a pas d'angle  $\theta$  d'équilibre (figure 4.21): la ligne de contact est en mouvement, le fondu continue de s'étaler et le mouillage est total. Si le paramètre d'étalement est négatif, en revanche, il existe un angle  $\theta$  qui assure l'équilibre de la ligne de contact. Il est donné par la loi de Young:

$$\gamma_{Na} = \gamma_{NP} + \gamma_{Pa} \cos(\theta) \quad (4.135)$$

Evaluons maintenant les trois tensions de surface [90]. On peut supposer que l'énergie interfaciale  $\gamma_{Pa}$  (fondu-air) est l'énergie libre interfaciale  $F_{\text{fondu}}$  du fondu (équation 4.120), évaluée pour une très faible longueur de pénétration (puisque l'air est un mauvais solvant pour le polymère):

$$\begin{aligned} \gamma_{Pa} = F_{\text{fondu}}(\lambda \approx a) &= [F_{\text{trans}} + F_{\text{conf}}](\lambda \approx a) \\ &\simeq F_{\text{conf}}(\lambda \approx a) \\ &\simeq \frac{kT}{a^2} \end{aligned} \quad (4.136)$$

La brosse étant constituée du même polymère, on peut supposer [90] que l'interface brosse-air a la même énergie, avec cependant une petite correction correspondant à l'énergie élastique de la brosse:

$$\begin{aligned}\gamma_{Na} &= \gamma_{Pa} + F_{\text{brosse}}(\lambda \approx a) \\ &= \frac{kT}{a^2} \cdot \left(1 + \frac{\sigma}{N}\right)\end{aligned}\quad (4.137)$$

Quant à l'énergie de surface de l'interface brosse-fondu, elle est donnée par l'équation 4.120, prise pour la valeur de  $\lambda$  correspondante (équations 4.113, 4.114 ou 4.121):

$$\gamma_{NP} = F_{\text{brosse}}(\lambda) + F_{\text{fondu}}(\lambda) + F_{\text{chim}}(\lambda) \quad (4.138)$$

Dans le régime 5a, la longueur de pénétration  $\lambda = \lambda_a$  (équation 4.113) correspond à une tension de surface brosse-fondu de l'ordre de:

$$\frac{a^2}{kT} \cdot \gamma_{NP} = \frac{\sigma^{1/3}}{N^{1/3}} \quad (4.139)$$

Il s'ensuit (équations 4.134, 4.136 et 4.137) que le paramètre d'étalement est négatif. L'angle de contact correspondant (équation 4.135) varie comme:

$$\theta \sim \frac{\sigma^{1/6}}{N^{1/6}} \quad (\text{régime 5a}) \quad (4.140)$$

Dans le régime 5b, la longueur de pénétration vaut  $\lambda = \lambda_b$  (équation 4.114). La tension de surface brosse-fondu s'écrit:

$$\frac{a^2}{kT} \cdot \gamma_{NP} = -\frac{N}{\sigma P^2} \quad (4.141)$$

Le paramètre d'étalement correspondant est positif; il y a mouillage total dans ce régime:

$$\theta = 0 \quad (\text{régime 5b}) \quad (4.142)$$

Il est intéressant de constater que le mouillage du fondu sur la brosse est total dans ce régime, alors même que la pénétration est seulement partielle:

$$\lambda_b < h_0 = aN\sigma \quad (4.143)$$

Cette situation est à l'opposé de celle d'un liquide qui mouillerait partiellement la surface externe d'un matériau solide poreux, mais qui saturerait cependant son volume (ses pores étant suffisamment fins). La différence essentielle entre ces deux situations provient du fait que le matériau poreux en question est indéformable, alors que le "poreux" que constitue la brosse polymère ne peut absorber le liquide qu'en contrepartie d'une pénalité élastique.

Dans le régime 5c, avec une longueur de pénétration  $\lambda = \lambda_c$  (équation 4.121), la tension de surface brosse-fondu s'écrit:

$$\frac{a^2}{kT} \cdot \gamma_{NP} = \chi^{1/2} \quad (4.144)$$

L'angle de contact (équation 4.135) s'écrit:

$$\theta \sim \chi^{1/4} \quad (\text{régime 5c}) \quad (4.145)$$

**Propriétés dynamiques de mouillage**

Mentionnons seulement le fait que le signe du paramètre d'étalement (équation 4.134) constitue le moteur du mouillage dynamique, et que le degré d'interpénétration entre la brosse et le fondu, caractérisé par  $\lambda$ , détermine la friction qui ralentit l'étalement éventuel.