

Énergie de bord d'une brosse en solvant polymère

Elie RAPHAËL et Pierre-Gilles de GENNES

Résumé – Nous avons récemment considéré l'énergie de bord ($-\zeta$) d'une brosse de polymères immergée dans un bon solvant ([1]-[2]). Nous généralisons ici cette étude au cas de chaînes greffées (indice de polymérisation N) en contact avec un fondu de chaînes plus courtes chimiquement identiques (indice de polymérisation P). Tant que la brosse est « mouillée » par les chaînes P nous trouvons $\zeta \sim k T a^{-1} N^2 P^{-1} (a/D)^4$ où D représente la distance moyenne entre points de greffage. Pour de plus fortes densités de greffage la brosse est « sèche » et $\zeta \sim k T a^{-1} N^2 (a/D)^8$. Le changement de régimes se produit pour $(a/D)^2 \sim P^{-1/2}$.

Edge energy of a "brush" in a polymer solvent

Abstract – The edge energy ($-\zeta$) of a polymer brush in a good solvent has been recently studied ([1]-[2]). Here we extend this study to the case of grafted chains (N monomers per chain) in contact with a melt of the same polymer (P monomers per chain) with P smaller than N . As long as the brush is "wetted" by the P chains we find $\zeta \sim k T a^{-1} N^2 (a/D)^4$ where D represents the average distance between two grafting sites. For higher graft densities the brush is "dry" and $\zeta \sim k T a^{-1} N^2 (a/D)^8$. The crossover between these two regimes occurs for $(a/D)^2 \sim P^{-1/2}$.

I. INTRODUCTION. – Considérons des chaînes (indice de polymérisation N) greffées par une de leurs extrémités sur une surface solide [3]. Les chaînes sont en contact avec un fondu de chaînes plus courtes chimiquement identiques (indice de polymérisation P , avec $P \leq N$). Nous supposons de plus l'inégalité $N^{1/2} \leq P$ satisfaite: une chaîne N libre (*i. e.* non greffée) immergée au sein de chaînes P est alors idéale [4]. Soit D la distance moyenne entre points de greffage et $\sigma = (a/D)^2$ la densité correspondante. Le problème de la conformation d'une telle brosse a été discuté en détail par l'un d'entre nous [5]. Suivant les valeurs relatives de σ , N et P différentes situations physiques sont possibles. Tant que σ est inférieur à la densité critique de recouvrement $\sigma^* = 1/N$, les chaînes N ne se recouvrent pas. Pour $\sigma^* < \sigma < \sigma_1 = N^{-3/2} P$, les chaînes N se recouvrent mais leur interaction est faible et l'épaisseur de la brosse est donnée par $L_0 \sim a N^{1/2}$. Lorsque $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2 = P^{-1/2}$, les chaînes greffées deviennent étirées mais de nombreuses chaînes P sont encore présentes dans la brosse (brosse « mouillée »). L'épaisseur de la brosse est alors donnée par: $L_0^m \sim a N P^{-1/3} \sigma^{1/3}$. Pour $\sigma > \sigma_2$, les chaînes P sont exclues de la brosse (brosse « sèche ») dont l'épaisseur est alors entièrement contrôlée par l'incompressibilité de la brosse: $L_0^s \sim a N \sigma$. Notons que l'exclusion des chaînes P au voisinage $\sigma \sim \sigma_2$ est un phénomène progressif [5].

Les résultats précédents s'appliquent au cas d'une brosse infinie. Nous allons maintenant considéré le cas d'une brosse semi-infinie et calculer la tension de ligne associée au bord de la brosse.

II. ÉNERGIE DE BORD DE LA BROSSE. – Notre point de départ consiste à construire l'énergie libre d'une brosse (parallèle au plan xy) dans le cas où les chaînes peuvent être inclinées (suivant x). Nous décrivons cette inclinaison en termes d'une « polarisation »

([1]-[2]): $\tilde{\mathcal{P}} = D^{-2} \left\langle \sum_{i=1}^N x_i \right\rangle$ où x_i est la position (suivant x) du i -ième monomère.

Le nombre de monomères par unité de surface Γ est relié à $\partial \tilde{\mathcal{P}} / \partial x$ par la relation

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

$\Gamma = N/D^2 - \partial\tilde{\mathcal{P}}/\partial x$. Cette dernière relation est analogue à la relation qui relie la charge locale et la polarisation dans un diélectrique.

1. *Brosse mouillée* ($\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$). — (a) L'énergie de champ moyen (par unité de surface) est une combinaison d'une énergie élastique et d'une énergie de volume exclu, calculées pour la densité Γ :

$$(1) \quad f \cong kT \frac{\Gamma}{N} \left[\frac{3}{2} \frac{L^2}{a^2 N} + \frac{1}{2} \frac{a^3 N \Gamma}{P L} \right].$$

En minimisant (1) par rapport à l'épaisseur de la brosse L on obtient

$$(2) \quad L \sim a(a^2 N^2 P^{-1} \Gamma)^{1/3}$$

$$(3) \quad f = f_0 - f' (\partial\tilde{\mathcal{P}}/\partial x) + \frac{1}{2} f'' (\partial\tilde{\mathcal{P}}/\partial x)^2 + \dots$$

avec

$$(4) \quad f' \sim kT (a/D)^{4/3} P^{-2/3}, \quad f'' \sim kT a^2 (D/a)^{2/3} N^{-1} P^{-2/3}.$$

(b) A l'énergie (3) il faut rajouter un terme décrivant l'énergie élastique associée à $\tilde{\mathcal{P}}$: $F = \kappa \tilde{\mathcal{P}}^2/2$ avec $\kappa \sim kT (D/a)^2 N^{-3}$. L'explication de ces formules est donnée dans la référence [1].

A partir de l'énergie totale $f+F$ on peut construire une longueur de corrélation ξ pour le champ $\tilde{\mathcal{P}}$:

$$(5) \quad \xi = (f''/\kappa)^{1/2} \sim L_0^m$$

où $L_0^m \sim a N P^{-1/3} (a/D)^{2/3}$ est l'épaisseur de la brosse pour $\tilde{\mathcal{P}} = 0$.

Considérons maintenant une brosse occupant uniquement le demi-plan $x \geq 0$. Au voisinage du bord de la brosse (défini par $x=0$) les chaînes vont s'incliner de façon à réduire leur énergie (effet Skoulios [1]-[2]). Cette inclinaison est décrite par un champ $\tilde{\mathcal{P}}$ de la forme :

$$(6) \quad \tilde{\mathcal{P}}(x) = -\tilde{\mathcal{P}}_0 \exp(-x/\xi), \quad \tilde{\mathcal{P}}_0 = (f'/\kappa\xi).$$

L'énergie de ligne (négative) $-\zeta$ associée à ce phénomène est donnée par

$$(7) \quad \zeta = \frac{1}{2} f' \tilde{\mathcal{P}}_0 \sim \frac{kT}{a} \frac{N^2}{P} (a/D)^4.$$

Notons que l'équation (7) peut se réécrire sous la forme $\zeta \sim \Pi \cdot (L_0^m)^2$, où Π est la pression osmotique à l'intérieur de la brosse (loin du bord).

2. *Brosse sèche* ($\sigma_2 < \sigma$). — Dans ce régime l'expression (1) doit être remplacée par

$$(8) \quad \frac{f}{kT} \cong \frac{\Gamma}{N} \left(\frac{3}{2} \frac{L^2}{a^2 N} \right) \sim a^4 \Gamma^3 N^{-2}$$

(où nous avons utilisé le fait que $L \sim a^3 \Gamma$). En développant (8) autour de $\Gamma = N/D^2$ on retrouve une expression similaire à (3) mais avec cette fois :

$$(9) \quad f' \sim kT (a/D)^4, \quad f'' \sim kT a^2 (a/D)^2 N^{-1}$$

La longueur de corrélation pour le champ $\tilde{\mathcal{P}}$ est alors donnée par $\xi \sim L_0^s$ avec $L_0^s \sim a N (a/D)^2$ (épaisseur de la brosse pour $\tilde{\mathcal{P}} = 0$).

Pour une brosse occupant uniquement le demi-plan $x \geq 0$ le champ $\tilde{\mathcal{P}}$ est de la forme (6) et l'énergie de ligne $-\zeta$ est donnée par

$$(10) \quad \zeta = \frac{1}{2} f' \tilde{\mathcal{P}}_0 \sim \frac{kT}{a} N^2 (a/D)^8$$

Notons que cette évaluation de ζ , basée sur l'énergie (8), suppose que la brosse reste sèche même au voisinage du bord.

On vérifie facilement que les deux expressions (7) et (10) coïncident pour $\sigma = \sigma_2$.

III. CONCLUSIONS. — 1. Notre estimation de l'énergie de bord d'une brosse ($-\zeta$) en solvant polymère repose sur une description assez approximative d'une brosse inclinée en termes d'une polarisation $\tilde{\mathcal{P}}$. Elle montre cependant que ζ peut être grand.

2. L'existence d'une tension de ligne négative $-\zeta$ va avoir d'importantes conséquences sur la morphologie des agrégats de copolymères triséquencés flexible-rigide-flexible (FRF) en solution dans un solvant de chaînes F. Nous reviendrons sur ce problème dans une publication séparée.

3. Jusqu'à présent nous avons supposé la double inégalité $N^{1/2} \leq P \leq N$ satisfaite. Cependant, notre analyse peut facilement être généralisée au cas $P \leq N^{1/2}$ (une chaîne N libre, *i. e.* non greffée, immergée au sein de chaînes P est alors gonflée [4]). Tant que σ est inférieure à la densité critique de recouvrement $\sigma^{**} = N^{-6/5} P^{2/5}$, les différentes chaînes ne se recouvrent pas. Pour $\sigma^{**} < \sigma < \sigma_2 = P^{-1/2}$, les chaînes sont étirées mais la brosse est encore mouillée. La tension de ligne est alors donnée par (7). Pour $\sigma > \sigma_2$ la brosse est « sèche » et ζ est donnée par (10).

Note remise le 6 juin 1992, acceptée après révision le 11 août 1992.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. RAPHAËL et P.-G. DE GENNES, *Physica*, A 177, 1991, p. 294.
- [2] E. RAPHAËL et P.-G. DE GENNES, *Macromolecular Chemistry and Physics* (à paraître).
- [3] Pour une introduction récente à la physique des brosses de polymères on pourra consulter A. HALPERIN, M. TIRRELL et T. P. LODGE, *Adv. in Polymer Science*, 100, 1991, p. 31 et S. T. MILNER, *Sciences*, 251, 1991, p. 905.
- [4] P.-G. DE GENNES, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1985.
- [5] P.-G. DE GENNES, *Macromolecules*, 13, 1980, p. 1069.

E. R. et P.-G. de G. : *Laboratoire de Physique de la Matière condensée, U.R.A. n° 792 du C.N.R.S., Collège de France, 75231 Paris Cedex 05;*

E. R. : *Institute for Polymer and Organic Solids and Materials Department, University of California, Santa Barbara CA 93106.*