

Mélanges de polymères fondus confinés entre deux plaques

Elie RAPHAEL et Françoise BROCHARD-WYART

Résumé — Nous avons récemment étudié les conformations d'une longue chaîne unique immergée dans un fondu de chaînes plus courtes et confinée dans des pores de diverses géométries [1]. Nous analysons ici ce qui se passe lorsque l'on augmente la concentration en chaînes longues de façon à ce que celles-ci se recouvrent, le système étant confiné entre deux plaques.

Polymer blends confined between two walls

Abstract — The behaviour of one long single coil, dissolved in a melt of shorter chains and confined in small pores of various geometries, has been recently studied [1]. Here we analyse what happens if the long chains concentration increases so that different chains overlap, the system being confined between two walls.

I. INTRODUCTION. — Lorsqu'une longue chaîne flexible (N monomères) est immergée dans un fondu de chaînes plus courtes (P monomères par chaîne) chimiquement identiques, les interactions monomère/monomère de la chaîne N sont écrantées par les chaînes P ([2], [3]). Cet écrantage donne lieu à une longueur seuil $N_{C_3} \equiv P^2$ en dessous de laquelle les effets de volume exclu sont absents : pour $N < N_{C_3}$, la chaîne est idéale. Pour $N > N_{C_3}$, la chaîne est partiellement gonflée et peut être décrite comme une succession de sous-unités, chacune comportant N_{C_3} monomères. A l'intérieur d'une sous-unité, de taille l_3 , le comportement est idéal : $l_3 = a N_{C_3}^{1/2}$. Les différentes sous-unités se repoussent entre elles ce qui conduit à une taille totale $R_3 = (N/N_{C_3})^{3/5} l_3$.

Les propriétés d'une solution *semi-diluée* de chaînes N dans un fondu de chaînes P ($N > P$) ont été étudiées dans la référence [4]. Soit C la concentration en chaînes longues (nombre de monomères par unité de volume) : (a) pour $C < C_3^* = a^{-3} N^{-4/5} P^{3/5}$ (C_3^* : concentration critique de recouvrement) les différentes chaînes sont séparées; (b) pour $C_3^* < C < C_3^{**}$, les chaînes se recouvrent et forment une solution semi-diluée caractérisée par une longueur de corrélation $\xi_3(C) = a(a^3 C)^{-3/4} P^{1/4}$. La taille totale d'une chaîne est alors donnée par $R \simeq a N^{1/2} P^{-1/8} (a^3 C)^{-1/8}$; (c) le régime (b) cesse lorsque C devient supérieure à la concentration C_3^{**} définie par $\xi_3(C_3^{**}) = l_3$. Pour $C > C_3^{**} = a^{-3} P^{-1}$, la chaîne devient idéale à toutes les échelles.

II. MÉLANGE CONFINÉ ENTRE DEUX PLAQUES. — 1. *Le problème à une chaîne.* — Les conformations d'une longue chaîne N unique immergée dans un fondu de chaînes P ($P < N$) et confinée entre deux plaques ont été analysées dans la référence [1] :

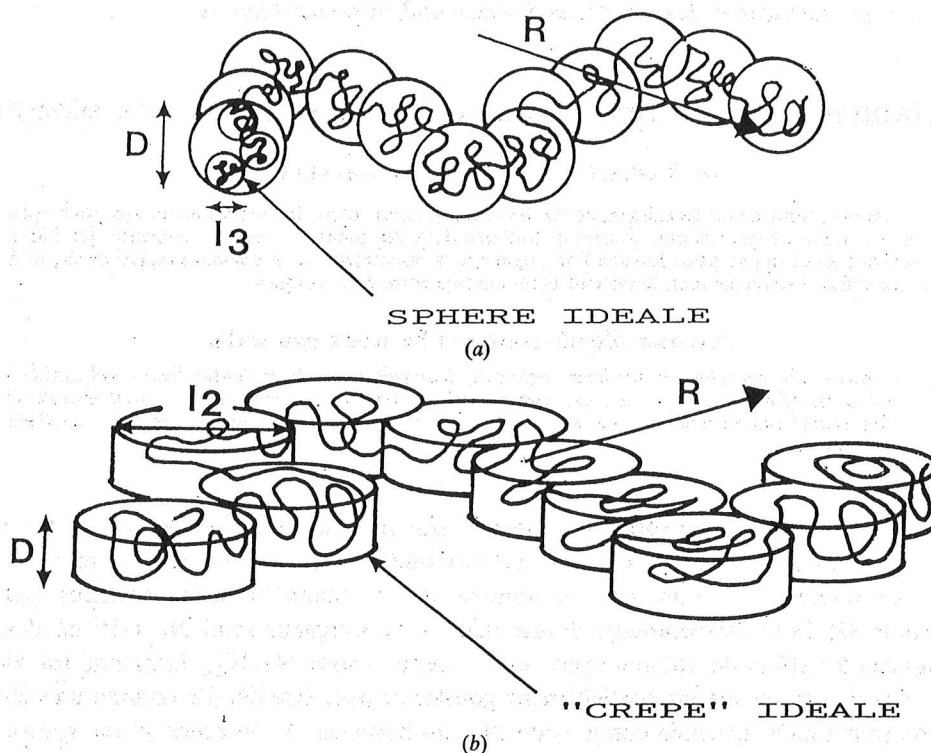
(a) Pour $D > aP$, la chaîne se comporte comme une chaîne $2d$ gonflée faite de « super-unités » de taille D . A des échelles $r < D$, chaque super-unité est une marche auto-évitante (fig. a).

(b) Pour $D < aP$, le comportement à des échelles $r < D$ est idéal. Si $N < N_{C_2} = PD/a$, toute la chaîne est idéale. Si $N > N_{C_2}$, la chaîne se comporte comme une chaîne $2d$ faite de « crêpes » idéales de taille $l_2 = a N_{C_2}^{1/2}$ s'excluant mutuellement (fig. b).

Dans le cas (a) ainsi que dans le cas (b) pour $N > N_{C_2}$, la taille totale de la chaîne est donnée par :

$$(1) \quad R_2 = a N^{3/4} P^{-1/4} (a/D)^{1/4}.$$

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.



Conformations d'une chaîne N unique immergée dans un fondu de chaînes P plus courtes et confinée entre deux plaques distantes de D. (a) Si $D > aP$, la chaîne N est constituée de « sphères idéales » de taille l_3 qui s'excluent mutuellement et qui génèrent une marche auto-évitante $3d$ à des échelles plus petites que D et une marche auto-évitante $2d$ à des échelles plus grandes. (b) Si $D < aP$, la chaîne N est une séquence de N/N_{C_2} « crêpes » auto-évitant de taille l_2 .

Conformations of one single N-chain dissolved in a melt of smaller P-chains, the system being confined into a slit of width D. (a) For $D > aP$, the N-chain is built from "ideal spheres" of size l_3 , which exclude each other and generate a $3d$ self avoiding walk at scales smaller than D and a $2d$ self avoiding walk at larger scales. (b) For $D < aP$, the N-chain is a $2d$ sequence of N/N_{C_2} self avoiding "pancakes" of size $l_2 = aN_{C_2}^{1/2}$.

2. *Solution semi-diluée.* — Partons d'une solution de chaînes très diluée et augmentons la concentration C [5]. Tant que C est inférieure à la concentration critique de recouvrement

$$(2) \quad C_2^* = \frac{N}{DR_2^2} = a^{-3} N^{-1/2} (a/D)^{1/2} P^{1/2}$$

les différentes chaînes sont séparées. Lorsque $C > C_2^*$, les chaînes forment une solution semi-diluée caractérisée par une longueur de corrélation

$$(3a) \quad \xi_2(C) = R_2 \left(\frac{C_2^*}{C} \right)^{3/2} = a \left(\frac{a}{D} \right) (a^3 C)^{-3/2} P^{1/2}.$$

La taille totale d'une chaîne est alors donnée par

$$(3b) \quad R(C) = R_2 \left(\frac{C_2^*}{C} \right)^{1/2} = a N^{1/2} \left(\frac{a}{D} \right)^{1/2} (a^3 C)^{-1/2}.$$

Notons que l'expression (3b) est indépendante de la taille P des chaînes courtes.

Le régime décrit par les équations (3a) et (3b) doit toutefois cesser d'être valable aux grandes concentrations. En effet, dans le cas limite d'un fondu de chaînes N ($a^3 C = 1$) on obtient $R = a N^{1/2} (a/D)^{1/2}$ alors que le résultat correct est $R = a N^{1/2}$. Il existe donc une concentration critique C_2^{**} au-delà de laquelle les expressions (3a) et (3b) cessent de s'appliquer. Afin de déterminer C_2^{**} , deux régimes distincts doivent être considérés :

(a) $D > aP$. — Pour $D > aP$, le régime (3) cesse lorsque la longueur de corrélation (3a) devient égale à D c'est-à-dire pour une concentration

$$(4) \quad C_2^{**} = a^{-3} (a/D)^{4/3} P^{1/3}.$$

Pour C supérieure à C_2^{**} , on retrouve un comportement $3d$: la longueur de corrélation est donnée par $a P^{1/4} (a^3 C)^{-3/4}$ et la taille d'une chaîne par $\sim a N^{1/2} P^{-1/8} (a^3 C)^{-1/8}$. Lorsque C devient supérieure à C_3^{**} , la chaîne devient idéale à toutes les échelles.

(b) $D < aP$. — Pour $D < aP$, le régime (3) cesse lorsque la longueur de corrélation (3a) devient égale à $l_2 = a(PD/a)^{1/2}$ c'est-à-dire pour une concentration

$$(5) \quad C_2^{**} = a^{-3} (a/D).$$

Pour C supérieure à C_2^{**} [équation (5)], la chaîne devient idéale à toutes les échelles.

III. CONCLUSION. — A trois dimensions, les solutions semi-diluées de polymères sont des systèmes enchevêtrés à forte viscosité. Par contre, pour des solutions semi-diluées confinées à deux dimensions ($D = a$), il n'y a en moyenne pas d'autre chaîne dans le volume occupé par une chaîne donnée. En d'autres termes, il n'y a que peu d'enchevêtrements interchaînes. Dans le cas intermédiaire d'une solution confinée entre deux plaques on a une situation mixte. Tant que $C < C_2^{**}$, on prévoit un régime non enchevêtré. En effet, d'après l'équation (3b) nous obtenons la relation :

$$(6) \quad \frac{CDR^2(C)}{N} = 1.$$

Par contre, pour $C > C_2^{**}$, les différentes chaînes commencent à s'enchevêtrer.

Remerciements. — Nous avons bénéficié de discussions avec D. Andelman et L. Léger.

Note remise le 3 juillet 1989, acceptée le 17 août 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. BROCHARD-WYART et E. RAPHAEL, soumis à *Macromolecules*, 1989.
- [2] S. F. EDWARDS, *Proc. Phys. Soc.*, 88, 1966, p. 265.
- [3] P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell U.P., Ithaca, N.Y. 1971, Chap. 12.
- [4] J. F. JOANNY, P. GRANT, L. A. TURKEVICH et P. PINCUS, *J. Phys. France*, 42, 1981, p. 1045.
- [5] Le comportement de chaînes macromoléculaires en solution dans un solvant de petites molécules ($P=1$) et confinées dans des pores a été étudié par M. DAOUD et P.-G. de GENNES, *J. Phys. France*, 38, 1977, p. 85.

F. B.-W. : *Laboratoire de Structure et Réactivité aux Interfaces*,
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05;

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