

Physique des surfaces et des interfaces/*Surface and Interface Physics*

Seuil de pénétration d'une solution de chaînes dans une couche de polymères adsorbés irréversiblement

Miguel AUBOUY et Elie RAPHAËL

Résumé – On analyse le seuil de pénétration d'une solution de polymères dans une couche formée par l'adsorption irréversible sur une surface solide de chaînes chimiquement identiques mais plus longues. Soit N l'indice de polymérisation des chaînes adsorbées et P l'indice de polymérisation des chaînes libres (avec $P < N$). Dans le cas d'une couche préparée à partir d'un fondu, on prévoit que les chaînes libres pénètrent la couche si la fraction volumique de la solution est supérieure à une valeur critique ϕ_{bc} donnée par $\phi_{bc} \cong (P/N)^{4/7}$ si $N < P^{12/5}$ et par $\phi_{bc} \cong N^{-1/3}$ si $N > P^{12/5}$.

Penetration threshold of a polymer solution into an irreversibly adsorbed layer

Abstract – We discuss the penetration threshold of a polymer solution into an irreversibly adsorbed layer made of larger, chemically identical chains. Let N be the polymerization index of the adsorbed chains and P the polymerization index of the free chains (with $P < N$). If the layer has been prepared from a melt, we expect the free chains to penetrate into the layer if the solution volume fraction is larger than a critical value ϕ_{bc} given by $\phi_{bc} \cong (P/N)^{4/7}$ for $N < P^{12/5}$ and by $\phi_{bc} \cong N^{-1/3}$ for $N > P^{12/5}$.

1. INTRODUCTION. – De nombreuses études ont été consacrées à l'adsorption réversible de chaînes polymères neutres et flexibles en solution dans un bon solvant sur une paroi solide (de Gennes, 1987). L'adsorption irréversible n'a, elle, été considérée que plus récemment. Dans son travail théorique, Guiselin considère la séquence d'opérations suivante (Guiselin, 1992). La paroi solide est mise en contact d'un fondu de chaînes polymères et tous les monomères au contact de la surface s'adsorbent instantanément et irréversiblement. On enlève ensuite les chaînes qui n'ont pas au moins un monomère à la paroi et on plonge la couche dans un solvant athermal de bas poids moléculaire (dans ce qui suit, nous appellerons une telle couche «couche de Guiselin»). La couche que l'on forme ainsi peut être vue comme une succession de boucles et de queues. Une simplification importante consiste à modéliser une boucle de $2n$ monomères comme deux «pseudo-queues» de n monomères. Le nombre (par unité de surface) de pseudo-queues de plus de n monomères est alors donné par

$$(1) \quad S(n) \cong a^{-2} n^{-1/2} \quad (1 < n < N)$$

où N est l'indice de polymérisation des chaînes et a la taille d'un monomère. En supposant que les n -ièmes monomères de toutes les pseudo-queues de plus de n monomères sont situés à la même distance de la paroi et en assimilant localement la couche adsorbée à une brosse (Alexander, 1977; de Gennes, 1980), on peut montrer que la fraction volumique en monomère $\phi(z)$ à une distance z de la paroi varie comme $(a/z)^{-2/5}$ et que l'extension H de la couche est d'ordre $a N^{5/6}$ (Guiselin, 1992).

Dans cette Note, nous nous intéressons au cas où la couche de Guiselin est exposée à une solution de chaînes chimiquement identiques mais plus courtes. Nous cherchons en particulier à caractériser le seuil de pénétration des chaînes libres dans la couche. Notre analyse se base sur les travaux de De Gennes concernant le comportement d'une brosse exposée à une solution de courtes chaînes (de Gennes, 1980). Nous commençons par

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

rappeler les principaux résultats de De Gennes en insistant notamment sur la pénétration des chaînes libres.

2. PÉNÉTRATION D'UNE BROSSSE. RÉSULTATS DE DE GENNES. – *a.* Considérons un ensemble de chaînes d'indice N , greffées par une extrémité sur une paroi solide et plongées dans un fondu de chaînes chimiquement identiques d'indice $P < N$. Soit $a^{-2}\sigma$ le nombre de chaînes greffées par unité de surface. La distance moyenne entre chaînes est alors donnée par $D = a\sigma^{-1/2}$. A suffisamment haute densité σ , les chaînes greffées s'étirent et forment une brosse d'épaisseur L . Dans une approche de type Flory, l'énergie libre par chaîne est alors donnée par :

$$(2) \quad \frac{F_{\text{chaîne}}}{kT} \cong \frac{L^2}{Na^2} + \frac{1}{P} \frac{N^2 a^3}{LD^2}$$

Le facteur $1/P$ correspond à l'écrantage – par les chaînes P – des interactions de volume exclu entre monomères N (Edwards, 1966). La minimisation de l'équation (2) conduit à une épaisseur $L \cong aNP^{-1/3}\sigma^{1/3}$. La fraction volumique en monomères N dans la brosse est $\phi_N \cong P^{1/3}\sigma^{2/3}$. Localement, la brosse peut être vue comme une solution semi-diluée de chaînes N dans un fondu de chaînes P . La longueur de corrélation de cette solution semi-diluée est donnée par $\xi \cong aP^{1/4}\phi_N^{-3/4} \cong D$. L'équation (2) n'est valable que si les chaînes sont étirées par rapport à leur taille libre, c'est-à-dire si $\sigma > \sigma_1$ où la densité σ_1 est définie par $\sigma_1 \cong PN^{-3/2}$ pour $N < P^2$ et par $\sigma_1 \cong P^{2/5}N^{-6/5}$ pour $N > P^2$. Si σ devient inférieur à σ_1 , l'épaisseur de la couche reste alors égale à $aN^{1/2}$ pour $N < P^2$ et à $aN^{3/5}P^{-1/5}$ pour $N > P^2$. Lorsque la densité de greffage σ augmente, les chaînes P (dont la fraction volumique dans la brosse est donnée par $1 - \phi_N$) sont progressivement exclues de la brosse. Notons que le modèle ci-dessus [équation (2)] suppose une fraction volumique ϕ_N constante dans toute l'épaisseur de la brosse L . Dans le cadre de ce modèle, nous prendrons comme critère d'expulsion des chaînes libres le critère suivant $\phi_N \cong 1$. Cette condition définit une densité en chaînes greffées $\sigma_2 \cong P^{-1/2}$ au-delà de laquelle, globalement, les chaînes libres ne pénètrent plus dans la couche. *b.* Nous pouvons aisément généraliser les résultats précédents au cas où la brosse n'est pas exposée à un fondu mais à une solution semi-diluée de courtes chaînes de fraction volumique ϕ_b . En effet, une telle solution peut être vue comme un empilement compact de blocs de taille $\xi_b \cong a\phi_b^{-3/4}$, chaque bloc contenant $g \cong (\xi_b/a)^{5/3} \cong \phi_b^{-5/4}$ monomères (de Gennes, 1985). Tous les résultats obtenus dans le cas fondu peuvent donc être généralisés au cas de la solution semi-diluée moyennant les substitutions $P \rightarrow P/g$, $N \rightarrow N/g$ et $\sigma \rightarrow \sigma(\xi_b/a)^2$. Après substitution, la densité de greffage σ_1 en deçà de laquelle les chaînes cessent d'être étirées devient :

$$(3a) \quad \sigma_1 \cong \phi_b^{7/8} PN^{-3/2} \quad \text{pour} \quad \phi_b > (N/P^2)^{4/5}$$

$$(3b) \quad \sigma_1 \cong \phi_b^{1/2} P^{2/5} N^{-6/5} \quad \text{pour} \quad \phi_b < (N/P^2)^{4/5}$$

De même, la densité de greffage critique σ_2 au-delà de laquelle les chaînes libres sont expulsées devient

$$(4) \quad \sigma_2 \cong \phi_b^{7/8} P^{-1/2}$$

Les résultats (3)-(4) ne sont valables que si la solution des chaînes libres est dans le régime semi-dilué, c'est-à-dire que si $\phi_b > \phi_b^* \cong P^{-4/5}$. Si $\phi_b < \phi_b^*$, les chaînes greffées se recouvrent pour une densité de greffage $\sigma = \sigma_1 \cong N^{-6/5}$. Au-delà de cette densité, les

chaînes greffées sont étirées et forment une brosse d'épaisseur $L \cong a N \sigma^{1/3}$. Les chaînes libres ne sont présentes dans cette brosse que si la pression osmotique qu'elles y ressentent est inférieure à la pression osmotique qu'elles ressentent en solution. On peut montrer que cela se produit pour $\sigma < \sigma_2$ où

$$(5) \quad \sigma_2 \cong \phi_b^{3/2} \quad \phi_b < P^{-4/5}$$

(voir Lapp, 1922).

3. PÉNÉTRATION D'UNE COUCHE DE GUISELIN. – Considérons maintenant le cas d'une couche de Guiselin mise en présence d'une solution de courtes chaînes chimiquement identiques et supposons que toutes les pseudo-queues se comportent de la même manière. Soit $n(z)$ l'indice du monomère situé à la distance z de la paroi. La couche adsorbée irréversiblement peut être vue comme une brosse de densité de greffage $a^2 S(n(z))$ décroissant avec z . En particulier, au voisinage de l'interface avec la solution la couche est similaire à une brosse monodisperse de densité de greffage $a S(N) \cong N^{-1/2}$. Il est important de noter que l'épaisseur L sur laquelle la couche peut être assimilée à une brosse monodisperse de densité de greffage $N^{-1/2}$ est grande devant la distance moyenne entre pseudo-queues au niveau de l'interface $[S(N)]^{-1/2} \cong a N^{1/4}$. Cette propriété se démontre aisément dans le cas où la couche adsorbée irréversiblement est non perturbée par les chaînes mobiles. Pour cela, considérons tout d'abord la longueur caractéristique $l(z)$ des variations de la densité de greffage à une distance z de la paroi. En première approximation, $l(z)$ est donnée par $l(z) \cong D(z)/D'(z)$ où $D(z) = S(n(z))^{-1/2}$ est la distance moyenne entre pseudo-queues à la distance z de la paroi [D' désigne la dérivée de $D(z)$ par rapport à z]. Dans le cas d'une couche adsorbée irréversiblement plongée dans un solvant athermal, Guiselin a montré que $D(z)$ varie comme $(z/a)^{3/10}$ (Guiselin, 1992). Il en découle que $l(z) \cong z$. L'épaisseur L sur laquelle la couche peut être assimilée à une brosse monodisperse de densité de greffage $N^{-1/2}$ est donc de l'ordre de $l(H) \cong H \cong a N^{5/6}$. Cette épaisseur est grande devant la distance moyenne pseudo-queues au niveau de l'interface avec la solution $D(H) \cong [S(N)]^{-1/2} \cong a N^{1/4}$. (1). Il découle en particulier de cette analyse que l'on peut prendre pour critère de pénétration des chaînes libres dans la couche adsorbée irréversiblement le critère de pénétration établi par de Gennes pour une brosse de densité de greffage $N^{-1/2}$. Ce dernier critère s'écrit $\sigma_2 \cong a^2 S(N)$ soit encore, en utilisant les équations (4) et (5) et en désignant par ϕ_{bc} la fraction volumique au-delà de laquelle les chaînes libres pénètrent la couche :

$$(6a) \quad \phi_{bc} \cong \left(\frac{P}{N}\right)^{4/7} \quad \text{si } N < P^{12/5}$$

$$(6b) \quad \cong N^{-1/3} \quad \text{si } N > P^{12/5}$$

Soulignons le fait que cette valeur critique de la fraction volumique ne correspond pas à un envahissement total de la couche puisque la densité de greffage augmente lorsqu'on se rapproche de la paroi.

On peut généraliser l'étude précédente au cas où la couche adsorbée irréversiblement a été préparée à partir d'une solution semi-diluée de chaînes. Soit ϕ_0 la fraction volumique en monomères de la solution avec laquelle a été préparée la couche. Pour $\phi_0 > N^{-4/7}$, Guiselin propose de remplacer la distribution $S(n)$ [équation (1)] par

$$(7a) \quad S(n) \cong \frac{1}{a^2 n^{6/5}}, \quad 1 < n < \phi_0^{-5/4}$$

$$(7b) \quad \cong \frac{\phi_0^{7/8}}{a^2 n^{1/2}}, \quad \phi_0^{-5/4} < n < N$$

La densité de greffage équivalente au niveau de la surface de la couche est toujours donnée par $a^2 S(N)$ mais maintenant $a^2 S(N) \cong \phi_0^{7/8} N^{-1/2}$. La valeur critique ϕ_{bc} de la fraction volumique au-delà de laquelle les chaînes libres pénètrent la couche devient donc

$$(8a) \quad \phi_{bc} \cong \phi_0 \left(\frac{P}{N} \right)^{4/7} \quad \text{si } N < P^{12/5} \phi_0^{7/4}$$

$$(8b) \quad \cong \phi_0^{7/12} N^{-1/3} \quad \text{si } N > P^{12/5} \phi_0^{7/4}$$

Il est intéressant de considérer le cas particulier $P = N$. Les formules (8a)-(8b) indiquent alors que ϕ_{bc} est strictement inférieur (resp. égal) à 1 si ϕ_0 est strictement inférieur (resp. égal) à 1. Pour $P = N$, un fondu ($\phi_b = 1$) pénétrera donc dans une couche adsorbée irréversiblement préparée à partir d'une solution semi-diluée ($\phi_0 < 1$).

4. REMARQUES ET CONCLUSION. – Dans cette Note nous avons estimé le seuil de pénétration ϕ_{bc} d'une solution de courtes chaînes dans une couche de Guiselin. La physique du régime interpénétré $\phi > \phi_{bc}$ sera discutée séparément (Aubouy, Raphaël, 1994).

Dans une Note récente (de Gennes, 1994), de Gennes considère l'optimisation des propriétés adhésives des systèmes (brosse/caoutchouc) et (couche de Guiselin/caoutchouc). Il résulte notamment de son analyse qu'un caoutchouc caractérisé par un nombre de monomères P entre points de réticulation joue un rôle analogue à un fondu de chaînes d'indice P . Dans cette Note, de Gennes suggère que l'optimum d'adhésion est obtenu : (a) pour $\sigma \cong \sigma_1 \cong PN^{-3/2}$ dans le cas (brosse/caoutchouc), c'est-à-dire au moment où les interactions de volume exclu cessent d'être complètement écrantées; (b) lorsque $\phi_0^{7/8} \cong PN^{-1}$ dans le cas (couche de Guiselin/caoutchouc). Il nous paraît intéressant de souligner que ce dernier critère correspond au moment où les interactions de volume exclu cessent d'être complètement écrantées à l'extrémité des plus grandes boucles (celles de N monomères). En effet, imposer $a^2 S(N) \cong \sigma_1$ redonne bien la relation $\phi_0^{7/8} \cong PN^{-1}$.

(¹) On peut montrer que cette propriété reste encore vraie dans le cas où la couche est perturbée par la solution (Aubouy, Raphaël, 1994).

Ce problème nous a été suggéré par P. G. de Gennes. Nous avons bénéficié de discussions très stimulantes avec P. G. de Gennes, L. Léger, Y. Marciano et C. Marzolin.

Note remise le 20 janvier 1994, acceptée après révision le 28 mars 1994.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- S. ALEXANDER, Polymer adsorption on small spheres, a scaling approach, *J. Phys. (Paris)*, 38, 1977, p. 977-981.
 S. F. EDWARDS, The theory of polymer solution at intermediate concentration, *Proc. Phys. Soc.*, 88, 1966, p. 265-280.
 P.-G. de GENNES, Conformations of polymers attached to an interface, *Macromolecules*, 13, 1980, p. 1069-1075.
 P.-G. de GENNES, Polymers at an interface: a simplified view, *Adv. Coll. Int. Science*, 27, 1987, p. 189-209.
 P.-G. de GENNES, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, second printing, 1985.
 P.-G. de GENNES, Interdigitation entre une brosse et un caoutchouc, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 318, série II, 1994, p. 165-170.
 O. GUISELIN, Irreversible Adsorption of a Concentrated Polymer Solution, *Europhys. Lett.*, 17, 1992, p. 225-230.
 A. LAPP, M. MOTTIN, C. STRAZIELLE, D. BROSETA et L. LEIBLER, Experimental evidence for the strong interpenetration of two polymer chains very different in size, *J. Phys. II France*, 2, 1992, p. 1247-1256.
 M. AUBOUY et E. RAPHAËL, *Macromolecules*, 1994 (soumis).