Chaînes idéales confinées : du dilué au fondu

Dominique Ausserré

► To cite this version:

Dominique Ausserré. Chaînes idéales confinées : du dilué au fondu. Journal de Physique II, 1996, 6 (10), pp.1405-1410. 10.1051/jp2:1996138 . jpa-00248377

HAL Id: jpa-00248377

<https://hal.science/jpa-00248377>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Chaînes idéales confinées : du dilué au fondu

Dominique Ausserré

Laboratoire P.S.P.I. (*), Université du Maine, B.P. 535, 72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 21 mars 1996, reçu sous forme finale le 11 juin 1996, accepté le 3 juillet 1996)

PACS.83.70.Gp – Homogeneous isotropic liquids; solutions and melts

PACS.68.55.Jk – Structure and morphology; thickness

PACS.83.20.Lr – Boundary conditions

Résumé. — L'entropie de confinement ΔS_c d'une chaîne idéale de taille naturelle R_0 entre deux plaques distantes de D dépend de la concentration du polymère dans le milieu confiné. Elle varie comme $(R_0/D)^2$ pour une chaîne isolée et comme R_0^2/aD (a = taille du monomère) pour un fondu. Le raccordement entre ces deux régimes passe par un semi-dilué où ΔS_c vaut $R_0^2/\xi D$ lorsque sa longueur caractéristique ξ est inférieure à D . Ce régime se confond comme il se doit avec le fondu pour tout D quand la concentration c du polymère dans la fente tend vers a^{-3} et collapse au point du régime dilué où $D = R_0$ quand c tend vers la concentration de premier recouvrement c^* .

Abstract. — The entropy ΔS_c needed for confining an ideal chain with a natural size R_0 between two plates depends on the polymer concentration. It scales as $(R_0/D)^2$ in a dilute solution and as R_0^2/aD in a melt. In the intermediate semi-dilute regime, ΔS_c also depends on the semi-dilute correlation length ξ and scales as $R_0^2/\xi D$. The dilute and the melt behaviours are correctly recovered in the limits where the monomer concentration tends towards ξ^{-3} and a^{-3} , respectively.

Le calcul de l'énergie associée au confinement d'un polymère est une étape importante dans beaucoup de problèmes actuels (adhésion, interaction polymère-membrane,...). Nous nous intéressons ici à l'expression générale de l'entropie de confinement par chaîne ΔS_c pour des chaînes idéales. Une distinction importante doit être faite entre la chaîne idéale isolée (solvant θ) et la chaîne idéale d'un milieu dense (fondu). Silberberg avait d'ailleurs souvent attiré l'attention sur ce point [1]. Dans le premier cas, "l'idéalité" provient de l'absence de toute contrainte sur la configuration de la chaîne. Le second correspond au contraire à un état très contraint, puisqu'on ne peut renouveler la statistique de la chaîne sans modifier aussi celle de ces voisines.

La question centrale que nous abordons ici est celle du raccordement entre les régimes dilué et fondu. La géométrie du problème est représentée sur la figure 1. L'extension latérale de la fente ne joue ici aucun rôle, car la quantité ΔS_c est définie comme la différence d'entropie entre les chaînes confinées et non confinées dans une solution de même concentration. Dans tous les cas, le mur est neutre, c'est-à-dire infiniment répulsif à son contact, mais sans autre interaction avec le polymère ou le solvant, qui est pris à son point thêta [2]. Nous rappelons

(*) URA CNRS 807

Fig. 1. — Confinement d'une chaîne idéale en solution dans une fente d'épaisseur D .

[Confinement of a dilute ideal chain in a slit with a thickness D .]

dans un premier temps les lois d'échelles importantes pour notre problème, avec les notations usuelles [2] :

$$g = \left(\frac{\xi}{a}\right)^2 \quad (1)$$

$$\frac{N}{g} = \left(\frac{R_0}{\xi}\right)^2 \quad (2)$$

$$N = \left(\frac{R_0}{a}\right)^2 \quad (3)$$

$$c^* = \frac{1}{(R_0 \cdot a^2)} \quad (4)$$

$$c = \frac{1}{(\xi \cdot a^2)} \quad (5)$$

$$\frac{c}{c^*} = \frac{R_0}{\xi} \quad (6)$$

c et ξ désignent ici le nombre de monomères par unité de volume dans la fente et la longueur d'écran du semi-dilué tridimensionnel à la concentration c . Chaque chaîne contient N monomères de taille a ; c^* est la concentration de premier recouvrement.

Nous reprenons tout d'abord les résultats classiques pour les deux situations extrêmes, maintenant bien connues, de la chaîne idéale de la solution diluée et de la chaîne idéale du fondu [2,3]. Nous examinerons ensuite le raccordement entre ces deux régimes par le semi-dilué.

1. Chaîne idéale en solvant θ

Nous nous appuyons sur la figure 1.

Le confinement du polymère entre les deux plaques distantes de $D < R_0$ se traduit par :

$$\frac{\Delta S_c}{k_B} = \frac{N}{g} \quad (7)$$

C'est le nombre de blobs de taille D par chaîne. Donc :

$$\frac{\Delta S_c}{k_B} = N \left(\frac{a}{D}\right)^2 = \left(\frac{R_0}{D}\right)^2 \quad (8)$$

Fig. 2. — Chaîne idéale par morceaux d'un fondu confiné dans une fente d'épaisseur D .

[Confinement of a melt in a slit with a thickness D : the chain is ideal by pieces.]

Les deux limites de ce régime correspondent à $D = R_0$, où la chaîne entière perd un seul degré de liberté de translation, et $D = a$, où chaque segment perd un degré de liberté d'orientation. ΔS_c passe ainsi continûment de 1 à N .

Dans ce régime, le profil de concentration en monomères perpendiculairement aux plaques (suivant z) est non uniforme [2,3]. Il présente un maximum au centre de la fente et un minimum sur chaque mur. La condition aux limites à la paroi sur la concentration est $c(z=0) = (a/D)^2$. L'entropie ΔS_c est donc proportionnelle au nombre de contacts de la chaîne avec les murs.

2. Chaîne idéale en fondu

Une chaîne idéale d'un fondu confiné peut être considérée comme un copolymère statistique de séquences bi- et tridimensionnelles (Fig. 2). Son entropie de confinement est encore proportionnelle au nombre de monomères de la chaîne en contact avec la surface. La distribution des monomères d'une chaîne selon z est maintenant uniforme (c'est un profil plat) [3], et :

$$\frac{\Delta S_c}{k_B} = N \frac{a}{D} = \frac{R_0^2}{aD} \quad (9)$$

On suppose naturellement ici les effets d'extrémités négligeables. Les régimes dilué et fondu se rejoignent pour $D = a$.

3. Semi-dilué

Le raccord entre les deux régimes précédents s'obtient en considérant le semi-dilué comme un fondu de blobs. Le diamètre ξ d'un blob est la longueur de corrélation du semi-dilué, qui garde sa signification malgré l'absence de volume exclu. Elle sera précisée à la fin de cet article. Chaque blob se comporte comme une chaîne idéale diluée de taille ξ . Le cas $D < \xi$ se rapporte à la situation n°1 et le cas $D > \xi$ à la situation n°2.

3.1. $D < \xi$, soit $c/c^* < R_0/D$. — Le polymère confiné se décrit maintenant par des corrélations anisotropes. La longueur de corrélation imposée par les plaques dans la direction z est inférieure à celle d'une solution tridimensionnelle de même concentration, $\xi(c)$. Les chaînes apparaissent donc comme des séquences bidimensionnelles de blobs de taille D qui peuvent parfois former un semi-dilué bidimensionnel de maille $\xi_2 > \xi$ un peu analogue à celui décrit récemment par Leclerc *et al.* dans le cas de copolymères statistiques hydrophile-hydrophobe à l'interface eau-huile [4]. En solvant theta, ce filet intervient peu sur la structure de la chaîne

Fig. 3. — Semi-dilué confiné dans la même fente pour $\xi < D$.

[Confinement of a semi-dilute solution in the same slit when $\xi < D$.]

qui se comporte pratiquement comme une chaîne idéale diluée. Donc :

$$\frac{\Delta S_c}{k_B} \approx \frac{N}{g} \left(\frac{a}{D} \right)^2 = \left(\frac{R_0}{D} \right)^2 \quad (10)$$

Cette expression est identique à celle du paragraphe 1.

3.2. $D > \xi$, soit $c/c^* > R_0/D$. — La situation évoquée pour une chaîne de monomères au paragraphe 2 s'applique à la chaîne de blobs de la figure 3, et :

$$\frac{\Delta S_c}{k_B} = g \frac{\xi}{D} = \frac{R_0^2}{\xi D} = \frac{c}{c^*} \frac{R_0}{D} \quad (11)$$

Cette expression rejoint bien celle du paragraphe 3.1 au point $D = \xi$ et celle du paragraphe 2 dans la cas $\xi = a$.

4. Diagramme des états confinés

Le commentaire s'appuie sur la figure 4.

Dans tous les cas, ΔS_c tombe à $k_B T$ quand la chaîne confinée n'a plus (en moyenne) qu'un monomère en contact avec les plaques. Dans le cas du fondu, cette situation n'est atteinte que pour $D = Na$.

Dans tous les cas, ΔS_c atteint Nk_B pour $D = a$. Le segment de droite caractéristique du semi-dilué ($D > \xi$) se déplace parallèlement à lui-même quand la concentration c varie. Il est aussi parallèle à la droite qui caractérise le régime fondu et se confond avec elle pour $\xi = a$. L'autre extrême correspond à $c = c^*$ où le segment semi-dilué collapse au point $(R_0, k_B T)$.

5. Discussion

Que ΔS_c soit beaucoup plus importante pour la chaîne fondue que dans les autres cas peut sembler *a priori* surprenant. En fait, le confinement du fondu s'accompagne d'une contrainte forte : la distribution des monomères doit rester uniforme dans la fente. Dans les solutions, cette contrainte est plus ou moins relaxée, selon la concentration, et la chaîne peut "se construire" la distribution de monomères la plus économique. C'est cette faculté d'adaptation supplémentaire que traduit le moindre coût entropique.

Fig. 4. — Perte d'entropie par chaîne en fonction de la distance D entre les plaques, avec des échelles logarithmiques. Le trait le plus épais correspond au fondu, le suivant au vrai semi-dilué ($\xi < D$), et le plus fin au régime dilué. Le trait d'épaisseur moyenne glisse le long du trait fin quand la concentration et la longueur de corrélation associée varient.

[Loss of entropy per chain as a function of D , with logarithmic scales. Thickest line: melt; next: true semi-dilute; thinnest; dilute.]

L'idéalité des chaînes diluées et des blobs du semi-dilué implique une absence totale de volume exclu entre monomères, ce qui est en contradiction avec l'incompressibilité du fondu. Cette difficulté est liée à la définition même du solvant θ [2] qui n'est rigoureusement valide que pour une seule concentration. En effet, l'interaction répulsive entre monomères ne se manifeste qu'au contact, tandis que l'interaction attractive qui la compense est à plus longue portée. Formellement, cette difficulté peut être éliminée en considérant des chaînes infiniment fines "intraversables", à condition de remplacer la concentration en monomères par une longueur de chaîne par unité de volume et de considérer le cas du fondu comme une limite supérieure arbitraire à cette quantité. Cet artifice nous éclaire aussi sur le semi-dilué en solvant θ . Les interactions entre blobs y sont nécessaires pour que le profil de concentration dans la fente ne se confonde pas avec celui d'une chaîne isolée ; en l'absence de volume exclu, la nature de ces interactions peut être considérée comme topologique : les morceaux de chaînes qui fluctuent ne peuvent se traverser.

Remerciements

Ce travail doit beaucoup à de longues discussions avec Sanat Kumar en 1987- 1988. La question du raccordement qui fait l'objet de cet article, et son importance, m'ont été expliquées plus récemment par Christian Ligoure.

Bibliographie

- [1] Silberberg A., *J. Colloid Interface Sci.* **90** (1982) 86.
- [2] de Gennes P.G., *Scaling concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979).
- [3] Ausserré D., *J. Phys. France* **50** (1989) 3021-3042.
- [4] Leclerc E., Daoud M. et Douillard R., *Il Nuovo Cimento* **16** (1994) 641-652.