

Glissement à l'interface de deux polymères légèrement incompatibles

Françoise BROCHARD-WYART, Pierre-Gilles de GENNES et Sandra TROIAN

Résumé – Deux polymères A et B fondus ont une épaisseur d'interface $e = a\chi^{-1/2}$ où a est une taille moléculaire et χ le paramètre de Flory. Si il n'y a aucun enchevêtrement entre A et B, le frottement entre A et B est faible et de type Rouse – mais avec une viscosité $\eta_R(e)$ dépendant des échelles spatiales [1]. On peut en fait avoir quelques enchevêtrements, de probabilité $f = \exp(-N_e\chi)$ où N_e est la distance entre enchevêtrements dans A ou B massif [2]. Ils dominent la friction dès que $N_e\chi < \ln(N^3/N_e^{3/2})$, où N est le nombre de monomères par chaîne. Le régime de Rouse pourrait avoir des conséquences intéressantes en coextrusion.

Slippage at the interface between two slightly incompatible polymers

Abstract – Two molten polymers A and B have a diffuse interface of thickness $e = a\chi^{-1/2}$ (where a is a monomer size and χ is the Flory parameter). If A and B are not entangled, we expect a weak Rouse friction – with a viscosity $\eta_R(e)$ which is size dependent [1]. We may also have some AB entanglements, with a probability $f = \exp(-N_e\chi)$ (where N_e is the number of monomers per entanglement in bulk A or B) [2]. The AB entanglements should suppress the slippage whenever $N_e\chi > \ln(N^3/N_e^{3/2})$, where N is the degree of polymerisation. The Rouse regime might have some interesting rheological consequences for coextrusions.

I. INTRODUCTION. – L'un de nous a discuté jadis le problème du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide [3]. On attend un glissement facile si : (a) le polymère n'a pas de liaisons spécifiques avec la surface; (b) le polymère est bien fondu partout (pas de zone vitreuse ou cristallisée près de la surface); (c) la surface n'est pas trop rugueuse.

Expérimentalement, on n'observe souvent aucun glissement [4]. Toutefois, certaines observations dans une filière transparente [5] ou en rhéométrie plan/plan [6] suggèrent un glissement, mais il n'est pas sûr que ces observations soient faites dans le régime de faibles contraintes ($\sigma \rightarrow 0$) qui était l'objectif de la référence [3]. Il se peut qu'une couche de polymère vitreux soit fréquemment présente près du solide.

Dans la présente Note, nous abordons un cas différent : celui de deux polymères fondus A et B, mis en contact le long d'un plan xy (fig. 1). Ces deux polymères sont en général incompatibles, avec un paramètre de Flory [7] $\chi > 0$. L'épaisseur de l'interface AB est alors $e = a\chi^{-1/2}$ (où a est une taille de monomère) : e est indépendant des nombres de monomères par chaîne (N_A, N_B) pourvu que $N \gg 1$ [8].

Si χ est grand, il est clair que les chaînes A ne s'enchevêtrent pas avec les chaînes B, et on a donc la possibilité d'un glissement important. Ce problème a été abordé par Furukawa [9], mais sans apprécier pleinement le rôle relatif de la friction de Rouse (sans enchevêtrements) et de la reptation (avec enchevêtrements).

Nous reprenons cette discussion, au niveau des lois d'échelle, pour un cas simple et « symétrique » : les deux polymères A, B sont supposés avoir : (a) même longueur ($N_A = N_B = N$); (b) même distance entre enchevêtrements ($N_e \ll N$); (c) même viscosité $\eta_A = \eta_B = \eta$ en phase fondue, soit pour un modèle de reptation [10] :

$$(1) \quad \eta = \eta_1 \frac{N^3}{N_e^2} \quad (N > N_e)$$

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

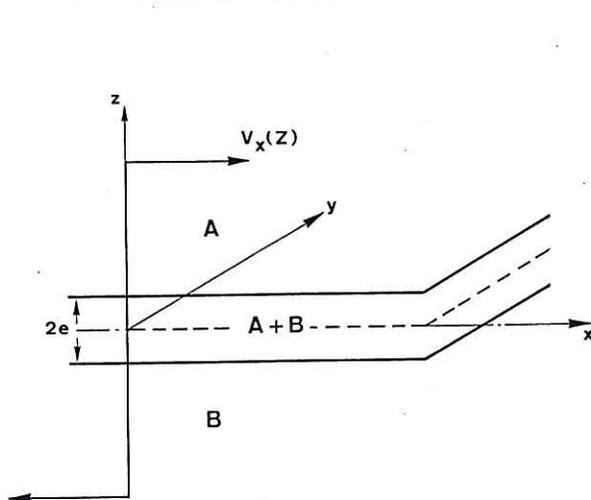


Fig. 1

Fig. 1. — L'interface entre deux polymères fondus (A et B), soumis à un champ de cisaillement simple $v_x(z)$.

Fig. 1. — The interface between two molten polymers (A and B), under conditions of simple shear, with a velocity field $v_x(z)$.

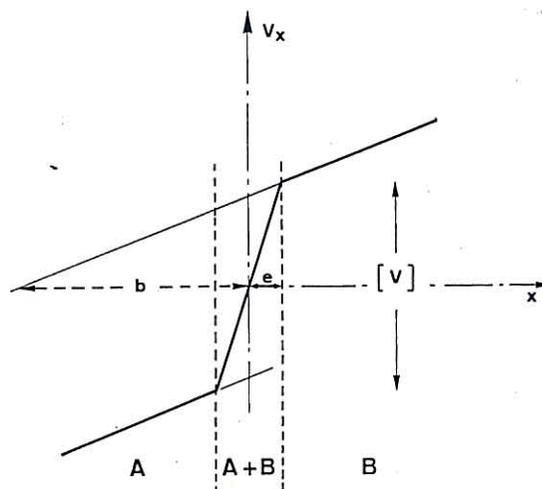


Fig. 2

Fig. 2. — Profil de vitesse en glissement fort : le gradient est grand dans l'interface.

Fig. 2. — Velocity profile in conditions of strong slippage: the velocity gradient is steep in the interface.

où η_1 serait en gros la viscosité d'un fluide de monomères.

La probabilité f d'avoir un enchevêtrement AB dans l'interface a été analysée dans la référence [2] à propos de mesures d'adhésion (dont l'interprétation microscopique est plus délicate).

Le résultat central est :

$$(2) \quad f = \exp(-N_e \chi)$$

et montre que f décroît très vite quand N_e est grand.

II. LIMITE SANS ENCHEVÊTREMENTS. — Le profil de vitesse envisagé est représenté sur la figure 2. Dans la région interfaciale, on a un très fort gradient de vitesse $\sim [V]/(2e)$ et une faible viscosité de Rouse $\eta_R(e)$. Le produit viscosité \times gradient est la contrainte de cisaillement σ , qui est la même partout :

$$(3) \quad \sigma = \eta \left. \frac{dv}{dz} \right|_{z=e} = \eta_R(e) \frac{[V]}{2e}$$

On peut exprimer le résultat (3) soit en termes d'un coefficient de friction de la jonction :

$$(4) \quad k = \frac{2\sigma}{[V]} = e^{-1} \eta_R(e)$$

soit en termes d'une longueur d'extrapolation (fig. 2) :

$$(5) \quad b = e \left(\frac{\eta}{\eta_R(e)} - 1 \right) \cong e \frac{\eta}{\eta_R(e)}$$

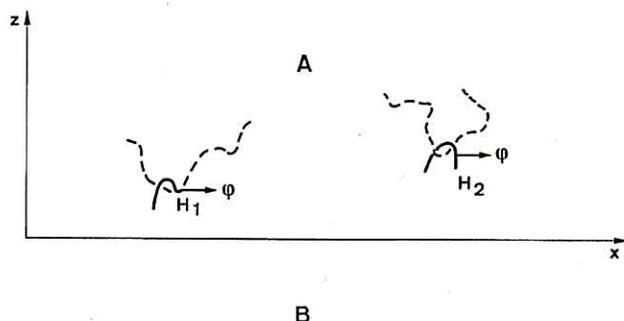


Fig. 3. — L'interface AB dans la limite d'enchevêtrement faible ($N_e \chi > 1$). Seulement quelques boucles issues de B (lignes continues) parviennent à ancrer des chaînes A (lignes pointillées).

Fig. 3. — *Microscopic representation of the interface in the limit of weak entanglements ($N_e \chi > 1$): only a few loops from B (continuous lines) can anchor certain A chains (dotted lines).*

Le point crucial est de définir la viscosité de Rouse $\eta_R(e)$ pour des échelles spatiales (e) inférieures à la taille d'une pelote. Un calcul direct de dissipation [1] montre que :

$$(6) \quad \eta_R(e) \cong \eta_1 \frac{e^2}{a^2} \quad (e < R_0)$$

ce qui satisfait bien aux limites $e = a (\eta \rightarrow \eta_1)$ et $e = R_0 = N^{1/2} a (\eta \cong \eta_1 N)$.

En reportant l'équation (6) dans (4) et (5), on trouve un (faible) coefficient de friction — proportionnel à e — et une (grande) longueur d'extrapolation de Rouse

$$(7) \quad b_R \sim \frac{N^3}{N_e^2} \frac{a^2}{e} \sim \frac{aN^3}{N_e^2} \chi^{1/2}$$

Par exemple, si $\chi = 0,1$, $N = 10^3$, $N_e = 10^2$ et $a = 3 A^2$, on attend $b_R = 10 \mu\text{m}$. Dans un cas de ce genre, la rhéologie d'une émulsion AB avec des gouttes plus petites que $10 \mu\text{m}$ peut être profondément modifiée.

III. FRICTION D'UNE JONCTION FAIBLEMENT ENCHEVÊTRÉE. — Considérons le demi-espace occupé par l'un des polymères (A) (fig. 3). Il y règne une viscosité de système enchevêtré η . Il est important de réaliser que (contrairement aux viscosités de Rouse), la viscosité η est la même à toutes les échelles r , même pour $r < R_0 = N^{1/2} a$. En effet, on peut écrire η sous toutes la forme $\eta = \mu T_R$ où $\mu = kT/N_e a^3$ est un module de plateau ($N_e =$ distance entre enchevêtrements) et T_R un temps de reptation des chaînes. Même si la perturbation mécanique qui agit sur les chaînes agit seulement sur une petite région r , les relaxations qu'elle entraîne impliquent toute la chaîne et le même temps T_R . En termes de vecteurs d'onde q :

$$\eta(q) \cong \eta(0) \quad \left(\frac{1}{D} > q \right)$$

où $D = N_e^{1/2} a$ est la distance entre enchevêtrements [1].

A la surface de la région A sont placés des points d'ancrage de B avec une densité superficielle v . Nous écrirons : $v = v_0 f$, où v_0 est la densité de points d'ancrage (AA ou AB) dans une couche d'épaisseur D (si $D < e$), ou bien d'épaisseur e (si $D > e$). C'est surtout le domaine $e \sim D$ qui sera important dans la discussion. Alors, puisque le nombre

d'arcs enchevêtrés par centimètre cube est $\mu/kT = (N_e a^3)^{-1}$, on attend :

$$v_0 = \frac{D}{N_e a^3} = \frac{1}{aD}$$

Sur chaque point d'ancrage, le milieu B exerce une force φ parallèle à Ox telle que $v\varphi = \sigma$.

Le champ de vitesses $v(z)$ résultant dans le milieu A satisfait à l'équation :

$$(8) \quad \eta \nabla^2 v + \nabla p = \varphi \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

où la somme \sum_i est étendue à tous les points d'ancrage. La pression p est telle que le polymère reste à densité constante ($\text{div } v = 0$). La solution de (8) est une superposition de tenseurs d'Oseen :

$$(9) \quad \begin{cases} v_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i T_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left[\delta_{\alpha\beta} + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right] \end{cases}$$

A longue distance ($z > v^{-1/2}$), le champ de vitesses décrit un cisaillement uniforme $v_x = z\sigma/\eta$. A courte distance, à ce contact avec un site d'ancrage (i) de taille D , la vitesse (moyenne sur les orientations de $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$) vaut :

$$(10) \quad v \equiv \frac{1}{2} [V] = \frac{\varphi}{6\pi\eta D}$$

D'où un coefficient de friction :

$$(11) \quad k = \frac{\sigma}{(1/2)[V]} = (\text{Cte}) v D \eta$$

IV. DISCUSSION. — Le coefficient de friction total [dédié des équations (4) et (11)], a la forme :

$$(12) \quad \frac{2\sigma}{[V]} = k_{\text{total}} = \frac{\eta_1}{a\chi^{1/2}} \left[1 + e^{-N_e \chi} \frac{N^3}{N_e^2} \chi^{1/2} \right]$$

On voit que, à $N_e \chi$ grand, le premier terme (friction de Rouse) l'emporte. Ceci reste vrai tant que :

$$N_e \chi > \ln(N^3 N_e^{-2} \chi^{1/2}) \cong \ln(N^3 N_e^{-5/2})$$

Par exemple, avec $N = 10^3$ et $N_e = 10^2$, il faut $N_e \chi > 10$, soit $\chi > 0,1$.

Ces considérations peuvent jouer un rôle dans certains problèmes de *coextrusions*. Si $N_e \chi$ est en dessous de la valeur seuil, la longueur d'extrapolation est égale à b_R [équation (7)]. Cette longueur déduite de la faible friction de Rouse, est grande : si b_R devient supérieur à l'épaisseur des films de A, on n'aura plus de cisaillement dans ces films.

Note remise le 9 mars 1990, acceptée le 21 mars 1990.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. BROCHARD-WYART, 1978, non publié. Voir aussi (pour le cas enchevêtré) P.-G. de GENNES, *J. Physique*, 42, 1981, p. 473-477.
- [2] P.-G. de GENNES, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 308, série II, 1989, p. 1401-1403.
- [3] P.-G. de GENNES, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 288, série B, 1979, p. 219-220.

- [4] J. MEISSNER, *Polymer testing*, 3, 1983, p. 291-301. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 17, 1985, p. 45-64.
- [5] J. GALT et B. MAXWELL, *Modern plastics*, déc. 1964, McGraw Hill.
- [6] R. BURTON, M. FOLKES, K. NARM et A. KELLER, *J. Materials Sci.*, 18, 1983, p. 315-320.
- [7] P. FLORY, *Principles of polymer chemistry*, Cornell U.P., 1974.
- [8] E. HELFAND, *Acc. Chem. Res.*, 8, 1975, p. 295-305. *J. Chim. Phys.*, 63, 1975, p. 2192-3001.
- [9] H. FURUKAWA, *Phys. Rev.*, A40, 1989, p. 6403-6406.
- [10] P.-G. de GENNES, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell U.P., 1985.

F. B.-W. : *Structures et Réactivités aux Interfaces*, Université Paris-VI,
11, rue P.-et-M.-Curie, 75005 Paris;

P.-G. de G. et S. T. : *Physique de la Matière condensée*,
Collège de France, 75231 Paris Cedex 05.