

Thèse de Doctorat présentée pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Paris VI**

Spécialité :  
**Physique**

par

CYPRIEN GAY

Sujet :

**NANORHÉOLOGIE ET AUTRES PROBLÈMES  
DE POLYMÈRES AUX INTERFACES**

Soutenue le 26 septembre 1997 devant le jury composé de

M. FRANÇOIS BOUÉ	<i>Rapporteur</i>
M. ÉDOUARD BRÉZIN	<i>Président</i>
M. PIERRE-GILLES DE GENNES	
M. HUBERT HERVET	
M. LUDWIK LEIBLER	<i>Rapporteur</i>
M. GIUSEPPE MARRUCCI	
M. ÉLIE RAPHAËL	

## NANORHÉOLOGIE ET AUTRES PROBLÈMES DE POLYMÈRES AUX INTERFACES.

Un polymère thermoplastique fondu glisse sur une surface solide lisse et non-adsorbante: la vitesse est non nulle à l'interface. Le glissement est réduit si l'on greffe des macromolécules à la surface.

Dans ce travail théorique, nous modélisons cette réduction du glissement à l'aide de mécanismes moléculaires, donc à l'échelle nanométrique. Le comportement microscopique des molécules et la réponse rhéologique macroscopique de l'interface sont décrits.

Les prédictions du modèle présenté et celles d'autres modèles moléculaires sont confrontées aux résultats des expériences menées par une équipe du laboratoire. Un certain nombre des lois de comportement sont expliquées, mais la gamme explorée des paramètres ne permet pas de départager tous les modèles. Un test différent est proposé, utilisant des polymères en étoile.

D'autres problèmes ont été abordés: conformation d'une macromolécule unique dans un fondu chimiquement différent, statique d'une brosse polymère et d'une étoile dans les mêmes conditions, pénétration partielle d'un fondu dans une brosse chimiquement identique très dense, généralisation aux polymères branchés statistiques d'une méthode de séparation de polymères en étoile en solution diluée, détermination du point de gel pour une structure constituée de polymères en anneau (gel "olympique"), dynamique d'étalement d'une goutte d'hélium superfluide analogue à celle d'une goutte de polymère liquide.

## NANORHEOLOGY AND OTHER INTERFACE POLYMER PROBLEMS.

Molten thermoplastic polymers slip on smooth, non-adsorbing, solid surfaces: the fluid velocity is non-zero at the interface. Slippage is reduced if macromolecules are grafted on the surface.

In this theoretical work, we modelize the slippage reduction through molecular mechanisms, i.e., on the nanometric scale. The microscopic behaviour of the molecules and the macroscopic rheological response of the interface are described.

The predictions of this model and of other molecular models are compared with the experimental results obtained by a team in the laboratory. The observed behaviour is explained to some extent, but the explored range of the parameters does not allow for a choice between all the models. A different test is suggested, using star polymers.

Other problems were studied: conformation of a single macromolecule in a chemically different melt, statics of a polymer brush and of a star in the same conditions, partial penetration of a melt inside a chemically identical, very dense brush, generalization of a separation method for diluted star polymers to the case of statistically branched polymers, determination of the gelation point for a structure made of ring polymers ("Olympic" gel), spreading dynamics of a superfluid helium droplet which is similar to that of a droplet of liquid polymer.

A mon grand-père,  
qui m'a éveillé à la  
physique.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France. Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes que j'y ai côtoyées. Leur aide s'est manifestée sous de multiples formes. Je leur dois d'avoir pu mener à son terme ce travail.

PIERRE-GILLES DE GENNES m'a accueilli au laboratoire et m'a fait l'honneur de nombreuses discussions chaleureusement scientifiques. J'ai reçu auprès de lui une formation inestimable.

MADELEINE VEYSSIÉ m'a ouvert son bureau. Sous sa bienveillante direction et sous celle de CLAUDINE WILLIAMS, nous avons constamment respiré un air de bonne humeur et de générosité enthousiastes.

ANNE-MARIE CAZABAT et son équipe ont guidé mes premiers pas dans la recherche lors de mon stage de DEA.

ELIE RAPHAËL a accompagné l'ensemble de mon travail de thèse au sein de l'équipe des théoriciens. J'ai acquis auprès de lui une grande part de mon éducation scientifique et de ma méthode de recherche.

Les autres théoriciens de l'équipe, MIGUEL AUBOUY, THOMAS BOUTREUX, MATHIEU HÉBERT, RAMA KANT, HAO LI, HERNÁN MAKSE, m'ont également beaucoup apporté. J'ai été heureux de travailler à leurs côtés, ainsi qu'auprès de FABRICE DOS SANTOS, de DENIS RICHARD et d'OLIVIER THÉODOLY qui ont séjourné dans l'antre des théoriciens.

J'ai bénéficié d'échanges nombreux et fructueux avec l'équipe "glissement" du laboratoire, EMMANUEL DURLIAT, JOHN FOLKERS, HUBERT HERVET, LILIANE LÉGER ET GILLES MASSEY.

GILLES JANDEAU m'a fait mainte fois profiter de sa compétence en micro-informatique.

L'aide de FLORENCE BONAMY, JOSETTE COME-GARY, FRANÇOISE DAVID, MARRIE-FRANCE JESTIN, JOSÉLITA LABIRIN, FRANÇOISE OTT ET JÉRÔME WEISZ m'a été précieuse.

Le soutien, la complicité, l'amitié des autres techniciens, chercheurs et étudiants du laboratoire ont accompagné ces années heureuses.

A tous, j'adresse mes profonds remerciements.

ARMAND AJDARI, FRANÇOISE BROCHARD et JEAN-LOUIS VIOVY m'ont beaucoup apporté à l'occasion de travaux de collaboration et de discussions. Qu'ils en soient tout spécialement remerciés.

MIGUEL AUBOUY, THOMAS MAURIN et ELIE RAPHAËL ont bien voulu relire le manuscrit et prendre le temps de me faire des remarques nombreuses et pertinentes. Je les remercie pour leur travail minutieux. Ma présentation orale a bénéficié des critiques radicales et constructives de PASCALE FABRE, VIRGINIE PONSINET et ELIE RAPHAËL. Je les en remercie.

FRANÇOIS BOUÉ et LUDWIK LEIBLER ont accepté la tâche particulièrement astreignante d'examiner ce mémoire de thèse en tant que rapporteurs. Je les en remercie sincèrement.

J'adresse à FRANÇOIS BOUÉ, EDOUARD BRÉZIN, PIERRE-GILLES DE GENNES, HUBERT HERVET, LUDWIK LEIBLER, GIUSEPPE MARRUCCI et ELIE RAPHAËL, le témoignage de ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail, et pour l'honneur qu'ils me font d'assumer la charge de participer au jury.

Mon épouse EMMANUELLE a accompagné et illuminé mon travail. Merci.

# Présentation

Les polymères, si présents dans notre vie quotidienne, recèlent encore bien des mystères. Ainsi, l'un des procédés de mise en forme les plus utilisés, l'*extrusion*, voit ses possibilités limitées par des instabilités d'écoulement du polymère en sortie de processus<sup>1</sup>. L'une des origines de ces instabilités pourrait être un glissement du polymère fondu, localisé à la paroi de la filière qu'il emprunte.

L'étude théorique que nous présentons a porté principalement sur cette question du glissement, étudié à l'échelle moléculaire<sup>2</sup> [1, 2, 3, 4]. Il s'agit donc d'une étude de *rhéologie interfaciale* de polymères à l'échelle *nanométrique*. Une équipe du laboratoire a mené des expériences sur ce sujet; la confrontation de l'approche théorique et des résultats expérimentaux a été régulière et fructueuse.

D'autres investigations, sur des sujets de statique des polymères liquides ainsi que sur des sujets connexes, ont été menées parallèlement à cette étude: conformations d'une chaîne plongée dans un fondu chimiquement différent<sup>3</sup> [5], statique d'une étoile aux bras peu nombreux dans un fondu compatible<sup>4</sup> [6], statique d'une brosse et d'une étoile dans un fondu chimiquement différent<sup>5</sup> [5], pénétration partielle d'un fondu dans une brosse chimiquement identique mais très dense<sup>6</sup> [7], méthode de caractérisation des polymères branchés en solution diluée<sup>7</sup> [8], conditions d'obtention d'un gel formé de polymères en anneau<sup>8</sup> [9], dynamique finale d'étalement d'une goutte d'hélium superfluide sur un substrat solide, dans une approche inspirée d'un problème d'étalement de polymère<sup>9</sup> [10].

Ce mémoire inclut une présentation, inévitablement parcellaire, des connaissances et des domaines de recherche sur lesquels s'appuient les travaux effectués. Il s'agit des chapitres 1 à 3 (à l'exception du paragraphe 3.2.5), de la première partie du chapitre 4 (jusqu'au paragraphe 4.3.1), et de quelques paragraphes des chapitres 5 et 7.

Le texte est organisé comme suit<sup>10</sup>.

---

<sup>1</sup>Ces instabilités de l'extrudat sont décrites au paragraphe 2.3.1.

<sup>2</sup>Chapitre 5.

<sup>3</sup>Paragraphe 3.2.5.

<sup>4</sup>Paragraphe 4.3.2.

<sup>5</sup>Paragraphe 4.3.3.

<sup>6</sup>Section 4.4.

<sup>7</sup>Chapitre 6.

<sup>8</sup>Chapitre 7.

<sup>9</sup>Chapitre 8.

<sup>10</sup>Remarques sur la typographie et sur l'organisation des chapitres. Les références bibliographiques (notées [11] dans le corps du texte) et la table des matières sont situées en fin de volume. Les équations et les figures sont repérées par un numéro précédé de celui du chapitre. Chaque chapitre commence par

La première partie présente quelques aspects de statique et de dynamique des polymères liquides: après une introduction générale aux polymères (chapitre 1) et un aperçu des propriétés et de la mise en oeuvre des fondus (chapitre 2), le chapitre 3 aborde la théorie des fondus (propriétés en volume).

La deuxième partie est consacrée aux chaînes greffées: leur comportement à l'équilibre est étudié au chapitre 4, et le problème du glissement d'un fondu sur une surface greffée fait l'objet du chapitre 5.

Enfin, la troisième partie regroupe les thèmes voisins (Chapitres 6 à 8).

---

une version abrégée en anglais. Les chapitres 6 et 8 sont constitués chacun d'un article en anglais précédé d'une version abrégée en français. Outre le signe habituel "=" d'égalité, nous utilisons le signe " $\equiv$ " pour donner une définition de l'un des deux membres ou d'un de leurs facteurs, le signe " $\approx$ " pour désigner une égalité approximative entre deux quantités (e.g., 3.3  $\approx$  3.4), le signe " $\cong$ " pour indiquer que les deux membres sont égaux à un facteur multiplicatif (numérique) près (la dépendance par rapport à chacun des paramètres est la même pour les deux membres:  $R \equiv aN^{3/5}P^{-1/5} \cong 3aN^{3/5}P^{-1/5}$ ), et le signe " $\propto$ " pour indiquer une proportionnalité entre les deux membres (uniquement en ce qui concerne les dépendances explicitées dans la relation:  $R \propto P^{-1/5}$ ).

# Presentation

Polymers are present in our day-to-day life. Yet many points remain to be fully understood. For instance, one of the most frequently used shaping processes, namely *extrusion*, is limited by instabilities that appear in the resulting polymer flow <sup>11</sup>. One of the possible origins of these instabilities might be the existence of slippage of the polymer at the die wall.

The theoretical study presented here is mainly devoted to the slippage problem seen on the molecular scale <sup>12</sup> [1, 2, 3, 4]. Hence, it deals with polymer *interfacial rheology* on the *nanometric* scale. A group in the laboratory led experiments on this subject: frequent and fruitful confrontations between the theoretical approach and the experimental results were possible.

Other investigations were led simultaneously on subjects of liquid polymer statics and on connex topics: conformations of a chain immersed in a chemically different melt <sup>13</sup> [5], statics of a star with few arms in a compatible melt <sup>14</sup> [6], statics of a brush and of a star in a chemically different melt <sup>15</sup> [5], partial penetration of a melt inside a chemically identical, very dense brush <sup>16</sup> [7], characterization method for branched polymers in dilute solution <sup>17</sup> [8], conditions for the construction of a gel formed by ring polymers <sup>18</sup> [9], late spreading dynamics of a superfluid helium droplet on a solid substrate, in an approach inspired from a problem of polymer spreading <sup>19</sup> [10].

This report includes a necessarily non-exhaustive presentation of the knowledge and research fields on which the present studies rely, namely chapters 1 to 3 (except paragraph 3.2.5), the first part of chapter 4 (up to paragraph 4.3.1), and a few paragraphs in chapters 5 et 7.

The text is organized as follows <sup>20</sup>.

---

<sup>11</sup>These extrudate instabilities are described in paragraph 2.3.1.

<sup>12</sup>Chapter 5.

<sup>13</sup>Paragraph 3.2.5.

<sup>14</sup>Paragraph 4.3.2.

<sup>15</sup>Paragraph 4.3.3.

<sup>16</sup>Section 4.4.

<sup>17</sup>Chapter 6.

<sup>18</sup>Chapter 7.

<sup>19</sup>Chapter 8.

<sup>20</sup>Remarks on typography and on the way chapters are organized. References (indicated as [11] within the text) and the table of contents are located at the very end. Equations and figures are indicated by a number that follows the chapter number. Each chapter starts with an abridged English version. Chapters 6 and 8 each consist in an article in English that follows an abridged French version. In addition



The first part presents a few aspects of the statics and dynamics of liquid polymers: after a general introduction to polymers (chapter 1) and an overview of the properties and transformation of polymer melts (chapter 2), chapter 3 deals with the theory of melts (bulk properties).

The second part is devoted to grafted chains: their equilibrium behaviour is studied in chapter 4, and the slippage of a melt on a grafted surface is studied in chapter 5.

Finally, the neighbouring topics are presented in the third part (chapters 6 to 8).

---

to the usual "=" equality sign, we use " $\equiv$ " to give a definition of one of the two sides or of one factor, we use sign " $\approx$ " to indicate an approximative equality (e.g.,  $3.3 \approx 3.4$ ), sign " $\cong$ " to indicate that two quantities are equal within a multiplicative, numerical factor (both sides depend on all parameters in the same way:  $R \equiv aN^{3/5}P^{-1/5} \cong 3aN^{3/5}P^{-1/5}$ ), and sign " $\propto$ " to indicate proportionality (which involves only those dependences present in the relation:  $R \propto P^{-1/5}$ ).