

# Chapitre 5

## Glissement d'un polymère fondu sur une surface solide greffée

### Résumé

Sur une surface solide lisse et non-adsorbante, l'écoulement d'un polymère fondu donne lieu à un glissement. Ce glissement est réduit si des chaînes polymères sont présentes à la paroi.

Dans ce chapitre, nous présentons une modélisation de cette réduction du glissement fondée sur des mécanismes moléculaires. Les prédictions du modèle sont explicitées, comparées à celles d'autres modèles moléculaires, et confrontées aux résultats d'expériences récentes.

## Abridged English version

Low friction between a polymer melt and a solid surface can be obtained, and slippage occurs (figure 5.1). This achievement makes it possible to infer and to test some hypothesis on the dynamics of flexible polymers.

### 5.1 Basic ideas on slippage

#### 5.1.1 Discovery and interpretation of wall slip

Mooney showed that slip may occur at the interface between a polymer melt and a solid wall. The explanation for this fact is as follows. The friction between the solid wall and each monomer that is in contact with it is roughly the same as the friction between two monomers (equation 5.3). The melt viscosity, however, is much greater than that of a liquid of monomers. Hence, very high values of the extrapolation length (figure 5.1) can be obtained (equation 5.5).

#### 5.1.2 "Door-mat" effect

The presence of anchored polymer chains at the interface reduces slippage significantly.

#### 5.1.3 Slip measurements

Capillary and planar simple shear experiments were performed.

### 5.2 Experiments on a model system

Emmanuel Durliat, John Paul Folkers, Hubert Hervet, Liliane Léger, Gilles Massey and Kalman Migler led carefully designed experiments.

Planar geometry was chosen. The shear stress is uniform: no shear-dependent bulk phenomenon should occur at the interface due to non-uniform shear stress, as it could in capillary experiments.

The experimental set-up makes it possible to detect and measure the low slippage velocities  $V$  that occur before the slip transition.

Surface treatment is essential for the control of the presence and number of polymer chains at the interface; the theoretical interpretation was made easier because it was possible to use grafted, reasonably monodisperse chains rather than adsorbed layers.

### 5.3 Concepts and microscopic modelizations I

The different parameters of the system are the grafting density  $\sigma$ , the length  $N$  of the grafted chains and  $P$  of the mobile chains.

The description of the phenomenon involves microscopic and macroscopic steps (figure 5.11). From the measured slippage velocity  $V$  (velocity of the melt at the solid surface), the microscopic modelization yields the friction force  $F_V$  that is exerted on each grafted chain, taking into account the possible retroaction due to chain stretching. The shear stress  $\tau$  is then derived from  $F_V$  and from the grafting density  $\sigma$ . The shear rate  $\dot{\gamma}$  is related to the slippage velocity  $V$  and to the extrapolation length  $b$ , but also to the

stress  $\tau$  and to the viscosity  $\eta_P$ . Hence, with the velocity as a parameter, the stress is derived from modelization, and the viscosity is known. We can then deduce therefrom the extrapolation length  $b$ , which we plot as a function of the velocity  $V$ .

We now give a more precise description of the microscopic modelization, whose main scope is thus to evaluate the friction force  $F_V$  as a function of velocity. A first model [97] was built in 1992. It accounts for most features of the experimental results. But concerning one point, predictions differ qualitatively from experimental results (figure 5.12). Other models were constructed to close the gap. In the next sections, we present in detail the concepts that form the basis for some of the models, as well as what was brought by other models.

Thus, two successive approaches are presented as for the elementary friction mechanism. Each of them has different versions.

The *forced sliding mechanism* [98, 97, 1, 2, 3] is described in the present section 5.3 and in the next section. The *trapping number* (average number  $X$  of melt chains that are entangled with each grafted chain), can be estimated in several ways, *a priori*. We discuss the corresponding models.

The *tube renewal mechanism* [99, 100] can be used for the slippage problem [4]. We discuss the possible values of the corresponding constant  $K_{RT}$  (section 5.5).

In each one of the two approaches, we study the chain behaviour (stretching) and its influence on friction. It is thus possible to make a choice between some of the variants.

### 5.3.1 Force exerted by each sliding chain

The conformations of the grafted  $N$  chains can be considered as frozen, because their relaxation is similar to that of branched polymers, i.e., very slow. Hence, mobile chains  $P$  that get into close contact with an  $N$  chain have to slide around the grafted obstacle (figure 5.13).

The curvilinear, sliding velocity  $V_{\text{tube}}$  is much faster than the overall melt velocity  $V$ . Consequently, additional dissipation occurs; it corresponds to a certain force  $f_V$  (equation 5.12) exerted by each sliding melt chain, i.e., by each  $P$  chain that is entangled with a grafted chain. The total force  $F_V$  exerted on a grafted chain also depends on the *trapping number*  $X$  (equation 5.14), which is the average number of  $P$  chains entangled with each grafted chain.

### 5.3.2 Stretched grafted chains and marginal regime

Each grafted  $N$  chain is subjected to an average force  $F_V$ . If it is weak enough, the chain does not deform (equation 5.15); this corresponds to velocities smaller than some value  $V_0$ . At higher velocities, the chain deforms into a string of blobs of size  $\Lambda$  given by equation 5.16 (Pincus relation).

When the velocity reaches some value  $V^*$ , the blob size reaches the entanglement tube diameter  $\Lambda_e$ . This marks the onset of the *marginal regime*, in which the force  $F_V$  remains constant over a whole range of melt velocities. Indeed, if the blob size were to decrease any further, complete disentanglement would take place, friction would be significantly lowered and the blobs would swell again. If, on the opposite, the blob size were larger than

$\Lambda_e$ , the exerted force would stretch the chain beyond  $\Lambda_e$ . Hence, elongation is constant ( $\Lambda \simeq \Lambda_e$ ) and consequently, the force is constant (equation 5.20).

Another interpretation of the marginal regime (figure 5.15) is that the main part of the chain is elongated just beyond  $\Lambda_e$  ("stem"). The stem is subjected to a weak friction by itself (disentangled regime) but tension is transmitted from the friction on the "flower". The size of the flower naturally adjusts so that the remaining stem feels only disentangled friction.

From the low velocity description and from the marginal regime, we deduce an outline of the macroscopic surface behaviour (figure 5.16).

### 5.3.3 High velocities I

The sliding mechanism described for the  $P$  chains is in fact not realistic. Indeed, the reptation time  $T_{\text{rep}}(P)$  of the  $P$  chains is shorter than the sliding time  $t_s$ , for all velocities considered so far ( $V < V^{**}$ ). Hence,  $P$  chains spontaneously slide out from the  $N$  obstacle before they are forced to do so. The evaluation of dissipation and of the corresponding force  $f_V$ , however, are still valid. But they must be considered as an average, slow drift, added to the diffusive reptation of  $P$  chains.

The threshold  $V^{**}$  (equation 5.23) occurs within the marginal regime: grafted chains are elongated, with  $\Lambda = \Lambda_e$ . Above  $V^{**}$ , grafted chains are not stretched further, but their perpendicular fluctuations are reduced (figure 5.17). A more precise justification of their conformations in this regime is given later on.

### 5.3.4 Saturated grafting

As the grafting density is increased, the number of trapped melt chains per unit area of the solid surface also increases (equation 5.29). But there is a geometrical limitation to this: all trapped  $P$  chains have to be within reaching distance from the surface. If we restrict to  $P > N$ , the  $P$  chains have to be located within a distance  $R_P$  from the surface. Hence, the maximum chain trapping  $\sigma_{P_{\text{max}}}$  (equation 5.31) is reached for some grafting density  $\sigma^*$  (equation 5.35). Beyond  $\sigma^*$ , the macroscopic surface behaviour is not sensitive to grafting any more, and the extrapolation length  $b$  is given by equation 5.34.

### 5.3.5 Competing models for the trapping number

Two models for the trapping number  $X$  (average number of  $P$  chains trapped by each grafted  $N$  chain) are presented: the *total entanglement model* and the *binary entanglement model*. They are to be considered merely as a way to explain the particular, available experimental results, but they do not pretend to be a realistic description of the nature of entanglements<sup>1</sup>. We first suppose that  $P = N$ .

In the total entanglement model, all  $P$  chains that are present in the volume pervaded by the  $N$  chain, are supposed to be entangled with it; the trapping number  $X$  is then proportional to the square root of  $N$  (equation 5.37).

<sup>1</sup>One of the reasons for which our conclusions are to be generalized with great care, is that the situation described here is asymmetric (chain  $N$  is moving through chains  $P$ ).

In the binary entanglement model, however, each one of the  $N/N_e$  entanglements felt by the grafted chain is supposed to be due to only one  $P$  chain. Hence, if  $N$  is short, the limiting factor is the number of available entanglements and the trapping number  $X$  is linear in  $N$  (equation 5.39). And if  $N$  is long, all chains present are trapped;  $X$  is then proportional to  $\sqrt{N}$  (equation 5.40). The transition between these two regimes occurs for a particular molecular weight  $N^*$  of the grafted chains, given by equation 5.41.

A derivation of these results from equivalent, local hypothesis is given (equations 5.42 to 5.48). The trapping number for the general case  $P \neq N$  is immediately derived from the case  $P = N$ . Explicit values of  $b_0$ ,  $V_0$ ,  $V^*$  and  $\sigma^*$  are given.

## 5.4 Choice of a model for the trapping number

No direct, theoretical argument would be sufficiently reliable to make a choice between the models. Arguments are taken from possible comparison with experiments and from comparison with well-known friction regimes in different situations.

### 5.4.1 Sparse grafting and elongation

All possibilities for a trapping number expression that only depends on the grafted chain length  $N$  are considered (equation 5.64). It is shown that elongation enhances trapping if the exponent  $\gamma$  for  $N$  is smaller than unity. The corresponding extrapolation length decreases above  $V = V_0$ . For  $\gamma = 1/2$ , the decrease of  $b$  is a sharp transition. From this, we deduce the qualitative variations of  $b$  as a function of velocity, depending on the model (figure 5.22). Hence, if experiments are performed in this regime of sparse grafting (as opposed to saturated grafting), then models can be selected on the basis of the qualitative shape of the curves obtained.

### 5.4.2 Saturated grafting and elongation

In the regime of saturated grafting, however, friction does not depend on elongation, since the trapping of melt chains is always maximum (all chains within a distance  $R_p$  from the surface are trapped). Hence, no conclusion can be drawn from experimental results in this regime, as for the validity of the models.

### 5.4.3 Low velocity friction I

Rouse friction is known to be correct (figure 5.23) for unentangled melts and short grafted chains ( $N < P < N_e$ ), whereas a Stokes friction is present in an athermal solvent ( $P = 1$ ). The limit between these regimes in fact occurs for  $N \simeq P^2$ . Friction is therefore known for all situations where  $P \leq N_e$  (regions *A* and *B* of figure 5.26) and continuity is expected at  $P \simeq N_e$  (see figure 5.28). This imposes some conditions on the form of the friction in the neighbouring regimes  $P \geq N_e$ .

Comparing these conditions with the predictions of both models for the trapping number leads us to rule out the total entanglement model. As for the binary entanglement model, it is compatible with these predictions.

#### 5.4.4 Choice of the binary entanglement model

Thus, we are led to choose the binary entanglement model. We derive precisely some of its consequences so as to find situations in which it might be tested.

#### 5.4.5 Trapping strength of the grafted layer

We justify some results obtained earlier on the basis of a global argument, using the local description of the binary model: trapping number of a stretched grafted chain, trapping of a grafted layer of stretched chains.

#### 5.4.6 Critical molecular weight

In the binary entanglement model, the trapping number of a grafted chain has two different expressions, depending on whether the chain is small or big. A theoretical expression has been given for this threshold. We here compute the real value of the threshold molecular weight, using tabulated data on some common polymers. Our results should make it possible to compare the threshold values for different polymers (if such a threshold does exist), but there remains a general, undetermined, multiplicative constant, since numerical factors are omitted in the whole study.

#### 5.4.7 Grafted star polymers

It turns out that the threshold molecular weight is beyond easy reach for most polymers. Grafting star polymers instead of linear molecules, however, leads to a strong reduction of the threshold value. The threshold might then be reached and the binary entanglement model could be tested.

### 5.5 Concepts and microscopic modelizations II

In this section, we present another approach of the friction between the melt and the grafted chains. It is based on the concept of *tube renewal*: due to reptation of the melt chains, the tube of the grafted chain fluctuates; at low velocities, these fluctuations are equivalent to a friction force.

#### 5.5.1 Reptation: chain visits

We consider reptation in a melt from the point of view of a given volume in the melt. Some chain ends enter the volume while others go out of it. We show that the chain strands that are present at a given time can be divided into two groups. The "quick" ones came into the volume in one direction and will be going out in the reverse direction; their average residence time  $t_{\Lambda}^{\text{brin}}$  is much shorter than the reptation time. The "slow" ones usually go out in the same direction; their average residence time is the reptation time.

During any period of time, many more quick chains enter and go out of the volume. But they remain present for a shorter time interval. As a result, at a given time, on average about as many slow chains as quick chains are present.

### 5.5.2 Tube renewal

Let us consider one particular entanglement blob of size  $\Lambda_e$  along a given chain. During one reptation time, many "quick" chains go into and out of the blob. They induce small fluctuations of the chain in the blob. But the "slow" chains are still present and exert topological constraints. Hence, the characteristic time for tube renewal is indeed the reptation time  $T_{\text{rep}}(P)$ . The corresponding characteristic distance for blob fluctuations is of the order of the blob size  $\Lambda_e$ . Therefore, the diffusion constant of the blob is given by equation 5.172, where we introduced an unknown constant  $K_{\text{RT}}$  which is to be chosen so as to obtain the correct order of magnitude for the fluctuations. The corresponding friction coefficient for the blob in the melt at small velocities (equation 5.173) is deduced from the fluctuation-dissipation theorem.

### 5.5.3 Low velocity friction II

The method used in paragraph 5.4.3 yields the threshold between Rouse and Stokes friction (equation 5.176). The corresponding expressions for friction in the entangled regime (equations 5.177 and 5.178) are compatible with the friction in non-entangled regimes (equations 5.179 and 5.180) only for one, given value of the constant  $K_{\text{RT}}$  (equation 5.181).

The resulting expressions for friction coincide with the results of the binary entanglement model. The critical molecular weight appears naturally as a threshold value and the regime of saturated grafting can also be interpreted in this context when  $P > N$ . When  $P < N$ , extinction of the melt velocity inside the brush occurs before the grafting density saturates.

### 5.5.4 High velocities II

The tube renewal approach gives a new insight into the marginal regime and into chain behaviour at higher velocities. In the marginal regime, the whole "stem" (upstream part of the chain) is a string of blobs of size  $\Lambda_e$ . Since the chain is oriented, fluctuations due to the melt chains take place only in the directions perpendicular to stretching. Hence, friction in the direction of stretching (direction of flow) is weak, and only the downstream part of the chain ("flower") is subjected to a significant friction.

Above  $V = V^{**}$ , the lateral fluctuations of the grafted chain are progressively decreasing. This transition can be understood very precisely in the tube renewal approach (figure 5.41). In the direction of flow, the interval  $\Delta x$  between consecutive blobs is always  $\Lambda_e$ . In the perpendicular directions, the distance  $\Delta y$  between consecutive blobs depends both on diffusion (due to tube renewal) which tends to increase the interval, and on the chain tension which tends to decrease it. Below  $V^{**}$ , the diffusion process is strong enough for tension to play a role, and the interval  $\Delta y$  saturates at  $\Lambda_e$ : this is the marginal regime. Above  $V^{**}$ , the chain tension plays no role because diffusion is slower and determines the chain conformation (figure 5.42). At a higher velocity  $V^{***}$ , the fluctuations are so slow that the stem of the chain is now straight (it is a "trunk", figure 5.43).

The friction is still of the marginal type (constant  $F_V = kT/\Lambda_e$ ) in these regimes. Only at higher velocities does the Rouse (non-entangled) friction on the trunk become

dominant: as a consequence, above  $V_{\text{Rouse}}$ , the chain starts to elongate further, until it is completely stretched ( $L \simeq Na$ ) above  $V = V_3$ .

### 5.5.5 Rearrangement of the grafted chains

So far, we considered the grafted chains as passive. For melts of long chains and at low velocities, however, another relaxation mechanism exists: the grafted  $N$  chains can retract and relax back into the melt. This mechanism is similar to the reptation of branched polymers, but the friction involved is not clear and we do not develop this point.

## 5.6 Qualitative summary on the binary entanglement model

The forced sliding model with the binary entanglement model for the trapping number on the one hand, and the tube renewal model on the other hand, yield equivalent predictions and complementary descriptions of the chain behaviours. We now refer to them both as to "the binary entanglement model".

## 5.7 Comparison with other models

### 5.7.1 Other models

The model by Klein and the model by Montfort, Marin and Monge are based on the tube renewal approach. But they are incompatible with the expression of friction in the non-entangled regimes.

The model by Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein and Viovy is a forced sliding model with a trapping number that is different from the ones indicated above. We comment that this model implies unexpected correlations between the conformations of different chains. For instance, a  $P$  chain and a  $N$  chain meet in  $f$  different entanglement blobs of size  $\Lambda_e$ . According to the model, the  $P$  chain would always pass *upstream from the  $N$  chain* in all these blobs. We do not think that this description is realistic. The form given for the friction may be correct (equations 5.213 and 5.214), and experiments may provide a check, but a more suitable theoretical justification seems to be required.

### 5.7.2 Predictions of the binary entanglement model

We present the predictions of the binary entanglement model including all effects described in the preceding sections. They are summarized in figures 5.45 to 5.48. A qualitative description of the expected behaviour of the grafted layer at very high grafting densities ( $\sigma \geq \sigma^{**}$ ) is given on page 309. This behaviour should be model-independent.

### 5.7.3 Predictions of the correlated binary entanglement model

The predictions are presented on figures 5.49 to 5.52.

## 5.8 Comparison of predictions with experimental results

### Diffusion of a long chain among shorter ones

The dependence of the diffusion constant of a long chain  $N$  in a melt of shorter chains  $P$ , on the molecular weight  $N$  of the test chain, is identical in the binary entanglement model and in the correlated binary entanglement model by Brochard *et al*, and it agrees with the experimental results. As for the dependence on  $P$ , the correlated binary entanglement model seems to be in better agreement with experiment.

### Friction between a melt and a surface grafted with short chains

The experiments described in section 5.2 are very closely related to the successive developments of the theory that is presented here. We now indicate the various turning points and interactions between the models and the experiments.

#### 5.8.1 Experiments and first modifications of the 1992 model

##### The 1992 model

The 1992 model [97] correctly predicts some characteristics of the observed layer behaviour: low slip regime at low velocities, marginal regime ( $b \propto V$ ) at intermediate velocities (above  $V^*$ ) and high slip at high velocities (above  $V_{\text{Rouse}}$ ). It also predicts the correct dependence of  $V^*$  on the melt molecular weight.

It also predicts, however, a sharp drop of the extrapolation length just before the marginal regime, for  $V \simeq V^*$ . No such drop was observed, and attempts were made to modify the model to eliminate this aspect of the predictions. The basis of the model includes several points. Modifications on these points were tried.

##### Elementary friction mechanism

The 1992 model is based on the forced sliding mechanism. This mechanism is unrealistic (see discussion about  $V^{**}$ ). The tube renewal mechanism is far more realistic; the new expression of friction is unchanged, however, and no better predictions can be drawn.

##### Trapping number

As for the trapping number  $X$ , the 1992 model is based on the total entanglement model. Other models were constructed: the binary entanglement model and the correlated binary entanglement model. The binary entanglement model ( $X \propto N$ ) predicts no drop for the extrapolation length. Hence, this is one way of correcting the predictions.

##### Effect of the grafting density

The 1992 model is essentially a one-chain model. As the grafting density is increased, correlated behaviours of the grafted appear (saturated grafting) and if the number of grafted chains is sufficient ( $\sigma \geq \sigma^*$ ), again no drop of the extrapolation length is predicted.

### 5.8.2 Discrepancies about the orders of magnitude

Among the three possible modifications of the 1992 model, two lead to better predictions: the choice of the binary entanglement model for the trapping number, and the situation of saturated grafting. Recent work by Durliat [101] show that the experimental situation in fact corresponds to the regime of saturated grafting.

The extrapolation length should then be of the order of the radius of gyration  $R_P$  of the melt chains. This is about 50nm, although measured values of  $b$  are in the range of 1 to  $3\mu\text{m}$ . This discrepancy is yet unexplained.

### 5.8.3 Is it possible to choose a model for the trapping number?

Since the experimental situation corresponds to the saturated grafting regime, all models for the trapping number yield the same, correct predictions for the extrapolation length. Theoretical and experimental methods make it possible to make some progress, however.

#### Consistency with non-entangled friction

The models for the trapping number give expressions for the friction in the entangled regime ( $P \geq N_e$ ). Continuity is expected with the known non-entangled regime ( $P \leq N_e$ ). This conditions rules out the total entanglement model.

#### Friction in a melt of short chains

In the case of a short melt ( $P < N$ ), the remaining models (correlated and plain binary entanglement models) differ by a power of  $P$  in their predictions of friction. Diffusion experiments of a long chain among short ones (see page 220) seem to support the correlated binary entanglement model. It should be noted, however, that powers of  $P$  are not very well understood: the choice of a model cannot be made on the sole basis of these results.

#### Diffusion of a star in a melt of long chains

Conversely, in the case of a melt of long chains ( $P > N$ ), the predictions differ by a power of  $N$ . This is the case in the slip experiments, but sufficiently low grafting densities cannot be achieved. Another direction could be explored, although it implies much chemical work: diffusion experiments of star polymers with a few arms  $N$  in a melt of longer, linear chains  $P$ . The corresponding friction is that of a single grafted chain.

#### Summary

No final test of the models for the trapping number has been carried out yet. Two models are still possibly valid: the binary entanglement model and the correlated binary entanglement model.

### 5.8.4 Very high grafting densities

At grafting densities higher than  $\sigma^{**}$ , although the exact mechanism for it is not understood, we expect a drop in  $b(V)$  at  $V_{\text{eff}}^* \leq V^{**}$ . Experimentally, a decrease of  $V^*(\sigma)$  is

observed beyond the proper saturated grafting regime. A drop of  $b(V)$  also seems to be distinguishable in some cases.

### Conclusion

We presented the binary entanglement model [1, 2] and the correlated binary entanglement model [102]. On account of the experimental results by Durliat, Massey, Hervet and Léger, both models are equally valid. In another experimental situation, the model by Brochard *et al* seems to give better results.

We now indicate some possible future developments. It was shown that the diffusion of star polymers in a melt of longer, linear molecules could be used for a comparative test of the remaining models.

On the theoretical side, it would be useful to understand the transition that is expected at  $V_{\text{eff}}^*$  above  $\sigma^{**}$ . It would also be important to include polydispersity effects and to modelize the behaviour of adsorbed layers.

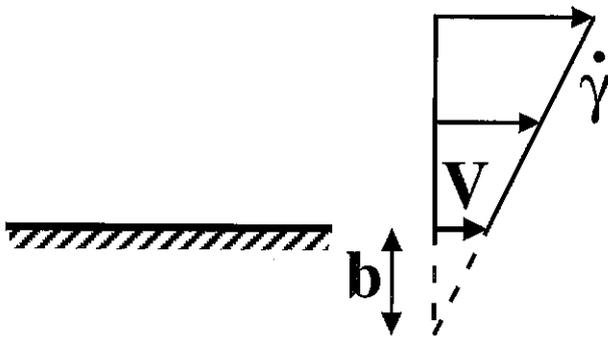


Figure 5.1: Définition du glissement d'un fluide sur une paroi solide: la vitesse du fluide est non nulle à la paroi et le profil de vitesse s'extrapole à zéro à une distance  $b$  au-delà de la paroi, appelée *longueur d'extrapolation*.

Figure 5.1: Definition of fluid slip at a solid boundary: the fluid velocity is nonzero at the wall and the velocity profile extrapolates to zero at a distance  $b$  beyond the wall. This distance is known as the *extrapolation length*.

## Introduction

La description des fluides newtoniens s'accompagne généralement de la condition aux limites dite de non-glissement: la vitesse s'annule à une interface liquide-solide.

Cette condition est cependant battue en brèche dans certains cas très particuliers, comme l'écoulement d'un polymère fondu sur une surface suffisamment lisse, qui donne lieu à une vitesse de glissement non nulle à la paroi. Une telle surface s'obtient très difficilement: l'étude du glissement qu'elle occasionne serait dépourvue d'intérêt si elle ne permettait pas d'inférer et de tester certaines hypothèses sur la dynamique des polymères flexibles.

Nous notons tout d'abord quelles observations et quelles intuitions sont à l'origine des études récentes sur le glissement (section 5.1). Nous nous intéressons ensuite aux études expérimentales qui permettent aujourd'hui, grâce à la préparation de systèmes modèles, d'observer les principaux paramètres du glissement (section 5.2). Nous analysons enfin successivement les concepts qui entrent en jeu dans les modélisations microscopiques récentes de ce phénomène (sections 5.3 à 5.5). Après un récapitulatif qualitatif de la modélisation proposée (section 5.6), nous confrontons enfin les prédictions des modèles existants (section 5.7) aux résultats expérimentaux disponibles (section 5.8).

### 5.1 Idées premières sur le glissement

La possibilité du glissement d'un fluide à une paroi solide a, semble-t-il, été envisagée pour la première fois par Navier: le profil de vitesse du fluide ne s'annule pas à la paroi; il s'extrapole à zéro à une certaine distance  $b$  au-delà de la paroi, appelée *longueur d'extrapolation* (figure 5.1). La longueur d'extrapolation est liée à la vitesse  $V$  à la

paroi et au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  par l'équation (figure 5.1):

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{b} \quad (5.1)$$

Nous indiquons ci-dessous quelques-unes des premières étapes dans la mise en évidence et dans la compréhension d'un tel glissement pour les polymères fondus.

### 5.1.1 Mise en évidence et explication du glissement

La première mise en évidence d'un glissement à l'interface entre un polymère fondu et une surface solide est due à Mooney (en 1931) [103]. Il avait étudié l'écoulement de polymères dans des capillaires de différents diamètres et avait conclu au glissement. D'autres auteurs ont par la suite étudié le glissement en comparant le débit et la perte de charge lorsque le polymère traverse une filière [104, 17, 105, 106, 107].

L'explication du glissement d'un fondu sur une surface solide semble avoir été donnée pour la première fois par de Gennes [108]. Nous présentons brièvement l'argumentation développée.

Du fait des enchevêtrements entre les molécules, la viscosité  $\eta_P$  d'un polymère fondu est très élevée (équation 3.219); il transmet donc la contrainte de cisaillement  $\tau$  avec une grande efficacité:

$$\tau = \eta_P \dot{\gamma} \quad (5.2)$$

Si la surface solide est très lisse et si elle n'interagit pas de manière particulière avec le polymère (pas d'adsorption par exemple), alors la friction exercée sur le fondu est strictement locale: il s'agit d'une friction entre la paroi et les monomères qui sont au contact. Le coefficient de friction correspondant est du même ordre de grandeur que le coefficient de friction entre monomères:

$$\zeta_{\text{paroi-monomère}} \simeq \zeta_0 \quad (5.3)$$

Si les monomères au contact de la paroi (au nombre de un par surface  $a^2$  environ, où  $a$  est la taille d'un monomère) sont animés en moyenne d'une vitesse  $V$ , la friction s'écrit, par unité de surface:

$$\tau \simeq \frac{1}{a^2} \zeta_{\text{paroi-monomère}} V \quad (5.4)$$

Par comparaison avec l'équation 5.2 et en utilisant la relation 5.1, on obtient la longueur d'extrapolation:

$$b \simeq a \frac{\eta_P}{\eta_0} \quad (5.5)$$

Le dénominateur  $\eta_0 = \zeta_0/a$  est la viscosité d'un liquide de monomères. Le rapport  $\eta_P/\eta_0$  peut être très élevé pour un polymère enchevêtré (paragraphe 3.4.4). La longueur d'extrapolation peut donc être très supérieure aux tailles moléculaires.

En résumé, *le glissement résulte du fait que la friction à l'interface fondu-paroi est typique d'un liquide simple, alors que les enchevêtrements améliorent considérablement la transmission de la contrainte à travers le polymère.*

### 5.1.2 Effet "paillason"

Le glissement, présenté au paragraphe précédent, a lieu dans deux situations qui ont en commun le fait que l'interface est lisse:

- Dans le cas de la surface solide, le traitement de surface a permis d'éliminer tout obstacle intempestif.
- Dans le cas des deux polymères fondus, leur incompatibilité garantit l'existence d'une interface assez franche.

En 1992, Brochard, de Gennes et Pincus ont imaginé comment réduire le glissement dans ce deuxième cas [98]: il suffit d'utiliser des copolymères diblocs, dont les deux parties doivent être compatibles avec chacun des deux fondus. Ils se placent alors naturellement à l'interface (supposée plane) entre les deux fondus. Si les brins sont suffisamment longs, par leur enchevêtrement au sein de la matrice, ils peuvent l'aggriper, tel un *paillason*, et réduire ainsi le glissement à l'interface entre les deux polymères fondus.

De manière plus microscopique, les molécules de chaque fondu sont contraintes de coulisser autour des obstacles que représentent les copolymères ("barbe" du paillason). Leur vitesse curviligne en est accrue et donne lieu à une forte dissipation, c'est-à-dire, à l'échelle macroscopique, à une force de friction: le glissement est réduit. Le même phénomène se produit à la paroi solide [97] si des chaînes sont greffées ou adsorbées (paragraphe 5.2.2). Nous reprenons en détail ce mécanisme au paragraphe 5.3.1.

### 5.1.3 Mesures du glissement

La plupart des expériences sur le glissement des polymères fondus sur une paroi solide ont été réalisées par injection dans un capillaire [104, 17, 105, 106, 107]. Récemment, une géométrie plane a été adoptée par Migler, Hervet et Léger [109] (mesure directe de la vitesse à la paroi), et par Dealy [110] (mesure directe de la contrainte à la paroi). Cette géométrie présente plusieurs avantages dans l'étude du glissement proprement dit; on renonce alors cependant à l'étude simultanée des instabilités d'extrusion, possible dans les dispositifs capillaires. Nous indiquons ces avantages et présentons en détail le dispositif de vélocimétrie dans la section suivante.

## 5.2 Etude expérimentale sur un système modèle

L'équipe du Collège de France, composée de Hubert Hervet, Liliane Léger, et successivement Kalman Migler, Gilles Massey et Emmanuel Durliat, avec John Paul Folkers présent au Laboratoire, a pu mener une étude du phénomène du glissement sur un système modèle, autant pour la géométrie de la cellule d'expérimentation, qu'en ce qui concerne le dispositif de détection et le traitement préalable de la surface.

En premier lieu, la géométrie adoptée est celle du cisaillement plan. Elle implique un taux de cisaillement homogène dans tout l'échantillon, ce qui n'est pas le cas dans un écoulement capillaire par exemple (figure 5.2). Pour un écoulement de Poiseuille dans un tube, le taux de cisaillement est plus important près de la paroi. Si l'on observe une

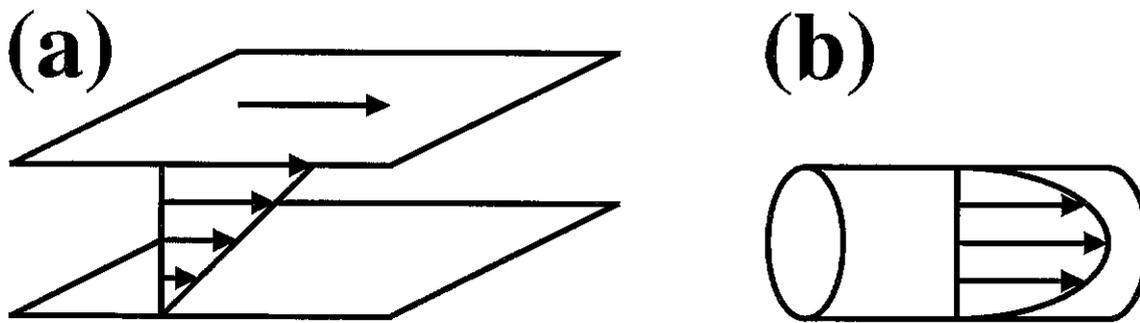


Figure 5.2: Deux géométries de cisaillement. (a) Cisaillement plan; le taux de cisaillement est homogène dans tout l'échantillon situé entre les deux parois. (b) Cisaillement dans un capillaire cylindrique; le taux de cisaillement est le plus élevé à l'interface ( $I$ ) avec la paroi du tube, il décroît vers l'intérieur et s'annule sur l'axe  $A$ . Dans cette géométrie, tout phénomène lié au cisaillement et habituellement observé en volume apparaîtra d'abord au voisinage de l'interface: la géométrie cylindrique n'est pas adaptée à une étude spécifique des propriétés interfaciales.

Figure 5.2: Two shearing geometries. (a) Simple shear; the shear rate is homogeneous in the whole sample. (b) Shear within a cylindrical capillary; the shear rate is higher at the die wall interface ( $I$ ), it decreases inside and vanishes at the tube axis  $A$ . In this geometry, any bulk phenomenon connected to shear will appear first in the vicinity of the interface: cylindrical geometry is not suitable for a specific study of interfacial properties.

transition de glissement fort à cet endroit, on n'est donc pas en mesure de déterminer s'il s'agit d'une transition de nature interfaciale (présence et propriétés de la paroi) ou de nature cohésive (propriété du fluide même, qui transparait à cet endroit du fait du fort cisaillement). La géométrie plane adoptée s'affranchit de cette ambiguïté.

Un effort particulier a été fait pour détecter les faibles vitesses de glissement en jeu avant la transition de glissement.

Enfin, rien n'aurait pu être mené sans un traitement de surface adéquat. Il s'agit d'une part de contrôler la présence des chaînes à l'interface et leur nombre, afin d'obtenir les lois de variation du comportement dynamique (glissement) qu'elles conditionnent. D'autre part, le fait de pouvoir greffer des chaînes, plutôt que d'utiliser exclusivement des molécules adsorbées, aura permis une interaction fréquente avec la théorie; concernant la dynamique des enchevêtrements, essentielle dans ce problème du glissement, la théorie ne décrit en effet pour l'instant que le cas des couches greffées (champignons, brosses) <sup>2</sup>.

### 5.2.1 Dispositif, détection et mesure

Nous présentons brièvement le dispositif employé, et la technique mise en oeuvre pour la détection et la mesure du glissement.

<sup>2</sup>La statique des couches adsorbées, quant à elle, est bien mieux connue [11, 72, 73, 74, 75, 71].

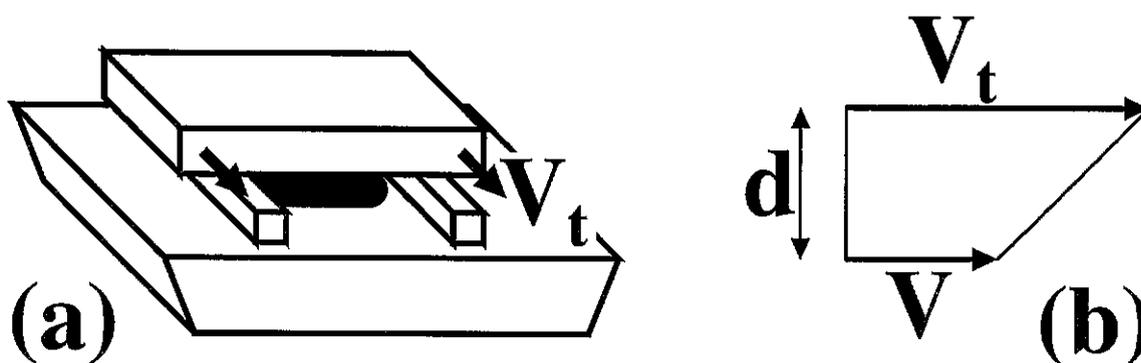


Figure 5.3: Le cisaillement de l'échantillon de polymère s'effectue entre le prisme et la plaque supérieure, dans la direction indiquée. Des cales fixent son épaisseur à environ 8 microns.

Figure 5.3: The sample is sheared between the prism and the top plate in the direction indicated by the arrows. Wedges set the sample thickness to about 8 microns.

### Dispositif

Le polymère employé est du polydiméthylsiloxane (PDMS); il est situé entre deux plaques de silice (voir ci-dessous le traitement de surface au paragraphe 5.2.2). L'une d'elles, pour les besoins de la détection par une méthode optique, est en fait un prisme. Entre la plaque supérieure et le prisme (figure 5.3a), deux cales garantissent une épaisseur constante  $d \simeq 8\mu m$ . Lorsque l'échantillon est à l'arrêt, il n'exerce presque pas de contraintes normales sur les pièces de verre. En revanche, lors du déplacement relatif de la plaque et du prisme, qui est assuré par un moteur, il peut apparaître des contraintes normales (compression) dans l'échantillon de polymère.

Un dispositif de mesure de la force appliquée pour effectuer le cisaillement (capteur de force non représenté) a également permis de mener quelques mesures de dynamométrie. Dans ce but, afin de minimiser la friction due au dispositif, les cales (initialement en mylar, un polymère) ont été choisies en métal.

La mesure de la vitesse de glissement ne peut s'effectuer simultanément aux deux interfaces; elle est menée sur la paroi inférieure (surface du prisme, méthode décrite ci-après). Il faut donc s'assurer que le comportement à la paroi supérieure ne complique pas l'interprétation de la mesure de vitesse: la plaque supérieure sera toujours moins glissante que le prisme; ainsi, la vitesse du PDMS près de la paroi est égale à la vitesse imposée  $V_t$  de la plaque, et la mesure de la vitesse  $V$  à la paroi inférieure (figure 5.3b) suffit à caractériser l'écoulement. Dans la pratique, la plaque supérieure ne subit aucun traitement; les molécules de PDMS qui s'adsorbent suffisent pour donner un "effet paillason" suffisant (paragraphe 5.1.2).

### Fluorescence et photoblanchiment

Pour mesurer la vitesse du fluide, il faut pouvoir détecter un mouvement. La fluorescence fournit une telle possibilité. Certaines molécules sont fluorescentes: sous l'effet d'un rayonnement (de longueur d'onde adéquate), elles passent à un état excité; le retour

au fondamental se fait de manière radiative, c'est-à-dire que les molécules fluorescentes émettent un photon (d'énergie légèrement inférieure à celle du photon incident). Si l'on est capable de détecter le rayonnement de fluorescence et de localiser son origine, alors il est possible de suivre le mouvement des molécules fluorescentes.

Pour appliquer ce principe au mouvement du PDMS, il faut que les sondes fluorescentes soient situées au sein du polymère. On utilise donc des molécules de PDMS dont l'extrémité est liée à un groupe fluorescent (le NBD, 7-nitrobenzo, 2-oxa, 1,3-diazole). Sans précaution particulière, l'échantillon de PDMS seraitensemencé de marqueurs fluorescents de manière homogène; un mouvement du fluide ne conduirait alors à aucune variation de concentration en sondes, donc à aucune variation de l'intensité de fluorescence. Il serait alors impossible de détecter un écoulement.

Mais les molécules utilisées ont une propriété particulière: sous l'effet d'une forte intensité lumineuse, à la longueur d'onde habituelle d'excitation, elles transitent non pas vers l'état excité habituel, mais vers une conformation différente, dont la durée de vie est assez longue et qui n'a aucune propriété de fluorescence. C'est ce qu'on appelle le *photoblanchiment*: en pratique, une zone de l'échantillon qui a été éclairée violemment dans cette gamme de longueurs d'onde, présente un net déficit de fluorescence. Cette propriété disparaît peu à peu sous l'effet de la relaxation des sondes fluorescentes (très lente), et surtout sous l'effet de la diffusion des marqueurs dans l'échantillon. Pour ralentir la diffusion, les molécules de PDMS marquées ont un poids moléculaire de  $300\text{kg/mol}$  environ.

Le principe de la détection du mouvement consiste donc à imprimer un trou de fluorescence par une forte intensité lumineuse, avant tout mouvement de l'échantillon, puis à relire le profil de fluorescence à l'aide d'une faible intensité, pendant ou après le cisaillement. Selon les gammes de vitesse, deux méthodes sont utilisées, que nous indiquons ci-dessous.

### Ondes évanescentes

La première méthode consiste à sonder une faible épaisseur de l'échantillon, près de la surface du prisme. Le faisceau aborde le dioptre prisme/PDMS un peu au-delà de l'angle de Brewster. L'intensité lumineuse pénètre donc le PDMS sous forme d'une onde évanescente; l'épaisseur sondée est de l'ordre de  $180\text{nm}$  dans la configuration choisie. Pour détecter le mouvement à l'interface, on utilise en fait non pas un, mais deux demi-faisceaux (figure 5.4) disposés de façon à créer des franges d'interférence dans la région éclairée de l'échantillon. Lors de l'impression préalable, l'échantillon est photoblanchi selon le motif alternatif des franges; la lecture (activation de la fluorescence) se fait avec les mêmes deux faisceaux, pendant le cisaillement même: le défilement du motif imprimé dans l'échantillon en regard des franges de lecture donne lieu à une oscillation de l'intensité de fluorescence; l'étude du signal permet de remonter à la vitesse du fluide dans la zone éclairée.

### Mesure en volume

La seconde méthode consiste à sonder toute l'épaisseur de l'échantillon: un seul faisceau est dirigé perpendiculairement au dioptre (figure 5.5a). Après photoblanchiment en

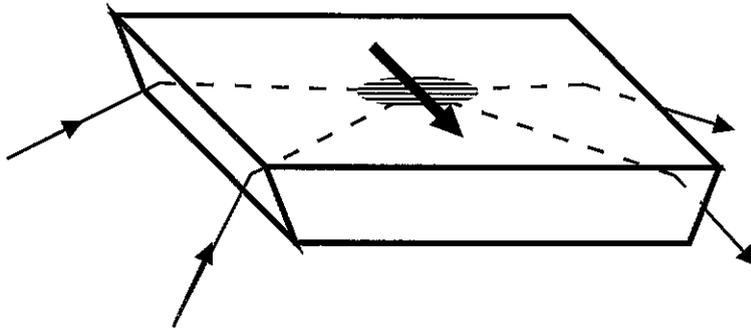


Figure 5.4: Vélométrie par photoblanchiment en ondes évanescentes. La lumière atteint la surface du prisme au-delà de l'angle de Brewster et ne pénètre dans l'échantillon (non représenté) que sur  $180nm$  environ (ondes évanescentes). Un motif (franges d'interférence obtenues grâce à deux demi-faisceaux) est utilisé pour détecter le mouvement du polymère dans cette région (dans le sens de la flèche).

Figure 5.4: Evanescent wave photobleaching velocimetry. The incidence angle of the beam on the prism is beyond the Brewster angle. Light penetrates the (non-sketched) sample only over about  $180nm$  (evanescent waves). Interference fringes (obtained from two beam halves) are used to detect the polymer movement in this region (in the direction indicated by an arrow).

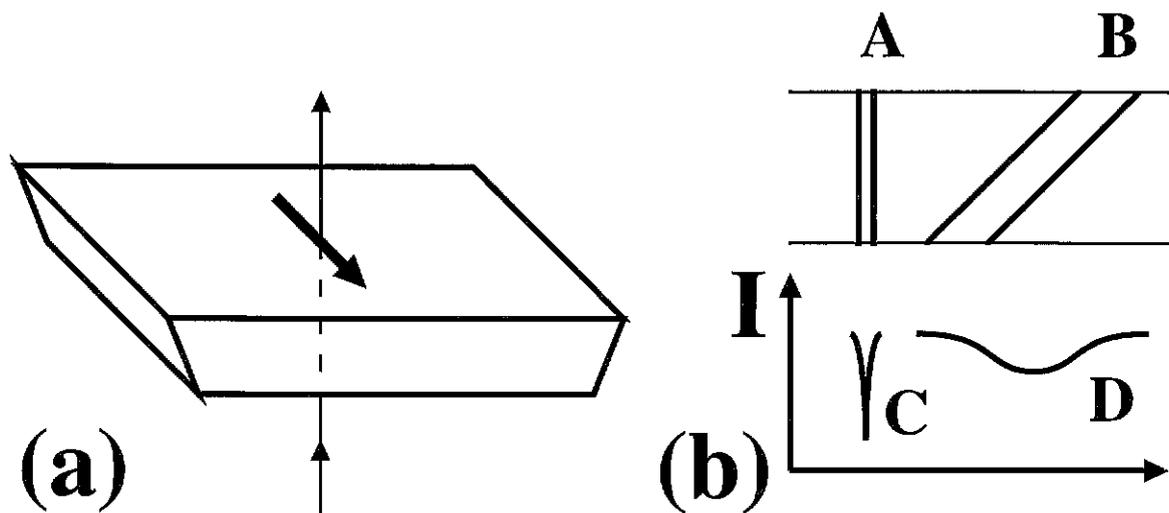


Figure 5.5: Mesure du cisaillement en volume. (a) Le faisceau est dirigé perpendiculairement au dioptre et traverse tout l'échantillon. (b) La région photoblanchie (A), après cisaillement et glissement (B), correspond à un profil de fluorescence élargi et déplacé (D) par rapport au profil initial (C).

Figure 5.5: Bulk shear rate measurement. (a) The beam is shed perpendicular to the dioptré and goes through the whole sample. (b) The photobleached region (A), once sheared (B), corresponds to a broadened and displaced fluorescence profile (D), as compared to the initial profile (C).

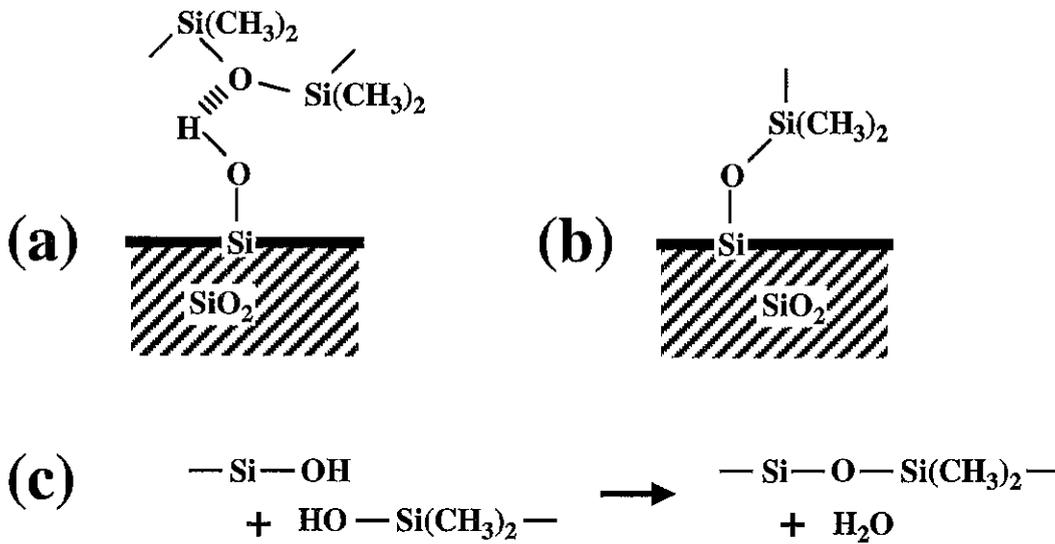


Figure 5.6: Interactions du PDMS et de la silice, qui porte en surface des groupements silanol. (a) Liaison hydrogène, adsorption. (b) Liaison covalente, greffage. (c) Réaction qui aboutit au greffage.

Figure 5.6: Interaction between PDMS and silica, wearing silanol groups. (a) Hydrogen bond and adsorption. (b) Covalent bond and grafting. (c) Grafting reaction.

un point, on déplace le faisceau pour lire le profil de fluorescence. On répète la lecture après le cisaillement. La comparaison des deux profils (figure 5.5b), puisqu'on connaît le déplacement de la plaque supérieure, permet de calculer le taux de cisaillement et la vitesse à la surface du prisme.

Le dispositif de détection et de mesure présenté ci-dessus donne accès aux caractéristiques du glissement à la surface du prisme. Nous donnons maintenant un aperçu du travail auquel a donné lieu le greffage de chaînes de PDMS à sa surface.

## 5.2.2 Traitement de surface

Le substrat utilisé, la silice  $\text{SiO}_2$ , possède à sa surface des groupements silanol  $\text{SiOH}$ . Le PDMS, avec ses atomes d'oxygène dans la chaîne principale, a donc tendance à engager des liaisons hydrogène avec la silice (figure 5.6a); ces liaisons induisent une *adsorption* très favorable du PDMS sur la silice. De même, un *ancrage* par liaison covalente (figure 5.6b) est possible par condensation d'un PDMS hydroxy-terminé et d'une fonction silanol de surface (figure 5.6c).

En mettant à profit ces propriétés, plusieurs types de traitement ont été successivement mis en oeuvre.

### Adsorption

Une couche adsorbée est très facile à obtenir et a été utilisée à maintes reprises (figure 5.7a). Une méthode plus élaborée [111] consiste à faire réagir un alcool sur la silice avant l'introduction du PDMS. Les réactions de condensation utilisent une grande par-

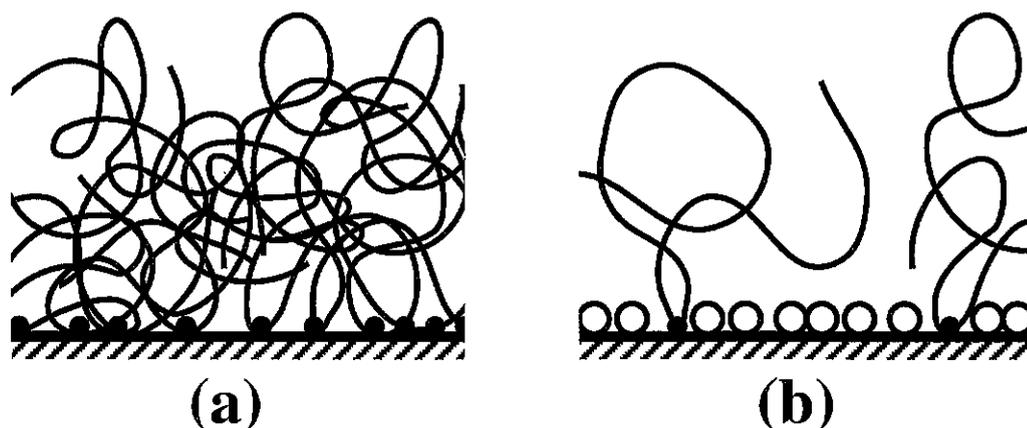


Figure 5.7: Surfaces préparées par adsorption du PDMS sur la silice. (a) Couche adsorbée. (b) Un alcool a d'abord réagi, occupant la plupart des sites; les chaînes de PDMS s'adsorbent ensuite par un de leurs monomères sur certains sites restés libres.

Figure 5.7: Surfaces prepared by adsorption of PDMS on silica. (a) Adsorbed layer. (b) An alcohol was made to react first, it used up most adsorption sites; PDMS chains then adsorb through one of their monomers onto unreacted sites.

tie des fonctions silanol de la silice. Sur les sites restants, le PDMS vient s'adsorber; le nombre de sites d'adsorption étant *a priori* assez réduit, on suppose que les molécules de PDMS sont adsorbées par un monomère seulement (figure 5.7b).

Cette méthode présente de sérieuses limitations. Chaque chaîne adsorbée est attachée à la paroi par un monomère quelconque: les deux demi-chaînes résultantes sont de longueur non contrôlée, ce qui ajoute à la polydispersité de l'échantillon; ceci n'est pas très grave en pratique, car l'échantillon fondu est rarement très monodisperse<sup>3</sup>. Une limitation plus restrictive est le fait que l'on ne sache pas contrôler le nombre de sites libres laissés par l'alcool, et donc la densité de greffage des chaînes de PDMS. De plus, on ne connaît pas la répartition des sites restés libres; il est possible qu'ils soient répartis de façon très peu aléatoire, par exemple le long de joints de grains. En revanche, la longueur des chaînes greffées est contrôlable, puisqu'il suffit de choisir un fondu de chaînes de la longueur souhaitée (si l'on fait abstraction du facteur 2 environ qui résulte de la première limitation ci-dessus: voir la note 3 ci-dessous).

### Utilisation de copolymères

Une deuxième méthode a été développée par Brown [112] et consiste à utiliser les propriétés des copolymères diblocs à une interface. On dépose d'abord une couche de polystyrène (PS) sur la silice (figure 5.8a). On dépose ensuite par-dessus une couche de copolymères

<sup>3</sup>De plus, la plus longue des deux demi-chaînes est celle qui a le plus gros effet quant à la réduction du glissement; or, sa longueur est au moins égale à la moitié de la chaîne initiale de PDMS.

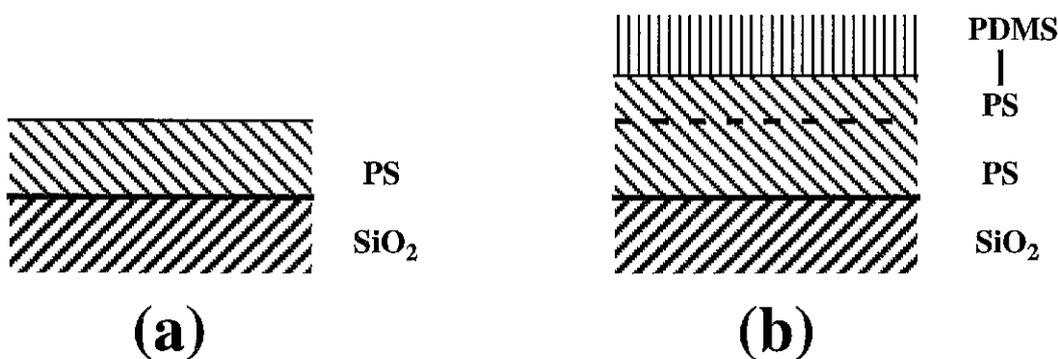


Figure 5.8: Préparation d'une brosse de PDMS par la méthode de Brown. (a) Couche de PS sur la silice. (b) Copolymère dibloc PS-PDMS déposé sur la couche de PS puis recuit.

Figure 5.8: Preparation of a PDMS brush (Brown's method). (a) PS layer on silica. (b) PS-PDMS diblock copolymers deposited on the PS layer and annealed.

PS-PDMS (figure 5.8b). En recuisant (au-dessus de la température de transition vitreuse du PS, de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$ ), on incorpore les blocs PS du copolymère dans la couche de PS sous-jacente. Après retour à la température ambiante, on a obtenu une brosse de PDMS.

Cette méthode consiste en fait à figer une situation qui résulte de la structure des copolymères; le seul degré de liberté est la longueur des deux blocs du copolymère. Il s'avère qu'on ne peut pas réaliser de très hautes densités de greffage.

### Greffage préalable d'oligomères

Une nouvelle méthode a été mise au point récemment par Folkers [113], et utilisée systématiquement par Durliat [101]. Des oligomères sont d'abord greffés sur la silice, afin de fonctionnaliser la surface avec des groupements  $\text{SiH}^4$ . Les sites silanol sont ainsi éliminés ou masqués par l'oligomère: le groupement terminal de l'oligomère étant inerte vis-à-vis du PDMS, presque toute adsorption du PDMS est empêchée. Le PDMS employé est vinyl-terminé: cette fonction peut réagir par hydrosilylation avec les groupements  $\text{SiH}$  de l'oligomère, en présence de platine (figure 5.9c). Cette dernière réaction peut se faire dans un bon solvant: le contrôle de la densité de greffage est réalisé en ajustant la concentration de la solution de polymère.

**Couches monomodales** Si la solution de polymère utilisée contient un seul type de PDMS vinyl-terminé, on réalise une brosse monomodale (figure 5.10a). Avec ce système, il est possible d'obtenir des densités de greffage faibles de façon contrôlée [101], ce qui n'était pas le cas avec les méthodes précédentes. Cependant, pour de très faibles concentrations de la solution utilisée, une adsorption parasite s'effectue tout de même sur les sites silanol de la silice restés libres (figure 5.10b).

<sup>4</sup>L'oligomère est préparé à partir d'hexaméthyltrisiloxane et de chlorodiméthylsilane (figure 5.9a). La condensation (élimination d'acide chlorhydrique) de l'oligomère avec les sites silanol de la surface (figure 5.9b) permet de greffer l'oligomère.

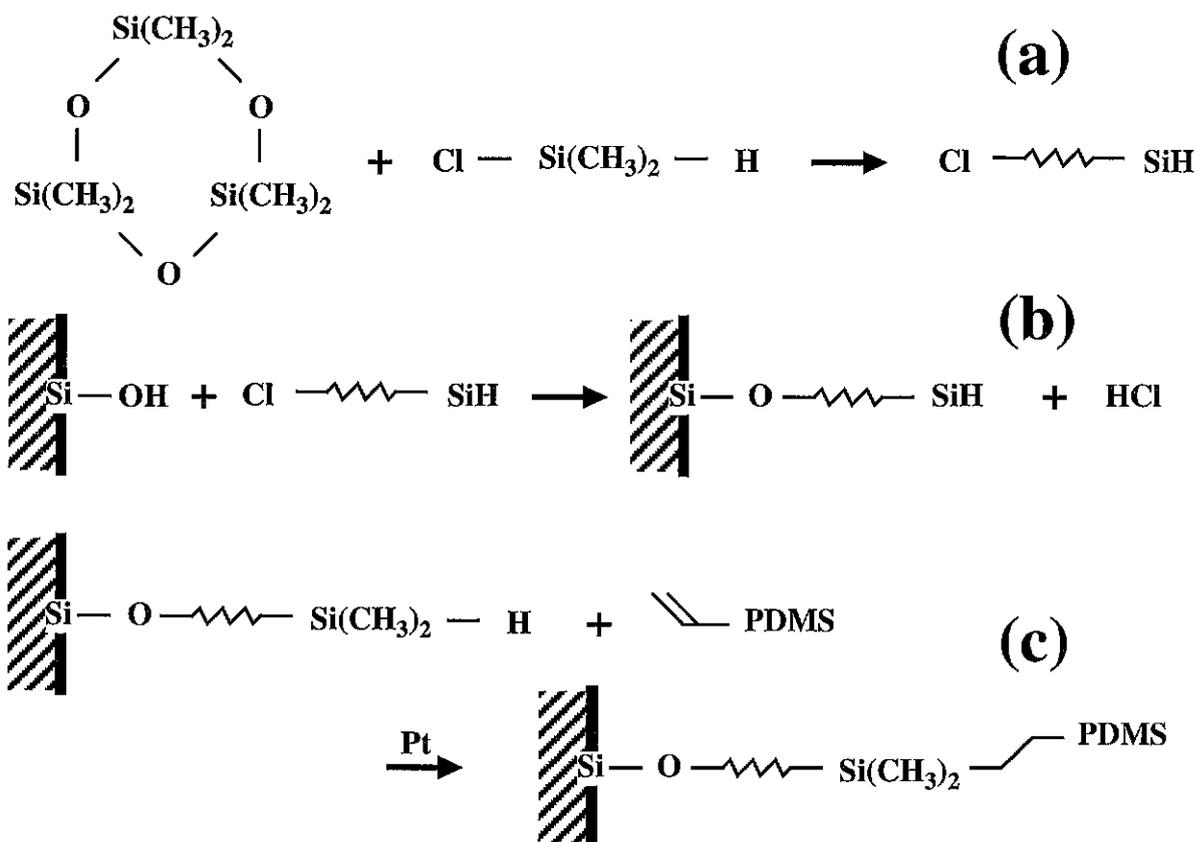


Figure 5.9: Préparation d'une brosse de PDMS par la méthode de Folkers. (a) Préparation de l'oligomère. (b) Greffage de l'oligomère sur la silice. (c) Greffage du PDMS sur l'oligomère.

Figure 5.9: Preparation of a PDMS brush (Folkers' method). (a) Synthesis of the oligomer. (b) Grafting the oligomer on silica. (c) Grafting the PDMS molecules on the oligomer.

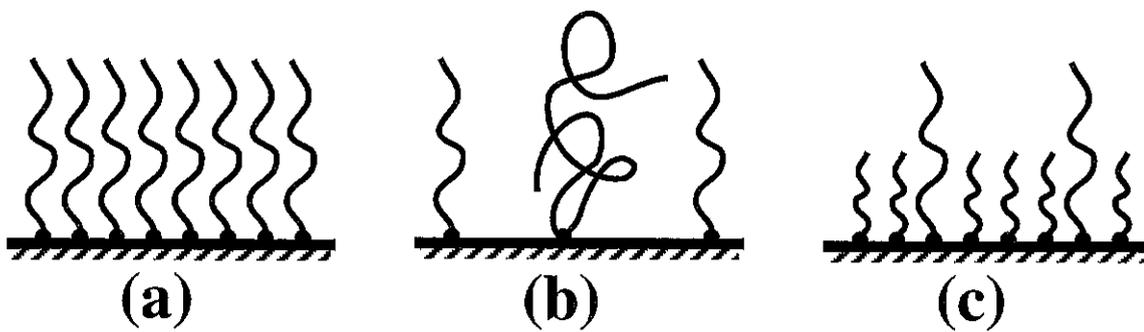


Figure 5.10: Couches préparées par la méthode de Folkers. (a) Brosse de densité de greffage modérée. (b) Brosse de faible densité de greffage: adsorption de quelques molécules sur des sites restés accessibles. (c) Couche bimodale: les chaînes greffées de PDMS sont de deux tailles différentes; les courtes constituent une protection contre l'adsorption intempestive.

Figure 5.10: Layers prepared using Folkers' method. (a) Brush of moderate grafting density. (b) Brush of low grafting density: a few molecules adsorbed on free adsorption sites. (c) Bimodal brush: two sizes of PDMS chains were used; short chains act as a protection against undesired adsorption.

**Couches bimodales** Pour remédier à cette adsorption parasite et atteindre des densités de greffage plus faibles encore, on utilise une solution contenant des PDMS de deux longueurs différentes. La couche bimodale résultante (figure 5.10c) peut être obtenue avec une très faible densité de chaînes de l'espèce la plus longue [101]. Dans la pratique, on choisit pour les chaînes courtes une masse molaire inférieure à la masse d'enchevêtrement, ce qui permet de réduire au maximum l'influence de la couche de chaînes courtes pour la friction: les chaînes longues, quoique peu nombreuses, contribuent de façon prépondérante à la friction.

### 5.3 Concepts et modélisations microscopiques I

Au-delà des idées qualitatives sur le glissement (paragraphe 5.1.1) et sur le moyen de le réduire (paragraphe 5.1.2), les études expérimentales, menées dans des conditions très propres (section 5.2), ont permis d'obtenir des lois de comportement suffisamment fiables et riches à la fois pour stimuler un début de modélisation plus quantitative des phénomènes.

La préparation et l'étude de systèmes modèles (paragraphe 5.2.2) simplifie considérablement le travail de modélisation. En particulier, nous pouvons nous restreindre aux paramètres suivants pour la caractérisation du système:

- Densité de greffage  $\sigma$  (introduite au paragraphe 4.1.1 de façon générale pour les brosses).
- Degré de polymérisation  $N$  des chaînes greffées (comme dans la presque totalité de ce travail, nous prenons la longueur de persistance égale à la taille du monomère,  $a$ ).
- Degré de polymérisation  $P$  des molécules du fondu.

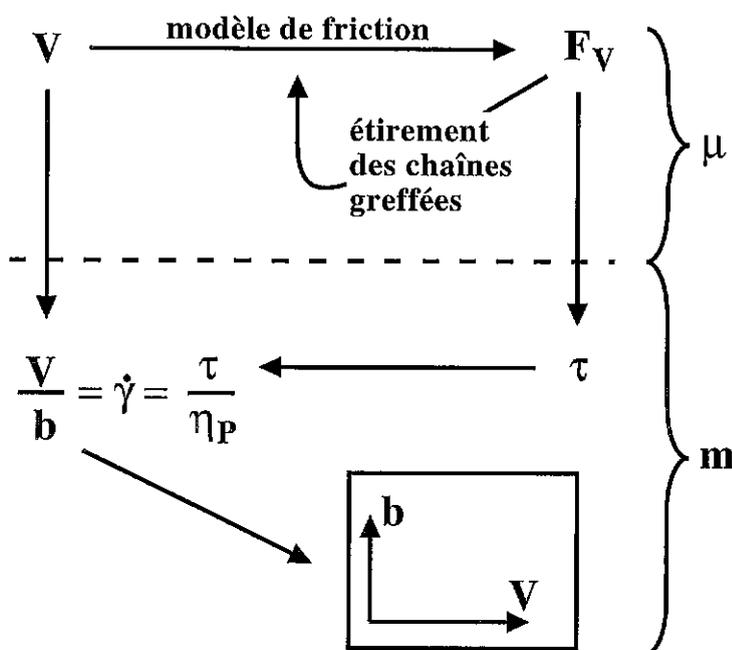


Figure 5.11: Etapes de la modélisation du glissement d'un fondu sur une surface greffée. A partir de la vitesse  $V$  du fondu à la paroi, la modélisation microscopique ( $\mu$ ) fournit une valeur de la force moyenne  $F_V$  exercée sur chaque chaîne greffée. Les relations macroscopiques ( $m$ ) fournissent *in fine* les variations de la longueur d'extrapolation  $b$  en fonction de la vitesse.

Figure 5.11: Different steps in the modelization of melt slip on a grafted surface. From the slip velocity  $V$ , the microscopic modelization ( $\mu$ ) yields the average force  $F_V$  exerted on each grafted chain. Macroscopic relations ( $m$ ) eventually lead to the variations of the extrapolation length  $b$  as a function of velocity.

La caractérisation du glissement fait intervenir plusieurs grandeurs liées, ainsi qu'il a été indiqué au paragraphe 5.1.1. La contrainte  $\tau$  et la longueur d'extrapolation  $b$  sont des grandeurs macroscopiques; c'est donc plutôt à partir de la vitesse  $V$  de glissement à la paroi, grandeur qui a un sens à l'échelle microscopique, que s'élabore la modélisation. Les différentes étapes de cette modélisation sont présentées sur la figure 5.11.

Tout d'abord, le fondu est animé de la vitesse  $V$  au niveau de la paroi, par rapport aux molécules fixes (couche greffée); cette vitesse relative donne lieu à une friction, qui se traduit par une force moyenne  $F_V$  exercée sur chaque chaîne greffée. Cette force est rendue importante par les enchevêtrements entre les molécules en présence. Une étape cruciale de la modélisation consiste à aboutir à une représentation cohérente de ces enchevêtrements et de l'interaction qui en résulte.

Sous l'effet de la force  $F_V$ , les molécules greffées peuvent être déformées à grande vitesse. En retour, leur conformation modifiée peut influencer les enchevêtrements réciproques entre les chaînes libres  $P$  du fondu et les chaînes greffées  $N$ .

Le nombre des chaînes greffées (densité de greffage  $\sigma$ ) permet de remonter à la contrainte  $\tau$ , grandeur macroscopique correspondant à la force  $F_V$  exercée sur chaque chaîne

greffée:

$$\tau = \frac{\sigma}{a^2} F_V \quad (5.6)$$

Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  peut s'exprimer de deux manières. C'est d'une part la pente du profil de vitesse, donc en l'occurrence le rapport entre la vitesse de glissement  $V$  et la longueur d'extrapolation  $b$ :

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{b} \quad (5.7)$$

Le taux de cisaillement est d'autre part directement relié à la contrainte de cisaillement  $\tau$ , par l'intermédiaire de la viscosité:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_P} \quad (5.8)$$

Ces deux relations fournissent la longueur d'extrapolation  $b$  à partir de la vitesse  $V$ , prise comme variable, et de la contrainte  $\tau$  issue de la modélisation:

$$b = \frac{\eta_P V}{\tau} \quad (5.9)$$

Ces différentes étapes donnent donc accès aux variations de la longueur d'extrapolation  $b$  en fonction de la vitesse de glissement  $V$ . Ces prédictions peuvent ensuite être directement confrontées aux résultats expérimentaux.

L'essentiel de la modélisation microscopique consiste donc à évaluer la force  $F_V$  en fonction de la vitesse  $V$ . Un premier modèle [97] a été construit en 1992. Sur un point précis, les prédictions qu'il fournit diffèrent qualitativement des résultats expérimentaux qui étaient disponibles (figure 5.12). D'autres modèles ont été élaborés pour améliorer ces prédictions. Dans les paragraphes et les sections qui suivent, nous présentons tout d'abord les concepts qui interviennent dans certains de ces modèles (sections 5.3 à 5.6), puis l'apport d'autres modèles (section 5.7).

Nous présentons ainsi deux approches successives quant au mécanisme élémentaire de friction qui est au fondement de la modélisation microscopique. Chacune d'elles présente des variantes.

Le *mécanisme du coulissement forcé* [98, 97, 1, 2, 3] est décrit dans cette section 5.3 et dans la suivante. Il fait intervenir une quantité, le *captage* (nombre moyen  $X$  de chaînes du fondu enchevêtrées avec chaque chaîne greffée), qui peut être estimée *a priori* de plusieurs manières, et nous discutons les modèles correspondants.

Le *mécanisme du renouvellement du tube* [99, 100] peut être appliqué à ce problème du glissement [4]. Nous discutons des valeurs possibles de la constante  $K_{RT}$  correspondante (section 5.5).

Dans chacune de ces deux approches, nous étudions le comportement des chaînes, leur étirement et son influence sur la friction. Un choix entre certaines des variantes est effectué. Les deux approches s'avèrent complémentaires <sup>5</sup>.

<sup>5</sup>Voir le récapitulatif des concepts présenté à la section 5.6.

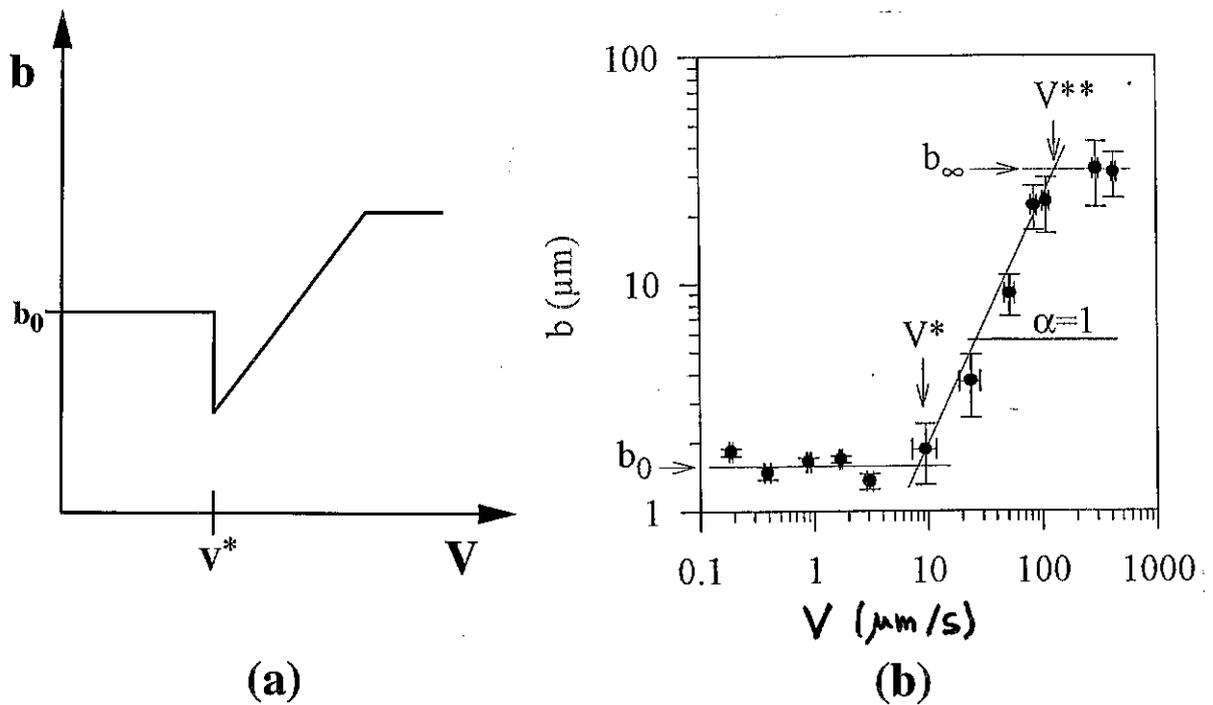


Figure 5.12: Comparaison des prédictions du modèle de 1992 (a) et des résultats expérimentaux disponibles alors (b). La chute de  $b(V)$  qui est prédite par le modèle pour  $V = V^*$  (d'un facteur important  $N^{1/2}/N_e^{1/2}$ ) constitue un écart qualitatif avec l'expérience.

Figure 5.12: Comparison of the 1992 predictions (a) and the available experimental results (b). The sharp drop in  $b(V)$  for  $V = V^*$  (by an important factor  $N^{1/2}/N_e^{1/2}$ ) is a qualitative discrepancy between theory and experiment.

### Coulissement forcé

Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons en détail les différents concepts apparaissant dans la modélisation microscopique selon l'approche du coulissement forcé:

- Paragraphe 5.3.1. Les chaînes  $P$  du fondu, qui se déplacent en moyenne à la vitesse  $V$ , s'enchevêtrent perpétuellement avec les chaînes  $N$  greffées. Mais du fait de leur vitesse, elles sont forcées de coulisser rapidement autour des obstacles que constituent les chaînes greffées. Il s'ensuit une dissipation importante, qui se traduit par une force moyenne  $f_V$  exercée par chaque molécule du fondu lorsqu'elle est piégée par la couche greffée.
- Paragraphe 5.3.2. La force totale  $F_V$ , résultante des forces  $f_V$  exercées par toutes les chaînes du fondu qui s'enchevêtrent avec une chaîne greffée  $N$ , augmente avec la vitesse. La chaîne  $N$  commence donc à s'étirer au-delà d'une certaine vitesse  $V_0$ . Pour des vitesses encore plus élevées (au-delà de  $V^*$ ), elle est trop étirée pour pouvoir véritablement s'enchevêtrer avec les chaînes du fondu. On atteint ainsi un régime à force  $F_V$  constante, appelé *régime marginal*.
- Paragraphe 5.3.3. Une première approche du comportement du système à haute vitesse consiste à comparer le temps de coulissement forcé d'une chaîne  $P$  du fondu à son temps de reptation. Au-delà d'une vitesse  $V^{**}$ , la chaîne  $P$  n'a plus le temps d'effectuer une reptation complète dans le temps imparti. Une première interprétation consiste alors à assimiler localement le fondu à un élastomère quant à ses interactions avec la couche greffée. Cette vision sera néanmoins révisée plus loin (paragraphe 5.5.4).
- Paragraphe 5.3.4. Le nombre de chaînes greffées conditionne l'efficacité du couplage entre le fondu et la couche greffée. Plus précisément, on s'attendrait à ce que la contrainte  $\tau$  soit directement proportionnelle à la densité de greffage  $\sigma$ , toutes choses égales par ailleurs. Cette proportionnalité n'est en fait réalisée que pour les faibles densités de greffage. Lorsque les chaînes greffées  $N$  sont trop proches, en effet, les chaînes  $P$  du fondu sont le plus souvent enchevêtrées simultanément avec plusieurs chaînes greffées. Le nombre total de chaînes  $P$  enchevêtrées avec la couche greffée n'est alors pas proportionnel à la densité de greffage, mais atteint une valeur plateau (*greffage saturant*).
- Paragraphe 5.3.5. Il apparaît, dans les lignes qui précèdent, qu'un élément essentiel de la modélisation est le *captage*, c'est-à-dire le nombre moyen  $X$  de chaînes  $P$  du fondu captées par chacune des chaînes greffées (dans le cas simple d'une faible densité de greffage). Ce nombre est fondé sur la représentation particulière que l'on se fait des enchevêtrements entre la chaîne  $N$  greffée et les chaînes  $P$  du fondu (situation a priori éminemment dissymétrique, au contraire du cas des molécules du fondu en volume abordé au paragraphe 3.4.4). Une observation directe des conformations moléculaires étant, aujourd'hui en tout cas, totalement hors de portée, on ne peut espérer de test (nécessairement partiel) de notre représentation des enchevêtrements qu'au travers de cette quantité  $X$  et de ses conséquences sur les grandeurs observables. Nous présentons deux modèles concurrents pour le captage  $X$ . Nous

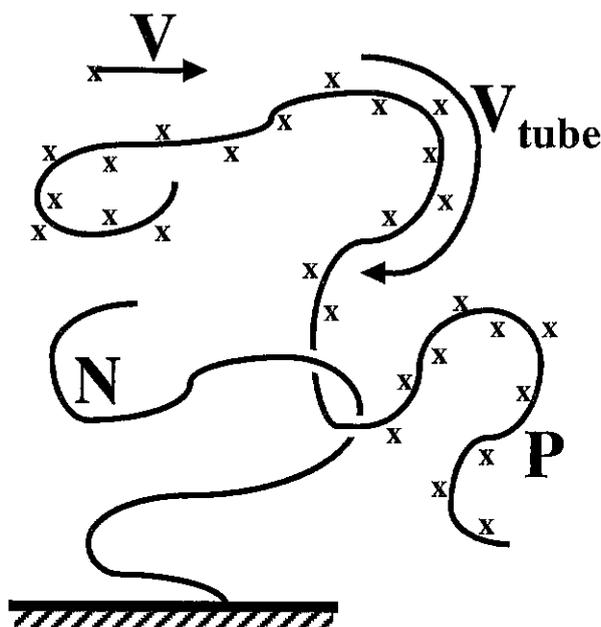


Figure 5.13: Coulissement forcé d'une chaîne  $P$  du fondu autour d'une chaîne greffée  $N$ . Emprisonnée dans son tube (constitué d'autres chaînes du fondu représentées par des croix), la chaîne  $P$  voit son tube traversé à la vitesse  $V$  par la chaîne  $N$  (obstacle fixe). En conséquence, avant que la chaîne  $N$  ait parcouru la largeur  $\Lambda_e$  du tube, la chaîne  $P$  doit avoir parcouru son tube à la vitesse accélérée  $V_{\text{tube}}$ .

Figure 5.13: Forced sliding of a  $P$  chain from the melt around a grafted  $N$  chain. Confined as it is in its tube (consisting of other melt chains depicted as crosses), the  $P$  chain has to avoid the fixed obstacle ( $N$  chain) which crosses the tube at velocity  $V$ . Consequently, the  $P$  chain must slide along its tube at the enhanced velocity  $V_{\text{tube}}$  before the  $N$  chain has moved a distance  $\Lambda_e$  (tube width) relatively to the tube.

développons particulièrement l'un d'eux (modèle des enchevêtrements binaires) et quelques-unes de ses conséquences testables dans la section 5.4. Nous verrons à la section 5.5 une autre approche du problème, fondée sur le concept de renouvellement du tube, qui redonne les résultats du modèle binaire, mais qui permet aussi d'envisager des vitesses plus élevées.

### 5.3.1 Force exercée par chaque chaîne coulissante

Ainsi que nous l'avons indiqué brièvement au paragraphe 5.1.2, la force exercée par les molécules libres du fondu résulte du fait qu'en rencontrant l'obstacle des chaînes greffées, elles doivent coulisser à grande vitesse. Nous présentons ici en détail ce mécanisme, introduit à l'origine pour des copolymères à l'interface entre deux fondus [98], puis pour le cas présent de chaînes greffées à une interface solide [97]. On notera la similitude avec la discussion de la viscosité d'un fondu enchevêtré dans le cadre des modèles de reptation (équation 3.219).

La figure 5.13 représente une molécule  $P$  du fondu, emprisonnée dans son tube (les croix désignent les chaînes environnantes du fondu). Deux caractéristiques de la situation

sont importantes pour la modélisation:

- Le tube (dans lequel la chaîne  $P$  considérée ne peut se déplacer que sur le mode de la reptation) est transporté par le fondu à la vitesse  $V$  (vitesse finie du fondu à la paroi).
- La chaîne greffée  $N$  doit être considérée comme fixe: gênée par (et gênant) la translation des chaînes  $P$  du fondu, elle ne peut pas se rétracter pour soulager cette contrainte. En effet, comme pour un polymère branché (paragraphe 3.4.5), le mouvement habituel de reptation lui est interdit du fait de son greffage. Nous nous représentons donc ici la chaîne greffée comme un obstacle fixe, *semblable à un fil de fer, tordu mais rigide*.

Ces deux points impliquent que l'obstacle fixe (la chaîne  $N$ ) traverse le tube de la chaîne  $P$  (représenté par les croix sur la figure 5.13) et oblige donc la chaîne  $P$  à coulisser dans son tube pour l'éviter. Le temps  $t_s$  imparti pour ce mouvement est celui que met l'obstacle  $N$  pour parcourir un diamètre de tube,  $aN_e^{1/2}$ . Pendant ce temps, la chaîne  $P$  coulisse à une vitesse curviligne accélérée  $V_{\text{tube}}$  sur toute la longueur  $L_{\text{tube}} \simeq \frac{P}{N_e} aN_e^{1/2}$  de son tube:

$$\frac{aN_e^{1/2}}{V} = t_s = \frac{L_{\text{tube}}}{V_{\text{tube}}} = \frac{P}{N_e} \cdot \frac{aN_e^{1/2}}{V_{\text{tube}}} \quad (5.10)$$

Ce mouvement à grande vitesse donne lieu à une dissipation:

$$T\dot{S} \simeq P\zeta_0 V_{\text{tube}}^2 \quad (5.11)$$

qui est le travail  $f_V \cdot V$  d'une force moyenne  $f_V$  exercée par cette chaîne  $P$  sur la chaîne greffée:

$$f_V = \zeta_0 \cdot \frac{P^3}{N_e^2} \cdot V \quad (5.12)$$

ou:

$$f_V = a \cdot \eta_P^{\text{rep}} \cdot V \quad (5.13)$$

La première équation 5.12 est le résultat immédiat du raisonnement ci-dessus; l'équation 5.13 résulte en revanche de l'identification de la viscosité  $\eta_P$  du fondu avec l'expression  $\frac{P^3}{N_e^2} \eta_0$  issue des modèles simples de reptation présentés au paragraphe 3.4.4 (équation 3.219). Sauf mention contraire, nous ferons cette identification dans tout le chapitre 5. Nous conserverons cependant l'exposant "rep" pour signaler cette identification.

La force  $f_V$  décrit l'action de chaque molécule  $P$  du fondu lorsqu'elle est enchevêtrée avec la couche greffée. La force totale  $F_V$  transmise à chaque chaîne greffée s'écrit:

$$F_V = X \cdot f_V \quad (5.14)$$

où  $X$  est le nombre moyen de chaînes  $P$  du fondu enchevêtrées avec chaque chaîne greffée  $N$ . Sous l'effet de cette force  $F_V$ , la chaîne greffée peut se déformer; c'est ce que nous étudions à présent. Nous aborderons le captage  $X$  au paragraphe 5.3.5.

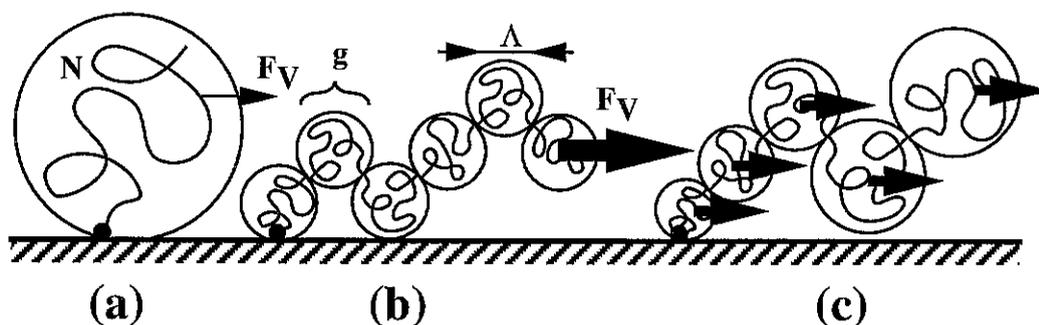


Figure 5.14: Chaîne greffée soumise à l'écoulement du fondu. (a) A faible vitesse, la force  $F_V$  est insuffisante pour déformer sensiblement la chaîne  $N$  greffée. (b) A plus forte vitesse, la force  $F_V$  étire la chaîne  $N$  en un collier de blobs de taille  $\Lambda$ , contenant  $g$  monomères chacun. (c) Une modélisation plus précise tiendrait compte du fait que la force  $F_V$  est répartie sur toute la longueur de la chaîne; la tension est donc plus forte près du point d'attache et la conformation de la chaîne ressemble donc à une trompette.

Figure 5.14: Grafted chain subjected to the melt flow. (a) At low velocities, the resulting force  $F_V$  is too weak to deform the grafted chain  $N$ . (b) At higher velocities, the force  $F_V$  stretches the  $N$  chain and turns it into a string of blobs of size  $\Lambda$  and containing  $g$  monomers each. (c) A more precise modelization would take into account the fact that application of force  $F_V$  is spread over the whole chain length; tension is thus higher near the attachment point and the chain conformation resembles a trumpet.

### 5.3.2 Etirement des chaînes greffées et régime marginal

Sous l'effet d'une force, il est connu depuis longtemps qu'une chaîne polymère s'étire, et ceci quelles que soient la nature et la qualité du solvant (paragraphe 3.1.3). Pour une chaîne gaussienne (en solvant  $\theta$  ou en fondu), l'élongation et la force sont proportionnelles (équation 3.41). Dans notre problème, supposons pour l'instant que la force  $F_V$  s'exerce sur l'extrémité libre de la chaîne greffée.

Aux faibles vitesses, la force  $F_V$  étant faible, l'élongation (distance moyenne bout à bout) est encore inférieure au rayon de giration. La chaîne greffée n'est donc pas significativement déformée (figure 5.14a), et ceci pour:

$$F_V \leq \frac{kT}{R_N} \equiv F_0 \quad (V \leq V_0) \quad (5.15)$$

Le calcul explicite de la vitesse  $V_0$  dépend du modèle choisi en ce qui concerne le captage; nous renvoyons donc cette discussion au paragraphe 5.3.5.

Aux vitesses plus importantes (au-delà de  $V_0$ ), la force  $F_V$  exercée par l'écoulement sur la chaîne greffée est suffisante pour la déformer. La chaîne prend alors la conformation d'un chapelet étiré de blobs, d'autant plus petits que la force exercée est importante (figure 5.14b). La relation de Pincus [19] (valable par ailleurs dans toutes les conditions de solvant, voir équation 3.32) indique la taille caractéristique  $\Lambda$  de ces blobs:

$$F_V \simeq \frac{kT}{\Lambda} \quad (5.16)$$

Nous avons jusqu'ici considéré la force comme s'exerçant sur l'extrémité libre de la chaîne greffée. Ce n'est évidemment pas le cas: la force est en réalité répartie sur toute la longueur de la chaîne greffée; la tension de la chaîne est donc plus importante près du point d'attache. Il s'ensuit que la conformation de la chaîne ressemble davantage à une trompette (figure 5.14c), ainsi que l'ont montré Ajdari, Brochard, de Gennes, Leibler, Viovy et Rubinstein [114]<sup>6</sup>. Par souci de simplification, nous nous restreindrons souvent à l'image précédente qui, quoiqu'imparfaite, fournit en général le même ordre de grandeur pour les quantités étudiées. Notons dès à présent que la conformation de la chaîne étirée, pour des raisons entropiques évidentes, possède une certaine extension latérale dans les directions perpendiculaires à l'écoulement (voir l'équation 3.35 et le raisonnement correspondant). Il s'agit d'une marche aléatoire idéale de pas égal à  $\Lambda$ :

$$R_{\perp} \simeq \Lambda \cdot \left( \frac{N}{g_{\Lambda}} \right)^{1/2} \simeq aN^{1/2} \quad (5.17)$$

Son extension dans ces directions n'est donc pas sensiblement modifiée par l'écoulement. On pourra la comparer à l'extension latérale des chaînes étirées d'une brosse (équation 4.7).

L'étirement de la chaîne  $N$  greffée peut avoir une rétroaction sur le degré d'enchevêtrement avec les molécules du fondu et, partant, sur la force exercée elle-même. Le détail de cette discussion nécessite de choisir un modèle pour le captage (paragraphe 5.3.5); mais indépendamment et dès à présent, nous abordons ici un effet spectaculaire qui apparaît aux fortes élongations. La taille des blobs de la chaîne étirée (équation 5.16) est inversement proportionnelle à la force exercée. À une certaine vitesse  $V^*$ , la taille des blobs atteint donc le diamètre typique  $\Lambda_e \simeq aN_e^{1/2}$  du tube d'une chaîne en fondu (tube d'Edwards introduit au paragraphe 3.4.2, équation 3.175), c'est-à-dire la taille d'un enchevêtrement subi par une chaîne. Y a-t-il alors désenchevêtrement? En fait, on s'attend à une stabilisation de l'étirement à  $\Lambda \simeq \Lambda_e \equiv aN_e^{1/2}$  dans une large gamme de vitesses:

- Si la taille  $\Lambda$  des blobs diminuait davantage, un désenchevêtrement aurait lieu, réduisant de ce fait sévèrement la friction. La force  $F_V$  ainsi réduite ne serait plus à même d'étirer suffisamment la chaîne greffée.
- Si la taille des blobs devenait supérieure au diamètre de tube  $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ , l'enchevêtrement serait complet et la force  $F_V$  exercée conduirait à un étirement de la chaîne greffée au-delà de  $\Lambda \simeq \Lambda_e$ .

Dans ce régime, la chaîne greffée est donc marginalement enchevêtrée avec le fondu: juste suffisamment pour demeurer étirée à  $\Lambda \simeq \Lambda_e$  lorsque la vitesse augmente. Ce *régime marginal* [97] prend fin lorsque d'autres effets des hautes vitesses interviennent, par exemple l'impossibilité de la reptation au-delà de  $V^{**}$  (paragraphe 5.3.3).

Une autre interprétation du mécanisme en oeuvre dans le régime marginal s'appuie sur l'image plus précise de la trompette, évoquée plus haut. En effet, dès lors que la partie extrême de la chaîne subit une force suffisante, de l'ordre de  $kT/\Lambda_e$ , toute la partie amont

<sup>6</sup>Françoise Brochard a montré les implications de cet étirement inhomogène pour une chaîne plongée dans un solvant en écoulement, en volume ou près d'une paroi [115].

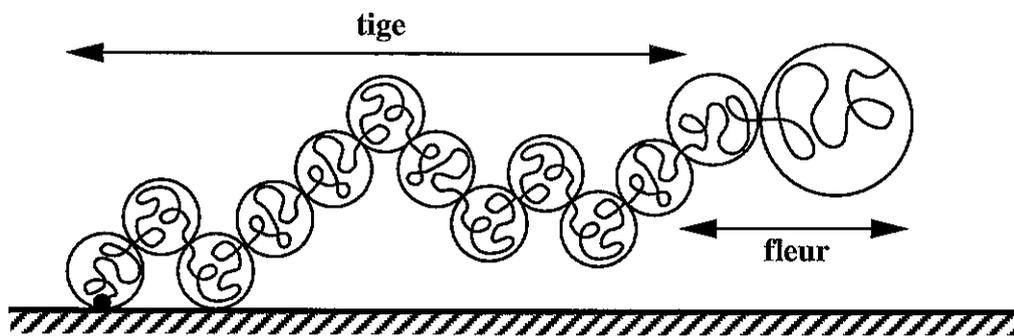


Figure 5.15: Interprétation du régime marginal à l'aide de l'image de la trompette. La partie aval de la chaîne greffée (fleur) subit une force de l'ordre de  $kT/\Lambda_e$  de la part du fondu. La partie amont (tige) est donc sous forte tension et subit une faible force directe de la part du fondu; la taille des blobs est donc sensiblement constante dans cette région:  $\Lambda \simeq \Lambda_e$ .

Figure 5.15: Interpretation of the marginal regime in terms of the trumpet picture. The downstream part of the chain (flower) undergoes a force of order  $kT/\Lambda_e$  from the melt. Thus, the upstream part (stem) is stretched and is subjected to a weak force from the melt; the blob size is essentially constant in this region:  $\Lambda \simeq \Lambda_e$ .

de la chaîne (près du point d'attache) est constituée de blobs de taille au plus égale à  $\Lambda_e$ . L'argument présenté plus haut s'applique alors, et la force que subit la partie amont (où les effets d'enchevêtrement sont absents à cause du fort étirement), est proportionnellement bien moindre que près de l'extrémité. Ainsi, la chaîne ressemble plutôt à une "tige" (partie amont constituée de blobs de taille voisine de  $\Lambda_e$ ) suivie d'une "fleur" (partie extrême suffisamment gonflée pour subir des enchevêtrements et une friction de l'ordre de  $kT/\Lambda_e$ ). Cette autre interprétation, due à Ajdari *et al* [102, 114], est présentée sur la figure 5.15.

Etudions brièvement les conséquences de l'étirement et du régime marginal sur les grandeurs mesurables. Nous n'avons envisagé ici que le régime des faibles vitesses en-deçà de  $V_0$  (sans déformation de la chaîne greffée) et le régime marginal au-delà de  $V^*$ . (Le régime intermédiaire éventuel dépend du captage  $X$ , étudié au paragraphe 5.3.5). Aux faibles vitesses, la chaîne est non déformée. Puisque sa conformation ne dépend pas de la vitesse de l'écoulement du fondu à la paroi, le nombre  $X$  de chaînes du fondu captées par la chaîne greffée est fixe lui aussi. A faible vitesse, la force totale  $F_V$  (équation 5.14) exercée sur la chaîne  $N$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$  (équation 5.6) varient donc comme la force unitaire  $f_V$  exercée par chaque chaîne  $P$  lorsqu'elle est captée, c'est-à-dire linéairement en fonction de la vitesse  $V$  (équation 5.13). La longueur d'extrapolation est donc, quant à elle, constante dans cette gamme de vitesses (équation 5.9):

$$F_V = X(V \rightarrow 0) \cdot f_V \propto V \quad (V \leq V_0) \quad (5.18)$$

$$b = \text{const} \equiv b_0 \quad (V \leq V_0) \quad (5.19)$$

Dans le régime marginal, au contraire, l'étirement est constant ( $\Lambda \simeq \Lambda_e$ ), ce qui signifie

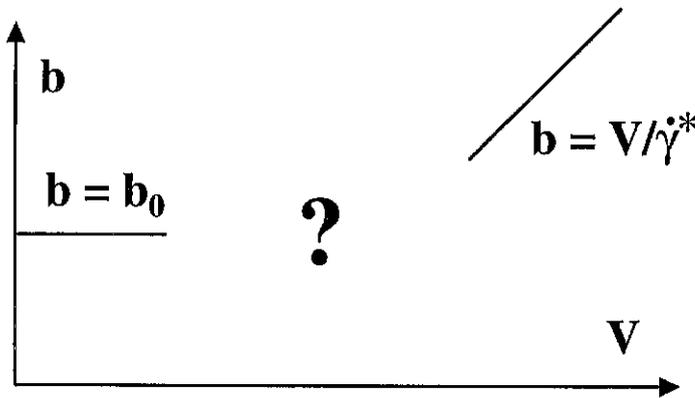


Figure 5.16: Ebauche du comportement macroscopique de la surface greffée. L'étude de la friction sur les chaînes à basse vitesse et dans le régime marginal fournit le comportement de la longueur d'extrapolation  $b$  dans ces gammes de vitesse. Le comportement intermédiaire dépend du modèle choisi pour le captage (nombre de chaînes libres captées par chaque chaîne greffée).

Figure 5.16: Outline of the macroscopic behaviour of the grafted layer. Studying the friction on grafted chains at low velocities and in the marginal regime yields the variations of the extrapolation length  $b$  in the corresponding velocity ranges. The behaviour in the intermediate range depends on the elected model for the trapping number (number of free chains trapped by each grafted chain).

que la force totale est constante (équation 5.16):

$$F_V \simeq \frac{kT}{\Lambda_e} = \text{const} \quad (V \geq V^*) \quad (5.20)$$

Le taux de cisaillement (équation 5.9) est constant également:

$$\dot{\gamma}^* = \frac{\tau}{\eta_P} = \frac{\sigma}{a^2 \eta_P} \frac{kT}{\Lambda_e} \quad (5.21)$$

Ce taux de cisaillement  $\dot{\gamma}^*$  du régime marginal est un paramètre important, directement extractible des mesures expérimentales.

La longueur d'extrapolation est proportionnelle à la vitesse (équation 5.9):

$$b(V) \equiv \frac{V}{\dot{\gamma}^*} \propto V \quad (V \geq V^*) \quad (5.22)$$

Les relations 5.18 à 5.22 permettent de dresser une ébauche, à petite et à plus grande vitesse, du diagramme de la longueur d'extrapolation  $b(V)$  en fonction de la vitesse (figure 5.16).

### 5.3.3 Haute vitesse I

Lorsque la vitesse du fondu à la paroi augmente, nous avons vu que la chaîne greffée, d'abord peu affectée, finit par se déformer et par atteindre un régime de fort étirement, le régime marginal (paragraphe 5.3.2). Cependant, à bien considérer le mécanisme élémentaire proposé pour la friction (paragraphe 5.3.1), on s'aperçoit que certains points ont

été éludés. Le mécanisme de coulissement forcé de la chaîne  $P$  du fondu, en effet, fait intervenir le temps caractéristique de ce coulissement,  $t_s$  (équation 5.10), défini comme le temps  $aN_e^{1/2}/V$  que met l'obstacle (chaîne  $N$  greffée) pour pincer le tube de la chaîne  $P$ . Ce temps  $t_s$  imparti pour le coulissement (forcé) de la chaîne  $P$  doit être comparé à son temps de reptation (spontanée),  $T_{\text{rep}}(P)$  (équation 3.219). Ces deux temps caractéristiques du problème sont du même ordre de grandeur pour une vitesse  $V \simeq V^{**}$ , définie par:

$$V^{**} \equiv \frac{aN_e^{1/2}}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.23)$$

Cette vitesse  $V^{**}$  s'avérera supérieure aux vitesses  $V_0$  et  $V^*$  définies au paragraphe précédent (équations 5.15 et 5.20). Dans ces régimes de basse vitesse, le temps de reptation est le plus court:

$$T_{\text{rep}}(P) \leq t_s \quad (V \leq V^{**}) \quad (5.24)$$

La molécule  $P$  du fondu a donc tout le loisir de s'extraire de son tube par reptation plutôt que de se laisser piéger par l'obstacle  $N$  qui traverse son tube. Dès lors, a-t-on véritablement affaire à un coulissement forcé, comme nous l'avions décrit au paragraphe 5.3.1? Cette présentation n'est en fait paradoxale qu'en apparence; le phénomène s'apparente en effet, sur ce point, à un processus de diffusion (la reptation) auquel se superpose un (lent) mouvement de dérive (pincement du tube et coulissement). Ainsi, ce mouvement de dérive, associé à une force appliquée ( $f_V$ , équation 5.13) par la relation d'Einstein, n'est sensible qu'au niveau de la chaîne greffée, comme une action moyenne de la part des molécules libres qui sont successivement enchevêtrées avec elle. La description du paragraphe 5.3.1 (basse vitesse), précisée par ces quelques mots, devient cohérente. Nous pouvons maintenant aborder la description du seuil  $V \simeq V^{**}$ .

Au-delà de  $V^{**}$ , les chaînes  $P$  du fondu n'ont pas le temps de s'échapper par reptation, puisque le temps imparti est trop court:

$$t_s \leq T_{\text{rep}}(P) \quad (V \geq V^{**}) \quad (5.25)$$

Nous pouvons donc envisager plusieurs descriptions possibles, de manière qualitative à ce stade:

- Le coulissement forcé, évoqué au paragraphe 5.3.1, aurait lieu *stricto sensu*, à une vitesse curviligne  $V_{\text{tube}}$  supérieure à la vitesse curviligne moyenne spontanée qui correspond à la reptation. Un tel mécanisme conduirait cependant à des incohérences. Par exemple, le mouvement accéléré de la chaîne  $P$  imposerait, autour de ses extrémités, d'importants flux nets de matière, et donc des distorsions conséquentes du milieu, trop rapides pour être compensées par le mouvement naturel de reptation des autres molécules.
- Les molécules du fondu pourraient s'échapper moins vite que ne le prévoit le mécanisme du paragraphe 5.3.1. Elles s'accumuleraient alors autour de l'obstacle (chaîne  $N$  greffée); il ne peut donc pas s'agir d'un régime permanent.
- Les molécules du fondu, ne pouvant s'extraire suffisamment vite, contraindraient la chaîne greffée à adopter une conformation moins étendue dans les directions perpendiculaires à l'écoulement, comme si la force de l'écoulement agissait à la manière d'un peigne sur la chaîne greffée.

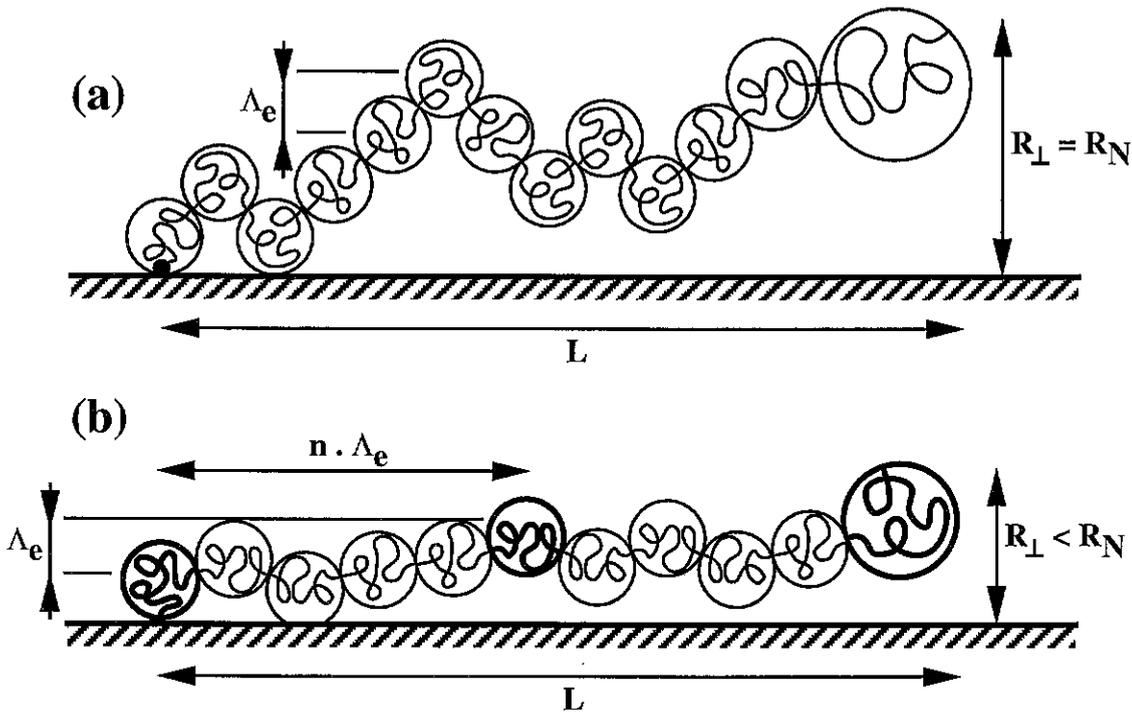


Figure 5.17: Chaîne greffée sous écoulement fort. (a) Dans le régime marginal ( $V^* \leq V \leq V^{**}$ ), l'extension latérale de la chaîne est non perturbée ( $R_{\perp} = R_N$ ). (b) Au-delà de  $V^{**}$ , elle est réduite ( $R_{\perp} < R_N$ ): du fait de la forte vitesse des chaînes du fondu, une excursion latérale de l'ordre de  $\Lambda_e$  nécessite en moyenne  $n$  blobs consécutifs de la chaîne greffée.

Figure 5.17: Grafted chain in strong flow. (a) In the marginal regime ( $V^* \leq V \leq V^{**}$ ), the chain lateral extension is unperturbed ( $R_{\perp} = R_N$ ). (b) Beyond  $V^{**}$ , it is reduced ( $R_{\perp} < R_N$ ): due to the high velocity of the melt chains, a side excursion of order  $\Lambda_e$  uses up about  $n$  consecutive blobs of the grafted chain.

- A vitesse plus élevée encore, le fondu se comporterait, vis-à-vis de la chaîne greffée, comme un élastomère: la reptation serait ainsi comme figée à l'échelle de temps correspondant au passage des chaînes libres près de la chaîne greffée.

La description que nous avons donnée jusqu'ici (paragraphe 5.3.1 et 5.3.2) rend donc plausibles les deux derniers des quatre scénarios que nous venons d'évoquer. Nous en précisons maintenant quelque peu le contour, même si une véritable justification n'est possible qu'en introduisant les fluctuations latérales des chaînes greffées et en développant le concept de renouvellement du tube, ce que nous ferons à la section 5.5.

Examinons tout d'abord la réduction de l'extension latérale de la chaîne  $N$  (c'est-à-dire dans les directions perpendiculaires à l'écoulement). En-deçà de  $V^{**}$ , la chaîne conserve sa dimension idéale dans ces directions (équation 5.17). En d'autres termes, la distance relative de deux blobs consécutifs de taille  $\Lambda_e \simeq aN_e^{1/2}$ , est d'environ  $\Lambda_e$ , projetée sur ces directions. Il s'ensuit que le tube d'une chaîne  $P$  est coupé par la chaîne lors d'une translation de seulement  $\Lambda_e$  environ (figure 5.17a). Au-delà de  $V \simeq V^{**}$ , on peut concevoir que la position selon ces directions ne varie de  $\Lambda_e$  que sur une distance

plus grande,  $n\Lambda_e$ , de sorte que le critère du temps de reptation (équation 5.23 pour  $V^{**}$ ) s'applique maintenant pour cette distance  $n\Lambda_e$  à la vitesse  $V$ :

$$\frac{n\Lambda_e}{V} \equiv T_{\text{rep}}(P) \quad (V \geq V^{**}) \quad (5.26)$$

Le paramètre  $n$  vaut alors  $n \simeq V/V^{**}$  (équations 5.23 et 5.26), et l'extension latérale de la chaîne greffée (figure 5.17b) est corrélativement réduite:

$$R_{\perp} \simeq \Lambda_e \cdot \left( \frac{N}{n \cdot N_e} \right)^{1/2} \simeq R_N \left( \frac{V^{**}}{V} \right)^{1/2} \quad (V \geq V^{**}) \quad (5.27)$$

A une certaine vitesse  $V^{***}$ , les fluctuations latérales sont réduites à environ  $\Lambda_e$  sur toute la longueur de la chaîne, ce qui correspond à  $n \simeq N/N_e$ :

$$V^{***} \simeq \frac{N}{N_e} \cdot V^{**} \quad (5.28)$$

En fait, cette première description permet d'estimer la conformation de la chaîne, mais ne permet pas de déterminer avec certitude l'origine et la forme de la friction dans cette gamme de vitesse ( $V > V^{**}$ ). Nous traiterons donc ce régime plus en détail à la section 5.5, par l'approche du renouvellement du tube.

### 5.3.4 Greffage saturant

Nous abordons maintenant l'effet de la densité du greffage des chaînes  $N$  à faible vitesse<sup>7</sup>, avant toute déformation des chaînes greffées. Tant que les chaînes greffées sont très distantes, l'effet du greffage est évidemment cumulatif. Par unité de surface, le nombre  $\sigma_P$  de chaînes  $P$  piégées par les chaînes greffées est ainsi proportionnel au nombre de chaînes greffées:

$$\sigma_P = \sigma \cdot X \quad (5.29)$$

où  $X$  est le captage (nombre de chaînes  $P$  piégées par chaque chaîne  $N$ ), qui sera précisé au paragraphe 5.3.5. De même, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la densité de greffage:

$$\tau = \frac{\sigma_P}{a^2} \cdot f_V \propto \sigma \quad (5.30)$$

Lorsque la densité de greffage augmente, en revanche, les chaînes  $P$  ne sont plus captées indépendamment par les différentes chaînes greffées (équation 5.29 ci-dessus). Au contraire, une chaîne  $P$  est en général captée simultanément par deux ou plusieurs chaînes greffées. Contrainte de coulisser rapidement (dans la première image du paragraphe 5.3.1), du fait de l'un quelconque de ces obstacles, elle dissipe l'énergie calculée plus haut (équation 5.11). La force  $f_V$  correspondante (équation 5.13) est alors statistiquement *répartie* entre les obstacles. Il s'ensuit que la contrainte totale  $\tau$  transmise augmente moins vite, avec la densité de greffage  $\sigma$ , que la simple variation linéaire indiquée ci-dessus (équation 5.30).

<sup>7</sup>Le greffage saturant aux vitesses supérieures sera étudié au paragraphe 5.4.2.

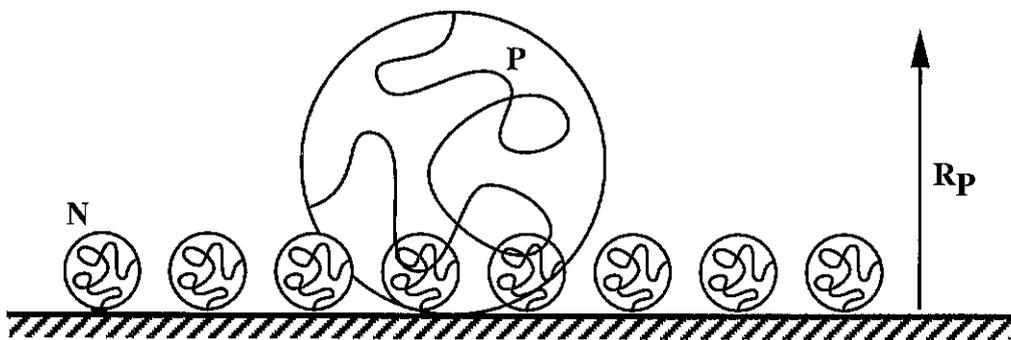


Figure 5.18: Greffage saturant (cas  $P \geq N$ ). Quelle que soit la structure de la couche greffée, seules les chaînes  $P$  du fondu situées à moins d'une distance  $R_p$  de la paroi sont susceptibles de s'enchevêtrer avec les chaînes greffées. Aux fortes densités de greffage, cette condition impose le nombre total de chaînes  $P$  captées. Le greffage est alors dit *saturant*.

Figure 5.18: Saturating grafting (here,  $P \geq N$ ). Whatever the structure of the grafted layer, only those melt chains  $P$  located within a distance  $R_p$  from the wall can possibly become entangled with the grafted chains. At high grafting densities, this condition enforces the total number of trapped  $P$  chains. Grafting is then said to be *saturating*.

Une description précise de cette situation de couplage collectif entre la couche greffée et le fondu nécessite d'explicitier le captage  $X$ , et sera menée en détail au paragraphe 5.3.5. Mais dès à présent, nous pouvons traiter de la situation limite. La quantité  $\sigma_P$  désigne le nombre de chaînes  $P$  captées (transitoirement) par la couche greffée, rapporté à une surface  $a^2$  (taille du monomère). Ce nombre est en fait limité pour une simple raison géométrique et l'on a donc une saturation de  $\sigma_P$ : les chaînes  $P$  concernées doivent pouvoir s'enchevêtrer avec la couche greffée. Ainsi, pour de longues chaînes  $P$ , les molécules situées à une distance supérieure à leur rayon de giration  $R_p$  de la paroi solide ne peuvent, en général, traverser la couche greffée (figure 5.18); il s'ensuit que les chaînes susceptibles d'être captées sont situées dans une région d'épaisseur  $R_p$ :

$$\sigma_P \leq \sigma_{P_{\max}} = a^2 \cdot \frac{R_p}{Pa^3} = P^{-1/2} \quad (P > N) \quad (5.31)$$

Dans le cas de courtes chaînes  $P$ , les molécules doivent être situées dans l'épaisseur de la couche:

$$\sigma_P \leq \sigma_{P_{\max}} = a^2 \cdot \frac{R_N}{Pa^3} = \frac{N^{1/2}}{P} \quad (P < N) \quad (5.32)$$

Ce dernier critère sera en fait la plupart du temps inutile (section 5.7), car pour  $P < N$ , la longueur d'extrapolation devient inférieure à l'épaisseur de la couche avant que le greffage ne devienne saturant au sens de l'équation 5.32.

Dans cette situation de greffage saturant, la contrainte de cisaillement est donnée par:

$$\tau = \frac{\sigma_{P_{\max}}}{a^2} \cdot f_V \quad (5.33)$$

La longueur d'extrapolation (pour des vitesses faibles qui ne donnent pas lieu à déforma-

tion des chaînes greffées) se déduit de l'équation 5.9:

$$b_0 = \frac{a}{\sigma_{P_{\max}}} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} = aP^{1/2} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (P \geq N) \quad (5.34)$$

En fait, comme nous le verrons dans le cadre d'une description plus précise du captage (paragraphe 5.3.5), on passe directement du régime  $\sigma_P \propto \sigma$  (basse densité de greffage) au régime de *greffage saturant* ( $\sigma_P = \text{const}$ ) que nous venons de décrire. Dès lors, la densité de greffage  $\sigma^*$  pour laquelle s'effectue la transition est donnée par:

$$\sigma_{P_{\max}} \equiv \sigma^* \cdot X \quad (5.35)$$

Une expression explicite sera donnée au paragraphe 5.3.5 (équations 5.59 et 5.60). Mais notons dès à présent que cette transition à  $\sigma^*$  intervient dans un régime où la couche est encore totalement interpénétrée avec le fondu.

Mais si l'on augmente encore la densité de greffage, on peut atteindre le régime de brosse sèche décrit à la section 4.4. L'interpénétration étant alors réduite, on peut de nouveau passer en-deçà de la saturation  $\sigma_P = \sigma_{P_{\max}}$ .

### 5.3.5 Captage: modèles concurrents

Les différents aspects du mécanisme du glissement que nous avons présentés jusqu'ici sont, au moins qualitativement, indépendants de la forme explicite du captage. Nous précisons maintenant ce dénombrement des chaînes  $P$  du fondu *captées* par chaque chaîne greffée.

Tout d'abord, que s'agit-il de compter? Nous avons vu, au paragraphe 5.3.3, que les chaînes  $P$  du fondu ne sont enchevêtrées avec une chaîne  $N$  que de façon très transitoire, puisque la reptation est en fait le mécanisme de relaxation dominant, et que le "coulissement forcé" décrit au paragraphe 5.3.1 doit être interprété en terme de moyenne. Il reste qu'à un instant donné, un certain nombre de chaînes  $P$ , du fait de leur proximité avec la chaîne greffée  $N$ , voient leur mouvement diffusif de reptation légèrement biaisé (c'est la dérive décrite au paragraphe 5.3.3). Ce sont ces chaînes du fondu, au nombre de  $X$ , par définition, dont nous dirons qu'elles sont *enchevêtrées* avec la chaîne  $N$ , ou encore *captées* par elle. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous plaçons dans le cas où la chaîne greffée et les chaînes du fondu ont le même indice de polymérisation ( $P = N$ ); ceci pour simplifier la discussion à ce stade et parce que les autres cas s'y ramènent, comme nous l'indiquons à la fin du paragraphe. Pour la clarté du raisonnement, nous conservons cependant les notations distinctes  $N$  et  $P$ .

Nous avons vu au paragraphe 3.4.1 deux types d'enchevêtrements: les enchevêtrements locaux et les enchevêtrements distants. Les enchevêtrements distants concernent des chaînes polymères à topologie relative fixée, du fait d'une cyclisation (chapitre 7) ou du fait de branchements multiples (réticulation notamment). Dans le cas qui nous occupe, il s'agit d'enchevêtrements locaux, résultant d'une interaction topologique à courte distance entre chaînes, et de nature transitoire puisque les chaînes concernées (sauf la chaîne greffée) peuvent se mouvoir librement. Nous utiliserons donc ici le nombre  $N_e$  de monomères séparant deux enchevêtrements locaux successifs le long d'une chaîne, qui a été introduit au chapitre 3.

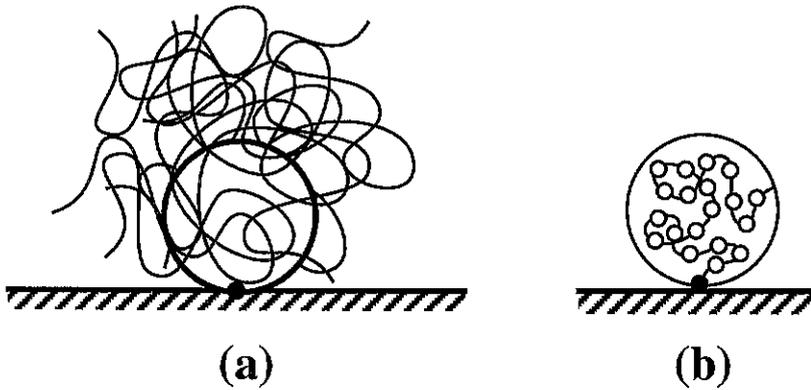


Figure 5.19: (a) Ensemble des chaînes  $P$  qui passent par le volume  $R_N^3$  de la chaîne greffée. (b) Nombre d'enchevêtrements disponibles le long de la chaîne  $N$  greffée.

Figure 5.19: (a) All  $P$  chains that pass through the volume  $R_N^3$  of the grafted chain are depicted. (b)  $N/N_e$  entanglements are available along the grafted  $N$  chain.

Du fait de la nature locale des enchevêtrements que nous étudions, le décompte des chaînes  $P$  enchevêtrées avec la chaîne  $N$ , au sens précisé ci-dessus, devra s'appuyer sur une description locale des enchevêtrements. Il reste qu'un décompte global (à l'échelle de la chaîne  $N$  entière) sera instructif pour comprendre les deux modèles concurrents simples (et extrêmes) du captage, que nous présentons à présent:

- le modèle de l'*enchevêtrement total*
- et le modèle des *enchevêtrements binaires*.

Notons cependant que chacun de ces modèles est à considérer comme un concept opératoire permettant de fournir des prédictions dans la situation particulière que nous étudions (une chaîne fixe au sein d'un fondu en écoulement): ils ne prétendent pas à une véritable description de la nature des enchevêtrements, que ce soit dans la situation étudiée ou *a fortiori* de manière plus générale.

### Décompte global des chaînes captées

La chaîne  $N$  occupe un volume de l'ordre de  $R_N^3$ . Le nombre moyen de chaînes  $P$  présentes dans cette région (figure 5.19a) est donc:

$$n_{\text{ch}} \simeq \frac{R_N^3}{P a^3} = N^{1/2} \quad (P = N) \quad (5.36)$$

Le modèle de l'*enchevêtrement total* consiste à estimer que toutes ces chaînes  $P$  sont enchevêtrées avec la chaîne  $N$ : la chaîne greffée n'a pas le loisir de faire un choix parmi les chaînes  $P$  environnantes. Selon ce modèle de l'enchevêtrement total, le captage  $X$  s'écrit donc:

$$X_{\text{tot}} = n_{\text{ch}} = N^{1/2} \quad (5.37)$$

Le modèle des *enchevêtrements binaires* repose sur une hypothèse double:

- Un enchevêtrement est une interaction topologique entre deux chaînes seulement.
- Chaque chaîne subit en moyenne un enchevêtrement tous les  $N_e$  monomères.

D'après le premier point, les chaînes  $P$  captées sont en interaction directe avec la chaîne greffée. D'après le second point, la chaîne greffée  $N$  intervient dans:

$$e \simeq \frac{N}{N_e} \quad (5.38)$$

enchevêtrements avec d'autres chaînes (figure 5.19b).

Deux cas peuvent alors se présenter. Si le nombre  $e$  d'enchevêtrements disponibles le long de la chaîne  $N$  est inférieur au nombre  $n$  de chaînes  $P$  présentes, seule une fraction des chaînes est captée. Le nombre de chaînes captées est alors voisin du nombre d'enchevêtrements disponibles (puisque'il s'agit d'enchevêtrements binaires):

$$X_{\text{bin}} = e = \frac{N}{N_e} \quad (N \leq N^*) \quad (5.39)$$

Au contraire, si le nombre d'enchevêtrements disponibles est suffisant, toutes les chaînes  $P$  présentes sont enchevêtrées avec la chaîne  $N$ , en général plusieurs fois (environ  $e/n$  fois en moyenne):

$$X_{\text{bin}} = n_{\text{ch}} = N^{1/2} \quad (N \geq N^*) \quad (5.40)$$

Le nombre  $e$  d'enchevêtrements disponibles (équation 5.39) croît plus vite, en fonction de  $N$ , que le nombre  $n$  de chaînes présentes (équation 5.40). Le nombre d'enchevêtrements disponibles est donc le facteur limitant pour des indices de polymérisation modérés (équation 5.39). Au contraire, le captage est limité par le nombre de chaînes présentes pour des indices de polymérisation élevés (équation 5.40). L'indice de polymérisation  $N^*$  qui délimite ces deux régimes est donné par:

$$N^* \simeq N_e^2 \quad (5.41)$$

Nous discutons de la valeur de ce seuil plus loin, au paragraphe 5.4.6.

Les deux modèles du captage, celui de l'enchevêtrement total et celui des enchevêtrements binaires, peuvent être présentés à une échelle plus locale, reflétant ainsi un début de description des enchevêtrements dans la situation étudiée.

### Décompte local des chaînes captées

Plaçons-nous à l'échelle même des enchevêtrements, en ne considérant tout d'abord qu'une section de la chaîne greffée, comportant  $N_e$  monomères. Ce blob a une extension spatiale de l'ordre de  $aN_e^{1/2}$ . Environ  $N_e^{1/2}$  brins de chaînes  $P$  le traversent (équation 5.40 ci-dessus). Or, par définition du nombre  $N_e$  (paragraphe 3.4.2), la chaîne  $N$  ne subit qu'un seul enchevêtrement dans cette région. On peut donc distinguer les deux modèles de la manière suivante:

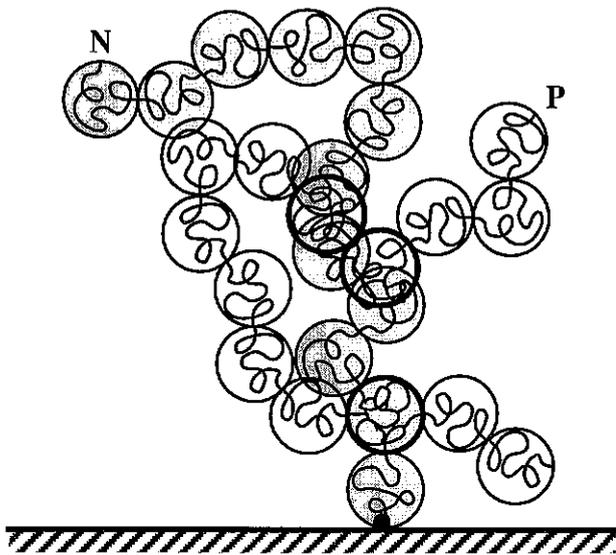


Figure 5.20: Une chaîne  $N$  et une chaîne  $P$  (avec  $P \gg N$ ) partagent environ  $N^{1/2}/N_e^{1/2}$  blobs de taille  $\Lambda_e$ .

Figure 5.20: A grafted  $N$  chain and a free  $P$  chain (with  $P \gg N$ ) share about  $N^{1/2}/N_e^{1/2}$  blobs of size  $\Lambda_e$ .

- Le modèle de l'enchevêtrement total consiste à dire que dans ce blob de taille  $aN_e^{1/2}$ , le brin  $N$  capte tous les  $N_e^{1/2}$  brins  $P$  qui le traversent.
- Le modèle des enchevêtrements binaires stipule que l'enchevêtrement que subit le brin  $N$  dans ce blob de taille  $aN_e^{1/2}$  est le fait d'un seul des brins  $P$  parmi les  $N_e^{1/2}$  qui le traversent (puisqu'il s'agit d'une interaction topologique à deux chaînes).

Autrement dit, la probabilité  $p$ , pour un brin  $P$  qui traverse le blob de taille  $aN_e^{1/2}$  considéré, d'être capté par le brin  $N$ , vaut, dans chacun des deux modèles:

$$p_{\text{tot}} = 1 \quad (5.42)$$

$$p_{\text{bin}} = \frac{1}{N_e^{1/2}} \quad (5.43)$$

Cette probabilité, définie à l'échelle locale et qui correspond à une description des enchevêtrements, permet de calculer, à l'échelle de la molécule cette fois, le nombre de chaînes captées. Tout d'abord, remarquons qu'une chaîne  $P$  donnée qui traverse la région de taille  $R_N$  occupée par la chaîne  $N$  greffée, rencontre plusieurs fois la chaîne  $N$  à l'échelle  $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ . En effet, le volume du tube de la chaîne  $N$  est de l'ordre de  $\Omega \simeq (N/N_e)\Lambda_e^3$ . Dans le volume total  $R_N^3$ , chacun des  $P/N_e$  blobs de la chaîne  $P$  a donc une probabilité  $\Omega/R_N^3$  de coïncider avec un blob de la chaîne  $N$  (nous sommes toujours dans le cas  $P = N$ ). Au total, la chaîne  $P$  considérée traverse donc environ

$$\frac{P}{N_e} \cdot \frac{(N/N_e)\Lambda_e^3}{R_N^3} \simeq \sqrt{\frac{N}{N_e}} \quad (P = N) \quad (5.44)$$

blobs  $\Lambda_e$  de la chaîne greffée  $N$  (figure 5.20). Disposant de ce nombre (supérieur à l'unité) et de la probabilité  $p$  que la chaîne  $P$  soit captée par la chaîne  $N$  à chaque fois qu'elle traverse un blob  $\Lambda_e$  (équations 5.42 et 5.43), nous pouvons évaluer la probabilité globale que la chaîne  $P$  considérée soit captée par la chaîne  $N$ .

A l'échelle d'un blob, la probabilité complémentaire que le brin  $P$  ne soit pas capté par le brin  $N$  est  $1 - p$ . La probabilité que la chaîne  $P$  ne soit captée dans aucun des  $\sqrt{N/N_e}$  blobs qu'elle traverse est donc  $(1 - p)^{\sqrt{N/N_e}}$ . La probabilité globale que la chaîne  $P$  soit captée par la chaîne  $N$  est donc donnée par:

$$q \simeq 1 - (1 - p)^{\sqrt{N/N_e}}, \quad (5.45)$$

où  $p$  est donnée par l'une ou l'autre des équations 5.42 et 5.43, selon le modèle considéré.

Dans le cas du modèle de l'enchevêtrement total, on a  $p = p_{\text{tot}} = 1$  et donc  $q_{\text{tot}} = 1$ ; toutes les chaînes  $P$  présentes sont captées (équation 5.37):

$$X_{\text{tot}} = N^{1/2} \quad (5.46)$$

Dans le cas des enchevêtrements binaires, on a  $p = p_{\text{bin}} = 1/N_e^{1/2} \ll 1$  et donc:

$$q_{\text{bin}} \simeq 1 - \exp(-N^{1/2}/N_e) \quad (5.47)$$

Ainsi, le nombre moyen de chaînes captées, obtenu en multipliant par le nombre de chaînes  $P$  présentes, est donné par:

$$X_{\text{bin}} = N^{1/2} \cdot q_{\text{bin}} \simeq N^{1/2} \cdot [1 - \exp(-\sqrt{N/N^*})] \quad (5.48)$$

où  $N^*$  est donné par l'équation 5.41. Cette formule constitue une interpolation entre les expressions 5.39 et 5.40 données précédemment pour le captage  $X_{\text{bin}}$  pour le modèle des enchevêtrements binaires.

### Cas général $P \neq N$

Nous avons mené jusqu'ici le calcul du captage  $X$  dans le seul cas de chaînes de même longueur ( $P = N$ ). En réalité, les autres cas s'y ramènent immédiatement.

En effet, si les chaînes du fondu sont plus longues ( $P \geq N$ ), on peut les décomposer arbitrairement en  $P/N$  blobs de  $N$  monomères chacun (équation 3.31). En général, ils ne se superposent pas les uns les autres. Considérons une chaîne  $N$  greffée et une chaîne  $P$  du fondu. Si aucun des blobs ( $N$  monomères) de la chaîne  $P$  n'est situé dans le volume  $R_N^3$  de la chaîne  $N$ , la chaîne  $P$  considérée ne peut pas s'enchevêtrer avec la chaîne greffée. Si au contraire l'un des blobs de la chaîne  $P$  coïncide avec la chaîne  $N$  (c'est-à-dire s'il occupe le même volume), la chaîne  $P$  a une possibilité de s'enchevêtrer avec la chaîne  $N$  greffée (figure 5.21a); dans ce cas, environ  $N$  monomères de la chaîne  $P$  (c'est-à-dire un blob) sont présents dans ce volume: ils se comportent comme une chaîne de  $N$  monomères pour ce qui est des interactions topologiques avec la chaîne greffée. Les calculs qui précèdent, menés pour des chaînes de même longueur, s'appliquent donc sans modification au cas où les chaînes du fondu sont plus longues:

$$X^{P \geq N}(P, N) = X^{P=N}(N) \quad (5.49)$$

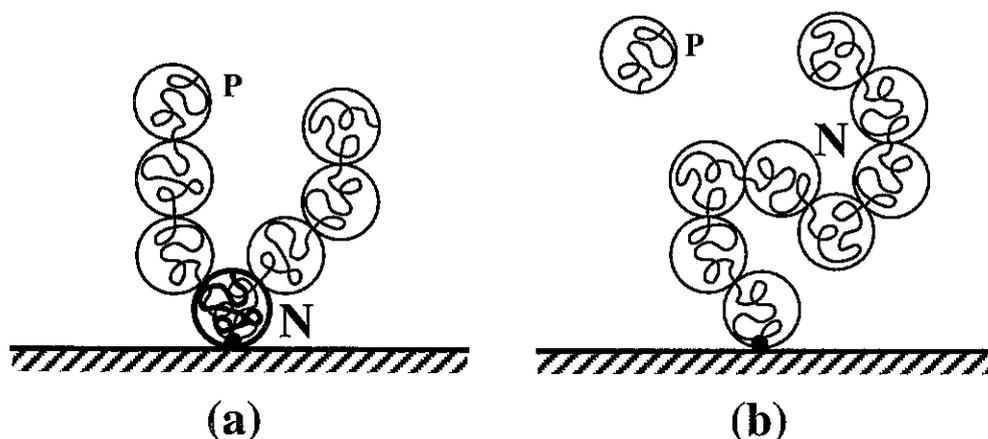


Figure 5.21: Captage de chaînes  $P$  par une chaîne greffée  $N$  de longueur différente. (a):  $P \geq N$ . La chaîne  $N$  n'est sensible qu'aux  $N$  monomères (blob) de la chaîne  $P$  qui sont présents dans son volume  $R_N^3$ . (b):  $P \leq N$ . Chaque blob de la chaîne  $N$  (de  $P$  monomères chacun) capte indépendamment des chaînes libres  $P$ .

Figure 5.21: A grafted  $N$  chain trapping  $P$  chains of different lengths. (a):  $P \geq N$ . The  $N$  chain is only sensitive to the  $N$  monomers (blob) of the  $P$  chain that are present in its own volume  $R_N^3$ . (b):  $P \leq N$ . Each blob of the  $N$  chain (containing  $P$  monomers each) traps some free  $P$  chains independently of one another.

Si les chaînes du fondu sont plus courtes ( $P \leq N$ ), chaque portion de la chaîne  $N$  greffée est susceptible de capter des chaînes  $P$ . Plus précisément, on peut décomposer la chaîne  $N$  en  $N/P$  blobs comportant  $P$  monomères chacun (figure 5.21b). Chacun de ces blobs peut capter des chaînes du fondu, et ceci *indépendamment* puisque les chaînes  $P$  sont trop petites pour traverser plusieurs blobs de la chaîne  $N$ . Le captage est donc additif pour les blobs de la chaîne  $N$ :

$$X^{P \leq N}(P, N) = \frac{N}{P} X^{P=N}(P) \quad (5.50)$$

Les formules 5.49 et 5.50 ci-dessus fournissent le captage d'une chaîne greffée, quelle que soit sa taille relativement à celle des chaînes du fondu: le captage s'exprime de façon simple en fonction des expressions  $X^{P=N}$  évaluées pour le cas particulier où toutes les chaînes sont de même longueur (équations 5.37, 5.39 et 5.40).

### Calcul explicite des quantités introduites

Nous avons maintenant précisé le captage (nombre de chaînes  $P$  du fondu captées par une chaîne greffée), dans tous les cas de figure à vitesse faible (chaîne greffée non déformée par l'écoulement).

Nous revenons ici sur certains concepts évoqués aux paragraphes précédents: leur origine physique et leur effet qualitatif ont été abordés, mais la valeur des quantités introduites n'avait pas pu être calculée puisqu'elle dépendait du captage  $X$ . Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer ces quantités selon les deux modèles de captage.

La force  $f_V$ , exercée par chaque chaîne du fondu lorsqu'elle est enchevêtrée avec une chaîne greffée (paragraphe 5.3.1), ne dépend pas du captage (équation 5.13). En revanche, la force totale  $F_V$  subie par une chaîne greffée est proportionnelle au captage  $X$  (équation 5.14):

$$F_V = X \cdot a\eta_P^{\text{rep}} V \quad (5.51)$$

La longueur de pénétration présente un plateau à basse vitesse, lorsque les chaînes greffées ne sont pas encore déformées (figure 5.16). Cette valeur plateau se déduit des équations 5.6, 5.9 et 5.51, et de la valeur du captage (équations 5.37, 5.39 et 5.40):

$$b_0^{\text{tot}} = b_0^{\text{bin}, N \geq N^*} = \frac{a}{\sigma N^{1/2}} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.52)$$

$$b_0^{\text{bin}, N \leq N^*} = \frac{aN_e}{\sigma N} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.53)$$

La vitesse critique  $V_0$  de début de déformation des chaînes greffées est donnée par (équation 5.15):

$$\frac{kT}{aN^{1/2}} = F_0 \equiv X \cdot a\eta_P^{\text{rep}} V_0 \quad (5.54)$$

En prenant les valeurs de  $X$  correspondant aux modèles de captage (équations 5.37, 5.39 et 5.40), on obtient les valeurs suivantes pour  $V_0$ :

$$V_0^{\text{tot}} = V_0^{\text{bin}, N \geq N^*} = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{1}{N} \quad (5.55)$$

$$V_0^{\text{bin}, N \leq N^*} = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{N_e}{N^{3/2}} \quad (5.56)$$

Puisque le captage est le même pour de très longues chaînes ( $N \geq N^*$ ) non déformées, dans le modèle binaire et dans le modèle de l'enchevêtrement total, la vitesse de début de déformation est la même (équation 5.55). L'expression de  $V_0$  dans le modèle binaire pour des chaînes de longueur modérée est différente (équation 5.56).

À des vitesses supérieures à  $V_0$ , les chaînes greffées sont déformées. Le captage en est modifié; nous l'étudierons au paragraphe 5.4.1. Nous verrons que la vitesse  $V^*$  d'entrée dans le régime marginal diffère entre les deux modèles. En effet, d'après le modèle de l'enchevêtrement total, le régime marginal est atteint par une élongation brusque à la vitesse  $V_0$ :

$$V_{\text{tot}}^* = V_0^{\text{tot}} = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{1}{N} \quad (5.57)$$

D'après le modèle des enchevêtrements binaires, au contraire, l'élongation est progressive et le captage est donné par  $X = N/N_e$  (équation 5.39) à l'approche du régime marginal, que les chaînes greffées soient courtes ou très longues ( $N \geq N^*$ ). La vitesse  $V^*$  (équations 5.20 et 5.51) est donc donnée par  $kT/\Lambda_e = (N/N_e)a\eta_P^{\text{rep}} V^*$ , d'où:

$$V_{\text{bin}}^* = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{N_e^{1/2}}{N} \quad (5.58)$$

Remarquons que cette valeur est supérieure d'un facteur  $N_e^{1/2}$  à celle donnée par le modèle de l'enchevêtrement total.

Le régime marginal lui-même, caractérisé par le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}^*$  (équation 5.21), ne dépend pas du captage.

Le comportement à haute vitesse décrit au paragraphe 5.3.3 a pour ingrédients le mécanisme de coulissement des chaînes  $P$  du fondu (paragraphe 5.3.1) et la reptation des chaînes  $P$ . Ces deux éléments ne dépendent pas du nombre de chaînes  $P$  enchevêtrées avec les chaînes greffées. Ainsi, les vitesses  $V^{**}$  (équation 5.23) et  $V^{***}$  (équation 5.28) sont indépendantes du modèle de captage choisi.

Il n'en est pas de même pour le comportement de greffage saturant (paragraphe 5.3.4). En effet, même si la contrainte géométrique d'accessibilité (figure 5.18), qui se traduit par le nombre maximal  $\sigma_P = \sigma_{P_{\max}}$  de chaînes  $P$  captées par unité de surface (équations 5.31 et 5.32), ne dépend pas du modèle choisi, la densité de greffage  $\sigma^*$  pour laquelle on atteint cette valeur de  $\sigma_P$  dépend du nombre  $X$  de chaînes  $P$  captées par chaque greffon  $N$ . Nous nous restreignons ici au cas où les chaînes du fondu sont les plus longues ( $P \geq N$ , équation 5.31). Selon le modèle choisi, la transition, caractérisée par  $\sigma^* \cdot X = \sigma_{P_{\max}}$  (équation 5.35), a lieu pour la densité de greffage:

$$\sigma_{\text{tot}}^* = \sigma_{\text{bin}, N \geq N^*}^* = \frac{1}{N^{1/2} P^{1/2}} \quad (5.59)$$

$$\sigma_{\text{bin}, N \leq N^*}^* = \frac{N_e}{N P^{1/2}} \quad (5.60)$$

Nous avons vu que les deux modèles de captage proposés (enchevêtrement total et enchevêtrements binaires) conduisent à des expressions distinctes pour un certain nombre de valeurs, dont certaines sont mesurables. Nous analysons, dans la section 5.4, les critères permettant de choisir l'un de ces modèles.

## 5.4 Choix du modèle de captage

Nous n'avons présenté que deux modèles pour le captage  $X$  (paragraphe 5.3.5). Il en existerait bien d'autres, consistant à choisir une probabilité locale  $p$  intermédiaire entre les valeurs  $p_{\text{bin}} = 1/N_e^{1/2}$  (enchevêtrements binaires) et  $p_{\text{tot}} = 1$  (enchevêtrement total). Comment se déterminer pour l'un ou l'autre de ces modèles?

Au vu des controverses sur la notion d'enchevêtrement dans les polymères concentrés (paragraphe 3.4.3), il serait bien hasardeux de choisir un modèle sur la seule foi d'arguments théoriques internes. Nous pourrions nous appuyer ici sur deux séries d'arguments:

- Une confrontation des prédictions issues de l'un ou l'autre modèle avec les résultats expérimentaux disponibles.
- La cohérence avec la modélisation d'autres situations, dans la mesure où celle-ci est connue et validée.

Une confrontation avec certains aspects des résultats expérimentaux <sup>8</sup> fournit des renseignements: nous verrons (paragraphe 5.4.1) que l'effet de l'élongation des chaînes

---

<sup>8</sup>Les expériences ont été menées avec un fondu de chaînes plus longues que les chaînes greffées ( $P > N$ ). Nous adoptons ici implicitement cette condition.

est fort différent dans les deux modèles. Si la densité de greffage est suffisante (greffage saturant, paragraphe 5.4.2), cette sensibilité au modèle de captage disparaît.

L'étude de la friction à basse vitesse (paragraphe 5.4.3), pour laquelle des résultats sont solidement établis pour certaines gammes des paramètres (régimes non-enchevêtrés notamment), permet de tester la cohérence des deux modèles proposés avec les résultats connus depuis longtemps.

### 5.4.1 Elongation en greffage épars

La vitesse  $V$  du fondu par rapport à la surface donne lieu à une force de friction  $F_V$  subie par chaque chaîne greffée:

$$F_V = X_V \cdot f_V, \quad (5.61)$$

où  $f_V$  est la force moyenne exercée par chaque chaîne du fondu lorsqu'elle est enchevêtrée avec la chaîne greffée (paragraphe 5.3.1), et où  $X_V$  est le captage (nombre moyen de chaînes libres captées par une chaîne greffée) pour lequel nous avons présenté deux modèles au paragraphe 5.3.5. L'indice  $V$  indique que ces quantités dépendent de la vitesse: la force  $f_V$  en dépend de façon immédiate (équation 5.13) et le captage  $X_V$  est sensible à la conformation de la chaîne greffée, qui dépend elle-même de la force qu'elle subit et donc de la vitesse. C'est cette dépendance de  $X$  en fonction de la vitesse  $V$  que nous étudions dans ce paragraphe.

Aux vitesses très faibles, la force exercée est insuffisante pour étirer la chaîne greffée. Mais au-dessus d'une vitesse  $V_0$  (équation 5.15), la chaîne est étirée. Dans une approche simplifiée (paragraphe 5.3.2), la chaîne a la conformation d'un chapelet de blobs de  $g$  monomères ( $g < N$ ) dont la taille  $\Lambda$  est donnée par la relation de Pincus (équation 5.16):

$$F_V = \frac{kT}{\Lambda} = \frac{kT}{ag^{1/2}} \quad (V \geq V_0) \quad (5.62)$$

Si  $X_0(N)$  désigne le captage d'une chaîne de  $N$  monomères non déformée (équations 5.37, 5.39 et 5.40), le captage de la chaîne déformée est la résultante du captage de chacun des blobs (non déformés par définition, voir paragraphe 3.1.3):

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (5.63)$$

Une justification détaillée de cette expression sera donnée au paragraphe 5.4.5. Le modèle binaire et le modèle d'enchevêtrement total, présentés au paragraphe 5.3.5, fournissent pour le captage (à vitesse faible) une expression qui varie en loi de puissance avec la longueur de la molécule:

$$X_0(N) = KN^\gamma \quad (5.64)$$

L'exposant  $\gamma$  vaut 1/2 dans le modèle de l'enchevêtrement total (équation 5.37); il vaut 1 dans celui des enchevêtrements binaires, tout au moins pour des chaînes de longueur modérée (équation 5.39). Ce seul exposant permet de déduire les propriétés qualitatives de l'étirement des chaînes sous écoulement. En effet, l'équation 5.63 s'écrit maintenant:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} Kg^\gamma = X_0(N) \left(\frac{N}{g}\right)^{1-\gamma} \quad (5.65)$$

Il s'ensuit que selon la valeur de l'exposant, on a:

$$X_V(N) = X_0(N) \quad (\gamma = 1) \quad (5.66)$$

$$X_V(N) > X_0(N) \quad (\gamma < 1) \quad (5.67)$$

Ainsi, la chaîne capte toujours le même nombre de chaînes du fondu si  $\gamma = 1$  (enchevêtrements binaires), mais elle en capte de plus en plus au cours de l'élongation si  $\gamma < 1$  (enchevêtrement total).

### Prédictions selon le modèle

Cela a des conséquences sur le rythme d'élongation de la chaîne. Ecrivons en effet l'expression de Pincus (équation 5.62) pour  $V = V_0$  (début d'élongation,  $g = N$ ), et pour  $V > V_0$ :

$$\begin{cases} kT/aN^{1/2} &= KN^\gamma a\eta_P^{\text{rep}} V_0 \\ kT/ag^{1/2} &= (N/g)K g^\gamma a\eta_P^{\text{rep}} V \end{cases} \quad (5.68)$$

Formons le rapport de ces deux expressions:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{N}{g}\right)^{\gamma-1/2} \quad (5.69)$$

Ainsi, dans le modèle de l'enchevêtrement total ( $\gamma = 1/2$ ), la vitesse pour laquelle les blobs comportent  $g$  monomères ne dépend pas de  $g$  et vaut  $V_0$ ; autrement dit, pour  $V = V_0$  a lieu une transition brusque d'étirement des chaînes depuis la conformation non déformée ( $g = N$ ) à travers tout le régime d'étirement ( $g < N$ ) jusqu'à l'entrée dans le régime marginal ( $g = N_e$ ) qui met en oeuvre un autre mécanisme (paragraphe 5.3.2).

De manière plus générale, pour d'autres valeurs de l'exposant, la force exercée varie avec la vitesse selon l'expression suivante (équations 5.62 et 5.69):

$$F_V = \frac{kT}{ag^{1/2}} = \frac{kT}{aN^{1/2}} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/(2\gamma-1)} \quad (5.70)$$

Si les chaînes greffées sont suffisamment peu nombreuses, leur effet est additif (équation 5.30) et la longueur d'extrapolation  $b$  du profil de vitesse (équation 5.9) est donnée par:

$$b = \frac{a^2\eta_P V}{\sigma F_V} = \frac{a^2\eta_P V}{\sigma} \frac{aN^{1/2}}{kT} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/(2\gamma-1)} \propto V^{2(\gamma-1)/(2\gamma-1)} \quad (5.71)$$

Cette expression montre qu'un comportement différent est prédit pour la longueur d'extrapolation  $b$  selon le modèle choisi (exposant  $\gamma$ , équation 5.64), dans le régime où la chaîne est étirée mais n'a pas encore atteint le régime marginal ( $V_0 \leq V \leq V^*$ ).

Pour le modèle de l'enchevêtrement total, l'élongation et la force  $F_V$  correspondante ont une variation brusque en fonction de la vitesse (équations 5.69 et 5.70): le début de l'élongation et l'entrée dans le régime marginal ont lieu pour la même vitesse du fondu ( $V_0 = V^*$ ). La longueur d'extrapolation (équation 5.71) décroît brusquement en  $V = V_0 = V^*$  pour atteindre sa valeur du régime marginal (figure 5.22a).

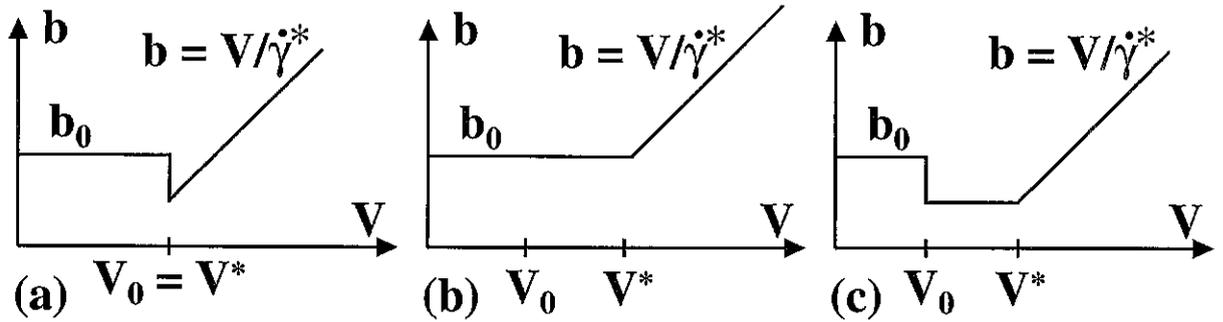


Figure 5.22: Prédictions de la variation de la longueur d'extrapolation en fonction de la vitesse du fondu à l'interface, selon le modèle choisi pour le captage: (a) modèle de l'enchevêtrement total, (b) enchevêtrements binaires (chaînes de longueur modérée,  $N \leq N^*$ ), (c) enchevêtrements binaires (chaînes très longues,  $N \geq N^*$ ). Les échelles sont logarithmiques.

Figure 5.22: Predicted variations of the extrapolation length as a function of the melt velocity at the surface, depending on the model selected for the trapping number: (a) total entanglement model, (b) binary entanglement model (chains of moderate length,  $N \leq N^*$ ), (c) binary entanglement model (very long chains,  $N \geq N^*$ ). Logarithmic scales.

Pour le modèle des enchevêtrements binaires ( $\gamma = 1$  pour les masses modérées  $N \leq N^*$ ), la longueur d'extrapolation  $b$  ne dépend pas de la vitesse dans le régime considéré (équation 5.61). Ainsi, la vitesse  $V_0$  de début d'élongation est distincte de la vitesse  $V^*$  d'entrée dans le régime marginal, mais n'est pas observable macroscopiquement (figure 5.22b). Selon le modèle des enchevêtrements binaires, la longueur d'extrapolation est non décroissante en fonction de la vitesse: au plateau de basse vitesse ( $b = b_0$ ) succède directement le régime marginal ( $b \propto V$ ).

La description que nous venons de donner des prédictions du modèle des enchevêtrements binaires n'est en fait valable que pour des chaînes greffées de longueur modérée ( $N \leq N^*$ ). En effet, pour des chaînes très longues ( $N \geq N^*$ ), le captage ne varie plus linéairement ( $\gamma = 1$ ) avec la longueur des chaînes (équation 5.39), mais proportionnellement à sa racine carrée ( $\gamma = 1/2$ , équation 5.40). Ainsi, dans ce cas des chaînes très longues, l'élongation a lieu brusquement pour  $V = V_0$ , puisque le captage est donné par:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) = \frac{N}{g} g^{1/2} \quad (g \geq N^*) \quad (5.72)$$

Mais elle cesse pour  $g \simeq N^*$ , puisque le captage devient alors indépendant de l'élongation (et donc de  $g$ ):

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) = \frac{N}{g} \frac{g}{N_e} = \frac{N}{N_e} \quad (g \leq N^*) \quad (5.73)$$

Le comportement de la longueur d'extrapolation reflète ce changement de régime (figure 5.22c): celle-ci décroît brusquement pour  $V = V_0$  lorsque la chaîne s'étire une première fois (on passe de  $g = N$  à  $g = N^*$ ), et atteint une nouvelle valeur plateau qui correspond à l'étirement progressif des chaînes (de  $g = N^*$  à  $g = N_e$ ) jusqu'au régime marginal ( $b \propto V$ ).

### Test des modèles

Les courbes expérimentales  $b(V)$  obtenues par l'équipe du Collège de France (figure 5.12b) présentent toujours un plateau suivi d'un régime croissant, à peu près linéaire. A faible densité de greffage tout au moins (c'est notre hypothèse dans ce paragraphe 5.4.1), les figures 5.22a et 5.22c ne sont donc pas compatibles avec les résultats expérimentaux. Il n'est pas toujours aisé de déterminer si une situation expérimentale donnée correspond à un greffage faible ou à un greffage saturant (du fait de l'incertitude sur la densité de greffage de l'expérience et du fait du facteur multiplicatif non précisé dans le modèle pour le greffage saturant).

On peut cependant affirmer ce qui suit.

*S'il s'avérait que certaines des expériences réalisées (qui fournissent des résultats du type de la figure 5.22b) correspondent au régime de faible densité de greffage (effet additif des chaînes greffées), alors le modèle de l'enchevêtrement total serait invalidé, puisqu'il prédit des variations semblables à la figure 5.22a.*

*De même, le modèle des enchevêtrements binaires ne peut être valide que si les chaînes utilisées sont de poids moléculaire inférieur au seuil  $N^*$  de ce modèle (équation 5.41), puisque les variations prédites sont celles de la figure 5.22c au-delà du seuil.*

A l'inverse, si toutes les expériences correspondent en fait au régime de greffage saturant, on ne peut rien conclure sur la validité des modèles, au vu des seuls raisonnements qui précèdent.

### 5.4.2 Elongation en greffage saturant

Nous nous intéressons maintenant au cas contraire du greffage saturant, qui a été défini au paragraphe 5.3.4 dans le cas de chaînes greffées non déformées (faible vitesse): lorsque les chaînes greffées sont peu nombreuses, leur effet est additif et le nombre total  $\sigma_P$  de chaînes  $P$  captées par la couche greffée est proportionnel à la densité de greffage ( $\sigma_P = \sigma \cdot X \propto \sigma$ , équation 5.29); lorsque la densité de greffage augmente au-delà d'une valeur seuil  $\sigma \geq \sigma^*$  (équations 5.59 et 5.60), le nombre de chaînes captées prend la valeur maximale  $\sigma_P = \sigma_{P_{\max}}$  autorisée par les contraintes géométriques (figure 5.18).

Lorsque la vitesse est augmentée, les chaînes greffées se déforment (paragraphe 5.3.2). La contrainte géométrique d'accessibilité demeure inchangée, mais le captage  $X_V$  de chaque chaîne est modifié par rapport à sa valeur initiale  $X_0$  du fait que la chaîne est maintenant constituée d'un chapelet de blobs (équation 5.63). A chaque vitesse  $V$ , on peut donc définir une densité de greffage seuil  $\sigma^*(V)$  au-dessus de laquelle on est en régime saturant  $\sigma_P = \sigma_{P_{\max}}$ . Elle est définie par:

$$\sigma^*(V) \cdot X_V \equiv \sigma_{P_{\max}} \quad (5.74)$$

A faible vitesse, on a  $X_V = X_0$ , et l'on retrouve bien sûr la densité de greffage seuil calculée plus haut (équations 5.59 et 5.60).

Lorsque la vitesse augmente au-delà de  $V_0$  (équations 5.55 et 5.56), les chaînes greffées sont étirées. Nous avons vu, au paragraphe précédent (équations 5.66 et 5.67), que le captage est non décroissant au cours de l'élongation:

$$X_V(N) \geq X_0(N) \quad (5.75)$$

La densité de greffage critique (équation 5.74) décroît donc lorsque la vitesse augmente (équation 5.75):

$$\sigma^*(V) \leq \sigma_0^* \quad (5.76)$$

En particulier, si la surface traitée est dans le régime saturant à basse vitesse ( $\sigma \geq \sigma_0^*$ , où  $\sigma_0^*$  dépend du modèle choisi pour le captage, voir les équations 5.59 et 5.60), alors l'étirement n'y change rien et le système demeure dans le régime saturant:

$$\sigma_P = \sigma_{P\max} \leq \sigma \cdot X_0 \leq \sigma \cdot X_V \quad (5.77)$$

Dans ce régime saturant, l'état du système peut alors être décrit sans avoir à expliciter le choix du modèle de captage. En effet, l'expression de la contrainte de cisaillement (équation 5.33) est fixée:

$$\tau = \frac{\sigma_{P\max}}{a^2} a \eta_P^{\text{rep}} V \quad (5.78)$$

et la longueur d'extrapolation  $b_0$  est donnée par l'équation 5.34. Cette contrainte est répartie entre les chaînes greffées; chacune d'elles subit en moyenne la force:

$$F_V^{\text{gr sat}} = \frac{\tau}{\sigma/a^2} = \frac{\sigma_{P\max}}{\sigma} a \eta_P^{\text{rep}} V \quad (5.79)$$

L'effet de cette force se fait sentir (début de l'étirement à la vitesse  $V = V_0$ ) lorsqu'elle atteint  $kT/aN^{1/2}$ :

$$V_0^{\text{gr sat}} = \frac{kT}{a^2 \eta_P^{\text{rep}}} \cdot \sigma \frac{P^{1/2}}{N^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.80)$$

Puisque l'élongation ne change rien au captage global de la couche greffée (équation 5.77), l'expression de la contrainte  $\tau$  (équation 5.78), de la longueur d'extrapolation (équation 5.34) et de la force  $F_V$  subie par chaque chaîne greffée (équation 5.79), sont inchangées au-delà de la vitesse  $V_0$ . En particulier, le début du régime marginal, qui correspond à une force  $F_V = kT/\Lambda_e$  par chaîne greffée, a lieu lorsque la vitesse atteint:

$$V_{\text{gr sat}}^* = \frac{kT}{a^2 \eta_P^{\text{rep}}} \cdot \sigma \frac{P^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.81)$$

Quant au régime marginal proprement dit, il est toujours caractérisé par une force constante  $F_V = kT/\Lambda_e$  subie par chaque chaîne  $N$ ; le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est donc toujours donné par l'équation 5.21.

*Ainsi, dans le régime de greffage saturant, les prédictions de comportement de la couche greffée sous cisaillement de fondu ne sont pas tributaires d'un modèle particulier de captage. Dans ce régime, les données expérimentales ne permettent donc en aucun cas d'effectuer un choix entre les modèles de captage.*

### 5.4.3 Friction à basse vitesse I

Dans ce paragraphe, en nous restreignant aux basses vitesses (chaînes non déformées), nous considérons la friction de l'écoulement du fondu sur une seule chaîne greffée. Nous nous attacherons à comparer les prédictions obtenues dans le cas où l'interaction fait intervenir les enchevêtrements (et qui dépendent donc du modèle de captage), avec des faits établis depuis longtemps dans le cas non enchevêtré. Nous commençons par présenter une synthèse des résultats connus.

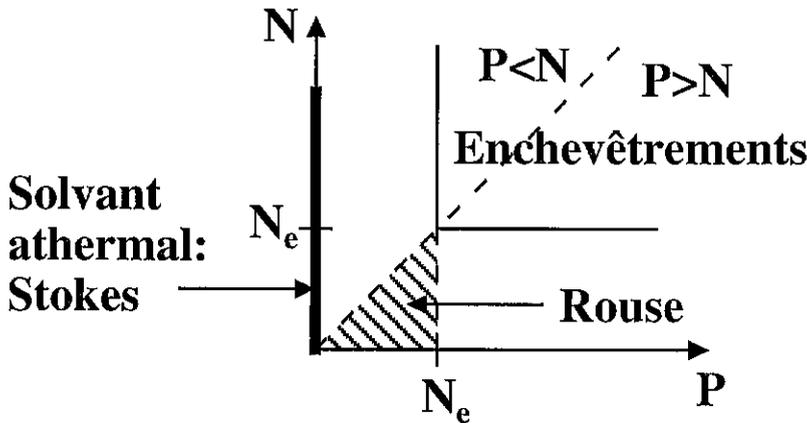


Figure 5.23: Ebauche des régimes de friction d'un fondu de chaînes  $P$  sur une chaîne  $N$  fixe, à basse vitesse. La friction de Stokes est connue pour une chaîne  $N$  en solvant athermal ( $P = 1$ ). La friction est de type Rouse pour un fondu non-enchevêtré sur une chaîne plus courte (zone hachurée). L'explicitation du raccordement de ces deux régimes permet de poser des conditions sur l'expression de la friction dans les régimes enchevêtrés ( $P \geq N_e$ ,  $N \geq N_e$ ).

Figure 5.23: Outline of the low velocity friction regimes of a fixed  $N$  chain in a melt of  $P$  chains. Friction is known to be of Stokes' type for a chain in athermal solvent ( $P = 1$ ). Friction is of Rouse type for a non-entangled melt and a short grafted chain (hatched region). Clarifying the transition between these two regimes yields conditions on the friction in the entangled regimes ( $P \geq N_e$ ,  $N \geq N_e$ ).

### Résumé des résultats connus

Les résultats connus sur la friction d'un fondu de chaînes  $P$  sur une chaîne fixe  $N$  à basse vitesse sont schématisés sur la figure 5.23.

Un premier résultat concerne la friction d'une chaîne dans un solvant athermal. Cette situation correspond à la limite où le fondu est constitué d'oligomères ( $P \rightarrow 1$ , voir paragraphe 3.1.5 et équation 3.77). La friction est alors de type *Stokes*: la chaîne fixe a un comportement de *sphère dure* dans un fluide visqueux (paragraphe 3.3.1). La force de friction (équation 3.157) est donnée par:

$$F_V = N^{3/5} \zeta_0 V \quad (P = 1) \quad (5.82)$$

Cette situation correspond, sur la figure 5.23, à l'axe des ordonnées ( $P = 1$ ).

Une autre situation connue est la friction de type *Rouse*, valable au moins dans la zone hachurée de la figure 5.23, c'est-à-dire pour  $N \leq P \leq N_e$ . Dans ce cas, la friction est donnée par:

$$F_V = N \zeta_0 V \quad (N \leq P \leq N_e) \quad (5.83)$$

En effet, cette expression est établie (équation 3.163) pour une chaîne  $N$  de même longueur que le fondu ( $N = P$ ). Dans ce cas  $N = P$ , la friction sur chaque portion de la chaîne comportant  $g$  monomères (figure 5.24), est égale à  $F_V(g) = (g/N) F_V(N = P)$ . La friction sur une chaîne de  $g$  monomères ( $g < P$ ), égale à  $F_V(g)$ , vaut donc  $g \zeta_0 V$ , ce qui prouve que l'expression 5.83, établie d'abord pour  $N = P$  (équation 3.163), est bien valable pour  $N \leq P$ , comme annoncé.

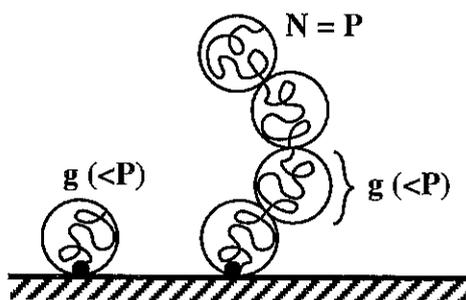


Figure 5.24: Friction de Rouse. La friction sur une chaîne de taille  $g$  inférieure à celle des chaînes du fondu ( $g < P$ ) est la même que la friction sur une portion  $g$  d'une chaîne  $N$  de même taille que celles du fondu ( $g < N = P$ ).

Figure 5.24: Rouse friction. The friction acting on a chain of length  $g$  smaller than that of the melt chains ( $g < P$ ) is the same as the friction acting on a strand  $g$  from a chain  $N$  whose size is that of the melt chains ( $g < N = P$ ).

Les résultats concernant le régime de friction avec enchevêtrements ( $P \geq N_e$ ,  $N \geq N_e$ , voir figure 5.23) dépendent du modèle de captage choisi (équations 5.37, 5.39 et 5.40). La force de friction (paragraphe 5.3.1, équations 5.13 et 5.14) s'écrit donc:

$$F_V^{\text{tot}} = F_V^{\text{bin}, N \geq N^*} = N^{1/2} a \eta_P^{\text{rep}} V = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (5.84)$$

$$F_V^{\text{bin}, N \leq N^*} = \frac{N}{N_e} a \eta_P^{\text{rep}} V = \frac{N P^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (5.85)$$

### Friction sans enchevêtrements: de Rouse à Stokes

Afin d'obtenir des conditions sur la forme de la friction avec enchevêtrements, susceptibles de conduire à un choix entre les modèles de captage, étudions comment s'effectue la transition entre les deux régimes non-enchevêtrés connus, celui de Stokes (équation 5.82) et celui de Rouse (équation 5.83).

Dans le régime de Rouse (équation 5.83), la friction est similaire à une friction solide: chaque monomère de la chaîne fixe  $N$  subit une friction  $\zeta_0 V$ . Cela suppose un champ de vitesse essentiellement uniforme dans la région de la chaîne  $N$ . La friction de Stokes, au contraire (équation 5.82), résulte largement des interactions hydrodynamiques: la force subie par le fluide de la part d'un monomère modifie sa vitesse au voisinage des autres monomères, et donc la friction associée. La friction totale est donc notablement diminuée en présence de ces interactions ( $N^{3/5} \zeta_0 V < N \zeta_0 V$ ).

Nous nous proposons ici de décrire l'établissement des interactions hydrodynamiques, pour une chaîne  $N$  donnée, lorsque la longueur  $P$  des molécules du fondu passe de  $P = N$  (Rouse) à  $P = 1$  (Stokes, solvant athermal). La friction de Stokes (équation 5.82) correspond à une friction de sphère dure: le champ de vitesse est sensiblement modifié à l'intérieur du volume de la chaîne (figure 5.25b). Au contraire, le champ de vitesse est peu modifié par la chaîne dans le régime de Rouse (figure 5.25a).

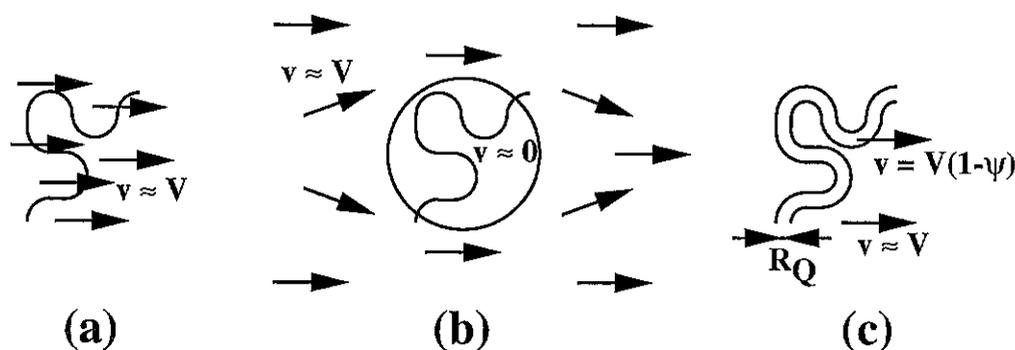


Figure 5.25: Friction sans enchevêtrements: de Rouse à Stokes. (a) Friction de Rouse: la vitesse  $v$  dans le volume de la chaîne est peu modifiée par rapport à sa valeur  $V$  à l'infini. (b) Friction de Stokes: la vitesse  $v$  dans le volume de la chaîne est modifiée d'un facteur d'ordre unité par rapport à sa valeur  $V$  à l'infini. (c) Situation intermédiaire: la vitesse est diminuée d'un facteur  $\psi$  dans un voisinage de la chaîne.

Figure 5.25: Friction without entanglements: from Rouse to Stokes. (a) Rouse friction: the velocity  $v$  in the chain volume is almost unaltered with respect to its value  $V$  at infinity. (b) Stokes friction: the velocity  $v$  in the chain volume is modified by a factor of order unity with respect to its value at infinity. (c) Intermediate situation: the velocity is decreased by a factor  $\psi$  in the vicinity of the chain.

Afin de modéliser l'écart au régime de Rouse, nous considérons, dans les régimes intermédiaires, que l'écoulement est légèrement modifié dans un voisinage de la chaîne en forme de "tube" (figure 5.25c), dont l'épaisseur est une sorte d'épaisseur hydrodynamique; nous en précisons plus loin la valeur. Nous considérons seulement la composante de la vitesse dirigée selon l'écoulement:

$$v = \begin{cases} V \cdot (1 - \psi) & \text{à l'intérieur du tube;} \\ V & \text{ailleurs.} \end{cases} \quad (5.86)$$

Cette approche perturbative n'est évidemment pleinement justifiée que pour des valeurs de  $\psi$  très inférieures à l'unité; elle va cependant nous permettre de préciser la limite du régime de Stokes ( $\psi$  de l'ordre de l'unité). L'extension de la région où le champ de vitesse est perturbé (tube de diamètre  $R_Q$ , voir figure 5.25c) et le degré  $\psi$  de perturbation résultent d'un équilibre entre deux effets:

- La vitesse atténuée du fluide dans le voisinage de la chaîne donne lieu à une friction moindre sur celle-ci et corrélativement à une dissipation moindre.
- La modification locale de la vitesse du fluide correspond à des gradients de vitesse qui occasionnent une dissipation visqueuse.

Si l'on suppose connue l'extension  $R_Q$  de la région perturbée autour de la chaîne, alors le degré de perturbation  $\psi$  résulte de la minimisation de la dissipation totale correspondant à ces deux effets. Notons  $Q$  le nombre de monomères de la chaîne  $N$  correspondant à un blob de taille  $R_Q$  (voir équations 3.105 et 3.106):

$$R_Q = \begin{cases} aQ^{1/2} & (Q \leq P^2) \\ aQ^{3/5}P^{-1/5} & (Q \geq P^2) \end{cases} \quad (5.87)$$

La dissipation au contact de la chaîne s'écrit:

$$T\dot{S}_{\text{ch}}(\psi) = \frac{N}{Q} \cdot (Q\zeta_0) \cdot [V(1 - \psi)]^2 \quad (5.88)$$

Le facteur  $Q\zeta_0$  est le coefficient de friction de Rouse du blob de  $Q$  monomères (équation 5.83). Quant à la dissipation visqueuse, elle est localement égale au produit  $\eta_P \dot{\gamma}^2$  de la viscosité et du carré du taux de cisaillement. Puisque la vitesse locale varie de  $v \simeq V(1 - \psi)$  dans le tube à  $v \simeq V$  hors du tube, le taux de cisaillement est de l'ordre de:

$$\dot{\gamma} \simeq \frac{|V - V(1 - \psi)|}{R_Q} \simeq \frac{\psi V}{R_Q} \quad (5.89)$$

dans un volume de l'ordre de celui du tube<sup>9</sup>. La dissipation visqueuse s'écrit donc:

$$T\dot{S}_{\text{visq}}(\psi) = \frac{N}{Q} R_Q^3 \cdot (\eta_P \dot{\gamma}^2) \simeq \frac{N}{Q} R_Q \eta_P \psi^2 V^2 \quad (5.90)$$

La dissipation totale  $T\dot{S}_{\text{tot}} = T\dot{S}_{\text{ch}} + T\dot{S}_{\text{visq}}$  est proportionnelle, pour de petites valeurs de  $\psi$ , à  $-2\psi Q\zeta_0 + \psi^2(\eta_P R_Q + Q\zeta_0)$ . La valeur minimale de la dissipation totale est donc obtenue pour:

$$\psi \simeq \frac{Q\zeta_0}{\eta_P R_Q} \quad (Q\zeta_0 < \eta_P R_Q) \quad (5.91)$$

La condition indiquée ( $Q\zeta_0 < \eta_P R_Q$ ) garantit que la minimisation conduit à une valeur de  $\psi$  inférieure à l'unité. D'après l'expression de  $R_Q$  (équation 5.87), la valeur de la perturbation  $\psi$  est plus grande à grande échelle, c'est-à-dire pour  $Q \simeq N$  et  $R_Q \simeq R_N$ . Ainsi, même si de courtes portions de la chaîne perturbent éventuellement assez peu l'écoulement, la chaîne entière le perturbe proportionnellement davantage. La valeur de  $\psi$  que l'on doit considérer pour la chaîne est donc la valeur maximale (à l'échelle de la chaîne elle-même):

$$\psi \simeq \frac{N\zeta_0}{\eta_P R_N} \quad (5.92)$$

où le rayon de giration  $R_N$  de la chaîne a été précisé au chapitre 3 (équations 3.105 et 3.106):

$$R_N = \begin{cases} aN^{1/2} & (N \leq P^2) \\ aN^{3/5} P^{-1/5} & (N \geq P^2) \end{cases} \quad (5.93)$$

La perturbation devient donc importante dès lors que:

$$N\zeta_0 \simeq \eta_P R_N \quad (5.94)$$

L'expression 5.94 ci-dessus est donc le critère de sortie du régime Rouse (perturbation faible du champ de vitesse par la chaîne fixe) et d'entrée dans le régime de Stokes (perturbation relative  $\psi$  de l'ordre de l'unité).

Compte tenu de l'expression de la viscosité du fondu non-enchevêtré  $\eta_P = P\zeta_0/a$  (équation 3.169), et du rayon de giration (équation 5.94 ci-dessus), le critère correspond à la condition:

$$N \simeq P^2 \quad (5.95)$$

<sup>9</sup>On n'a pris en compte ici qu'une seule composante de la vitesse, mais l'ordre de grandeur est respecté.

La friction est donc de type Rouse dans un régime plus étendu qu'indiqué pour commencer (équation 5.83):

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.96)$$

La friction est de type Stokes (analogue à celle d'une sphère dure, à un coefficient numérique près), dans l'autre régime, qui prolonge le résultat en solvant athermal ( $P = 1$ , équation 5.82):

$$F_V \simeq R_N \eta_P V \simeq N^{3/5} P^{4/5} \zeta_0 V \quad (N^{1/2} \geq P \leq N_e) \quad (5.97)$$

Ces deux résultats 5.96 et 5.97 ont été obtenus par Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein et Viovy [102] par une simple comparaison des constantes de diffusion  $\Lambda = kT/\zeta$  (où le coefficient de friction  $\zeta$  est défini par  $F_V \equiv \zeta V$ ): la chaîne dispose *a priori* de deux mécanismes de diffusion, la translation avec friction de Rouse ou la friction de sphère dure (Stokes). Le domaine de prédominance de chacun est celui où la diffusion correspondante est la plus rapide.

La transition entre ces deux régimes, pour  $N \simeq P^2$ , semble correspondre à la transition entre le régime idéal et le régime gonflé de la chaîne (équation 5.93). Comme le font remarquer ces auteurs [102], cette coïncidence ne doit pas faire oublier que les préfacteurs numériques ont été omis de toutes les considérations qui précèdent, et qu'il serait donc hasardeux de conclure à une véritable coïncidence de ces deux transitions, statique et dynamique, sans un test expérimental précis.

Les auteurs de l'article cité [102] étudient également la friction dans le régime enchevêtré. Nous analysons plus loin leur approche (paragraphe 5.7.1). Nous examinons pour l'instant quel choix de modèle de captage résulte des expressions 5.96 et 5.97 ci-dessus.

### Friction avec enchevêtrements: choix d'un modèle

Considérons maintenant la friction du fondu  $P$  sur la chaîne fixe  $N$ , dans le cas enchevêtré: toutes les chaînes en présence ont un poids moléculaire supérieur à la masse d'enchevêtrement ( $N \geq N_e$  et  $P \geq N_e$ ).

De même que précédemment, nous disposons d'une expression pour la friction dans le cas où la chaîne greffée est la plus courte ( $P \geq N$ ), qui dépend du modèle de captage adopté (équations 5.84 et 5.85). Nous pouvons estimer de la même manière la limite du régime où les interactions hydrodynamiques sont négligeables: nous considérons que le champ de vitesse est perturbé d'un facteur  $\psi$  (équation 5.86) à l'intérieur d'un tube d'extension  $R_Q$  autour de la chaîne  $N$ ; ce tube est constitué de blobs de  $Q$  monomères (équation 5.87). En écrivant la dissipation le long de la chaîne et la dissipation visqueuse associée à la perturbation du champ de vitesse, on obtient la valeur relative  $\psi$  de la perturbation. Dans l'expression de  $\psi$  (équation 5.91), au lieu de  $Q\zeta_0$  (coefficient de friction de Rouse), on a  $X(Q) \cdot a\eta_P^{\text{rep}}$  (coefficient de friction avec enchevêtrements). Cette différence provient de l'expression de la friction le long de la chaîne: la friction locale sur un blob  $Q$  de taille  $R_Q$  n'est plus de type Rouse (équation 5.96), mais de type enchevêtré, selon l'un des modèles de captage (équations 5.84 ou 5.85). On obtient:

$$\psi = \frac{X(Q) \cdot a\eta_P^{\text{rep}}}{\eta_P R_Q} \quad (5.98)$$

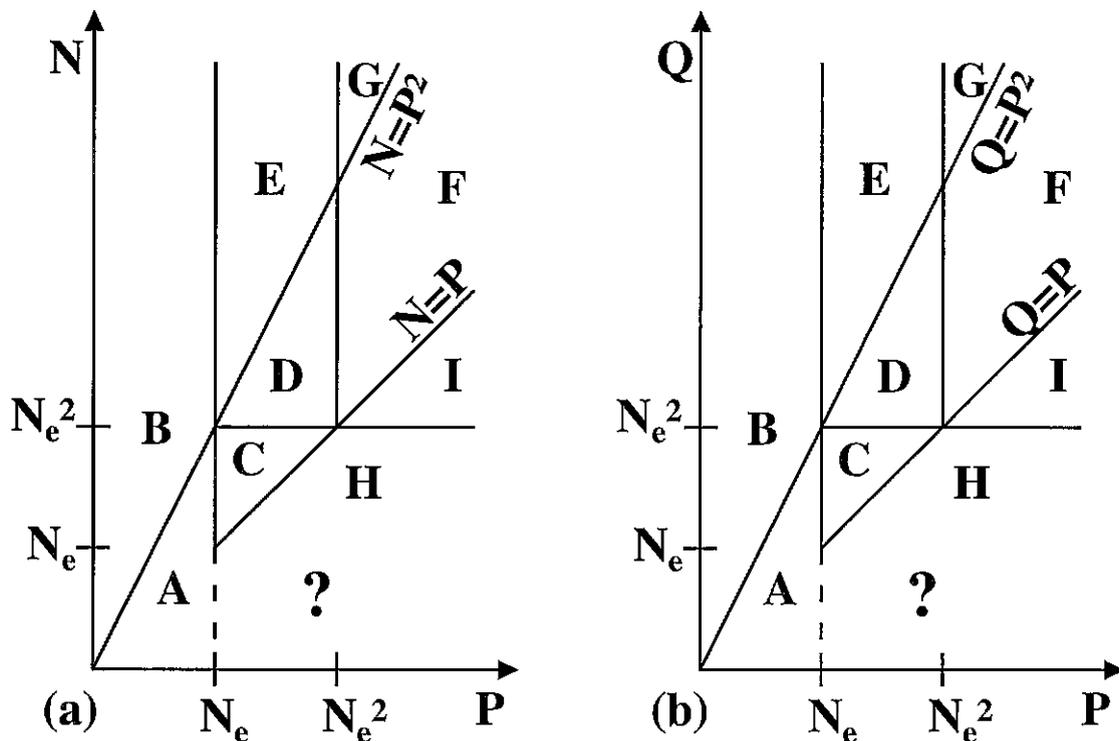


Figure 5.26: (a) Friction d'un fondu  $P$  sur une chaîne  $N$ . (b) Friction d'un fondu  $P$  sur un blob  $Q$ . Les régimes  $A$  (friction de Rouse) et  $B$  (friction de Stokes) sont connus. La transition vers les régimes  $A$  et  $B$  impose des conditions sur la forme de la friction dans les situations correspondant aux régimes  $C$  à  $I$ .

Figure 5.26: (a) Friction of a melt  $P$  on a chain  $N$ . (b) Friction of a melt  $P$  on a blob  $Q$ . Regimes  $A$  (Rouse friction) and  $B$  (Stokes friction) are known. The crossover towards regimes  $A$  and  $B$  enforces conditions on the expression of friction in the situations corresponding to regimes  $C$  to  $I$ .

où le captage du blob  $Q$  est donné par:

$$X^{\text{tot}}(Q) = \begin{cases} Q^{1/2} & H, I \\ \frac{Q}{P^{1/2}} & C, D, E, F, G \end{cases} \quad (5.99)$$

$$X^{\text{bin}}(Q) = \begin{cases} \frac{Q}{N_e} & C, D, E, H \\ Q^{1/2} & I \\ \frac{Q}{P^{1/2}} & F, G \end{cases} \quad (5.100)$$

Les lettres renvoient aux régions de la figure 5.26 (ordonnée  $Q$ ). Par comparaison avec l'expression de  $R_Q$  (équation 5.87), on constate que la perturbation  $\psi$  (équation 5.98) est une fonction croissante de  $Q$  dans tous les cas: comme dans le cas non-enchevêtré, l'écoulement est davantage perturbé aux grandes échelles. Pour déterminer la pertinence des interactions hydrodynamiques, il faut donc étudier  $\psi$  pour  $Q = N$  et  $R_Q = R_N$ . Dans ce qui suit, pour simplifier, nous faisons dans un premier temps l'identification  $\eta_P^{\text{rep}} = \eta_P$  de la viscosité issue des modèles simples de reptation et de la viscosité réelle, et nous notons cette quantité  $\eta_P^*$ .

Traisons tout d'abord le cas du modèle de l'enchevêtrement total. La perturbation  $\psi^{\text{tot}}$  (équations 5.98 et 5.99) est partout supérieure à l'unité, avec égalité dans les régions  $H$  et  $I$  de la figure 5.26 ( $N \leq P$ ). Les interactions hydrodynamiques sont donc pertinentes, et la friction est de type Stokes:

$$F_V = R_N \eta_P^* V = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (N \leq P^2 : C, D, F, H, I) \quad (5.101)$$

Cette expression correspond donc à toutes les régions du régime enchevêtré (figure 5.26, ordonnée  $N$ ) où la chaîne  $N$  est gaussienne. Notons que dans ce cas du modèle de l'enchevêtrement total, la friction locale a déjà la forme d'une friction de Stokes, du moins si l'on fait l'identification des viscosités. C'est ce qui explique qu'on obtienne toujours une friction de Stokes.

L'expression ci-dessus (équation 5.101) de la friction dans le modèle de l'enchevêtrement total est incompatible avec celle de la friction dans le régime non-enchevêtré (équation 5.96). En effet, pour  $P = N_e$  (dans la gamme  $N_e \leq N \leq N_e^2$ ), on a:

$$\begin{cases} \frac{F_V^{\text{tot}}}{\zeta_0 V} = N^{1/2} N_e \\ \frac{F_V^{\text{non-ench}}}{\zeta_0 V} = N \end{cases} \quad (P = N_e) \quad (5.102)$$

La valeur de ces deux expressions diffère pour  $N_e \leq N < N_e^2$ .

*Ainsi, le modèle de l'enchevêtrement total est incompatible avec les résultats connus concernant la friction dans le régime non-enchevêtré: il doit être abandonné.*

Étudions maintenant la friction dans le cadre du modèle des enchevêtrements binaires et voyons s'il est compatible avec les résultats du régime non-enchevêtré (équations 5.96 et 5.97). La perturbation  $\psi^{\text{bin}}$  du champ de vitesse vaut:

$$\psi^{\text{bin}} = \begin{cases} \geq 1 & D, E, F, G, I \\ \frac{Q^{1/2}}{N_e} < 1 & C, H \end{cases} \quad (5.103)$$

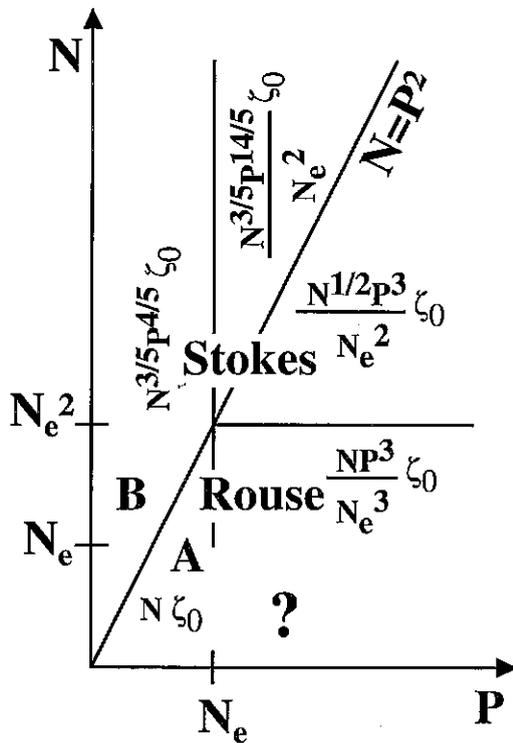


Figure 5.27: Friction d'un fondu  $P$  sur une chaîne  $N$ . Les régimes  $A$  et  $B$  (non-enchevêtrés) sont connus. Les expressions indiquées pour les régimes enchevêtrés sont celles du modèle des enchevêtrements binaires. On n'a pas pris en compte la différence entre la viscosité réelle et la viscosité calculée dans les modèles simples de reptation.

Figure 5.27: Friction of a melt  $P$  on a chain  $N$ . The unentangled regimes  $A$  and  $B$  are known. The expressions indicated for the entangled regimes are those provided by the binary entanglement model. The distinction between the real viscosity and the viscosity resulting from reptation models was not taken into account.

On en déduit donc que les interactions hydrodynamiques sont importantes pour  $N \geq N_e^2$ , et que la friction correspondante est de type Stokes:

$$F_{V E, G}^{\text{bin}} = R_N \eta_P^* V = \frac{N^{3/5} P^{14/5}}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (N_e \leq P \leq N^{1/2}) \quad (5.104)$$

$$F_{V D, F, I}^{\text{bin}} = R_N \eta_P^* V = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (N_e^2 \leq N \leq P^2) \quad (5.105)$$

Pour  $N \leq N_e^2$ , les interactions hydrodynamiques sont négligeables et la friction est celle directement issue du modèle (équation 5.85):

$$F_{V C, H}^{\text{bin}} = \frac{N}{N_e} a \eta_P^{\text{rep}} V = \frac{N P^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (N \leq N_e^2, P \geq N_e) \quad (5.106)$$

Les trois expressions ci-dessus ont des valeurs qui coïncident, entre elles et avec les formules 5.96 et 5.97, sur la frontière de leurs domaines respectifs (figure 5.26 et 5.27).

*Ainsi, le modèle des enchevêtrements binaires mène à des prédictions qui sont cohérentes avec les résultats connus dans le régime non-enchevêtré.*

Les résultats 5.104, 5.105 et 5.106 ci-dessus constituent nos prédictions de la friction dans le régime enchevêtré<sup>10</sup>. Notons que le cas d'une chaîne greffée très courte ( $N \leq N_e$ ) dans un fondu enchevêtré ( $P \geq N_e$ ) constitue une situation que le présent modèle ne traite pas.

Dans notre discussion, nous sommes partis de deux modèles de captage, celui de l'enchevêtrement total et celui des enchevêtrements binaires. Il en existerait bien d'autres. Un tel modèle de captage doit au moins être compatible avec les résultats connus pour la friction sans enchevêtrements. Par un raisonnement analogue à celui présenté dans les pages qui précèdent, on montrerait qu'un modèle de captage admissible conduit nécessairement à une force de friction de la forme suivante:

$$F_V = N \left( \frac{P}{N_e} \right)^x \zeta_0 V \quad (N_e \leq N \leq N_e^2, P \geq N_e, P \approx N_e) \quad (5.107)$$

En prenant  $x = 3$ , on retrouve la formule 5.106 du modèle des enchevêtrements binaires. L'expression ci-dessus doit au moins être valable pour  $P$  pas trop grand devant  $N_e$ . Nous verrons plus loin un exemple de modèle dans lequel une expression différente se substitue à celle-ci au-delà d'une certaine valeur de  $P$ .

Nous considérons pour l'instant exclusivement le modèle des enchevêtrements binaires.

### Remarque sur l'hypothèse de continuité

Dans les pages qui précèdent, nous avons fait l'hypothèse que la friction du fondu sur une chaîne greffée varie continûment lorsque l'on passe d'un fondu enchevêtré ( $P \leq N_e$ )

<sup>10</sup>Nous évoquerons cependant plus loin (paragraphe 5.5.5) un régime où le mécanisme de relaxation dominant est le réarrangement de la chaîne  $N$ . Il se situe au voisinage de la ligne  $N = N_e$ .

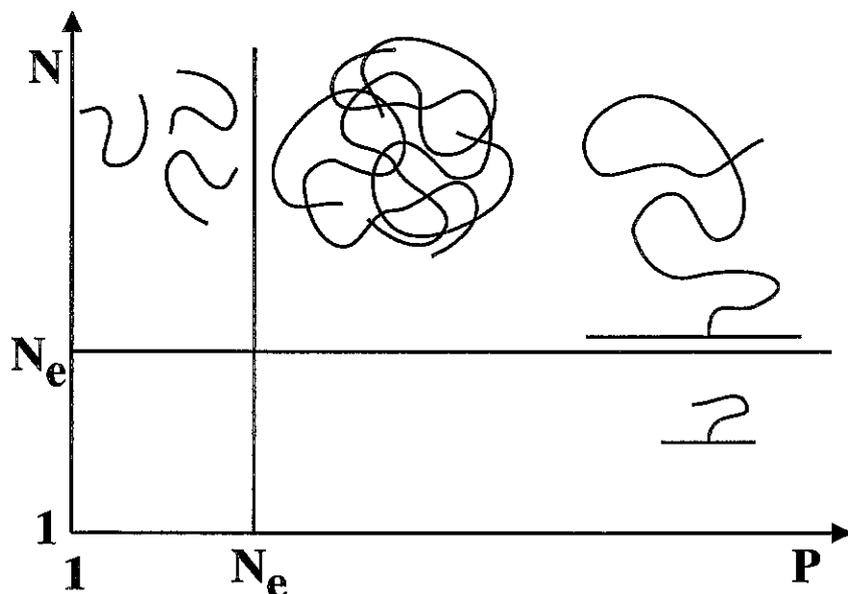


Figure 5.28: Justification de l'hypothèse de continuité entre l'expression de la friction avec enchevêtrements et de la friction sans enchevêtrements. De part et d'autre de la ligne (horizontale)  $N = N_e$ , la relaxation des chaînes greffées peut varier très rapidement (relaxation exponentielle des polymères branchés ou greffés). De part et d'autre de la ligne (verticale)  $P = N_e$ , en revanche, on passe d'un fondu désenchevêtré à un fondu enchevêtré, et de même que la viscosité varie continûment lors de cette transition, on devrait avoir continuité de la friction sur une chaîne greffée.

Figure 5.28: Justification for the continuity assumption between entangled and disentangled friction. Across the (horizontal)  $N = N_e$  line, the relaxation of grafted chains may vary significantly (exponential relaxation of branched, or grafted polymers). Across the (vertical)  $P = N_e$  line, however, we go from a disentangled melt to an entangled melt. Hence, just as viscosity varies continuously at this threshold, we expect continuity of the friction on a grafted chain.

à un fondu enchevêtré ( $P \geq N_e$ ). Cette hypothèse peut se justifier de la manière suivante (figure 5.28).

Si l'on passait d'une chaîne greffée courte ( $N \leq N_e$ ) à une chaîne greffée enchevêtrée ( $N \geq N_e$ ), on pourrait s'attendre à une variation brusque de la force de friction, puisque la relaxation d'une chaîne branchée enchevêtrée est exponentiellement longue (comme celle d'un polymère branché, voir le paragraphe 3.4.5).

Mais ici, on passe d'un fondu non-enchevêtré ( $P \leq N_e$ ) à un fondu enchevêtré ( $P \geq N_e$ ). De même que la viscosité du fondu varie continûment lors de cette transition (voir la figure 2.7), de même la friction du fondu sur une chaîne greffée devrait être continue pour  $P = N_e$ .

### Effet de la viscosité

Si l'on tient compte de la différence entre la viscosité  $\eta_P^{\text{rep}}$  des modèles simples de reptation (équation 3.219) qui intervient dans la force de friction (équation 5.13) et la viscosité réelle  $\eta_P$  du fondu enchevêtré, alors l'expression de la perturbation  $\psi$  (équation 5.98) doit être modifiée par rapport à l'équation 5.103 (dans laquelle nous avons fait l'assimilation  $\eta_P = \eta_P^{\text{rep}}$ ). On montre que la conséquence en est un déplacement de la frontière entre le régime Rouse enchevêtré et le régime de Stokes (figure 5.29). Elle a désormais lieu pour:

$$N = N_e^2 \left( \frac{P}{N_e} \right)^{2\beta} \quad (5.108)$$

où  $\beta \approx 0,3$  désigne l'écart d'exposant entre la viscosité réelle  $\eta_P \propto P^{3+\beta}$  et la viscosité calculée  $\eta_P^{\text{rep}} \propto P^3$  (paragraphe 3.4.4). *Notons cependant que cette correction est à considérer avec précaution: certes le calcul de la force de friction (équation 5.13) fait intervenir  $\eta_P^{\text{rep}}$ , mais le mécanisme présenté (paragraphe 5.3.1) est le même que pour le calcul de la viscosité (paragraphe 3.4.4) qui conduit à l'expression inexacte  $\eta_P^{\text{rep}}$ ; il se peut donc que la prise en compte d'un mécanisme plus réaliste pour la viscosité corrige du même coup la force de friction  $f_V$  d'un même facteur. Le coefficient  $\psi$  calculé ci-dessus (équation 5.98) serait alors rigoureusement égal à son expression simplifiée (équation 5.103). La transition entre le régime de Rouse et le régime de Stokes (équation 5.108 ci-dessus) aurait alors lieu rigoureusement pour  $N = N_e^2$ .*

### 5.4.4 Choix du modèle des enchevêtrements binaires

Nous avons présenté, dans les paragraphes ci-dessus, des arguments qui écartent le modèle de l'enchevêtrement total, et qui sont compatibles avec l'autre modèle de captage que nous avons introduit, celui des *enchevêtrements binaires*.

Dans la suite de cette section, nous nous plaçons dans le cadre de ce modèle des enchevêtrements binaires et nous précisons comment évaluer le captage global de la couche greffée dans diverses situations (paragraphe 5.4.5), afin de justifier plus rigoureusement certaines expressions obtenues dans les sections précédentes. Nous calculons également le poids moléculaire critique réel correspondant au seuil (équation 5.41) du modèle binaire, pour quelques polymères usuels (paragraphe 5.4.6). Ce poids moléculaire critique s'avère très élevé: nous montrons enfin (paragraphe 5.4.7) qu'au prix d'un traitement de surface

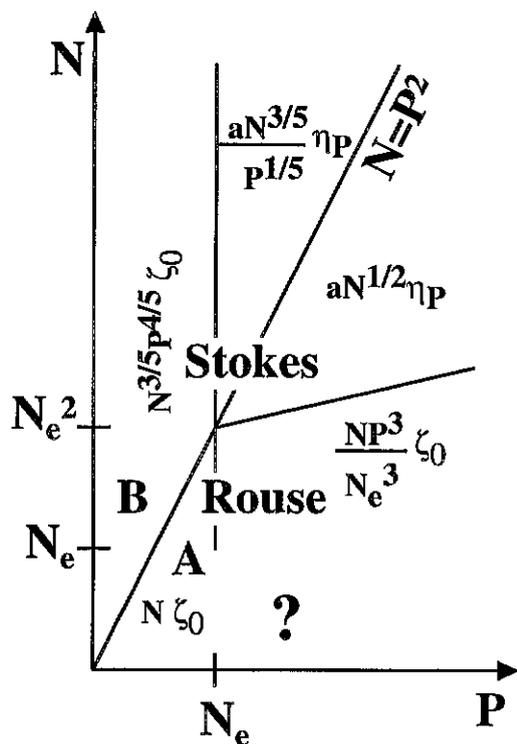


Figure 5.29: Friction d'un fondu  $P$  sur une chaîne  $N$ . Les régimes  $A$  et  $B$  (non-enchevêtrés) sont connus. Les expressions indiquées pour les régimes enchevêtrés sont celles du modèle des enchevêtrements binaires. On a distingué la viscosité réelle et la viscosité calculée dans les modèles de reptation.

Figure 5.29: Friction of a melt  $P$  on a chain  $N$ . The unentangled regimes  $A$  and  $B$  are known. The expressions indicated for the entangled regimes are those provided by the binary entanglement model. The distinction between the real viscosity and the viscosity resulting from reptation models was taken into account.

plus délicat encore (greffage de polymères en étoiles), il serait possible de tester la présence du seuil prédit par le modèle (accessible avec des étoiles).

### 5.4.5 Calcul du captage de la couche greffée

Nous avons déjà abordé le captage dans plusieurs situations. Au paragraphe 5.3.5, nous avons présenté le captage d'une chaîne non déformée ( $V \leq V_0$ ), dans une interprétation globale et dans une vision locale. Les résultats du captage ont été ensuite présentés, sur la base d'une interprétation globale, dans diverses situations:

- pour des chaînes de longueurs différentes à basse vitesse ( $P \neq N$ , équations 5.49 et 5.50);
- pour des chaînes étirées, à haute vitesse (paragraphe 5.4.1);
- pour le greffage saturant à basse vitesse (équations 5.59 et 5.60) et à haute vitesse (équations 5.80 et 5.81).

Or, les enchevêtrements sont de nature locale; il est donc nécessaire de prouver que les mêmes résultats s'obtiennent à l'aide de l'approche locale. C'est l'objet de ce paragraphe 5.4.5. Nous commençons par le cas d'une chaîne unique  $N$ , étirée par l'écoulement du fondu  $P$  (cas général  $P \neq N$ ). Ce cas inclut comme limite celui de la chaîne non-étirée.

#### Captage d'une chaîne étirée

Nous considérons que la chaîne  $N$  est étirée en un chapelet de blobs de taille  $\Lambda$  comportant  $g$  monomères. Au paragraphe 5.4.1, nous avons utilisé (équation 5.63) une relation exprimant le captage de la chaîne comme la somme du captage de chacun des blobs:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (5.109)$$

Nous justifions maintenant cette relation.

Considérons tout d'abord une situation où les chaînes  $P$  du fondu sont plus petites que les blobs de la chaîne étirée ( $R_P \leq \Lambda$ ). On peut décomposer les blobs  $\Lambda$  en sous-blobs de taille  $R_P$  (figure 5.30). Puisque ces sous-blobs ne se superposent pas, en général, leur captage est indépendant et le captage total s'écrit:

$$X_V(N) = \frac{N}{P} X_0(P) \quad (R_P \leq \Lambda) \quad (5.110)$$

D'après l'équation 5.50 appliquée à  $g \geq P$ :

$$X_V(N) = \frac{N}{g} \frac{g}{P} X_0(P) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (R_P \leq \Lambda) \quad (5.111)$$

ce qui démontre l'égalité 5.109 dans ce cas.

Dans le cas contraire où les chaînes  $P$  sont plus grandes que les blobs de la chaîne étirée ( $R_P \geq \Lambda$ ), on peut décomposer la chaîne  $P$  en blobs de taille  $\Lambda$  (figure 5.31).

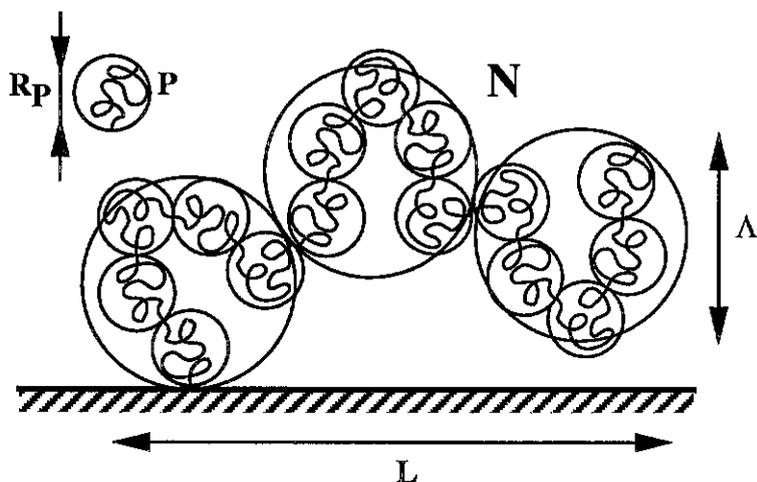


Figure 5.30: Longue chaîne greffée faiblement étirée: les blobs sont plus étendus que les molécules du fondu ( $\Lambda \geq R_P$ ). Le captage de chaque sous-blob  $R_P$  de la chaîne greffée est indépendant.

Figure 5.30: Long, weakly stretched, grafted chain: blobs are larger than the melt molecules ( $\Lambda \geq R_P$ ). Each sub-blobs  $R_P$  of the grafted chain traps melt chains independently of one another.

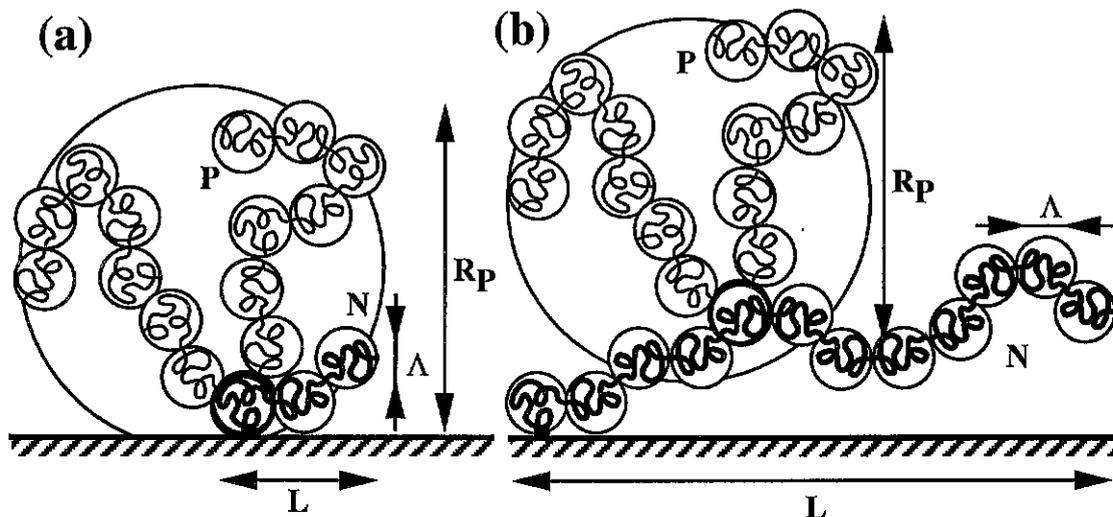


Figure 5.31: Chaîne greffée dont les blobs sont plus petits que les molécules du fondu ( $\Lambda \leq R_P$ ). Pour évaluer la probabilité de capture d'une chaîne  $P$  donnée, on compte le nombre de blobs de la chaîne greffée qui coïncident avec l'un de ses sous-blobs de taille  $\Lambda$ . Deux cas d'étirement  $L$  de la chaîne greffée sont représentés: (a) faible étirement  $L \leq R_P$ ; (b) étirement fort  $L \geq R_P$ .

Figure 5.31: Grafted chain whose blobs are smaller than the melt molecules ( $\Lambda \leq R_P$ ). To work out the probability that a given  $P$  chain is captured, the number of blobs of the grafted chain that coincide with a  $\Lambda$ -sized sub-blob of the  $P$  chain is evaluated. Two stretching regimes of the grafted chain are represented: (a) weak stretching  $L \leq R_P$ ; (b) strong stretching  $L \geq R_P$ .

Il existe deux types de situations, selon que la longueur  $L$  de la chaîne étirée est plus courte (figure 5.31a) ou plus longue (figure 5.31b) que l'extension  $R_P$  des chaînes  $P$ . Afin d'évaluer le captage, comptons le nombre moyen de blobs  $\Lambda$  d'une chaîne  $P$  qui coïncident avec l'un de ceux de la chaîne  $N$ . Le nombre de blobs de la chaîne  $N$  présents dans le volume de la chaîne  $P$  considérée est  $L/\Lambda$  dans le cas de la figure 5.31a, et  $R_P/\Lambda$  dans le cas de la figure 5.31b. En tout état de cause, il est au plus égal à  $R_P/\Lambda$ . Chacun de ces blobs peut coïncider avec un blob de la chaîne  $P$ . La probabilité est égale à la fraction volumique qu'occupent les blobs (de taille  $\Lambda$ ) de la chaîne  $P$  dans son propre volume  $R_P^3$ , soit:  $(P/g)\Lambda^3/R_P^3$ . Au total, le nombre moyen de blobs coïncidents, entre la chaîne  $N$  et la chaîne  $P$  est:

$$\min \left\{ \frac{L}{\Lambda}, \frac{R_P}{\Lambda} \right\} \cdot \frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3} \leq \frac{R_P}{\Lambda} \cdot \frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3} = 1 \quad (5.112)$$

Ainsi, les chaînes  $P$  ne passent en général pas dans plus d'un blob de la chaîne  $N$ . *A fortiori*, elles ne sont pas captées par plus d'un blob. Puisque les chaînes captées par deux blobs différents sont en général distinctes, leur captage est additif et l'on obtient:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (R_P \geq \Lambda) \quad (5.113)$$

L'égalité 5.109 est donc démontrée dans ce cas.

Les deux résultats 5.111 et 5.113 recouvrent bien toutes les situations de chaînes greffées indépendantes (faible densité de greffage). En effet, pour une chaîne greffée dans un fondu de chaînes plus longues ( $P \geq N$ ), la taille des molécules du fondu est supérieure à celle des blobs de la chaîne greffée ( $R_P \geq \Lambda$ , équation 5.113), que la chaîne soit étirée ou non. Pour une chaîne greffée dans un fondu plus court ( $P \leq N$ ), les blobs sont plus étendus que les chaînes du fondu ( $\Lambda \geq R_P$ ) à vitesse faible et à faible élongation (équation 5.111). A plus forte élongation, les blobs deviennent plus petits, et l'on est dans le cas de l'équation 5.113.

Dans tous les cas, l'équation 5.109 s'applique donc, avec:

$$X_0(g) = \min \left\{ g^{1/2}, \frac{g}{N_e} \right\} \quad (5.114)$$

(équations 5.39 et 5.40).

### Captage par une couche greffée (chaînes étirées)

Considérons maintenant non plus une chaîne greffée, mais une couche greffée, et justifions les expressions utilisées pour décrire la transition vers le régime saturant, dans le cas général des chaînes étirées. Nous notons  $\sigma$  la densité de greffage (nombre de chaînes par unité  $a^2$  de surface), comme précédemment. Les chaînes sont étirées (blobs  $\Lambda$  de  $g$  monomères, longueur totale  $L$  de la chaîne) ou non-étirées ( $g = N$ ,  $\Lambda = R_N$ ,  $L = R_N$ ).

Nous supposons d'abord que les chaînes du fondu sont plus grandes que les blobs des chaînes greffées ( $R_P \geq \Lambda$ ). Comme précédemment, évaluons tout d'abord le nombre moyen de blobs  $\Lambda$  coïncidents, entre une chaîne  $P$  donnée et l'ensemble des chaînes greffées. Le nombre moyen de blobs d'une chaîne greffée présents dans le volume  $R_P^3$  d'une chaîne

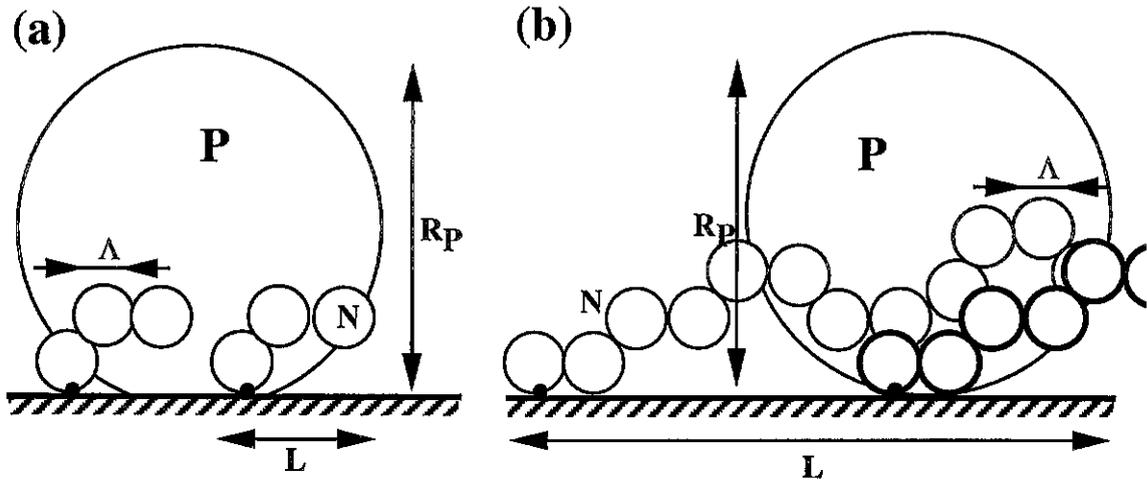


Figure 5.32: Chaînes greffées dont les blobs sont plus petits que les molécules du fondu ( $\Lambda \leq R_P$ ): effet de la densité de greffage. (a) Etirement faible des chaînes greffées ( $L \leq R_P$ ). (b) Etirement fort ( $L \geq R_P$ ).

Figure 5.32: Grafted chains whose blobs are smaller than the melt molecules ( $\Lambda \leq R_P$ ): effect of the grafting density. (a) Weak stretching of the grafted chains ( $L \leq R_P$ ). (b) Strong stretching ( $L \geq R_P$ ).

$P$  est donné, comme précédemment (équation 5.112), par:

$$\min \left\{ \frac{L}{\Lambda}, \frac{R_P}{\Lambda} \right\} \quad (5.115)$$

Les deux possibilités correspondent aux situations  $L \leq R_P$  (figure 5.32a) et  $L \geq R_P$  (figure 5.32b). Les chaînes  $N$  qui traversent le volume  $R_P^3$  d'une chaîne  $P$  donnée sont greffées sur une surface de l'ordre de  $R_P^2$  si elles sont peu étirées ( $L \leq R_P$ , figure 5.32a), ou bien sur une surface essentiellement rectangulaire  $LR_P$  située en amont de la chaîne  $P$ , si les chaînes greffées sont très étirées ( $L \geq R_P$ , figure 5.32b). Le nombre de chaînes greffées qui traversent le volume de la chaîne  $P$  considérée est donc:

$$\frac{\sigma}{a^2} \max \left\{ R_P^2, LR_P \right\} \quad (5.116)$$

La probabilité qu'un blob de la couche greffée situé dans le volume de la chaîne  $P$  soit effectivement en coïncidence avec l'un de ses blobs s'écrit, comme précédemment (équation 5.112):

$$\frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3} \quad (5.117)$$

Le nombre moyen de blobs  $\Lambda$  de la chaîne  $P$  qui coïncident avec un blob d'une chaîne greffée est donc le produit des trois expressions ci-dessus, soit:

$$\min \left\{ \frac{L}{\Lambda}, \frac{R_P}{\Lambda} \right\} \cdot \frac{\sigma}{a^2} \max \left\{ R_P^2, LR_P \right\} \cdot \frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3}, \quad (5.118)$$

qui s'écrit encore:

$$\sigma P^{1/2} \frac{L}{a} \quad (5.119)$$

Dans chacun de ces blobs coïncidents, la chaîne  $P$  rencontre environ

$$\frac{g^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (5.120)$$

blobs  $\Lambda_e$  de chaîne greffée (blobs d'enchevêtrement, voir les équations 3.175 et 5.43). Dans chacun de ces blobs, la probabilité que la chaîne  $P$  s'enchevêtre avec la chaîne greffée vaut (équation 5.43):

$$p_{\text{bin}} = \frac{1}{N_e^{1/2}} \quad (5.121)$$

Un blob  $\Lambda$  capte la chaîne  $P$  de manière presque certaine dès que le produit de ces deux expressions 5.120 et 5.121 atteint l'unité; la probabilité de capture par un blob est donc:

$$\min \left\{ 1, \frac{g^{1/2}}{N_e^{1/2}} \frac{1}{N_e^{1/2}} \right\} \quad (5.122)$$

Le nombre moyen de blobs  $\Lambda$  captant la chaîne  $P$  est le produit des expressions 5.119 et 5.122 ci-dessus, et la probabilité de captage est égale à l'unité dès que ce nombre moyen d'enchevêtrements dépasse l'unité; elle vaut donc:

$$\min \left\{ 1, \sigma P^{1/2} \frac{L}{a}, \sigma P^{1/2} \frac{L g^{1/2}}{a N_e} \right\} \quad (5.123)$$

Enfin, les chaînes  $P$  concernées par ce décompte sont celles susceptibles de se superposer aux chaînes de la couche greffée; elles sont donc au nombre de  $\sigma_{P_{\text{max}}}$  (équations 5.31 et 5.32). Ainsi, le captage s'écrit finalement:

$$\sigma_P = \sigma_{P_{\text{max}}} \cdot \min \left\{ 1, \sigma P^{1/2} \frac{L}{a}, \frac{\sigma N P^{1/2}}{N_e} \right\} \quad (R_P \geq \Lambda) \quad (5.124)$$

où l'on a utilisé le fait que  $L a g^{1/2} = N a^2$  (équation 3.34). Lorsque  $P \geq N$ , on a  $\sigma_{P_{\text{max}}} = P^{-1/2}$  (équation 5.31), et l'expression ci-dessus s'écrit simplement:

$$\sigma_P = \min \left\{ P^{-1/2}, \sigma \frac{N}{g} g^{1/2}, \sigma \frac{N}{N_e} \right\} \quad (P \geq N) \quad (5.125)$$

où l'on reconnaît le captage saturant  $\sigma_{P_{\text{max}}} = P^{-1/2}$ , le régime de Stokes  $X = (N/g)g^{1/2}$  et le régime de Rouse  $X = N/N_e$ . La densité de greffage saturante  $\sigma^* = N_e/(N P^{1/2})$  (équation 5.60) apparaît immédiatement par comparaison des premier et troisième termes.

Considérons maintenant la situation plus simple où les chaînes du fondu sont plus petites que les blobs des chaînes étirées ( $R_P \leq \Lambda$ ). Chaque chaîne greffée est étirée en un chapelet de blobs  $\Lambda$ , que l'on peut décomposer à leur tour en blobs de taille  $R_P$  (de  $P$  monomères chacun). Prenons une chaîne  $P$  située dans l'épaisseur de la couche. Le nombre moyen de blobs  $R_P$  de chaîne greffée auxquels elle est superposée est égal au volume  $(N/P)R_P^3$  des blobs de chaque chaîne greffée, multiplié par la densité de greffage et divisé par l'épaisseur de la couche:

$$\frac{N}{P} R_P^3 \cdot \frac{\sigma}{a^2} \cdot \frac{1}{R_N} = \sigma P^{1/2} N^{1/2} \quad (5.126)$$

Pour chacun des blobs de chaîne greffée auquel la chaîne  $P$  est superposée, elle subit un nombre moyen d'enchevêtrements égal à:

$$\frac{P^{1/2}}{N_e^{1/2}} \cdot \frac{1}{N_e^{1/2}} = \frac{P^{1/2}}{N_e} \quad (5.127)$$

(voir les équations 5.120 et 5.121). La probabilité de capture par un blob s'écrit donc:

$$\min\left\{1, \frac{P^{1/2}}{N_e}\right\} \quad (5.128)$$

Ainsi, la probabilité que la chaîne  $P$  soit captée par la couche greffée s'écrit, d'après les équations 5.126 et 5.128 ci-dessus:

$$\min\left\{1, \sigma P^{1/2} N^{1/2} \min\left\{1, \frac{P^{1/2}}{N_e}\right\}\right\} = \min\left\{1, \sigma P^{1/2} N^{1/2}, \sigma \frac{PN^{1/2}}{N_e}\right\} \quad (5.129)$$

Les chaînes  $P$  concernées par cette probabilité de captage sont celles situées dans l'épaisseur  $R_N$  de la couche; elles sont donc au nombre de  $\sigma_{P_{\max}} = N^{1/2}/P$  par unité  $a^2$  de surface (équation 5.32). Le captage global de la couche est donc donné par:

$$\sigma_P = \frac{N^{1/2}}{P} \min\left\{1, \sigma P^{1/2} N^{1/2}, \sigma \frac{PN^{1/2}}{N_e}\right\} = \min\left\{\frac{N^{1/2}}{P}, \sigma \frac{N}{P^{1/2}}, \sigma \frac{N}{N_e}\right\} \quad (5.130)$$

On retrouve dans cette expression la valeur de saturation  $\sigma_P = N^{1/2}/P$  du captage (équation 5.32), le captage de type Stokes ( $P \leq N$ ) avec  $X = (N/P)P^{1/2}$  et le régime de Rouse  $X = N/N_e$ . Notons que la valeur critique  $P \simeq N_e^2$  apparaît immédiatement si l'on compare les deux derniers termes.

#### 5.4.6 Poids moléculaire critique

Dans le modèle des enchevêtrements binaires, l'expression du captage fait apparaître une longueur critique de chaînes (équation 5.41), qui délimite le captage linéaire de type Rouse (équation 5.39) et le captage total de type Stokes (équation 5.40):

$$N^* = N_e^2 \quad (5.131)$$

Cette limite a donc été baptisée "seuil d'enchevêtrement total" [3]. Comme nous l'avons indiqué plus haut (paragraphe 5.4.1), ce seuil devrait être aisément observable expérimentalement, si toutefois des molécules du poids moléculaire correspondant peuvent être synthétisées et greffées. Dans cette section, nous donnons une estimation de la valeur de ce seuil pour quelques polymères usuels.

Nous reprenons ici les notations utilisées au paragraphe 3.1.2 pour la modélisation des chaînes polymères:  $l$  est la longueur du monomère,  $b = C_\infty l$  désigne la longueur de Kuhn,  $M$  la masse molaire de la molécule,  $m$  celle du monomère,  $n = M/m$  est le nombre de monomères et  $N = n/C_\infty$  le nombre de segments de Kuhn de la molécule. Le rayon de giration (voir l'équation 3.21) est donné par:

$$R = bN^{1/2} = ln^{1/2}C_\infty^{1/2} \quad (5.132)$$

Enfin, nous utilisons les notations  $M_e$ ,  $n_e$  et  $N_e$  comme au paragraphe 3.4.3 pour la masse d'enchevêtrement, le nombre de monomères et le nombre de segments de Kuhn correspondants; nous notons également  $v_0$  (équation 3.192) le volume par monomère à l'état fondu.

Une transcription directe de la valeur du seuil (équation 5.131), en termes de poids moléculaire, serait donnée par la relation:

$$\frac{M^*}{m} \equiv \left(\frac{M_e}{m}\right)^2 \quad (C_\infty = 1, v_0 = l^3) \quad (5.133)$$

En réalité, cette expression n'est valable que pour une chaîne idéalement flexible (conditions indiquées).

Un calcul précis peut se faire selon le principe exposé dans la présentation du modèle binaire (paragraphe 5.3.5), soit par une approche globale, soit par une approche locale. Nous présentons ici simplement l'approche globale. L'approche globale consiste à comparer le nombre  $n_{\text{ch}}$  de chaînes présentes dans le volume moyen  $R^3$  occupé par une chaîne donnée (équation 5.36) au nombre  $e$  d'enchevêtrements disponibles le long de la chaîne considérée (équation 5.38). Le rayon de giration de la molécule est donné par l'équation 5.132 ci-dessus, et le volume moyen occupé par tous les monomères d'une chaîne est  $v = nv_0$ . Le nombre  $n_{\text{ch}}$  de chaînes présentes dans le volume de la chaîne considérée s'écrit donc:

$$n_{\text{ch}} = \frac{R^3}{nv_0} = \frac{l^3}{v_0} \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} C_\infty^{3/2} \quad (5.134)$$

Quant aux enchevêtrements disponibles le long de la chaîne considérée, il y en a un par masse d'enchevêtrement  $M_e$ ; ils sont donc au nombre de:

$$e = \frac{M}{M_e} \quad (5.135)$$

Le poids moléculaire critique  $M^*$  correspondant à l'expression 5.131 est celui pour lequel le nombre  $e$  d'enchevêtrements (équation 5.135) atteint le nombre  $n_{\text{ch}}$  de chaînes présentes (équation 5.134):

$$M^* = \frac{M_e^2}{m} \left(\frac{\sqrt{bl^3}}{v_0}\right)^2 \quad (5.136)$$

où  $b = C_\infty l$  est la longueur de Kuhn. Cette expression apporte une correction importante à la formule écrite de prime abord (équation 5.133). Pour une comparaison directe avec les caractéristiques physiques des polymères considérés, il reste à exprimer le volume moyen  $v_0$  occupé par un monomère en fonction de la masse volumique  $\rho$  du fondu (équation 3.192):

$$v_0 = \frac{m}{\rho N_A}, \quad (5.137)$$

où  $N_A$  désigne le nombre d'Avogadro. L'expression du poids moléculaire critique devient:

$$M^* = \frac{\rho^2 l^6 M_e^2 N_A^2 C_\infty^3}{m^3} \quad (5.138)$$

La table 5.33 indique la valeur concrète de ce poids moléculaire critique pour quelques polymères [3]. Nous avons pris pour  $M_e$ , selon les données disponibles:

Species	$m$ g/mol	ref	$l_0$ Å	$C_\infty$	$T$ K	$M_e$ g/mol	$M_c$ g/mol	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$M_c^*$ kg/mol	$M_c^*$ kg/mol	$\alpha$
PE	14	22	1.54	7.0			5096	(0.802)		14800	
		18	1.54	7.0	463			3800	0.76	5000	4.1
		19	1.54	7.2	373	737			0.802	230	3.9
PVAc	17	22	1.54	9.4			24500	(1.14)		39000	4.4
		18	1.54	9.0	330		24500	1.14		35000	4.6
		19	1.54	9	330	6950			1.14	2800	4.6
HPiP	17.5	22	1.54	6.8			3970	(0.854)		3300	4.5
P $\alpha$ MS	59	19	1.54	6.8	298	1472		0.854	450		4.5
		22	1.54	10.5			28000	(1.04)		49000	4.8
		18	1.54	10.1	473		40700	1.04		21000	5.0
PS	52	19	1.54	10.1	473	10225		1.04	2700		5.0
		22	1.54	10.0			35000	(1.0)		42000	4.9
		18	1.54	10.3	463		35000	0.97		43000	4.8
HPBD (0.43)	17.8	19	1.54	9.4	400	13500		1.007	5300		5.2
		19	1.54	6.4	338	1700		0.832	450		4.9
		22	1.54	7.0			31500	(1.14)		17100	6.4
PMMA	50	18	1.54	8.7	473- 423		31000	1.14		32000	5.1
		19	1.54	8.7	473- 423	6176		1.14	1300		5.1
		19	1.47	6.1	289	1860		0.9	460		5.2
PBD (0.43)	17.2	19	1.47	6.1	289	1860		0.9	460		5.2
PBD (0.99)	26.7	19	1.54	7	306	4280		0.883	1200		5.3
PPO	(14.5)	22	1.49	5.1			5800	(1.00)		5800	5.3
		18	1.49	5.1	298		5800	1.00		5800	5.3
		22	1.47	5.15			5900	(0.9)		5800	5.4
PBD (cis)	13.5	19	1.47	4.9	298	2347		0.9	780		5.7
		19	1.47	5.1	300	1430		0.896	280		5.6
		22	1.54	6.2			6900			3300	5.8
PP	(21)	18	1.54	5.8	463		7000	0.75		2800	6.2
		22	1.47	5.0			7650	(0.9)		4400	6.3
		18	1.47	5.3	298- 243		10000	0.90		9000	5.9
PIB	28	19	1.47	5.3	298	4054		0.9	1480		5.9
		22	1.54	5.0			16000	(0.89)		5600	7.6
		18	1.54	6.2	298		15200	0.89		9600	6.1
PHMA	85	19	1.54	6.2	298	7056		0.89	2100		6.1
		22	1.54	10.0	373	27090		0.95	5700	60000	6.4
		19	1.54	10.3	373	27090		0.95			6.2
PEO	14.6	22	1.49	4.2			4380	(1.08)		2100	6.2
		18	1.49	3.8	298		3600	1.08		1060	6.9
		19	1.49	3.8	298	1500		(1.08)	(184)		6.9
PEBMA	85	22		9.3			42800	(0.995)		11500	6.7
		19	1.54	9.1	373	17632		0.995	1800		6.8
		22	1.54	10.0			114000	(0.927)		56000	7.0
POMA	99	19	1.54	10	373	69691		0.927	21000		7.0
		19	1.54	5.5	373	10694		0.819	2900		7.1
		22	1.46	6.0			24420			8400	7.5
HPBD (0.99)	27.7	18	1.46	5.2			24500	0.97		5500	8.7
		19	1.46	5.2	298	8010		0.97	590		8.7
		19	1.46	5.2	298	8010		0.97	590		8.7

Figure 5.33: Poids moléculaire critique pour plusieurs polymères, calculé à partir de la masse d'enchevêtrement issue des mesures de module élastique ( $M_e$ ) ou de viscosité ( $M_c$ ). Les numéros 18, 19 et 22 correspondent aux références [48], [53] et [116] respectivement.

Figure 5.33: Threshold molecular weight for different polymers. It is calculated from the entanglement mass obtained from elastic modulus ( $M_e$ ) or viscosity ( $M_c$ ) measurements. Numbers 18, 19 et 22 correspond to references [48], [53] and [116] respectively.

- soit la valeur issue de mesures de module élastique (valeur plateau), notée  $M_e$  dans la table;
- soit la valeur de transition de la viscosité du fondu, notée  $M_c$  dans la table.

Ces deux valeurs diffèrent le plus souvent d'un facteur de l'ordre de 3 pour un polymère donné; les valeurs correspondantes calculées du seuil diffèrent donc souvent notablement: elles sont présentées séparément dans la table ( $M_e^*$  et  $M_c^*$ ).

Par ailleurs, les équations de cette étude sont écrites à un facteur numérique multiplicatif près. On ne s'attachera donc pas à la valeur numérique exacte du seuil calculé. *La table 5.33, et plus généralement l'équation 5.138, devraient en revanche permettre une comparaison quantitative du seuil pour des polymères différents.*

#### 5.4.7 Etoiles greffées: un test du modèle

Le greffage de polymères en étoile sur la surface soumise au cisaillement, au lieu de polymères linéaires, devrait permettre un test du modèle des enchevêtrements binaires. Le seuil de poids moléculaire, inaccessible en pratique pour des molécules linéaires (table 5.33), est en effet notablement abaissé dans le cas des étoiles. C'est ce que nous montrons dans ce paragraphe.

Le principe de l'abaissement du seuil est simple. Le poids moléculaire critique du modèle des enchevêtrements binaires (paragraphe 5.3.5) correspond à l'égalité entre le nombre d'enchevêtrements disponibles le long du polymère greffé (équation 5.38) et le nombre de chaînes du fondu présentes dans son volume (équation 5.36). Par rapport à une chaîne linéaire de même longueur que ses bras, une étoile a un rayon de giration égal ou légèrement supérieur; nous avons en effet montré, au paragraphe 4.3.2, que le rayon de giration de l'étoile est peu ou pas du tout influencé par le nombre  $f$  de bras:

$$R \propto \begin{cases} f^{1/3} \\ f^{1/5} \\ f^0 \end{cases} \quad (5.139)$$

selon le régime d'étoile considéré (équations 4.49 à 4.51). Si l'on se place dans le régime de l'étoile gaussienne, en particulier (équation 4.51), le rayon de giration est indépendant du nombre de bras:

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (5.140)$$

Ainsi, si l'on prend par exemple un fondu de même longueur que les bras de l'étoile, le nombre de chaînes présentes dans le volume  $R^3$  est inchangé (équation 5.36):

$$n \simeq N^{1/2} \quad (5.141)$$

A l'inverse, puisque les  $f$  bras de l'étoile sont présents dans ce volume, le nombre  $e$  d'enchevêtrements disponibles est augmenté d'autant par rapport au cas de la chaîne linéaire ( $f = 1$ , équation 5.38):

$$e \simeq f \frac{N}{N_e} \quad (5.142)$$

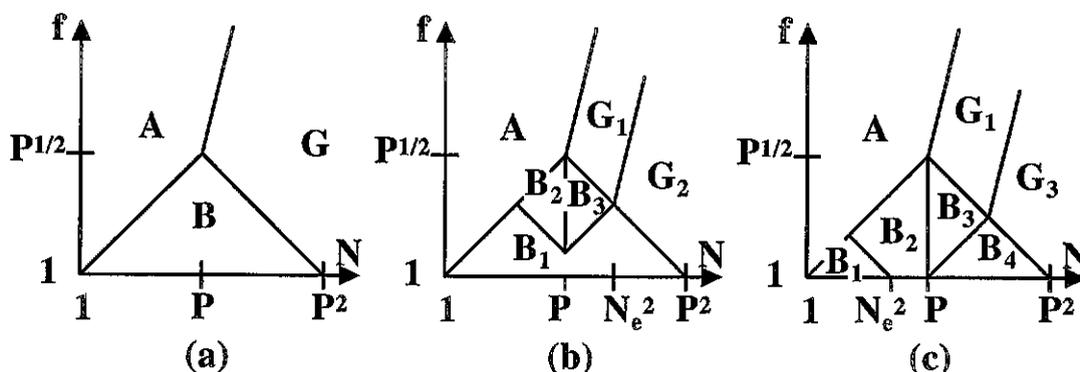


Figure 5.34: Captage d'une étoile à faible vitesse. (a) Diagramme des régimes statiques de l'étoile; la zone G correspond aux zones C, D, E et F de la figure 4.11. (b) Captage si  $P \leq N_e^2$ . (c) Captage si  $P \geq N_e^2$ . Les différentes expressions du captage sont:  $X \simeq 0$  (A),  $X \simeq fN/N_e$  (B1, G2),  $X \simeq N^{1/2}$  (B2),  $X \simeq N^{3/2}/P$  (B3),  $X \simeq N^{9/5} f^{3/5} P^{-8/5}$  (G1) et  $X \simeq fN/P^{1/2}$  (B4, G3).

Figure 5.34: Trapping number of a star at low velocities. (a) Diagramme of the static regimes of the star; zone G corresponds to zones C, D, E et F of figure 4.11. (b) Trapping number when  $P \leq N_e^2$ . (c) Trapping number when  $P \geq N_e^2$ . The various expressions for the trapping number are the following:  $X \simeq 0$  (A),  $X \simeq fN/N_e$  (B1, G2),  $X \simeq N^{1/2}$  (B2),  $X \simeq N^{3/2}/P$  (B3),  $X \simeq N^{9/5} f^{3/5} P^{-8/5}$  (G1) et  $X \simeq fN/P^{1/2}$  (B4, G3).

Ces deux équations indiquent que le poids moléculaire critique est abaissé d'un facteur important par rapport à l'expression 5.41:

$$N_{\text{étoile}}^* \simeq \frac{N_e^2}{f^2} \quad (5.143)$$

Nous avons calculé ci-dessus le seuil dans un cas particulier. La figure 5.34 reprend le diagramme des différents régimes de l'étoile, calculés au chapitre 4 (figure 4.11), et indique l'expression du captage  $X$  de l'étoile, à basse vitesse (étoile non déformée). Nous ne détaillons pas ici les calculs correspondant à ces expressions<sup>11</sup>.

Le poids moléculaire critique est notablement diminué dans le cas d'une étoile. Si l'on parvient à effectuer la synthèse et le traitement de surface correspondant, on peut donc espérer observer le seuil. De part et d'autre du seuil, en effet, le glissement a un comportement qualitativement différent, similaire au cas des chaînes greffées linéaires (paragraphe 5.4.1 et figure 5.22). Sans pour autant mener tous les calculs dans le détail [3], nous montrons ci-dessous les éléments principaux de ce résultat.

### Etoile sous écoulement

Sous l'effet d'une force de friction suffisante, les bras d'une étoile greffée s'étirent (figure 5.35). Le volume  $\Omega$  occupé par les bras de l'étoile est de longueur  $L$  et d'extension transversale  $R_{\perp}$ , comme pour une chaîne unique (paragraphe 3.1.3). La taille  $\Lambda = ag_{\Lambda}^{1/2}$

<sup>11</sup>On pourra consulter la référence [3].

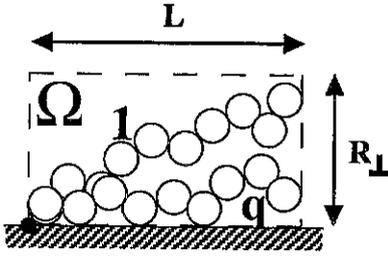


Figure 5.35: Étoile greffée sous écoulement. Chaque bras est constitué d'un chapelet de blobs de dimension  $\Lambda$ , comme une chaîne étirée unique. Le volume  $\Omega$  occupé s'étend sur une longueur  $L$  et sur une distance transversale  $R_{\perp}$ . Celle-ci est de l'ordre du rayon de giration pour une étoile gaussienne.

Figure 5.35: Grafted star under flow. Each arm is a string of blobs of size  $\Lambda$ , like a single stretched chain. The pervaded volume  $\Omega$  has length  $L$  and width  $R_{\perp}$ . The transverse dimension  $R_{\perp}$  is of the order of the radius of gyration for a Gaussian star.

des blobs est liée à la force totale  $F_V$  exercée sur l'étoile:

$$F_V = f \frac{kT}{\Lambda} \quad (5.144)$$

où le facteur  $f$  traduit le fait que la force totale est répartie entre les différents bras. Considérons pour simplifier une étoile dans le régime gaussien ( $f^2 \leq N \leq P^2 f^{-2}$ , voir le paragraphe 4.3.2). En fonction du volume

$$\Omega = LR_N^2 = \frac{Na^4}{\Lambda}, \quad (5.145)$$

on peut évaluer le captage  $X$  de l'étoile qui mène à la force  $F_V$  (équation 5.144 ci-dessus). On montrerait, par des calculs détaillés tels que ceux du paragraphe 5.4.1, que celui-ci s'écrit:

$$X_{\text{étoile}} = \min \left\{ \frac{\Omega}{Pa^3}, f \frac{N}{N_e}, \frac{fN}{P^{1/2}} \right\} \quad (\Lambda \geq R_P) \quad (5.146)$$

$$X_{\text{étoile}} = \min \left\{ \frac{\Omega}{Na^3}, f \frac{N}{N_e}, \frac{fN}{g_{\Lambda}^{1/2}} \right\} \quad (\Lambda \leq R_P) \quad (5.147)$$

Considérons par exemple le cas particulier où les bras de l'étoile et les molécules du fondu ont même longueur, inférieure au seuil initial  $N^*$  inaccessible:

$$N = P < N_e^2 \quad (5.148)$$

Le captage de l'étoile s'écrit alors plus simplement:

$$X_{\text{étoile}} = \min \left\{ \frac{\Omega}{Na^3}, f \frac{N}{N_e} \right\} \quad (\Lambda \geq R_P) \quad (5.149)$$

La valeur minimale de  $\Omega$  correspond au début de l'élongation ( $L \simeq R_N$ ). La condition pour qu'il existe un régime où  $\Omega/Na^3 < fN/N_e$ , s'écrit donc:

$$N \geq \frac{N_e^2}{f^2} \quad (5.150)$$

Dans ce cas, à faible élongation, le captage s'écrit:

$$X_{\text{étoile}} = \frac{\Omega}{Na^3} = \frac{N}{g_{\Lambda}^{1/2}} \quad (5.151)$$

Par un raisonnement analogue à celui du paragraphe 5.4.1, on montre alors que pour

$$V \simeq V_0 = \frac{kT}{a^2 \eta_P^{\text{rep}}} \frac{f}{N} \quad (5.152)$$

(expression à comparer à l'équation 5.55 pour une chaîne linéaire), l'étoile s'étire brusquement, jusqu'à ce que les blobs vérifient:

$$g_{\Lambda} \simeq \frac{N_e^2}{f^2} \quad (5.153)$$

(voir l'équation 5.150). Au-delà, le captage  $X_{\text{étoile}} = fN/N_e$  ne dépend plus de l'élongation, et l'étirement s'effectue de manière progressive.

Ce comportement microscopique des étoiles greffées de taille supérieure au nouveau seuil (équation 5.150) se traduit par une longueur d'extrapolation qui varie en fonction de la vitesse de glissement de manière tout-à-fait semblable au cas de chaînes linéaires qui seraient au-dessus du seuil initial (équation 5.41, figure 5.22c). Notons que la chute de la longueur d'extrapolation entre les deux valeurs plateau, pour  $V \simeq V_0$ , est d'un facteur:

$$\frac{b_0}{b_1} = \left( \frac{N}{N_{\text{étoile}}^*} \right)^{1/2}, \quad (5.154)$$

aisément observable dès lors que l'on a dépassé le seuil 5.150.

Nous avons implicitement supposé ci-dessus que l'étoile était greffée à la paroi par son centre. Les résultats sont en fait peu affectés si l'on suppose que l'étoile est ancrée par l'extrémité de l'un de ses bras: on montre aisément que la friction due au bras d'ancrage (qui est très étiré) est négligeable devant la contribution des autres bras. L'étoile se comporte donc alors comme si elle avait un bras de moins et qu'elle était greffée par son centre.

*Nous avons mené les calculs dans un cas particulier (équation 5.148), qui a permis de montrer que le greffage d'étoiles plutôt que de chaînes linéaires, sur la surface, permettrait de mettre en évidence le seuil de poids moléculaire, s'il existe dans la réalité, et donc de tester le modèle des enchevêtrements binaires.*

## 5.5 Concepts et modélisations microscopiques II

Dans les sections 5.3 et 5.4, nous avons présenté le modèle des enchevêtrements binaires. Dans cette section, nous présentons une autre approche de la modélisation de la friction du fondu sur les chaînes greffées. Cette nouvelle approche confirme et prolonge les résultats du modèle des enchevêtrements binaires.

Nous avons évoqué, à la fin du chapitre 3 (paragraphe 3.4.5 sur les polymères branchés), le mécanisme de renouvellement du tube d'une chaîne donnée. Il s'agit des conséquences

du coulisement (par reptation) des chaînes environnantes qui constituent le tube d'Edwards de la chaîne considérée. Dans cette section, nous décrivons plus précisément ce mécanisme. Nous décrivons d'abord de façon précise la reptation des chaînes: non plus du point de vue de la chaîne en reptation elle-même, mais du point de vue local, l'effet collectif des chaînes en reptation dans une région donnée de l'espace (paragraphe 5.5.1). Nous décrivons ensuite la dynamique résultante de renouvellement du tube d'une chaîne donnée (paragraphe 5.5.2). En appliquant cette approche au cas d'une chaîne greffée, on retrouve les prédictions du modèle des enchevêtrements binaires; nous traitons ainsi différents concepts évoqués jusqu'ici: friction à basse vitesse et poids moléculaire critique (paragraphe 5.5.3), comportement à haute vitesse (paragraphe 5.5.4). Nous évoquons également le mécanisme de réarrangement des greffons (paragraphe 5.5.5).

### 5.5.1 Reptation: visite des chaînes

Dans un fond de chaînes  $P$ , considérons un volume  $\Lambda^3$  de l'espace, avec:

$$\Lambda = ag_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.155)$$

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la cinétique des brins de chaîne qui traversent ce volume. La cinétique de la reptation aux temps courts, inférieurs au temps de reptation<sup>12</sup>

$$T_{\text{rep}}(P) = \tau_0 \cdot \frac{P^3}{N_e^2}, \quad (5.156)$$

a été abordée au chapitre 3 (équations 3.180 et 3.181). Pour l'extrémité d'une chaîne, un déplacement d'une distance  $\Lambda$  correspond à une fraction  $g_{\Lambda}$  de la longueur totale de son tube. Puisque le mouvement de reptation est diffusif, le temps correspondant à une diffusion sur cette distance s'écrit:

$$t_{\Lambda} = T_{\text{rep}}(P) \left( \frac{g_{\Lambda}}{P} \right)^2 \quad (5.157)$$

L'extrémité se déplace donc d'une distance  $\Lambda$  pendant chaque intervalle de temps  $t_{\Lambda}$ .

Dans le volume  $\Lambda^3$ , le nombre moyen d'extrémités présentes s'écrit<sup>13</sup>:

$$\frac{\Lambda^3}{Pa^3} \quad (5.158)$$

Chacune de ces extrémités y séjourne un temps  $t_{\Lambda}$  environ. La fréquence de traversée du volume  $\Lambda^3$  par une extrémité de chaîne s'écrit donc:

$$\omega_{\Lambda} \simeq \frac{1}{t_{\Lambda}} \frac{\Lambda^3}{Pa^3} \quad (5.159)$$

<sup>12</sup>Voir l'équation 3.186

<sup>13</sup>Ce nombre (équation 5.158) peut être supérieur ou inférieur à l'unité. Dans ce dernier cas, il représente la probabilité qu'à un instant quelconque, une extrémité de chaîne se trouve dans le volume  $\Lambda^3$  considéré. Cette distinction est cependant sans incidence sur la suite.

Remarquons que cette fréquence de passage d'une extrémité de chaîne dans le volume considéré s'écrit encore:

$$\omega_\Lambda \simeq \frac{g_\Lambda^{1/2}}{\sqrt{t_\Lambda T_{\text{rep}}(P)}} \quad (5.160)$$

Puisque le volume contient environ

$$\frac{\Lambda^3}{g_\Lambda a^3} = g_\Lambda^{1/2} \quad (5.161)$$

brins de chaîne, l'expression 5.160 indique que le temps moyen de séjour d'un *brin* (il ne s'agit plus d'une extrémité) dans le volume  $\Lambda^3$  considéré vaut environ:

$$t_\Lambda^{\text{brin}} \simeq \sqrt{t_\Lambda T_{\text{rep}}(P)} = T_{\text{rep}} \frac{g_\Lambda}{P} \quad (5.162)$$

Ce résultat est *a priori* contre-intuitif: on pourrait penser que le temps typique de séjour d'un brin est de l'ordre du temps de reptation. Il est crucial, pour la suite, de comprendre l'origine de ce résultat 5.162; il résulte en fait de l'effet combiné de deux mécanismes complémentaires de disparition d'un brin une fois qu'il s'est introduit dans le volume  $\Lambda^3$ :

- La plupart des chaînes, qui se sont introduites dans le volume  $\Lambda^3$  par une de leurs extrémités, en ressortent en sens inverse; c'est donc la même extrémité qui traverse de nouveau le volume. Ce processus est assez rapide.
- Quelques chaînes, qui se sont introduites dans le volume  $\Lambda^3$  par une de leurs extrémités, finissent par s'être engagées sur toute leur longueur; c'est alors la seconde extrémité qui traverse le volume et marque le départ du brin considéré. Ce processus dure en moyenne  $T_{\text{rep}}$ .

On peut décrire ce double mécanisme d'échappement du brin par une analogie entre la reptation de la chaîne et la marche aléatoire unidimensionnelle d'une particule à partir de l'origine (figure 5.36). Si la chaîne considérée entre dans le volume  $\Lambda^3$  situé à l'origine au temps  $t = 0$ , appelons en effet  $N(t)$  le nombre de monomères situés du même côté du volume origine, à la date  $t$  (figure 5.36a). Ce nombre  $N(t)$  est une variable aléatoire du temps à valeurs entières (nombre de monomères). Du fait de la nature diffusivo-reptative du processus de reptation, le comportement de cette variable aléatoire est équivalent à celui d'une marche aléatoire (unidimensionnelle). On peut prendre comme pas élémentaire de cette marche aléatoire les quantités correspondant au transfert d'un blob de la chaîne à travers le volume origine: nombre  $g_\Lambda$  de monomères (équation 5.155) et intervalle de temps  $t_\Lambda$  (équation 5.157). Les deux mécanismes d'échappement du brin, décrits ci-dessus, correspondent alors d'une part au retour de la marche aléatoire à l'origine ( $N(t) = 0$ ), et d'autre part au cas où la marche aléatoire atteint la valeur maximale (toute la chaîne est passée par le volume origine, soit  $N(t) = N$ ) avant même d'être revenue une seule fois à l'origine (figure 5.36b).

Les lois statistiques classiques sur les marches aléatoires<sup>14</sup> fournissent les résultats suivants. La probabilité de retour à l'origine au temps  $t$  s'écrit, en négligeant un facteur

<sup>14</sup>Voir par exemple la référence [117].

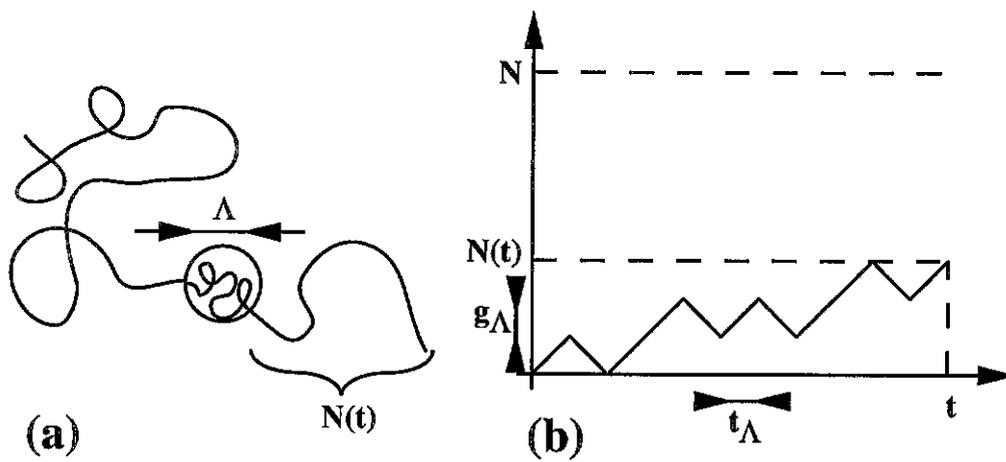


Figure 5.36: (a) Reptation d'une chaîne dont l'extrémité a traversé le blob origine au temps  $t = 0$ ; au temps  $t > 0$ ,  $N(t)$  monomères de la chaîne sont de l'autre côté du blob origine. La chaîne se dégage du blob lorsqu'elle a rebroussé chemin ( $N(t) = 0$ ) ou lorsque l'autre extrémité traverse le blob ( $N(t) = N$ ). (b) Marche aléatoire équivalente. Le pas de temps est  $t_\Lambda$  (équation 5.157); le déplacement correspondant à ce pas de temps est de  $g_\Lambda$  monomères.

Figure 5.36: (a) Reptation of a chain whose end went through the blob at the origin at time  $t = 0$ ; at times  $t > 0$ ,  $N(t)$  monomers from the chain are located on the other side of the origin blob. The chain disengages from the blob either when it has gone back ( $N(t) = 0$ ) or when its other end goes through the blob ( $N(t) = N$ ). (b) Equivalent random walk. The time step is  $t_\Lambda$  (equation 5.157); the corresponding displacement is  $g_\Lambda$  monomers.

numérique:

$$p \left[ N(t) = 0, t \pm \frac{t_\Lambda}{2} \right] \simeq (t/t_\Lambda)^{-3/2} \quad (5.163)$$

Si l'on tient compte du second mécanisme d'échappement, le retour à l'origine doit être ignoré au-delà d'un temps de l'ordre du temps de reptation. Les marches aléatoires qui reviennent au bout d'un temps plus long ont en effet toutes les chances d'avoir dépassé  $N(t) = N$  depuis  $t = 0$ . Ainsi, on peut schématiquement séparer les marches aléatoires issues de l'origine en deux classes.

Les marches aléatoires qui reviennent à l'origine en un temps  $t \leq T_{\text{rep}}$  correspondent aux chaînes qui se dégagent du volume origine en sens inverse par rapport à leur entrée dans ce volume. Le temps moyen mis par ces chaînes pour ressortir du volume origine par ce premier mécanisme s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle t \rangle_1 &= \sum_{x=1}^{T_{\text{rep}}/t_\Lambda} x t_\Lambda \cdot p \left[ N(x t_\Lambda) = 0, x t_\Lambda \pm \frac{t_\Lambda}{2} \right] \\ &= t_\Lambda \sum_{x=1}^{T_{\text{rep}}/t_\Lambda} x^{-1/2} \simeq \sqrt{t_\Lambda T_{\text{rep}}} \end{aligned} \quad (5.164)$$

Ces marches aléatoires constituent la très grande majorité (elles sont en proportion  $q_1 = 1 - q_2 \simeq 1$ , où  $q_2$  est donnée par l'équation 5.165) de celles qui partent de l'origine en  $t = 0$ .

Les marches aléatoires qui atteignent  $N(t) = N$  avant d'être repassées par l'origine sont, schématiquement, celles qui reviendraient à l'origine à une date postérieure à  $t \simeq T_{\text{rep}}$ . La proportion  $q_2$  des marches aléatoires qui correspondent à ce second mécanisme d'échappement du brin, s'écrit:

$$q_2 = \sum_{x=T_{\text{rep}}/t_\Lambda}^{\infty} p \left[ N(x t_\Lambda) = 0, x t_\Lambda \pm \frac{t_\Lambda}{2} \right] \simeq \left( \frac{t_\Lambda}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/2} \quad (5.165)$$

Le temps de séjour de ces chaînes-là dans le volume origine est bien sûr de l'ordre de:

$$\langle t \rangle_2 \simeq T_{\text{rep}}(P) \quad (5.166)$$

Ainsi, le temps moyen que met une chaîne à s'extraire du volume origine à partir du moment où l'une de ses extrémités s'y est engagée, s'écrit:

$$\langle t \rangle = q_1 \langle t \rangle_1 + q_2 \langle t \rangle_2 \simeq \sqrt{t_\Lambda T_{\text{rep}}(P)} = t_\Lambda^{\text{brin}} \quad (5.167)$$

Dans cette expression, la contribution des deux termes est du même ordre de grandeur. La conjugaison des deux mécanismes d'échappement explique donc bien la valeur  $t_\Lambda^{\text{brin}}$  du temps de séjour moyen de chaque brin dans le volume  $\Lambda^3$  considéré (équation 5.162), intermédiaire entre le temps  $t_\Lambda$  de déplacement de la chaîne sur une distance  $\Lambda$  et son temps de reptation  $T_{\text{rep}}(P)$ .

Les résultats qui précèdent indiquent que parmi les brins qui s'introduisent (à la fréquence  $\omega_\Lambda$ ) dans le volume  $\Lambda^3$  considéré, la plupart (fraction  $q_1 = 1 - (t_\Lambda/T_{\text{rep}}(P))^{1/2}$ ) ressortent rapidement, en un temps moyen  $t_\Lambda^{\text{brin}}$ , et quelques-uns (fraction  $q_2 = (t_\Lambda/T_{\text{rep}}(P))^{1/2}$ )

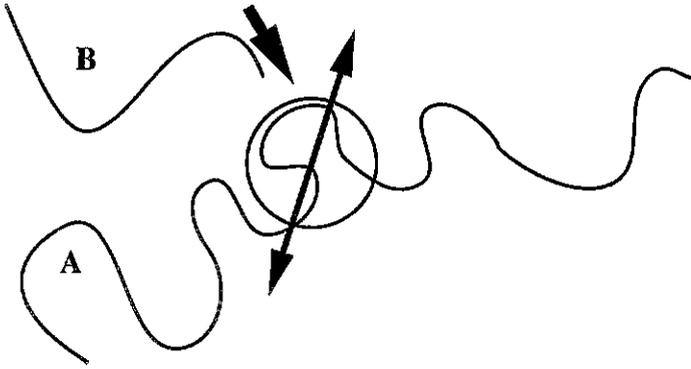


Figure 5.37: Mécanisme de renouvellement du tube. Le tube de la chaîne  $A$  est délimité par des chaînes  $B$  environnantes. La reptation de celles-ci entraîne leur remplacement progressif par de nouvelles chaînes. Leur position différant quelque peu de celle des anciennes chaînes, ce remplacement donne lieu à une fluctuation de position de chaque blob constituant le tube.

Figure 5.37: Tube renewal mechanism. The tube of chain  $A$  is bounded by neighbouring chains  $B$ . Due to their reptation movements, they are progressively replaced by new chains. The positions of the new chains differ slightly from those of previous chains, so that the position of each blob of the  $A$  tube fluctuates.

séjournent environ  $T_{\text{rep}}$  dans le volume. De ce fait, le nombre moyen de brins "rapides" présents dans le volume à une date quelconque vaut environ:

$$t_{\Lambda}^{\text{brin}} \cdot q_1 \omega_{\Lambda} \simeq g_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.168)$$

De même, le nombre moyen de brins "lents" présents s'écrit:

$$T_{\text{rep}} \cdot q_2 \omega_{\Lambda} \simeq g_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.169)$$

Ainsi, à une date donnée, le volume contient, en nombre à peu près égal, des brins "rapides" dont la présence dans le volume sera en moyenne de  $t_{\Lambda}^{\text{brin}}$  (équation 5.162), et des brins "lents" dont la durée de séjour dans le volume est de l'ordre de  $T_{\text{rep}}(P)$ .

### 5.5.2 Renouvellement du tube

Considérons une chaîne  $A$ . Du fait de la reptation de toutes les chaînes, et en particulier de celles qui constituent l'enveloppe du tube, celui-ci est en perpétuel renouvellement. Ce mécanisme de renouvellement du tube donne lieu non seulement au remplacement des chaînes  $B$  qui constituent le tube de la chaîne par de nouvelles molécules, mais aussi à la fluctuation locale du tube de la chaîne  $A$ . En effet, les nouvelles chaînes  $B$  (figure 5.37) s'immiscent au voisinage de la chaîne  $A$ , mais jamais exactement au même endroit que celles qui sont parties quelque temps plus tôt (elles peuvent par exemple passer au-dessus de la chaîne  $A$ , alors que les brins précédents étaient situés en-dessous). Il en résulte une fluctuation de la position de chaque élément de tube de la chaîne  $A$  (figure 5.37). Les premières théories quantitatives du renouvellement du tube sont dues à Klein [99] et à Daoud et de Gennes [100].

Essayons de quantifier ce processus. Considérons un blob du tube de la chaîne  $A$ , de taille  $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ . Du fait des mouvements de chaîne, sa position fluctue. Les visites de chaînes dans ce blob  $\Lambda = \Lambda_e$  ont été décrites de façon précise au paragraphe 5.5.1 précédent. Retenons qu'à un instant donné, parmi les  $N_e^{1/2}$  brins de chaîne présents, environ la moitié sont "rapides" (équation 5.162 ou 5.164 appliquée à  $g_\Lambda \equiv N_e$ ) et séjourneront en moyenne dans le blob pendant seulement:

$$\langle t \rangle_{\text{rapide}} \simeq \frac{N_e}{P} T_{\text{rep}}(P) \quad (5.170)$$

L'autre moitié est constituée de brins "lents" (les chaînes correspondantes reptent sur toute leur longueur avant de s'extraire du blob) qui séjournent pendant une durée (équation 5.166) de l'ordre du temps de reptation:

$$\langle t \rangle_{\text{lent}} \simeq T_{\text{rep}}(P) \quad (5.171)$$

Pendant un temps de reptation, le nombre de brins rapides qui pénètrent dans le blob considéré et en ressortent est très élevé. Ils donnent lieu à une fluctuation du blob à petite échelle. Mais la chaîne  $A$  considérée est toujours soumise, pendant cette durée, aux contraintes exercées par les brins lents qui ne sont pas encore renouvelés (équation 5.171). On peut donc affirmer que l'ordre de grandeur du temps mis par le blob pour fluctuer de sa propre taille est donné par le temps de reptation des chaînes environnantes. Si  $D_{\text{RT}}(N_e)$  désigne la constante de diffusion qui décrit la fluctuation de position de ce blob, on peut donc écrire:

$$D_{\text{RT}}(N_e) = \frac{\Lambda_e^2}{T_{\text{rep}}(P)} \cdot \frac{1}{k_{\text{RT}}} \quad (5.172)$$

où la constante  $k_{\text{RT}}$  caractérise l'ampleur exacte du phénomène. Cette constante de diffusion permet d'écrire (relation d'Einstein) un coefficient de friction pour ce blob dans le fondu environnant à faible vitesse (voir l'équation 3.186):

$$\zeta_{\text{RT}}(N_e) = \frac{kT}{D_{\text{RT}}(N_e)} = k_{\text{RT}} \cdot \zeta_0 \frac{P^3}{N_e^2} \quad (5.173)$$

### 5.5.3 Friction à basse vitesse II

Le coefficient de friction d'un blob  $\Lambda_e$  dans le fondu (équation 5.173 ci-dessus) permet de calculer immédiatement la friction totale d'une chaîne  $N$ :

$$\zeta_{\text{RT}}(N) = \frac{N}{N_e} \zeta_{\text{RT}}(N_e) = K_{\text{RT}} \cdot \zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3} \quad (5.174)$$

Le coefficient  $K_{\text{RT}}$  inclut, outre la constante  $k_{\text{RT}}$ , d'éventuelles corrélations de mouvement<sup>15</sup> entre les blobs  $\Lambda_e$ . L'expression ci-dessus suppose que le mécanisme de friction que nous venons de décrire, conséquence du processus de renouvellement du tube, ne s'accompagne d'aucune interaction hydrodynamique. En analysant (ci-dessous) le rôle de ces interactions hydrodynamiques, nous serons amenés à faire un choix pour la constante  $K_{\text{RT}}$ .

<sup>15</sup>De telles corrélations sont incorporées dans d'autres approches; elles conduisent à une dépendance de  $K_{\text{RT}}$  en fonction de la longueur  $N$  de la molécule considérée ou de la masse  $P$  des molécules du fondu. Nous pensons qu'il n'y a pas de telles corrélations. Nous discutons ce point au paragraphe 5.7.1.

### Interactions hydrodynamiques

Au paragraphe 5.4.3, nous avons présenté un formalisme permettant de déterminer les conditions dans lesquelles les interactions hydrodynamiques deviennent prépondérantes. Il s'agissait du modèle du glissement fondé sur le mécanisme de coulissement forcé des chaînes du fondu (paragraphe 5.3.1), avec l'un ou l'autre modèle de captage (paragraphe 5.3.5). Nous appliquons ici cette approche à la friction élémentaire ci-dessus (équation 5.174) issue du renouvellement du tube.

Nous ne présentons pas le détail des calculs, comme au paragraphe 5.4.3, pour déterminer la transition entre la friction additive choisie et la friction de Stokes: nous utilisons plus simplement le fait, vérifié alors *a posteriori*, que la friction réelle est toujours la plus faible des deux. Ainsi, dans le cas présent, la friction réelle subie par la chaîne  $N$  s'écrit:

$$\begin{aligned}\zeta(N) &= \min\{\zeta_{\text{RT}}(N), \zeta_{\text{Stokes}}(N)\} \\ &= \min\left\{K_{\text{RT}}\zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3}, aN^{1/2}\eta_P\right\} \quad (N \leq P^2)\end{aligned}\quad (5.175)$$

où  $\eta_P$  désigne la viscosité (réelle) du fondu. Si l'on fait l'identification entre la viscosité réelle  $\eta_P$  et l'expression  $\eta_P^{\text{rep}}$  issue des modèles de reptation (équation 3.219), alors la transition entre les deux formes de la friction ci-dessus (équation 5.175) s'effectue pour:

$$N = \frac{N_e^2}{K_{\text{RT}}^2} \quad (5.176)$$

L'expression de la friction est donc:

$$\zeta(N) = K_{\text{RT}}\zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3} \quad (N \leq N_e^2/K_{\text{RT}}^2, P \geq N_e) \quad (5.177)$$

$$\zeta(N) = K_{\text{RT}}\zeta_0 \frac{N^{1/2}P^3}{N_e^2} \quad (N \geq N_e^2/K_{\text{RT}}^2, P \geq N_e) \quad (5.178)$$

Rappelons que dans le cas d'un fondu non-enchevêtré ( $P \leq N_e$ ), la friction s'écrit (équations 5.96 et 5.97):

$$\zeta(N) = N\zeta_0 \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.179)$$

$$\zeta(N) = N^{3/5}P^{4/5}\zeta_0 \quad (N \geq P^2, P \leq N_e) \quad (5.180)$$

Pour que les expressions concernant le fondu enchevêtré (équations 5.177 et 5.178) et le fondu non-enchevêtré (équations 5.179 et 5.180) coïncident à la transition d'enchevêtrement  $P \simeq N_e$ , on constate qu'il faut imposer:

$$K_{\text{RT}} \equiv 1 \quad (5.181)$$

Cette valeur de la constante étant désormais fixée, remarquons que la friction du fondu enchevêtré (équations 5.177 et 5.178) correspond exactement à celle obtenue avec le modèle de coulissement forcé et des enchevêtrements binaires (équations 5.105 et 5.106):

$$\zeta(N) = \zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3} \quad (N \leq N_e^2, P \geq N_e) \quad (5.182)$$

$$\zeta(N) = \zeta_0 \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \quad (N \geq N_e^2, N \leq P^2, P \geq N_e) \quad (5.183)$$

Le même raisonnement qu'au paragraphe 5.4.3 fournit donc la friction de Stokes (équation 5.104) pour une chaîne gonflée:

$$\zeta(N) = \frac{N^{3/5} P^{14/5}}{N_e^2} \zeta_0 \quad (N \geq P^2, P \geq N_e) \quad (5.184)$$

### Poids moléculaire critique et greffage saturant

Les résultats présentés ci-dessus, issus de la modélisation de la friction à partir du renouvellement du tube, sont donc en accord avec ceux du modèle binaire. En particulier, le poids moléculaire critique

$$N^* = N_e^2 \quad (5.185)$$

y apparaît clairement comme la transition entre deux régimes (équations 5.182 et 5.183).

Le greffage saturant (paragraphe 5.3.5) est en fait également une transition du type Rouse-Stokes et s'explique donc aussi dans le cadre du renouvellement du tube.

**Fondu de chaînes longues.** Si les chaînes du fondu sont plus grosses que les chaînes greffées ( $P > N$ ), les obstacles fixes  $N$  ont un effet plus important à mesure qu'ils sont plus nombreux. Mais puisque leur extension  $R_N$  au-dessus de la paroi est très inférieure à la taille  $R_P$  des molécules du fondu, leur effet est similaire à celui de chaînes  $P$  dont le centre de gravité serait situé en-dessous de la paroi, à une distance de l'ordre de  $R_P$  (figure 5.38). Une condition dite *de Stokes*, dans ce cas d'un fondu, correspond donc à une longueur d'extrapolation de l'ordre du rayon de giration des molécules:

$$b \simeq R_P = aP^{1/2} \quad (5.186)$$

Par comparaison avec l'expression de la longueur d'extrapolation en régime de faible greffage (équation 5.53),

$$b = a \frac{N_e}{N\sigma} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}}, \quad (5.187)$$

on retrouve la densité de greffage marquant le début du greffage saturant (équation 5.60):

$$\sigma^* = \frac{N_e}{NP^{1/2}} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.188)$$

**Fondu de chaînes courtes** Dans le cas où les chaînes du fondu sont de taille inférieure à l'épaisseur de la couche (figure 5.39), une condition dite *de Stokes* conduirait similairement à une longueur d'extrapolation plus faible que l'épaisseur de la couche greffée: le profil de vitesse s'annule au sein même de la couche. Dans ce régime, tous les calculs menés jusqu'ici doivent être modifiés, puisqu'ils évaluent l'effet global de la couche en supposant une vitesse uniforme dans l'épaisseur (c'est-à-dire  $b \gg h$ ). Une détermination du profil de vitesse dans ce régime devrait en outre prendre en compte les corrections de profil de la brosse, de type Milner-Witten-Cates (que nous n'avons pas eu à considérer ici, puisque l'effet concernait toute la brosse). Une détermination du seuil de ce régime est présentée au paragraphe 5.7.2 (équations 5.261 à 5.263).

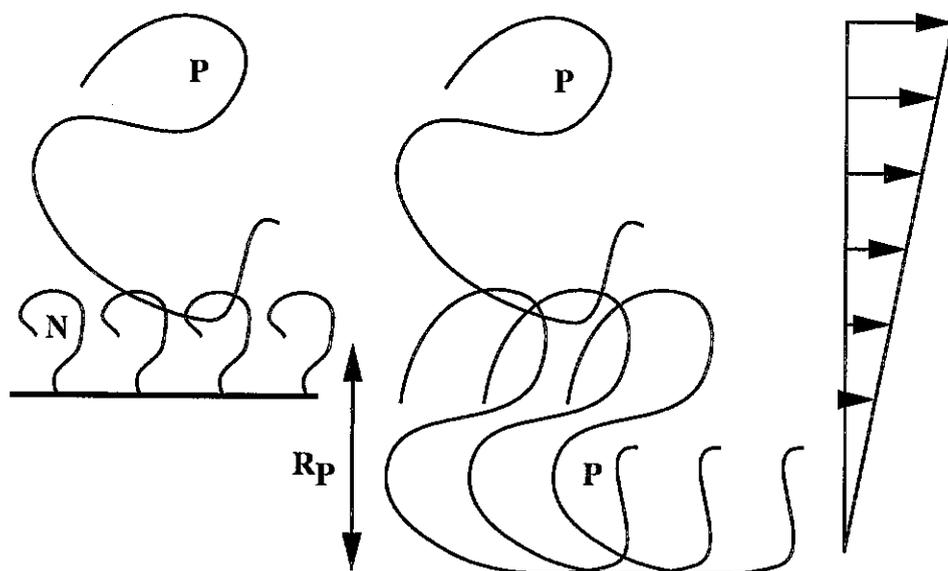


Figure 5.38: Greffage saturant pour  $P > N$ . Les chaînes greffées  $N$  sont présentes jusqu'à une distance  $R_N$  de la paroi. Si elles sont suffisamment nombreuses, elles se comportent comme des chaînes  $P$  dont le centre de gravité serait situé à une distance  $R_P$  en-dessous de l'extrémité de la brosse. Le profil de vitesse s'extrapole donc à zéro à cet endroit-là: la longueur d'extrapolation minimale que l'on puisse obtenir est de l'ordre du rayon de giration  $R_P$  des molécules du fondu.

Figure 5.38: Saturated grafting for  $P > N$ . Grafted chains ( $N$ ) are present up to a distance  $R_N$  from the wall. If they are sufficiently densely grafted, they globally behave like  $P$  chains with their centres of gravity located at a distance  $R_P$  below the brush outer edge. The velocity profile then extrapolates to zero there: the smallest possible extrapolation length is of the order of the radius of gyration  $R_P$  of the melt chains.

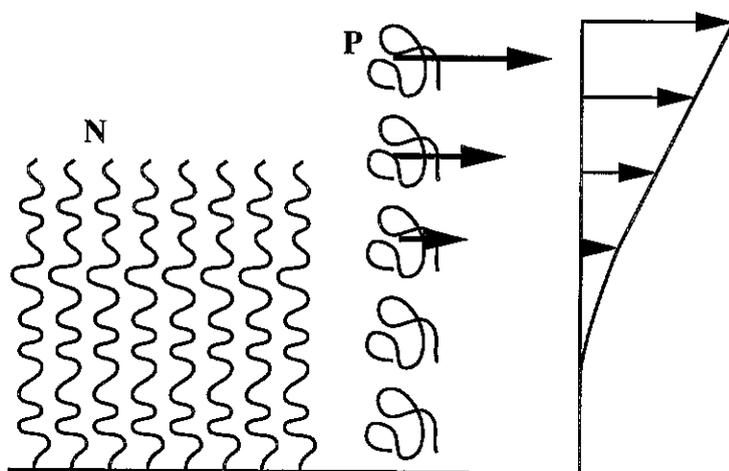


Figure 5.39: Fondu de chaînes courtes ( $P < N$ ). Si le greffage de la brosse est suffisant, le profil de vitesse s'annule au sein même de la brosse.

Figure 5.39: Melt of short chains ( $P < N$ ). If grafting is dense enough, the velocity vanishes within the brush.

### 5.5.4 Haute vitesse II

L'analyse des conséquences de l'approche "renouvellement du tube" pour les régimes d'écoulement à haute vitesse permet d'étudier le régime marginal et la gamme de vitesses au-delà de  $V^{**}$ .

#### Régime marginal

Le régime marginal (élongation constante dans une large gamme de vitesses, avec des blobs de taille  $\Lambda_e$ ) a été décrit en détail au paragraphe 5.3.2, dans l'approche du coulisement forcé. L'essentiel de l'argumentation donnée alors demeure valable dans l'approche "renouvellement du tube". Prenons l'interprétation tige-fleur (figure 5.15).

La fleur, partie de la chaîne proche de l'extrémité libre, subit une force de friction voisine de  $kT/\Lambda_e$ . La tension dans le reste de la chaîne est donc au moins égale à cette valeur. Puisque les blobs du reste de la chaîne (tige) sont au plus de cette taille  $\Lambda_e$ , la friction est fortement réduite: la reptation des chaînes du fondu, à l'origine du renouvellement du tube, n'a cette fois-ci aucun effet sur les fluctuations du tube dans la direction de l'étirement, puisque l'orientation de la chaîne greffée dans chaque blob du tube (selon la direction de l'étirement) ne lui permet pas de donner prise aux fluctuations dans cette direction (figure 5.40).

*Dans le régime marginal, comme d'ailleurs à vitesse plus élevée encore<sup>16</sup>, la force de friction est de l'ordre de  $kT/\Lambda_e$ , pour les raisons indiquées (tige et fleur). Une description globale en termes de captage ou de renouvellement du tube n'a plus de sens dans ces régimes: elle ne s'applique qu'à la fleur.*

<sup>16</sup>sauf au-dessus de  $V_{\text{Rouse}}$  donnée par l'équation 5.201.

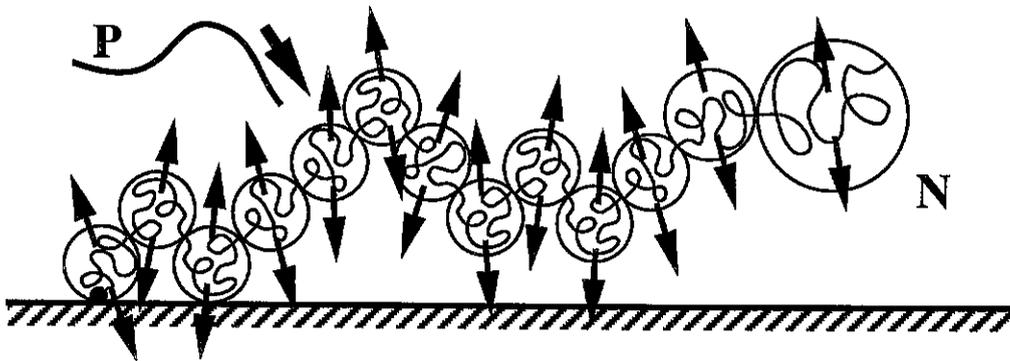


Figure 5.40: Régime marginal. Du fait de l'orientation de la chaîne greffée  $N$  dans chaque blob  $\Lambda_e$  selon la direction de l'étirement, l'introduction des chaînes  $P$ , par reptation, ne peut conduire qu'à des fluctuations du tube dans les directions perpendiculaires à l'étirement. Corrélativement, la friction (dans le sens de l'écoulement) est très faible.

Figure 5.40: Marginal regime. Since the grafted chain is oriented in the direction of flow inside each blob  $\Lambda_e$ , the reptation of  $P$  chains into the blob causes fluctuations only in the directions perpendicular to stretching. Conversely, friction in the direction of flow is weak.

### Très haute vitesse

Au paragraphe 5.3.3, dans l'approche du coulisement forcé, nous avons étudié l'effet des hautes vitesses sur le comportement des chaînes, en particulier autour de la vitesse  $V^{**}$  qui marque l'impossibilité, pour les chaînes  $P$  du fondu, de s'extraire par reptation dans le temps imparti par le mouvement de la chaîne greffée (équation 5.23):

$$V^{**} = \frac{\Lambda_e}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.189)$$

Dans l'approche "renouvellement du tube", cette vitesse particulière marque aussi une transition de comportement des chaînes, que nous précisons maintenant.

Considérons une conformation typique de la chaîne étirée, dans le régime marginal et au-delà (figure 5.41a). Deux blobs  $\Lambda_e$  successifs sont à une abscisse différant de  $\Delta x = \Lambda_e$ ; leur position transversale diffère de  $\Delta y$ . Nous désignons par  $y$  l'écart transversal typique de la chaîne par rapport à son point d'attache, en un point situé à une distance  $x$  de celui-ci (figure 5.41a). La position transversale est la résultante d'une marche aléatoire ayant pour pas l'écart  $\Delta y$  entre deux blobs successifs:

$$y = \Delta y \left( \frac{x}{\Delta x} \right)^{1/2} \quad (5.190)$$

L'écart de position  $\Delta y$  entre deux blobs successifs résulte de deux effets. D'une part, la chaîne est sous tension (de l'ordre de  $f^* = kT/\Lambda_e$ ). Un écart typique de  $\Delta y$  entre les blobs correspond donc généralement à une force transversale exercée sur l'environnement (figure 5.41b) de l'ordre de:

$$f = f^* \frac{\Delta y}{\Delta x} = kT \frac{\Delta y}{\Lambda_e^2} \quad (5.191)$$

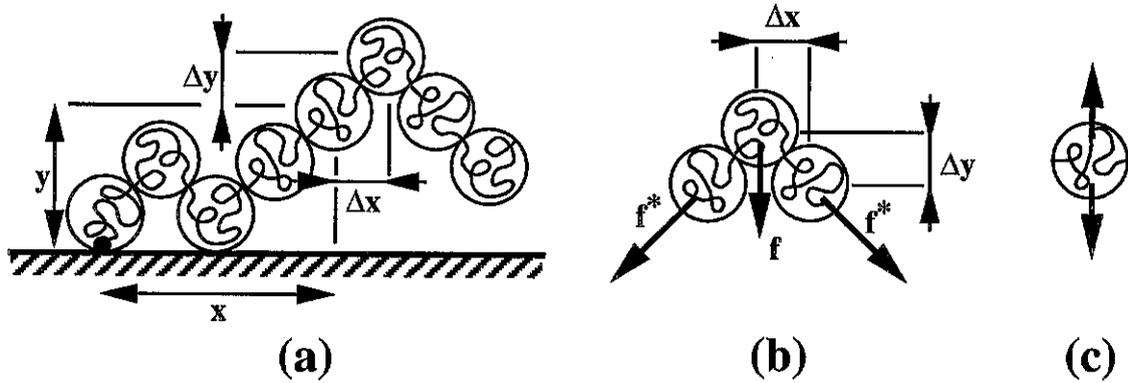


Figure 5.41: Conformation d'une chaîne greffée au-delà de la vitesse  $V^{**}$ . (a) Dans la direction de l'étirement, les blobs successifs sont distants de  $\Delta x \simeq \Lambda_e$ ; dans la direction perpendiculaire, les blobs forment une marche aléatoire dont le pas est  $\Delta y < \Lambda_e$ . (b) Sous l'effet de la tension  $f^* \simeq kT/\Lambda_e$  de la chaîne, l'écart transverse  $\Delta y$  des blobs subit une force de rappel  $f$ . (c) La reptation des chaînes environnantes a tendance à faire fluctuer les blobs perpendiculairement à l'étirement.

Figure 5.41: Conformation of a grafted chain beyond  $V = V^{**}$ . (a) In the direction of stretching, the interval between successive blobs is  $\Delta x \simeq \Lambda_e$ ; in the perpendicular direction, the blobs form a random walk of unit steplength  $\Delta y < \Lambda_e$ . (b) Due to the tension  $f^* \simeq kT/\Lambda_e$  of the chain, the transverse interval  $\Delta y$  between blobs is drawn back by a force  $f$ . (c) The reptation of neighbouring chains makes the blobs fluctuate perpendicularly to the direction of stretching.

Cette force de rappel limite la fluctuation transversale du blob considéré. L'amplitude maximale de la fluctuation est atteinte lorsque l'énergie élastique  $f \Delta y$  est de l'ordre de l'énergie thermique  $kT$ , soit lorsque:

$$\Delta y_{\max} \simeq \Lambda_e \quad (5.192)$$

Cette amplitude maximale correspond (équation 5.190) à un rayon de giration transversal de la chaîne non perturbé par rapport à sa valeur au repos:

$$R_{\perp} = y(x = L_{\text{tube}}) = \Lambda_e \left( \frac{N}{N_e} \right)^{1/2} = R_N \quad (5.193)$$

Cette amplitude maximale n'est atteinte que si la diffusion qui y conduit (figure 5.41c) a eu le temps de s'effectuer. C'est le cas à faible vitesse, mais pas à grande vitesse. En effet, près du point d'attache, le tube de la chaîne greffée (représenté par des anneaux sur la figure 5.42) est toujours au contact de la paroi. Au cours du mouvement, la chaîne greffée est tirée à travers cet anneau, en même temps que ce même anneau diffuse latéralement. A une distance  $x$  du point d'attache, l'anneau correspondant diffuse depuis le temps  $x/V$ , et la distance transversale dont il a diffusé s'écrit:

$$y = \left( D(N_e) \frac{x}{V} \right)^{1/2} \quad (5.194)$$

où  $D(N_e)$  est la constante de diffusion de l'approche renouvellement du tube (équations 5.172 et 5.181):

$$D(N_e) = \frac{\Lambda_e^2}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.195)$$

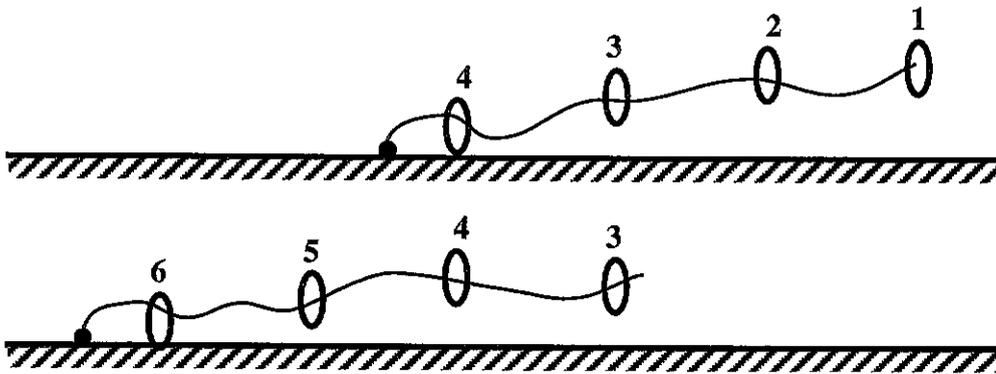


Figure 5.42: Régime à forte vitesse  $V > V^{**}$ : la diffusion des blobs du tube est limitante par rapport à la force de rappel due à la tension. Deux positions successives des blobs du tube (schématisés par des anneaux) sont représentées. Chacun des blobs du tube diffuse depuis sa position initiale le long de la paroi, pendant l'intervalle de temps où la chaîne greffée coulisse dans ce blob.

Figure 5.42: High velocity regime  $V > V^{**}$ : the diffusion of the tube blobs is limiting as compared to the chain tension. Two successive positions of the tube blobs (sketched as rings) are represented. Each blob of the tube diffuses from its initial position along the wall, during the time interval when the chain is sliding inside the blob.

Cette diffusion devient le facteur limitant, par rapport au mécanisme de rappel élastique (équations 5.192 et 5.193) lorsque la vitesse  $V$  excède la vitesse:

$$V \geq \frac{D(N_e)}{\Lambda_e} = V^{**} \quad (5.196)$$

où  $V^{**}$  (équation 5.189) est l'expression calculée à partir du temps de reptation dans l'approche du coulisement forcé. L'extension latérale de la chaîne entière est donc donnée, dans cette gamme de vitesses, par l'expression<sup>17</sup>:

$$R_{\perp} = y(x = L_{\text{tube}}) = R_N \left( \frac{V^{**}}{V} \right)^{1/2}, \quad (V^{**} \leq V \leq V^{***}) \quad (5.197)$$

où  $V^{***}$  est donnée par:

$$V^{***} = \frac{N}{N_e} V^{**} \quad (5.198)$$

Au-delà de  $V \simeq V^{***}$ , la chaîne fluctue très peu latéralement:

$$R_{\perp} \simeq \Lambda_e \quad (V \geq V^{***}) \quad (5.199)$$

Elle a donc véritablement une conformation de tronc (droit) et de feuillage (figure 5.43).

<sup>17</sup>Cette expression de  $V^{***}$  avait déjà été obtenue dans l'approche du coulisement forcé (équation 5.28).

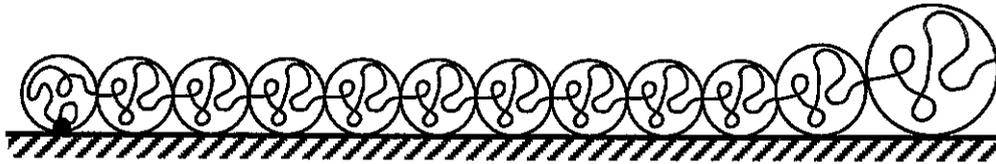


Figure 5.43: Conformation d'une chaîne au-dessus de  $V^{***}$ . La tige est maintenant un tronc (droit, non fluctuant), car la diffusion perpendiculaire n'atteint pas la distance d'une largeur de tube  $\Lambda_e$ .

Figure 5.43: Conformation of a chain above  $V^{***}$ . The stem is now a straight, non-fluctuating trunk, since perpendicular diffusion does not reach a tube width  $\Lambda_e$ .

### Friction de Rouse

A ces très grandes vitesses ( $V \geq V^{***}$ ), la friction provient toujours pour partie de la fleur et pour partie de la tige. La force exercée sur la fleur est de l'ordre de  $f^* = kT/\Lambda_e$ , comme nous l'avons indiqué plus haut à propos du régime marginal. Quant à la force subie par la tige, il s'agit d'une force de friction de Rouse (régime non-enchevêtré, équation 3.163):

$$F_V^{\text{tige}} \simeq N\zeta_0 V \quad (5.200)$$

La friction sans enchevêtrements est en général négligeable devant celle due aux enchevêtrements; nous n'en avons donc pas parlé jusqu'ici. Mais à des vitesses encore plus élevées que  $V^{***}$ , c'est cette friction de Rouse de la tige qui domine sur la friction  $f^* = kT/\Lambda_e$  de la fleur. La transition se fait pour la vitesse:

$$V_{\text{Rouse}} = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N_e^{1/2} N} \quad (5.201)$$

#### 5.5.5 Réarrangement des greffons

Les deux mécanismes que nous avons présentés jusqu'ici, celui du coulisement forcé et celui du renouvellement du tube (dans leurs différentes versions), envisagent la friction du fondu sur une chaîne greffée supposée passive, dont la conformation est essentiellement figée.

Un autre mécanisme de relaxation de la contrainte entre la chaîne greffée et le fondu existe cependant: la chaîne greffée peut se réarranger par un mécanisme semblable à la reptation des branchés, que nous avons évoquée à la fin du chapitre 3 (paragraphe 3.4.5). Ce mécanisme de *réarrangement* consiste, pour la chaîne greffée, à se rétracter vers son point d'attache, de manière à pouvoir se réinsérer plus loin dans le fondu qui se déplace. Il a été décrit pour la première fois par de Gennes [66]. La friction à l'œuvre dans ce mécanisme n'est pas connue avec certitude; nous ne développons pas davantage ce sujet.

## 5.6 Récapitulatif qualitatif sur le modèle des enchevêtrements binaires

Nous avons indiqué, au début de ce chapitre, l'idée qualitative selon laquelle les chaînes greffées agrippent le fondu et réduisent de ce fait son glissement à la surface solide. Depuis

le début de la section 5.3, nous avons développé une modélisation de cette réduction du glissement, à l'aide de deux approches successives:

- le modèle du coulisement forcé dans l'approche des enchevêtrements binaires,
- et l'approche "renouvellement du tube".

Ces deux approches se complètent l'une l'autre. Le second mécanisme (renouvellement du tube) est sans doute plus proche de la réalité que le premier; sur certains points, la compréhension du phénomène est cependant plus claire dans la première approche.

Nous résumons ci-dessous qualitativement les principaux concepts développés jusqu'ici.

- Le mécanisme élémentaire de friction diffère entre les deux approches.  
L'image du coulisement forcé des chaînes du fondu [98] autour des chaînes greffées fixes (paragraphe 5.3.1) offre une représentation simple. Ce mécanisme est cependant en tant que tel une mauvaise description de la réalité, puisqu'il ne tient pas compte du mouvement spontané des molécules (reptation résultant de l'agitation thermique). En fait, le coulisement forcé doit être compris comme un effet de dérive par rapport à un "bruit" qui est bien plus important à faible vitesse. Cette interprétation est discutée au paragraphe 5.3.3.  
L'image du renouvellement du tube [99, 100, 4] est sans doute beaucoup plus conforme à la réalité (paragraphe 5.5.2). Les chaînes du fondu vont et viennent (mouvement de reptation) au voisinage de la chaîne greffée. Elles la font ainsi fluctuer localement, c'est-à-dire qu'elles font fluctuer son tube. Cette fluctuation est assimilable à une friction si un mouvement est imposé (théorème de fluctuation-dissipation ou relation d'Einstein).
- On a initialement une liberté de choix dans chacune de ces deux approches. Pour le coulisement forcé, on a quelque latitude dans le choix du captage (nombre moyen de chaînes du fondu qui sont forcées de coulisser autour de chaque chaîne greffée, voir le paragraphe 5.3.5). Pour le renouvellement du tube, il y a un coefficient multiplicatif à ajuster (paragraphe 5.5.2).  
Dans les deux cas, on s'appuie sur les résultats connus pour la friction de chaînes plus courtes (non-enchevêtrées) pour fixer ces paramètres (paragraphe 5.4.3 et paragraphe 5.5.3 respectivement): l'expression de la friction à la limite d'enchevêtrement pour le régime non-enchevêtré (résultats connus) et pour le régime enchevêtré (modèles présentés), doit en effet coïncider.
- Cette démarche permet de préciser le régime dans lequel les interactions hydrodynamiques sont négligeables (régime de Rouse) et celui où elles déterminent la forme de la friction (régime de Stokes). La notion de poids moléculaire critique [1], introduite initialement dans l'approche des enchevêtrements binaires (paragraphe 5.3.5) émerge naturellement de cette discussion (paragraphe 5.5.3).
- La notion de greffage saturant [2] est très parlante dans le cadre du concept de captage (paragraphe 5.3.4). Sa justification dans l'approche "renouvellement du tube" [4] est peut-être moins immédiatement convaincante (paragraphe 5.5.3).

- Le concept de régime marginal [97] est central dans l'interprétation des données expérimentales. Dans l'une et l'autre approches (modèle binaire et renouvellement du tube), l'interprétation "tige-fleur" [114, 102] est nécessaire pour une véritable justification (paragraphe 5.3.2 et figure 5.15).
- La vitesse  $V^{**}$  [2] marque le début d'un régime dans lequel le modèle du coulissement forcé ne fournit plus d'image claire du comportement des chaînes greffées (paragraphe 5.3.3). Seule l'approche "renouvellement du tube" [4] permet de décrire leur étirement progressif (paragraphe 5.5.4), en intégrant l'image "tige-fleur" [114, 102]. L'étirement progressif a lieu entre  $V^{**}$  et  $V^{***}$  [4]; la friction devient de type Rouse non-enchevêtré lorsque la vitesse dépasse  $V_{\text{Rouse}}$  [97]. La chaîne s'étire alors progressivement depuis sa conformation marginale (blobs de taille  $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ ) jusqu'à sa conformation totalement étirée (blobs de taille  $a$  monomérique) pour une vitesse de l'ordre de  $V_3$ .
- Enfin, le mécanisme de réarrangement des greffons (paragraphe 5.5.5) n'est décrit par aucune de ces deux approches *stricto sensu*. En effet, elles s'attachent toutes deux à décrire la friction sur des chaînes greffées supposées immobiles et rigides.

Par la suite, nous désignerons ces deux approches, largement complémentaires l'une de l'autre comme nous venons de le montrer, sous le terme de *modèle des enchevêtrements binaires*.

## 5.7 Comparaison avec d'autres modèles

### 5.7.1 Autres modèles disponibles

D'autres modèles de friction, fondés sur le mécanisme de renouvellement du tube ou non, ont été proposés. Nous en indiquons quelques-uns ci-dessous.

#### Modèle de Klein

L'expression originale de la diffusion par renouvellement du tube (équations 5.172 et 5.174 avec  $K_{\text{RT}} = 1$ ) s'écrit:

$$D_{\text{RT}}(N) = D_0 \cdot \frac{N_e^3}{NP^3} \cdot \frac{1}{K_{\text{RT}}} \quad (K_{\text{RT}} = 1) \quad (5.202)$$

Klein a suggéré de modifier cette expression en tenant compte d'une certaine corrélation entre les sauts latéraux élémentaires de la chaîne [118]. Dans le cas qu'il considère ( $P < N$ ), cette corrélation correspond à une diffusion augmentée du facteur:

$$K_{\text{RT}}^{-1} = P^{1/2}, \quad (5.203)$$

égal au nombre de contacts entre la chaîne  $N$  et une chaîne  $P$ . Le coefficient de friction correspondant à ce choix s'écrit:

$$\zeta_{\text{RT}}^{\text{Klein}} = \zeta_0 \frac{P^{5/2} N}{N_e^3} \quad (P < N) \quad (5.204)$$

### Modèle de Monfort, Marin et Monge

Une approche similaire a été suivie par Monfort, Marin et Monge [119], mais ils ont indiqué que les  $P^{1/2}$  contacts entre la chaîne  $N$  et une chaîne  $P$  devaient conduire à un facteur de réduction différent:

$$K_{RT}^{-1} = \frac{P}{N_e^2}, \quad (5.205)$$

ce qui correspond à la force de friction:

$$\zeta_{RT}^{\text{Monfort}} = \zeta_0 \frac{P^{2,4} N}{N_e} \quad (P < N) \quad (5.206)$$

Ici, l'exposant 2,4 provient du fait que dans l'expression initiale (équation 5.202), les auteurs ont conservé l'exposant réel 3,4, plutôt que l'exposant 3 de la reptation.

### Discussion

Les modèles ci-dessus sont incomplets ou incorrects, puisqu'ils sont incompatibles avec les résultats connus pour la friction dans un fondu non-enchevêtré qui s'écrivent (équations 5.96 et 5.97):

$$\zeta = N\zeta_0 \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.207)$$

$$\zeta \simeq R_N \eta_P \simeq N^{3/5} P^{4/5} \zeta_0 \quad (N^{1/2} \geq P \leq N_e) \quad (5.208)$$

On constate en effet que les équations 5.204 et 5.206 ne coïncident pas avec ces expressions pour  $P = N_e$  (limite du régime enchevêtré).

### Modèle des enchevêtrements binaires corrélés

Le modèle proposé par Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein et Viovy [102] s'appuie, quant à lui, sur le mécanisme de coulissement forcé présenté à la section 5.3. Les auteurs calculent le captage comme le nombre d'enchevêtrements le long de la chaîne greffée, divisé par le nombre moyen  $f$  de blobs de taille  $\Lambda_e$  de la chaîne, traversés par chaque chaîne  $P$ :

$$X = \frac{N/N_e}{f} \quad (5.209)$$

Il s'agit en effet de prendre ainsi en compte une corrélation entre le relâchement d'une contrainte en plusieurs points, lorsqu'elle est due à la même chaîne. Le nombre de blobs communs s'écrit:

$$f = \left( \frac{\min\{N, P\}}{N_e} \right)^{1/2} \quad (5.210)$$

Le captage est donc donné par les formules suivantes:

$$X = \frac{N^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.211)$$

$$X = \frac{N}{P} \frac{P^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (P \leq N) \quad (5.212)$$

Le coefficient de friction s'écrit donc:

$$\zeta_{\text{bin.cor.}} = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^{5/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.213)$$

$$\zeta_{\text{bin.cor.}} = \frac{NP^{5/2}}{N_e^{5/2}} \quad (P \leq N) \quad (5.214)$$

On constate que l'équation 5.214 ci-dessus est compatible, pour  $P = N_e$ , avec l'équation 5.207 correspondant au cas du fondu non-enchevêtré. Elle correspond en effet à un cas particulier ( $x = 5/2$ ) de l'équation 5.107, générique pour les modèles de captage (voir page 270).

Nous pensons cependant que l'expression du captage (équation 5.209) est mal justifiée dans ce modèle. Pour  $P \geq N$ , en effet, la constante de diffusion correspondante s'écrit, pour la chaîne entière:

$$D = D_0 \frac{N_e^{5/2}}{P^3 N^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.215)$$

Si l'on traduit cette approche en termes de renouvellement du tube, cela signifie qu'il y a  $X$  événements indépendants de reptation de chaînes du fondu, en un temps  $T_{\text{rep}}(P)$ , et que la constante de diffusion  $D_f$  des  $f$  blobs concernés par chacun de ces événements s'écrit:

$$D_f = X D = \frac{\Lambda_e^2}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.216)$$

Cela signifie donc qu'au cours d'un seul événement de reptation d'une chaîne  $P$ , de durée  $T_{\text{rep}}$  environ, les  $f$  blobs concernés de la chaîne  $N$  migrent d'une distance  $\Lambda_e$  dans la même direction. On doit donc supposer que la chaîne  $P$ , dans chacun de ces  $f$  blobs, passe toujours du même côté de la chaîne  $N$ , de façon à ce que son retrait fasse migrer les blobs dans la même direction. Autant la corrélation temporelle de la relaxation du brin de chacun de ces  $f$  blobs qui appartient à la même chaîne  $P$  ne fait pas de doute, autant cette corrélation de conformation dans chacun des blobs paraît bien surprenante, puisque toutes les chaînes considérées sont de statistique gaussienne, donc markovienne (sans mémoire) <sup>18</sup>.

Ainsi, la justification de l'expression 5.213 du coefficient de friction, donnée par les auteurs, apparaît incomplète. *Cependant, cela n'interdit pas que l'expression proposée, pour la friction (équations 5.214 et 5.213) et pour la constante de diffusion (équation 5.215), puisse être valable, justifiée par d'autres arguments. Le seul moyen de trancher entre ce modèle des enchevêtrements binaires corrélés [102] et celui des enchevêtrements binaires, est de les confronter aux résultats expérimentaux disponibles.*

Les prédictions de ce modèle, en incluant les régimes de Stokes <sup>19</sup>, sont indiquées sur la figure 5.44.

<sup>18</sup>Notons que nous considérons ici les basses vitesses: le mouvement de la chaîne  $N$  par rapport au fondu ne peut intervenir dans ce jeu des conformations tant que l'on est en-deçà de la vitesse  $V^{**}$ , puisque la chaîne  $P$  effectue une reptation complète avant même d'avoir été entraînée sur une distance  $\Lambda_e$ .

<sup>19</sup>Le régime de réarrangement de la chaîne greffée est également indiqué; nous le commentons à la section 5.5.5.

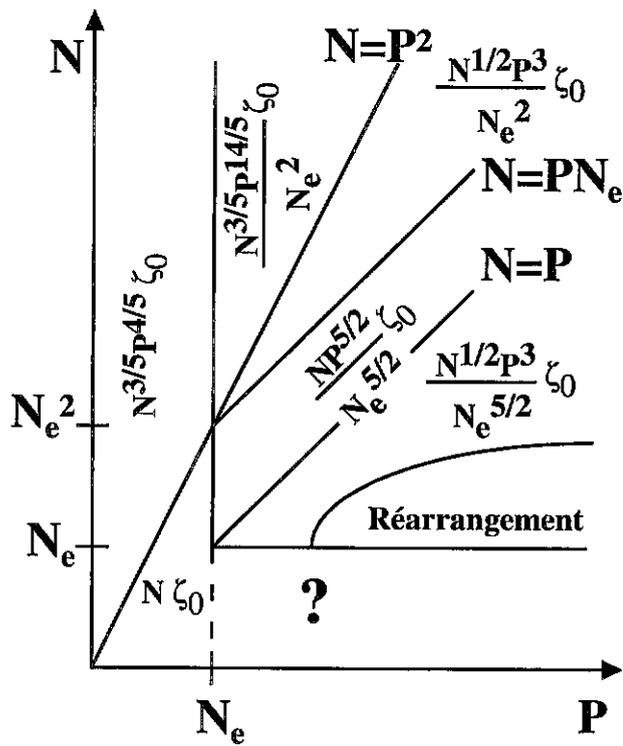


Figure 5.44: Friction entre une chaîne  $N$  et un fondu de chaînes  $P$  à basse vitesse, dans le modèle binaire corrélé.

Figure 5.44: Friction between an  $N$  chain and a melt of  $P$  chain at low velocities.

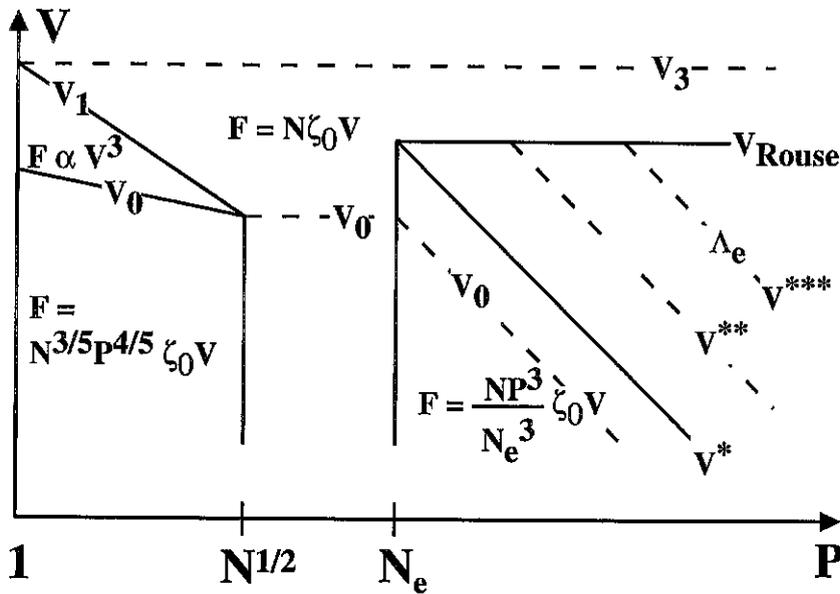


Figure 5.45: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . Friction de Stokes pour de courtes chaînes  $P$  de fondu (chaînes greffées gonflées), friction de Rouse pour des chaînes  $P$  intermédiaires et aux grandes vitesses, friction du modèle binaire pour des chaînes longues ( $P \geq N$ ) à basse vitesse, et friction constante du régime marginal aux vitesses intermédiaires.

Figure 5.45: Predictions of the binary model for  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . Stokes friction for short  $P$  melt chains (swollen grafted chains), Rouse friction for intermediate  $P$  chains at high velocities, friction of the binary model for long chains ( $P \geq N$ ) at low velocities, constant friction (marginal regime) at intermediate velocities.

### 5.7.2 Prédications du modèle des enchevêtrements binaires

Afin de pouvoir tester le modèle des enchevêtrements binaires (ou de renouvellement du tube dans la version présentée ici) et celui des enchevêtrements binaires corrélés [102], nous présentons maintenant les prédictions qu'ils permettent de formuler. Nous ne donnons pas le détail des calculs correspondants: ils ont été présentés dans les sections précédentes, ou leur sont analogues, et nous y renvoyons chaque fois.

Nous présentons successivement les prédictions à une chaîne (faible densité de greffage), l'effet du greffage dans la gamme  $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$  en fonction de la vitesse, et les régimes pour tout  $P$  en fonction du greffage.

#### Friction sur une chaîne

Puisque le seuil  $N \simeq N_e^2$  est inaccessible (paragraphe 5.4.6), plaçons-nous dans le cas d'une chaîne greffée  $N$  vérifiant:

$$N_e \leq N \leq N_e^2 \quad (5.217)$$

Nous faisons varier la longueur  $P$  des chaînes du fondu depuis le solvant athermal ( $P = 1$ ) jusqu'à  $P = N_e^2$ .

Les différents régimes sont présentés sur la figure 5.45. Pour  $P \leq N^{1/2}$ , la chaîne greffée est gonflée (équation 5.93), la friction est de type Stokes (équation 5.97):

$$F_V \simeq R_N \eta_P V \simeq N^{3/5} P^{4/5} \zeta_0 V \quad (P \leq N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.218)$$

L'étirement de la chaîne commence pour  $F_V \simeq kT/R_N$ , soit:

$$V = V_0 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N^{6/5} P^{3/5}} \quad (P \leq N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.219)$$

Comme la dépendance de cette force de friction par rapport à  $N$  est moindre qu'une dépendance linéaire, l'étirement de cette chaîne est rapide au-delà de  $V = V_0$  et la force augmente rapidement (équation 5.70):

$$F_V \propto V^3 \quad (V_0 \leq V \leq V_1) \quad (5.220)$$

L'étirement redevient linéaire pour  $V = V_1$ , lorsque les blobs sont de nouveau gaussiens ( $g \leq P^2$ ) et que la friction est de type Rouse avec  $F_V = N\zeta_0 V$  (équation 5.96):

$$V_1 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{NP} \quad (P \leq N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.221)$$

L'étirement linéaire se poursuit jusqu'à extension complète de la chaîne ( $L = Na$ ) pour la vitesse:

$$V_3 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N} \quad (5.222)$$

Si l'on considère maintenant des chaînes  $P$  plus longues, mais non encore enchevêtrées ( $N^{1/2} \leq P \leq N_e$ ), les choses sont plus simples, car la friction sur la chaîne greffée, gaussienne dans ce régime (équation 5.93), est toujours de type Rouse (équation 5.96):

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.223)$$

$$b = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.224)$$

L'étirement commence lorsque la vitesse atteint:

$$V_0 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N^{3/2}} \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.225)$$

L'élongation se poursuit progressivement jusqu'à étirement complet, réalisé pour la même vitesse  $V_3$  (équation 5.222).

Dans le régime enchevêtré ( $P \geq N_e$ ), l'ensemble des prédictions a déjà été donné dans les sections précédentes de ce chapitre. Du point de vue microscopique, différentes vitesses marquent les étapes de l'élongation des chaînes greffées: début d'élongation à  $V_0$  (équation 5.56), début du régime marginal à  $V^*$  (équation 5.58), confinement progressif de la couche à partir de  $V^{**}$  (équation 5.189) et jusqu'à  $V^{***}$  (équation 5.198), puis prééminence de la friction de la tige (partie étirée de la chaîne) à partir de  $V_{\text{Rouse}}$  (équation 5.201), enfin étirement complet au-delà de  $V_3$  (équation 5.222 ci-dessus). Remarquons que  $V^* = V_{\text{Rouse}}$  pour  $P = N_e$ . De plus, les chaînes pas trop longues ne passent pas par

tous ces régimes (figure 5.45): le régime totalement confiné ( $V^{***} \leq V \leq V_{\text{Rouse}}$ ) est absent pour  $P \leq N_e^{1/3} N^{2/3}$  (passage direct du confinement partiel à la prééminence de la tige); le régime de confinement progressif ( $V^* \leq V \leq V^{***}$ ) est absent également pour  $P \leq N_e^{2/3} N^{1/3}$  (passage direct du régime marginal à la prééminence de la tige).

Parmi ces différentes vitesses, seules  $V^*$  et  $V_{\text{Rouse}}$  sont observables. En effet, la friction s'écrit:

$$F_V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*) \quad (5.226)$$

$$F_V = \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}) \quad (5.227)$$

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V) \quad (5.228)$$

La longueur d'extrapolation correspondante s'écrit, pour une densité de greffage  $\sigma$ :

$$b = \frac{aN_e}{\sigma N} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*) \quad (5.229)$$

$$b = \frac{N_e^{1/2}}{\sigma} \frac{a^3 \eta_P}{kT} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}) \quad (5.230)$$

$$b = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V) \quad (5.231)$$

#### Effet du greffage pour $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$

Nous nous plaçons dans le régime enchevêtré, avec des chaînes du fondu plus longues que les chaînes greffées ( $P \geq N$ ). L'effet du greffage a déjà été décrit au paragraphe 5.4.2. Nous rappelons seulement les résultats, présentés sur la figure 5.46.

On a deux densités de greffage critiques <sup>20</sup>:

$$\sigma^* = \frac{N_e}{NP^{1/2}} \quad (5.232)$$

$$\sigma^{**} = \frac{1}{P^{1/2}} \quad (5.233)$$

Les chaînes greffées commencent à s'étirer à la vitesse  $V_0$  et le régime marginal commence à  $V^*$ :

$$V_0 = \frac{a}{\tau_0} \frac{N_e^3}{P^3 N^{3/2}} \quad (\sigma \leq \sigma^*) \quad (5.234)$$

$$V_0 = \frac{a}{\tau_0} \sigma \frac{N_e^2}{P^{5/2} N^{1/2}} \quad (\sigma \geq \sigma^*) \quad (5.235)$$

$$V^* = \frac{a}{\tau_0} \frac{N_e^{5/2}}{P^3 N} \quad (\sigma \leq \sigma^*) \quad (5.236)$$

$$V^* = \frac{a}{\tau_0} \sigma \frac{N_e^{3/2}}{P^{5/2}} \quad (\sigma \geq \sigma^*) \quad (5.237)$$

$$(5.238)$$

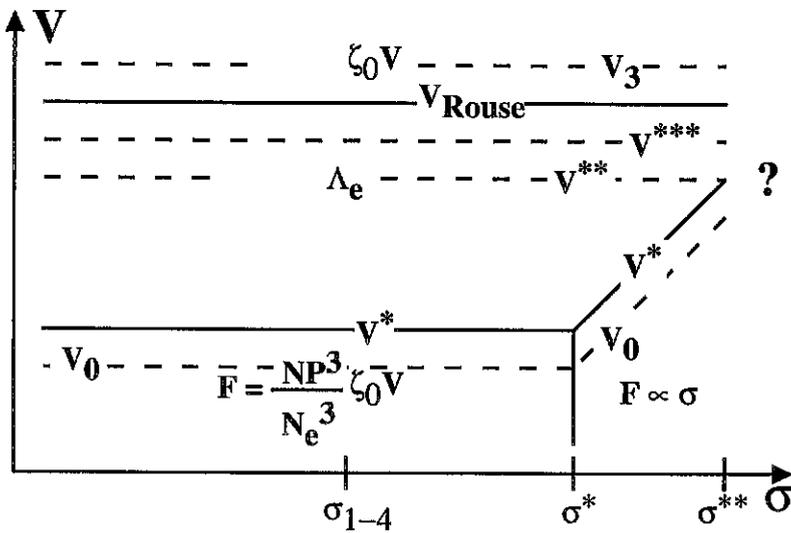


Figure 5.46: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour  $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$ . Friction du modèle binaire à basse vitesse ( $V \leq V^*$ ) et à faible densité de greffage ( $\sigma \leq \sigma^*$ ), greffage saturant pour  $\sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}$ , friction constante dans le régime marginal aux vitesses intermédiaires, friction de Rouse aux grandes vitesses ( $V \geq V_{Rouse}$ ).

Figure 5.46: Predictions of the binary model for  $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$ . Friction of the binary model at low velocities ( $V \leq V^*$ ) and grafting densities ( $\sigma \leq \sigma^*$ ), saturated grafting for  $\sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}$ , constant friction (marginal regime) at intermediate velocities, Rouse friction at high velocities ( $V \geq V_{Rouse}$ ).

Les autres vitesses critiques sont inchangées: confinement progressif de la couche à partir de  $V^{**}$  (équation 5.189) et jusqu'à  $V^{***}$  (équation 5.198), puis prééminence de la friction de la tige (partie étirée de la chaîne) à partir de  $V_{\text{Rouse}}$  (équation 5.201), enfin étirement complet au-delà de  $V_3$  (équation 5.222 ci-dessus).

Comme précédemment, seules les vitesses  $V^*$  et  $V_{\text{Rouse}}$  correspondent à un changement de comportement macroscopique; la densité de greffage  $\sigma^*$  correspond au début de la saturation:

$$F_V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.239)$$

$$F_V = \frac{P^{5/2}}{N_e^2} \frac{1}{\sigma} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*, \sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.240)$$

$$F_V = \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.241)$$

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.242)$$

$$b = \frac{aN_e}{\sigma N} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.243)$$

$$b_{\text{sat}} = aP^{1/2} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*, \sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.244)$$

$$b_{\text{marginal}} = \frac{N_e^{1/2}}{\sigma} \frac{a^3 \eta_P}{kT} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.245)$$

$$b_{\text{Rouse}} = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.246)$$

### Comportement à très haute densité de greffage

Notons que le régime marginal disparaît à partir de  $\sigma = \sigma^{**}$  (équation 5.233). Le comportement exact de la couche greffée aux densités de greffage plus importantes n'est pas clair pour l'instant. Cependant, il est possible d'en préciser quelques éléments. Lorsqu'on atteint  $V^{**}$ , les chaînes du fondu n'ont plus le temps de coulisser et limitent les fluctuations latérales des chaînes greffées (paragraphe 5.5.4). Par ailleurs, puisqu'on n'a pas encore atteint le régime marginal lorsque  $V = V^{**}$ , les blobs  $\Lambda$  des chaînes greffées sont pour l'instant toujours plus gros que la taille  $\Lambda_e$  du tube d'Edwards (paragraphe 5.3.2). Il doit donc se produire, pour une vitesse  $V_{\text{eff}}^*$  au plus égale à  $V^{**}$ , un étirement brusque des chaînes greffées<sup>21</sup>. Une description précise du comportement des chaînes greffées à ces très hautes densités de greffage n'est pas disponible à ce jour. Il semble cependant qu'à haute vitesse, le fondu doive adopter un comportement d'élastomère vis-à-vis des chaînes greffées. Deux ingrédients, dus à Ajdari, Brown et de Gennes [120], seront sans doute essentiels pour une telle description:

- Puisque la reptation des chaînes du fondu n'est plus assez rapide, la relaxation de la chaîne greffée, quoique très lente (la reptation est entravée par le greffage, voir le paragraphe 5.3.1) devrait être le seul moyen de relaxer les contraintes entre le fondu et la chaîne greffée.

<sup>20</sup>La densité de greffage  $\sigma^{**}$  correspond à l'égalité de  $V^*$  et de  $V^{**}$  (équations 5.237 et 5.189).

<sup>21</sup>La vitesse  $V^{**}$  a un sens physique indépendant des chaînes greffées. En effet,  $V^{**} = \Lambda_e/T_{\text{rep}}(P)$ .

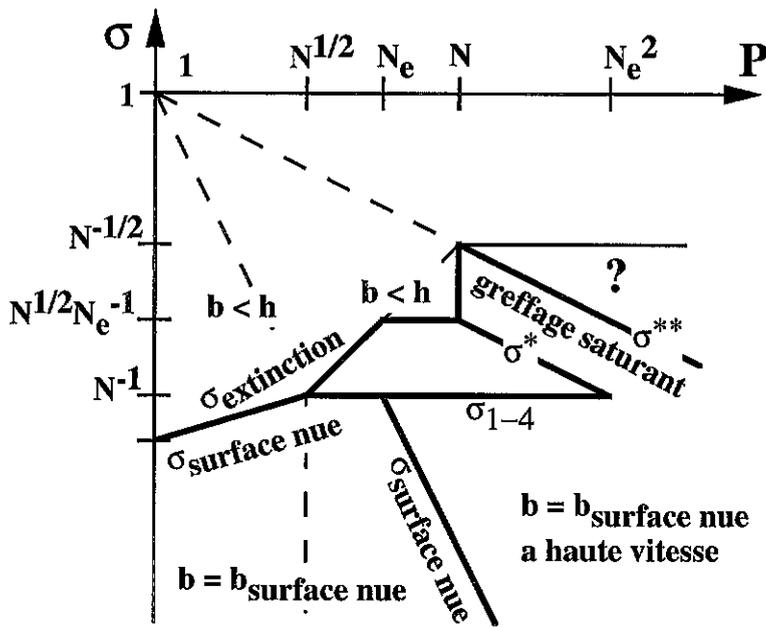


Figure 5.47: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . En fonction de la longueur des chaînes  $P$  du fondu et de la densité de greffage  $\sigma$ , le comportement de la surface greffée sous cisaillement diffère. En-dessous de  $\sigma_{\text{surface nue}}$ , la paroi a un effet dominant. Au-dessus de  $\sigma_{\text{extinction}}$ , la vitesse s'annule dans la couche. La saturation du greffage intervient au-dessus de  $\sigma^*$ . Le comportement à grande vitesse n'est pas connu au-dessus de  $\sigma^{**}$ .

Figure 5.47: Predictions of the binary model for  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . The behaviour of the sheared grafted surface depends on the length  $P$  of the melt chains and on the grafting density  $\sigma$ . Below  $\sigma_{\text{surface nue}}$  ("bare surface"), the wall influence is dominant. Above  $\sigma_{\text{extinction}}$ , the velocity vanishes inside the grafted layer. Grafting saturates above  $\sigma^*$ . The behaviour at high velocities is not known above  $\sigma^{**}$ .

- En fait, on peut aussi envisager un "mécanisme de halage" [120]: tractée depuis la paroi, la chaîne  $N$  s'extrait du fondu, relaxe rapidement puis se réintroduit dans la matrice, tout cela en un processus répété.

### Effet combiné du greffage et de la longueur des chaînes du fondu

En utilisant le diagramme des conformations de la brosse qui avait été présenté au paragraphe 4.3.1 (figure 4.9), nous indiquons maintenant son comportement sous cisaillement, en fonction de la densité de greffage  $\sigma$  et de la longueur  $P$  des chaînes du fondu. Nous nous restreignons au cas  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . Les différents régimes sont présentés sur la figure 5.47; un certain nombre de régimes et de limites sont repris du diagramme de la figure 4.9.

**Comportement de surface nue** Tout d'abord, à très basse densité de greffage, la surface se comporte comme une surface nue et lisse (non greffée), dans le sens idéal du paragraphe 5.1.1. La longueur d'extrapolation est donc donnée par la valeur  $b_{\text{surface nue}}$

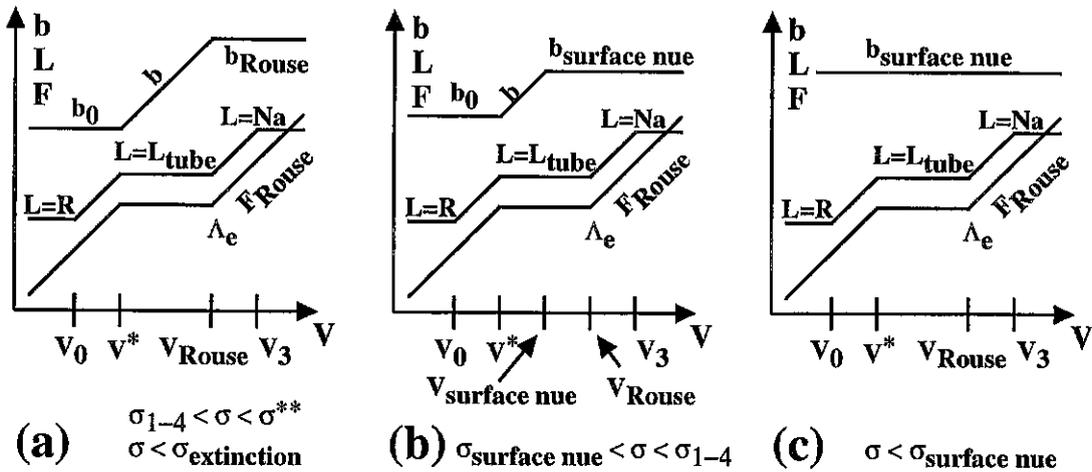


Figure 5.48: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . Pour  $\sigma \leq \sigma_{\text{extinction}}$  et  $\sigma \leq \sigma^{**}$ , le comportement de chaque chaîne sous l'effet de l'écoulement (longueur  $L$  des chaînes et force  $F_V$  exercée) est qualitativement le même quelle que soit la densité de greffage. En revanche, la friction de la paroi solide elle-même peut se faire sentir si la densité de greffage n'est pas très importante; la longueur d'extrapolation ne dépend alors plus des caractéristiques des chaînes. (a) Comportement classique. (b) La paroi est dominante pour  $V \geq V_{\text{surface nue}}$ . (c) La paroi est toujours dominante.

Figure 5.48: Predictions of the binary model for  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . For  $\sigma \leq \sigma_{\text{extinction}}$  and  $\sigma \leq \sigma^{**}$ , the behaviour of each grafted chain subjected to the flow (length  $L$ , force  $F_V$ ) is qualitatively identical, whatever the value of the grafting density. But the friction due to the solid wall itself plays a role if the grafting density is low; the extrapolation length then does not depend any more on the chain characteristics. (a) Classical behaviour. (b) The wall effect is dominant for  $V \geq V_{\text{surface nue}}$ . (c) The wall effect is dominant for all velocities.

dans ce régime. Pour un fondu non-enchevêtré:

$$b = b_{\text{surface nue}} = a \frac{\eta P}{\eta_0} = aP \quad (\sigma \leq \sigma_{\text{surface nue}}, P \leq N_e) \quad (5.247)$$

$$\sigma_{\text{surface nue}} = \sigma_{2-3} = \frac{P^{2/5}}{N^{6/5}} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (5.248)$$

$$\sigma_{\text{surface nue}} = \sigma_{1-4} = \frac{1}{N} \quad (N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.249)$$

Pour un fondu enchevêtré:

$$b = b_{\text{surface nue}} = a \frac{\eta P}{\eta_0} \quad (\sigma \leq \sigma_{\text{surface nue}}, P \geq N_e) \quad (5.250)$$

$$\sigma_{\text{surface nue}} = \frac{1}{N} \frac{N_e^3}{P^3} \quad (P \geq N_e) \quad (5.251)$$

Dans ce régime, même si la surface se comporte globalement comme une surface non greffée, les chaînes  $N$  présentes subissent la force et l'étirement décrit plus haut: c'est seulement leur friction qui est négligeable devant celle de la paroi (figure 5.48c).

**Comportement de densité de greffage modérée** Le comportement des chaînes qui a été décrit plus haut pour une faible densité de greffage s'applique (équations 5.239, 5.241 et 5.242):

$$F_V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.252)$$

$$F_V = \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.253)$$

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.254)$$

A faible vitesse, la longueur d'extrapolation est donnée par l'équation 5.243, comme indiqué plus haut. Mais à plus forte vitesse, dans le régime marginal, la longueur d'extrapolation augmente (équation 5.245). Si la densité de greffage n'est pas trop importante, et en pratique pour

$$\sigma \leq \sigma_{1-4} = \frac{1}{N}, \quad (5.255)$$

la longueur d'extrapolation  $b$  peut atteindre sa valeur correspondant à la surface nue (équation 5.250), pour une certaine valeur  $V_{\text{surface nue}}$  de la vitesse:

$$V_{\text{surface nue}} = \frac{a}{\tau_0} \frac{\sigma}{N_e^{1/2}} \quad (5.256)$$

Ainsi, le comportement des chaînes est toujours le même, mais la surface dans son ensemble se comporte comme en absence de chaînes greffées au-dessus de  $V_{\text{surface nue}}$  (figure 5.48b).

Les prédictions pour la longueur d'extrapolation sont donc finalement les suivantes:

$$b = \frac{aN_e}{\sigma N} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.257)$$

$$b_{\text{marginal}} = \frac{N_e^{1/2}}{\sigma} \frac{a^3 \eta_P}{kT} \quad \begin{cases} V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, & \sigma_{1-4} \leq \sigma \leq \sigma^{**} \\ V^* \leq V \leq V_{\text{surface nue}}, & \sigma \leq \sigma_{1-4} \end{cases} \quad (5.258)$$

$$b_{\text{surface nue}} = a \frac{\eta_P}{\eta_0} \quad (V_{\text{surface nue}} \leq V, \sigma \leq \sigma_{1-4}) \quad (5.259)$$

$$b_{\text{Rouse}} = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma_{1-4} \leq \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.260)$$

**Extinction de la vitesse dans la couche** Lorsque les chaînes du fondu sont plus courtes que celles de la surface ( $P \leq N$ ), il est des situations où le profil de vitesse s'annule non pas au-delà de la paroi solide, mais dans la couche elle-même. Le calcul détaillé de la pénétration du profil de vitesse dans la couche ne peut pas être mené pour l'instant, avec la description en lois d'échelle de la statique de la brosse, que nous avons utilisée ici. En effet, un profil parabolique étant moins dense que le profil des lois d'échelle à l'extrémité de la brosse, la friction doit être moindre. Une étude plus précise serait nécessaire.

Nous indiquons ici simplement la densité de greffage à partir de laquelle le profil de vitesse s'éteint au sein même de la couche: il suffit de déterminer à partir de quel moment la longueur d'extrapolation calculée par les méthodes précédentes devient de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

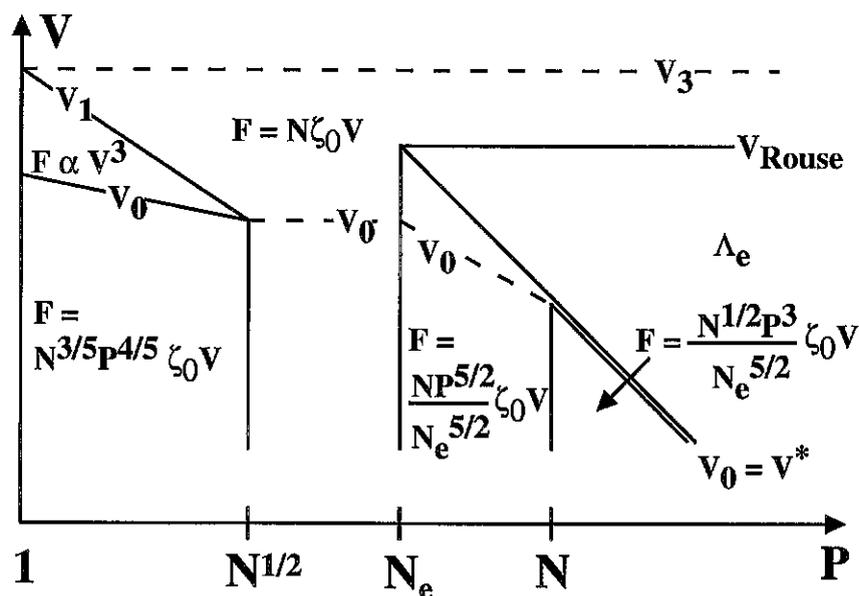


Figure 5.49: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés. Friction de Stokes pour de courtes chaînes  $P$  de fondu (chaînes greffées gonflées), friction de Rouse pour des chaînes  $P$  intermédiaires et aux grandes vitesses, friction du modèle binaire corrélé pour des chaînes longues ( $P \geq N_e$ ) à basse vitesse, avec discontinuité de la réponse pour  $P \geq N$ , et friction constante du régime marginal aux vitesses intermédiaires. Les limites de régimes observables sont en traits pleins.

Figure 5.49: Predictions of the correlated binary entanglement model. Stokes friction for short melt  $P$  chains (swollen grafted chains), Rouse friction for intermediate  $P$  chains at high velocities, friction from the correlated binary entanglement model for long chains ( $P \geq N_e$ ) at low velocities, with a discontinuous response when  $P \geq N$ , and constant friction (marginal regime) at intermediate velocities. Observable regime limits are marked as full lines.

Si les chaînes greffées sont gonflées ( $P \leq N^{1/2}$ ), la longueur d'extrapolation  $b = aP$  de la surface nue (équation 5.247) est déjà inférieure au rayon de giration des chaînes  $R = aN^{3/5}P^{-1/5}$ . Ainsi, en un certain sens, on est déjà dans le régime d'extinction de la vitesse dans la couche, même aux densités de greffage infiniment petites. En fait, la couche n'est pas continue (c'est le régime champignons pour  $\sigma \leq \sigma_{2-3}$ ); la longueur d'extrapolation  $b = aP$  est donc comptée à partir de la paroi solide, même s'il est vrai que le profil s'annule aussi à l'intérieur des chaînes (en réalité, le profil de vitesse ne peut donc pas être considéré comme uniforme près de la surface). Mais lorsque  $\sigma \simeq \sigma_{2-3}$  (couche tout juste continue), la même longueur d'extrapolation est comptée à partir du sommet de la brosse. Par convention, nous dirons que le profil de vitesse s'annule dans la couche à partir du moment où elle est continue ( $\sigma \simeq \sigma_{2-3}$ ).

Pour un fondu de chaînes un peu plus longues ( $N^{1/2} \leq P \leq N_e$ ), la longueur d'extrapolation est donnée par l'équation 5.224, et pour  $N_e \leq P \leq N$  (fondu enchevêtré), elle est donnée par la relation 5.229. Ces équations, et la convention retenue pour  $P \leq N^{1/2}$ , permettent d'écrire la densité de greffage au-dessus de laquelle le profil de vitesse s'éteint au sein de la couche:

$$\sigma_{\text{extinction}} = \sigma_{2-3} = \frac{P^{2/5}}{N^{6/5}} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (5.261)$$

$$\sigma_{\text{extinction}} = \sigma_{3-4} = \frac{P}{N^{3/2}} \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.262)$$

$$\sigma_{\text{extinction}} = \frac{N_e}{N^{3/2}} \quad (N_e \leq P \leq N) \quad (5.263)$$

L'extinction de la vitesse du fondu au sein de la couche greffée (valable pour un fondu de chaînes courtes,  $P \leq N$ ), a pour pendant le greffage saturant pour un fondu de chaînes plus longues.

**Greffage saturant** L'effet du greffage, et en particulier le greffage saturant, a été détaillé plus haut (équations 5.232 à 5.246): la saturation du greffage intervient pour des densités de greffage comprises entre  $\sigma^*$  et  $\sigma^{**}$ . Elle n'apparaît que pour un fondu de chaînes longues  $P \geq N$ .

### 5.7.3 Prédications du modèle binaire corrélé

Nous ne détaillons pas les calculs pour ce modèle: les différents éléments ont déjà été présentés. On se référera aux figures 5.49 à 5.52 pour un aperçu global des régimes.

La figure 5.49 décrit les régimes de friction à basse vitesse. Les régimes non-enchevêtrés ( $P \leq N_e$ ) et le régime marginal ( $V \geq V^*$ ) sont identiques au cas de l'autre modèle (figure 5.45). Nous avons déjà indiqué qu'ils ne devaient pas dépendre du modèle.

La figure 5.50 indique les régimes d'étirement en fonction de la densité de greffage, pour  $P \geq N$ . La double ligne indique une discontinuité de réponse (transition d'étirement des chaînes). Comme nous l'avons indiqué, le régime du greffage saturant ( $\sigma \geq \sigma^*$ ) ne dépend pas non plus du modèle (voir la figure 5.46).

La figure 5.51 indique les densités de greffage critiques en fonction de la longueur des chaînes du fondu; on a seulement considéré le cas  $P \geq N$ .

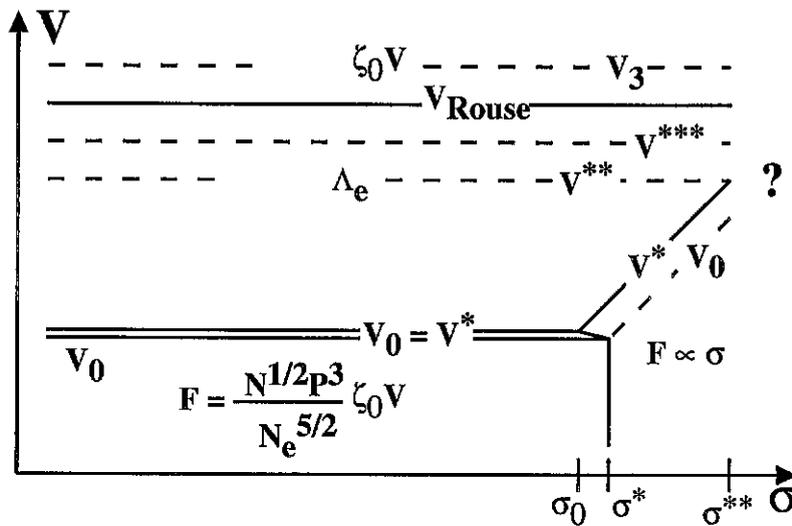


Figure 5.50: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, pour  $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$ . Discontinuité d'étirement pour  $V = V_0 = V^*$  lorsque  $\sigma \leq \sigma^*$  (double ligne). Les limites de régimes observables sont en traits pleins.

Figure 5.50: Predictions of the correlated binary entanglement model for  $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$ . Coil-stretch transition at  $V = V_0 = V^*$  when  $\sigma \leq \sigma^*$  (double line). Observable regime limits are marked as full lines.

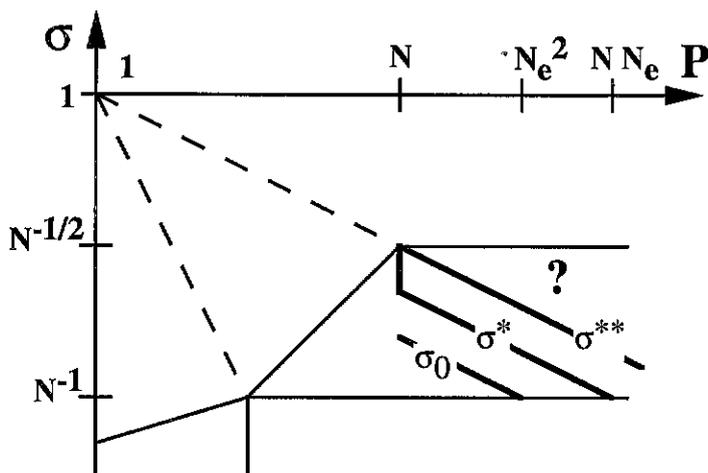


Figure 5.51: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, pour  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . En fonction de la longueur des chaînes  $P$  du fondu ( $P \geq N$ ) et de la densité de greffage  $\sigma$ , le comportement de la surface greffée sous cisaillement diffère, comme le montre la figure 5.52.

Figure 5.51: Predictions of the correlated binary entanglement model for  $N_e \leq N \leq N_e^2$ . As shown on figure 5.52, the behaviour of the sheared grafted surface depends on the melt chain length  $P$  ( $P \geq N$ ) and on the grafting density  $\sigma$ .

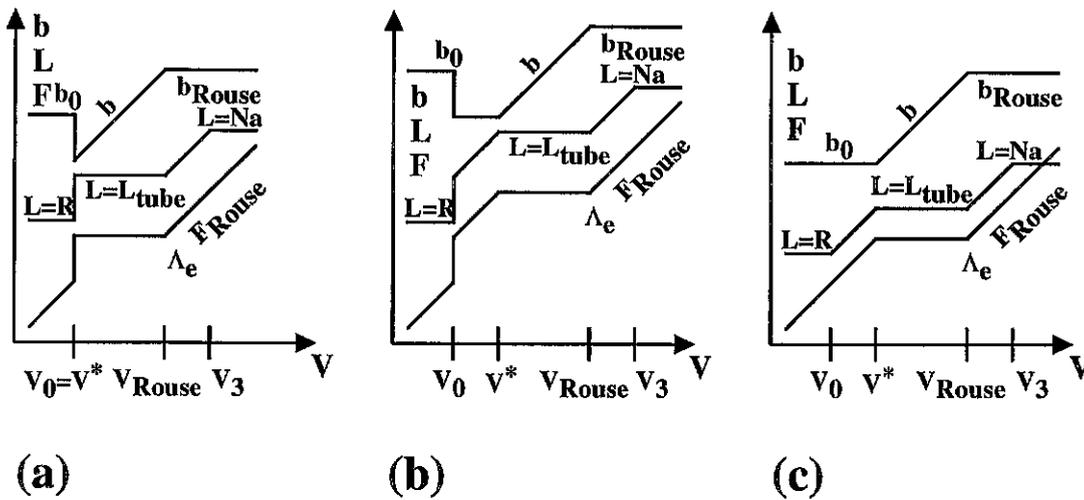


Figure 5.52: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, pour  $N_e \leq N \leq P$ . (a)  $\sigma \leq \sigma_0$ : comportement discontinu pour  $V = V_0 = V^*$ . (b)  $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma^*$ : comportement discontinu pour  $V = V_0$ . (c)  $\sigma^* \leq \sigma$ : greffage saturant, comportement classique.

Figure 5.52: Predictions of the correlated binary entanglement model for  $N_e \leq N \leq P$ . (a)  $\sigma \leq \sigma_0$ : discontinuous behaviour at  $V = V_0 = V^*$ . (b)  $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma^*$ : discontinuous behaviour at  $V = V_0$ . (c)  $\sigma^* \leq \sigma$ : saturated grafting, classical behaviour.

La figure 5.52 montre le comportement qualitatif des chaînes et de la surface, selon que l'on est à basse densité de greffage  $\sigma < \sigma_0$  (figure 5.51a), en greffage semi-saturant ( $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma^*$ ) ou en greffage saturant  $\sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}$  (figure 5.51c).

Nous donnons ci-dessous les différentes valeurs seuils, pour  $N_e \leq N \leq P$ :

$$\sigma_0 = \frac{N_e}{NP^{1/2}} \quad (5.264)$$

$$\sigma^* = \frac{N_e^{1/2}}{N^{1/2}P^{1/2}} \quad (5.265)$$

$$\sigma^{**} = \frac{1}{P^{1/2}} \quad (5.266)$$

$$V_0 = V^* = \frac{a N_e^{5/2}}{\tau_0 NP^3} \quad (\sigma \leq \sigma_0) \quad (5.267)$$

## 5.8 Confrontation des prédictions aux résultats expérimentaux

Nous nous appuyons sur deux ensembles de résultats, présentés ci-dessous.

### Diffusion d'une longue chaîne parmi des courtes

Les travaux de Monfort, Marin et Monge [121] et ceux de Cassagnau [122], cités par Brochard *et al* [102], concernent la diffusion de longues chaînes  $N$  dans un fondu de chaînes  $P$  plus courtes. La constante de diffusion varie selon la loi:

$$D \propto \frac{1}{N P^{2,5}} \quad (P < N) \quad (5.268)$$

Or, le modèle des enchevêtrements binaires, ou son équivalent de renouvellement du tube, prédit, dans cette situation (équations 5.106 ou 5.182):

$$D_{\text{bin}} \propto \frac{1}{N P^3} \quad (P < N) \quad (5.269)$$

Et le modèle des enchevêtrements binaires corrélés prédit (équation 5.214):

$$D_{\text{bin.cor.}} \propto \frac{1}{N P^{5/2}} \quad (P < N) \quad (5.270)$$

Ces résultats semblent donc trancher en faveur du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, de Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein et Viovy [102].

### Friction d'un fondu sur une surface greffée de chaînes courtes

Nous analysons maintenant les travaux récents de Durliat [101] sur le glissement d'un fondu de PDMS sur une surface greffée, dont nous avons décrit plus haut les principaux éléments expérimentaux (section 5.2).

Ces expériences menées par E. Durliat, J. Folkers, H. Hervet, L. Léger, G. Massey et K. Migler sont indissociables du développement de la théorie présentée ici. Dans les paragraphes qui suivent, nous retraçons les articulations entre les modèles et les expériences, et les évolutions successives.

Nous ne considérons que les expériences menées sur des systèmes de type brosse (et non pas couche adsorbée): brosses monomodales et bimodales.

#### 5.8.1 Expériences et premières modifications du modèle de 1992

##### Le modèle de 1992

Le modèle de 1992 [97] prédit un certain nombre de caractéristiques du comportement de la couche greffée sous cisaillement, notamment le glissement faible à faible vitesse, la transition de glissement et le plateau de fort glissement à grande vitesse (figure 5.12).

En particulier, le régime transitoire est caractérisé par une variation linéaire de la longueur d'extrapolation en fonction de la vitesse:

$$b \propto V, \quad (5.271)$$

Il correspond donc à un saut très marqué de la vitesse à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}^*$ , et a été identifié dès le début au régime marginal [97]. C'est sans doute l'identification la mieux établie aujourd'hui (figure 5.53). Une vérification importante a pu être menée,

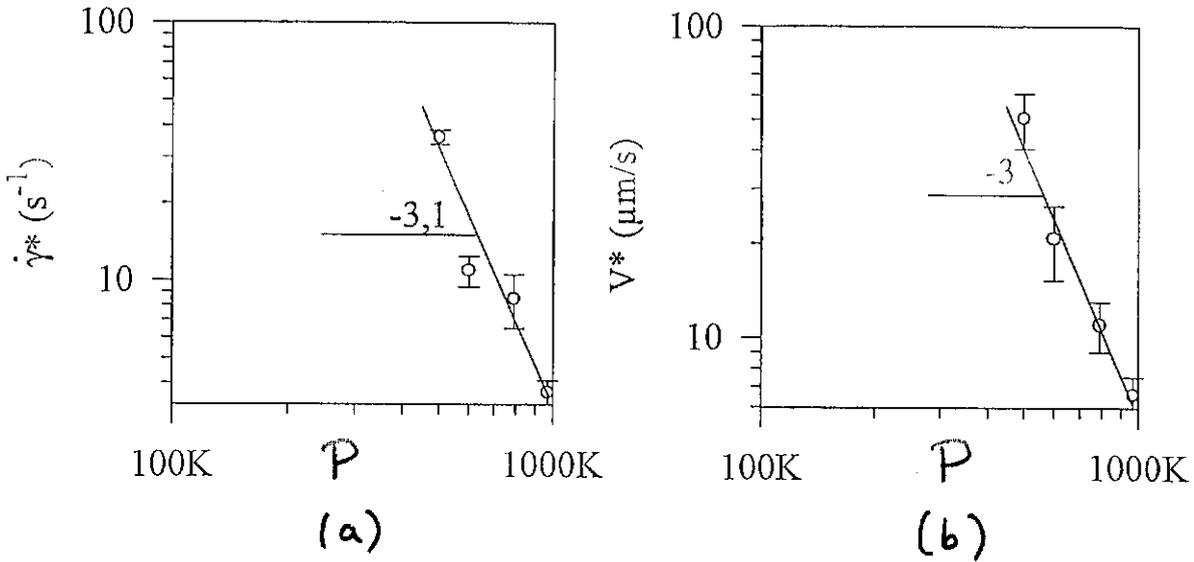


Figure 5.53: Mesures expérimentales [101] pour  $N = 96 \text{ kg/mol}$  et à densité de greffage fixée (ici,  $\sigma = 0,0032$ ). (a) Taux de cisaillement seuil  $\dot{\gamma}^*$  en fonction de la masse  $P$  du fondu. (b) Vitesse seuil  $V^*$  en fonction de la masse  $P$  du fondu.

Figure 5.53: Experimental measurements [101] for  $N = 96 \text{ kg/mol}$  and at fixed grafting density (here,  $\sigma = 0.0032$ ). (a) Threshold shear rate  $\dot{\gamma}^*$  as a function of the melt molecular weight  $P$ . (b) Threshold velocity  $V^*$  as a function of the melt molecular weight  $P$ .

c'est la variation du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  (ou de la vitesse  $V^*$ ) avec la masse molaire du fondu [101]:

$$\dot{\gamma}_{\text{exp}}^* \propto V^* \propto \frac{1}{P^{3,0 \pm 0,1}} \quad (5.272)$$

Le modèle suppose en effet une contrainte de cisaillement indépendante de  $P$  dans le régime marginal:

$$\tau = \frac{\sigma}{a^2} \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \propto P^0 \quad (5.273)$$

Si l'on choisit l'expression de la viscosité dans les modèles de reptation, le taux de cisaillement correspondant s'écrit:

$$\dot{\gamma}_{\text{modèle}}^* = \frac{\tau}{\eta_P^{\text{rep}}} \propto \frac{1}{P^3} \quad (5.274)$$

Dès lors que le régime marginal était identifié, le plateau de faible glissement était assimilé au régime basse vitesse. Le second plateau (fort glissement) a d'abord été attribué à une friction désenchevêtrée de Rouse [97]. La vitesse de transition était donc la vitesse  $V_{\text{Rouse}}$  (équation 5.201). Par la suite, la signification de la vitesse  $V^{**}$  est apparue, sans pour autant qu'une vision claire du comportement des chaînes à vitesse plus élevée soit obtenue [2]. La vitesse  $V^{**}$  était donc assimilée à la vitesse du plateau de fort glissement. Au vu des arguments présentés au paragraphe 5.5.4, nous pensons maintenant que le plateau correspond à la vitesse  $V_{\text{Rouse}}$ , envisagée initialement [97].

Les prédictions du modèle de 1992 incluent une chute de la longueur d'extrapolation

$b(V)$  à la vitesse  $V^*$ , début du régime marginal; cette chute, d'un facteur important de l'ordre de  $N^{1/2}/N_e^{1/2}$ , n'était pas observée expérimentalement (voir la figure 5.12 en page 237).

Il s'agissait donc de modifier le modèle pour améliorer ses prédictions sur ce point. Ce modèle de 1992 repose sur plusieurs éléments, que l'on a cherché à modifier, et que nous indiquons maintenant.

### Mécanisme élémentaire de friction

D'une part, dans le modèle de 1992, la friction est évaluée par le mécanisme du *coulissement forcé* (paragraphe 5.3.1). L'image sur laquelle est construit ce mécanisme est inexacte, comme nous l'avons vu à propos de la vitesse  $V^{**}$ . On pouvait se demander si le mécanisme du *renouvellement du tube*, plus réaliste, pouvait modifier les prédictions. La forme de la friction issue de chacune de ces deux approches est en fait équivalente (paragraphe 5.5.2). Aucune amélioration des prédictions ne peut donc venir de ce côté.

### Expression du captage

D'autre part, dans le modèle de 1992, le nombre  $X$  de chaînes du fondu enchevêtrées avec chacune des chaînes greffées, appelé *captage*, résultait du modèle de l'enchevêtrement total,  $X \simeq N^{1/2}$ . D'autres modèles ont été construits, celui des enchevêtrements binaires ( $X \simeq N/N_e$ ) et celui des enchevêtrements binaires corrélés ( $X \simeq N^{1/2}/N_e^{1/2}$ ). Nous avons vu que la chute de  $b(V)$  est une conséquence de la dépendance non linéaire du captage  $X$  en fonction de la longueur  $N$  des chaînes greffées. De ce point de vue, le modèle des enchevêtrements binaires ( $X \propto N$ ) prédit une longueur d'extrapolation  $b(V)$  qualitativement conforme aux résultats expérimentaux (présentés sur la figure 5.12b).

### Effet de la densité de greffage

Enfin, le modèle de 1992 est un problème à une chaîne: les chaînes greffées interagissent indépendamment avec le fondu. L'étude de l'effet d'une augmentation de la densité de greffage a permis de prédire des effets coopératifs (greffage saturant) au-dessus d'une densité de greffage critique  $\sigma^*$ . La valeur de la longueur d'extrapolation à faible vitesse (premier plateau) est alors de l'ordre du rayon de giration des molécules du fondu:

$$b_0 \simeq aP^{1/2} \quad (5.275)$$

Ceux-ci ont également comme conséquence de supprimer la chute de  $b(V)$  au début du régime marginal. Le greffage saturant permet donc aussi de remédier à l'écart qualitatif entre les prédictions et les mesures.

### 5.8.2 Décalages d'ordres de grandeur

Sur les trois voies explorées, deux permettent donc de supprimer la prédiction d'une chute de  $b(V)$ : le choix du modèle des enchevêtrements binaires pour le captage, et la situation du greffage saturant (indépendamment du modèle de captage choisi).

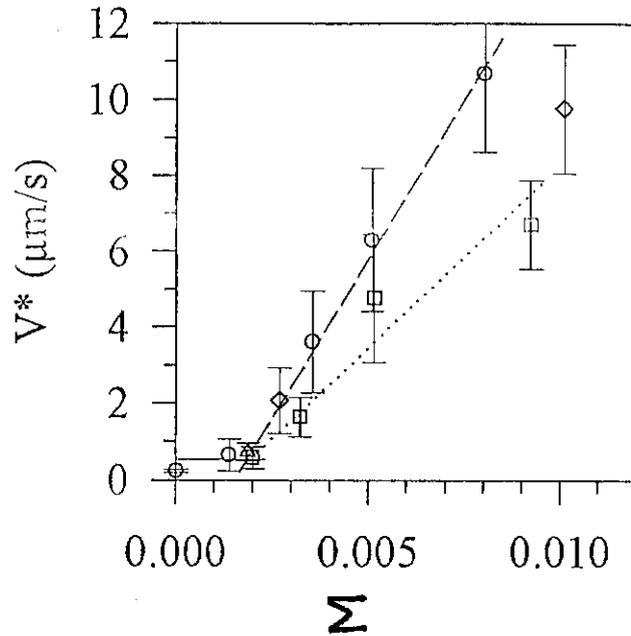


Figure 5.54: Mesures expérimentales [101]. Vitesse seuil  $V^*$  en fonction de la densité de greffage pour  $P = 790\text{kg/mol}$  et  $N = 55\text{kg/mol}$  (triangles), 66 (losanges), 96 (ronds) et  $170\text{kg/mol}$  (carrés).

Figure 5.54: Experimental measurements [101]. Threshold velocity  $V^*$  as a function of the grafting density for  $P = 790\text{kg/mol}$  and  $N = 55\text{kg/mol}$  (triangles), 66 (diamonds), 96 (circles) and  $170\text{kg/mol}$  (squares).

Des travaux récents de Durliat [101] ont permis de contrôler la densité de greffage. Les résultats montrent une variation linéaire de la vitesse seuil  $V^*$  en fonction de la densité de greffage  $\sigma$  (figure 5.54). C'est l'indication qu'on se situe dans le régime de greffage saturant. L'absence de chute de  $b(V)$  dans les résultats expérimentaux est donc attribuée à la gamme de densité de greffage explorée (greffage saturant).

Un décalage significatif d'ordre de grandeur absolu entre la prédiction et l'expérience est cependant constaté; il n'est pas élucidé. Nous en indiquons maintenant les principaux éléments.

L'équation 5.275 ci-dessus indique que dans le régime de greffage saturant, la longueur d'extrapolation est de l'ordre du rayon de giration des molécules du fondu. L'égalité est prédite par l'argument développé au paragraphe 5.5.3 (équation 5.186). Si, en revanche, on calcule d'abord le captage de saturation, on obtient un facteur supplémentaire (équation 5.34):

$$b = aP^{1/2} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.276)$$

Or, les valeurs mesurées sont toujours dans la gamme:

$$1\mu\text{m} \leq b \leq 3\mu\text{m} \quad (5.277)$$

Pourtant, la masse molaire  $M_P$  varie de 500 à  $970\text{kg/mol}$ , et le rayon de giration est de l'ordre de:

$$R \simeq l C_\infty^{1/2} (M_P/m)^{1/2} \simeq 50\text{nm} \quad (5.278)$$

Il y a donc un écart important (d'un facteur 20), non élucidé à l'heure actuelle.

### 5.8.3 Peut-on choisir un modèle de captage?

La situation expérimentale correspond au greffage saturant. Dès lors, n'importe lequel des modèles proposés pour le captage  $X$  (nombre de chaînes du fondu captées par chacune des chaînes greffées) est également admissible. Est-il cependant possible de trancher entre les différents modèles? Des arguments théoriques et des méthodes expérimentales permettent de progresser sur ce point.

#### Cohérence avec la friction non-enchevêtrée

Les modèles disponibles fournissent une expression de la friction entre un fondu enchevêtré ( $P > N_e$ ) et une chaîne greffée elle aussi plus longue que la longueur d'enchevêtrement. Par ailleurs, la friction entre un fondu désenchevêtré ( $P < N_e$ ) et une chaîne greffée est connue. La cohérence de ces résultats à la limite d'enchevêtrement du fondu ( $P \approx N_e$ ) constitue une contrainte pour les modèles. En particulier, le modèle de l'enchevêtrement total (1992) ne vérifie pas ce critère et doit être abandonné.

#### Friction d'une longue chaîne dans un fondu de courtes

La friction donnée par les modèles qui demeurent (enchevêtrements binaires et binaires corrélés) diffèrent par une puissance de  $P$  dans le cas  $P < N$  (équations 5.226 et 5.214). Les expériences de glissement réalisées ne couvrent pas ce cas. Des expériences de diffusion d'une longue chaîne parmi des courtes ont été réalisées (voir page 317). Les résultats sont en faveur du modèle des enchevêtrements binaires corrélés. Ce test n'est cependant pas suffisant dans la situation actuelle, étant données les incertitudes qui demeurent sur les exposants concernant la masse  $P$  des chaînes du fondu et qui interviennent pour la viscosité et pour la force de coulissement. Il serait donc hasardeux de trancher entre les modèles sur la base de cette seule différence.

#### Diffusion d'une étoile dans un fondu de chaînes longues

Dans le cas d'un fondu de chaînes longues, en revanche ( $P > N$ ), les prédictions des modèles (équations 5.226 et 5.213) diffèrent par une puissance de  $N$ :

$$F_V^{\text{bin}} \propto N \quad (5.279)$$

$$F_V^{\text{bin.cor.}} \propto N^{1/2} \quad (5.280)$$

Cette situation ( $P > N$ ) a été étudiée dans les expériences de glissement. Mais les faibles densités de greffage qui ont pu être réalisées correspondent encore au régime de greffage saturant, qui masque les différences entre les modèles.

Une autre voie doit donc être explorée. Il pourrait s'agir de mesures de la diffusion d'étoiles à quelques bras  $N$  dans un fondu de chaînes plus longues  $P$ . Le branchement bloquant le processus de la reptation habituelle des linéaires, la diffusion de ces étoiles refléterait la même loi de friction que les chaînes greffées à très faible densité de greffage<sup>22</sup>.

<sup>22</sup>Un coefficient numérique assez proche de l'unité apparaîtrait cependant, du fait du nombre de bras.

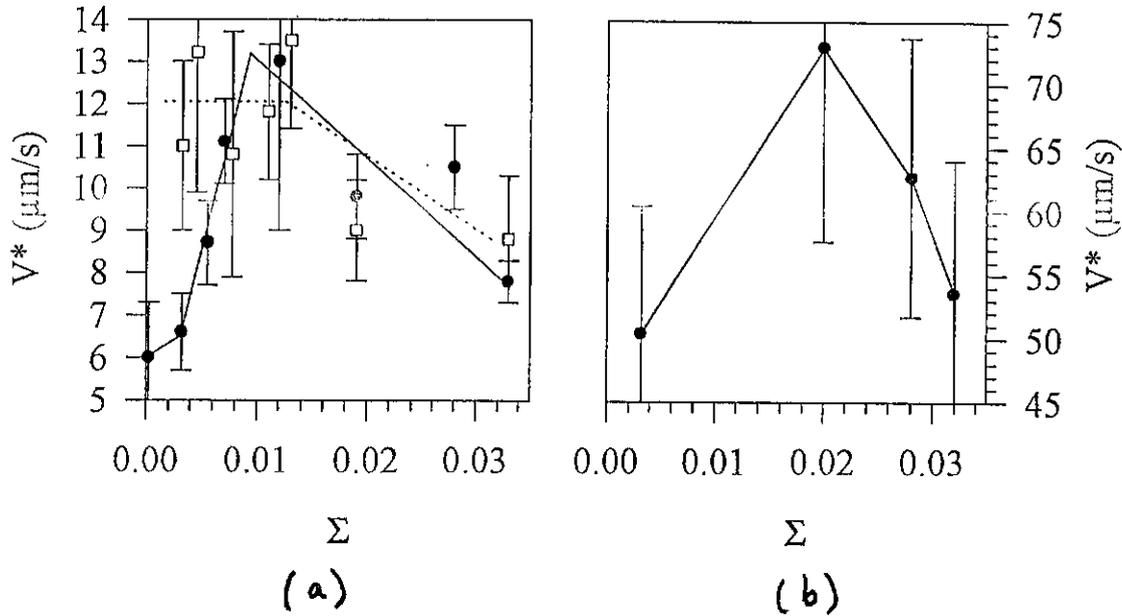


Figure 5.55: Mesures expérimentales [101]. Vitesse seuil  $V^*$  pour  $N = 96 \text{ kg/mol}$ , en fonction de la densité de greffage  $\sigma$ . (a)  $P = 970$  (ronds) et  $790 \text{ kg/mol}$  (carrés). (b)  $P = 500 \text{ kg/mol}$ .

Figure 5.55: Experimental measurements [101]. Threshold velocity  $V^*$  for  $N = 96 \text{ kg/mol}$  as a function of the grafting density  $\sigma$ . (a)  $P = 970$  (circles) and  $790 \text{ kg/mol}$  (squares). (b)  $P = 500 \text{ kg/mol}$ .

## Bilan

Ainsi, il n'y a pas de test définitif mis en œuvre à l'heure actuelle. Deux modèles de captage sont donc encore acceptables pour l'instant: celui des enchevêtrements binaires et celui des enchevêtrements binaires corrélés.

### 5.8.4 Très haute densité de greffage

Aux densités de greffage supérieures à  $\sigma^{**}$ , même si le mécanisme n'est pas compris précisément, on s'attend à une chute de la longueur d'extrapolation  $b(V)$  à une vitesse seuil  $V_{\text{eff}}^*$  égale ou inférieure à  $V^{**}$  (voir la discussion en page 309). Expérimentalement, une décroissance de  $V^*(\sigma)$  est observée au-delà du régime de greffage saturant proprement dit (figure 5.55). Une chute de  $b(V)$  semble également être décelée dans certains cas (figure 5.56).

## Conclusion

Le modèle développé dans cette étude, appelé *modèle des enchevêtrements binaires*, ainsi que son interprétation et son développement à l'aide du concept de *renouvellement du tube*, ont permis de développer une représentation cohérente de la situation du glissement d'un polymère fondu à une paroi solide greffée de chaînes polymères.

Le modèle des enchevêtrements binaires corrélés [102] constitue une autre modélisation possible, même s'il paraît mal justifié d'un point de vue théorique dans sa version actuelle (voir la discussion qui suit l'équation 5.215).

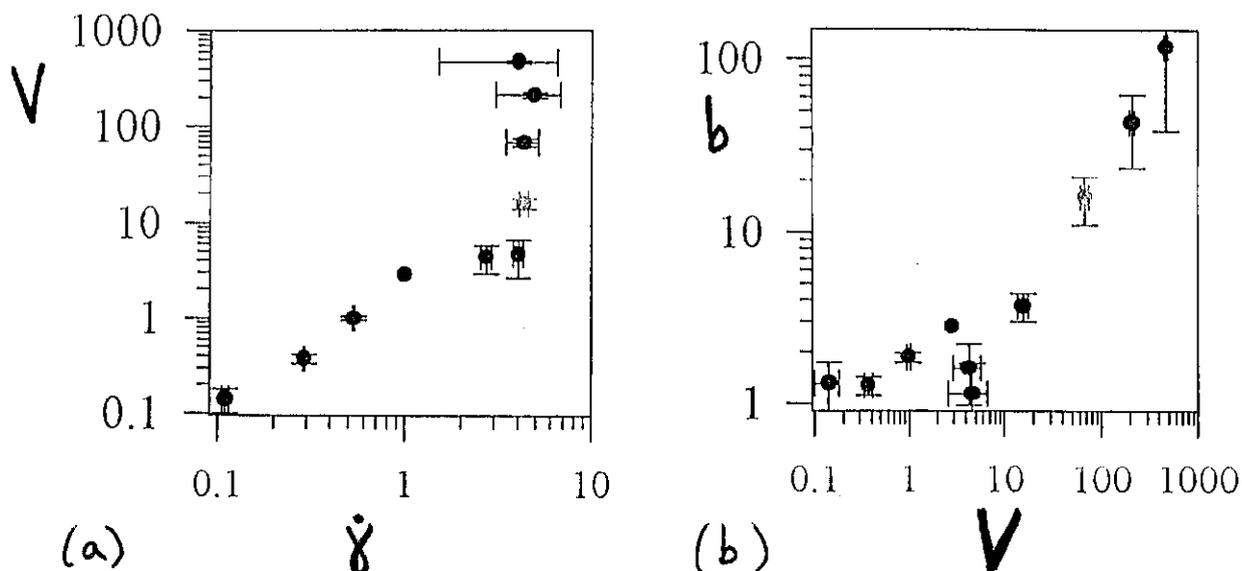


Figure 5.56: Mesures expérimentales [101] pour  $N = 170\text{kg/mol}$ ,  $\sigma = 0,019$  et  $P = 970\text{kg/mol}$ . (a) Vitesse  $V$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . (b) Longueur d'extrapolation  $b$  en fonction de la vitesse  $V$ . Le léger épaulement de  $V(\dot{\gamma})$  correspond à la chute de  $b(V)$ .

Figure 5.56: Experimental measurements [101] for  $N = 170\text{kg/mol}$ ,  $\sigma = 0.019$  and  $P = 970\text{kg/mol}$ . (a) Velocity  $V$  as a function of shear rate. (b) Extrapolation length  $b$  as a function of velocity. The slight plateau of  $V(\dot{\gamma})$  corresponds to the drop of  $b(V)$ .

La confrontation des prédictions des deux modèles avec les résultats des expériences de Durliat, Massey, Hervet et Léger, indique que les deux modèles sont également admissibles. Dans ce problème du glissement, seules des mesures menées dans des gammes étendues des paramètres permettraient de lever l'incertitude.

Dans un autre problème (paragraphe 5.8), les données semblent donner raison au modèle des enchevêtrements binaires corrélés de Brochard *et al.* Cependant, dans le régime testé, la différence de prédiction entre les deux modèles ne concerne qu'une puissance de la masse  $P$  des molécules du fondu. Ce test ne peut donc pas être considéré comme définitif.

Quelques perspectives de prolongement de l'étude peuvent être proposées.

D'un point de vue expérimental, nous avons indiqué que l'étude du mouvement de diffusion de polymères en étoile ayant seulement quelques bras  $N$ , dans un fondu de chaînes  $P$  plus longues, pourrait fournir un moyen de tester les deux modèles concurrents: puisque le branchement bloque le processus de la reptation habituelle des molécules linéaires, la diffusion de ces étoiles refléterait en effet la même loi de friction que les chaînes greffées à très faible densité de greffage<sup>23</sup>.

D'un point de vue théorique cette fois, il serait utile de pousser plus loin la compréhension du mécanisme aux fortes densités de greffage, au-delà de  $\sigma^{**}$ , en particulier la transition évoquée pour  $V = V_{\text{eff}}^*$ .

<sup>23</sup>Un coefficient numérique assez proche de l'unité apparaîtrait cependant, du fait du nombre de bras.

Dans un même ordre d'idées, la prise en compte de la polydispersité et modélisation du comportement des couches adsorbées pourra constituer une étape ultérieure; il serait cependant utile de trancher au préalable entre les modèles existants.

Enfin, lorsqu'un choix aura pu être fait entre les modèles, il sera intéressant de comparer l'expression obtenue pour le captage avec les modèles locaux des enchevêtrements présentés au paragraphe 3.4.3 (prédiction de la masse d'enchevêtrement pour un polymère donné) <sup>24</sup>.

---

<sup>24</sup>Cette comparaison n'a pas été faite ici, d'une part parce que plusieurs modèles sont encore valables dans le problème du glissement, et d'autre part parce que la situation du glissement est asymétrique (la chaîne greffée se déplace au milieu des autres chaînes) et ne peut donc pas forcément se comparer immédiatement aux modèles locaux des enchevêtrements en volume.