

Introduction à la statique des polymères en solution

E. Raphaël

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, URA 792 du CNRS, Collège de France,
75231 Paris cedex 05, France*

1. INTRODUCTION

2. LA CHAÎNE IDÉALE

3. CHAÎNE RÉELLE

3.1. Les différents types de solvants

3.2. Taille d'une chaîne réelle

4. SOLUTIONS SEMI-DILUÉES

4.1. Pression osmotique

4.2. Longueur de corrélation

4.3. Taille d'une chaîne en solution semi-diluée

RÉFÉRENCES

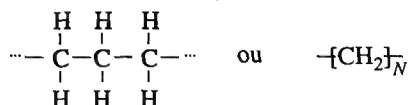
Avertissement. Les quelques notes qui suivent ne constituent pas un cours complet sur la statique des polymères en solution. Le lecteur intéressé lira avec profit les ouvrages cités en référence, ouvrages dont ces notes s'inspirent largement.

1. INTRODUCTION

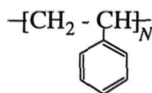
Le terme *polymère* désigne de grosses molécules (macromolécules) constituées par la répétition d'unités structurales de base appelées monomères. Dans tout ce qui suit nous supposons les molécules linéaires.

Voici quelques exemples concrets de polymères synthétiques:

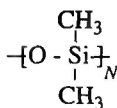
Polyéthylène :



Polystyrène :



Polydiméthylsiloxane :



Le nombre N de monomères par molécules peut être très élevé (jusqu'à 10^5); il représente le degré de polymérisation.

2. LA CHAÎNE IDÉALE

Le modèle le plus simple pour décrire une chaîne linéaire (dans l'espace à 3 dimensions) est celui de la marche aléatoire sur un réseau cubique de maille a (où a correspond à la taille d'un monomère). Chaque pas de longueur a part d'un site et arrive à n'importe quel site voisin avec une probabilité $1/6$ (la direction du pas précédent n'a pas d'influence). La chaîne est une succession de N vecteurs élémentaires

\mathbf{a}_i ($i=1,2,\dots,N$). Soit \mathbf{R} le vecteur joignant les deux extrémités de la chaîne: $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i$. Puisque la marche

est aléatoire, $\langle \mathbf{a}_i \rangle = 0$ et $\langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \rangle = a^2 \delta_{ij}$ où $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne et où δ_{ij} est le symbole de Kronecker: $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$, 0 sinon. La valeur moyenne du vecteur \mathbf{R} est donc nulle ($\langle \mathbf{R} \rangle = 0$) et sa valeur quadratique moyenne est donnée par la relation

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \rangle = \sum_{i=1}^N a_i^2 = N a^2 \quad (1)$$

La taille moyenne de la chaîne $R_0 = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ est donc proportionnelle à la racine carrée de l'indice de polymérisation:

$$R_0 = a N^{1/2} \quad (2)$$

Si on prend $N = 10^4$ et $a = 3 \text{ \AA}$, on obtient $R_0 = 300 \text{ \AA}$.

Le volume occupé par la chaîne étant de l'ordre de R_0^3 , la fraction volumique ϕ en monomères dans ce volume est donnée par

$$\phi \equiv \frac{a^3 N}{R_0^3} \equiv N^{-1/2} \quad (3)$$

(le symbole \equiv indique que l'on néglige les coefficients numériques de l'ordre de l'unité).

Notons que la fraction volumique ϕ est très petite pour $N \gg 1$ (par exemple, $\phi \equiv 0.01$ pour $N = 10^4$). La chaîne idéale est donc un objet ténu.

Si l'on exerce une force de traction f sur les extrémités libres d'une chaîne idéale (Figure 1), celle-ci s'allonge. On montre que la valeur moyenne du vecteur \mathbf{R} est donnée par

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \frac{Na^2}{3k_B T} \mathbf{f} \quad (4)$$

La chaîne se comporte comme un ressort (élasticité linéaire) de constante de raideur $3k_B T/Na^2$. Notons que cette élasticité est de nature entropique (pour une chaîne sous tension, le nombre de configurations accessibles est réduit).

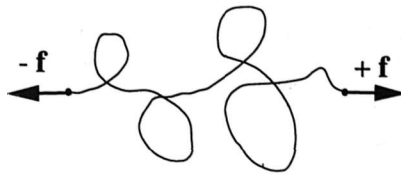


Fig. 1

3. CHAÎNE RÉELLE

3.1. Les différents types de solvants

Dans le modèle de la marche aléatoire (voir ci-dessus), il n'y a pas d'interaction entre les monomères. En réalité, pour une chaîne de polymère immergée dans un solvant, il existe une interaction effective entre les monomères de la chaîne. Dans les cas simples, cette interaction est due aux forces de van der Waals et le potentiel d'interaction $V(r)$ entre deux monomères distants de r a l'allure représentée sur la Figure 2.

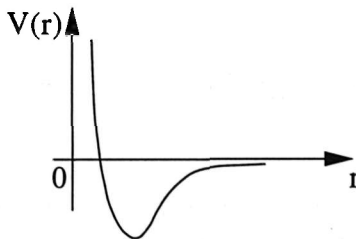


Fig. 2

Les interactions peuvent être décrites à l'aide du second coefficient du viriel ν , appelé encore paramètre de volume exclu. Ce paramètre (qui a les dimensions d'un volume) est défini par

$$\nu = \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{V(r)}{k_b T}\right) \right] \quad (5)$$

- A haute température, l'effet répulsif de cœur dur domine et ν est positif. On dit alors que le solvant est un "bon solvant" pour le polymère.

- A basse température, la partie attractive du potentiel est dominante et ν est négatif. On dit que le solvant est un "mauvais solvant" pour le polymère.

- Il existe une température critique, appelée température θ , pour laquelle il y a compensation entre les effets répulsif et attractif. Pour cette température le paramètre de volume exclu est nul ($\nu = 0$) et le solvant est dit "solvant θ " du polymère.

3.2. Taille d'une chaîne réelle

(a) La taille caractéristique R d'une chaîne en bon solvant ($\nu > 0$) peut être calculée en minimisant l'énergie libre de Flory

$$\frac{F}{k_b T} \cong \nu \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Na^2} \quad (6)$$

Le premier terme de l'équation (6) correspond à l'énergie d'interaction entre monomères. Cette énergie peut être estimée de la façon suivante. A l'intérieur de la chaîne, et par unité de volume, le nombre moyen de monomères est égale à N/R^3 , le nombre moyen d'interactions de paires varie comme $(N/R^3)^2$ et l'énergie d'interaction est donc proportionnelle à $\nu(N/R^3)^2$. L'énergie totale d'interaction dans le volume R^3 varie donc comme $R^3 \nu(N/R^3)^2$, premier terme de l'équation (6).

Le deuxième terme de l'équation (6) correspond à l'énergie élastique nécessaire pour passer d'une taille R_0 à une taille R . En effet, d'après l'équation (4), la force élastique varie comme $(k_b T/Na^2)R$. L'énergie élastique varie donc, elle, comme $(k_b T/Na^2)R^2$.

En minimisant F par rapport à R on obtient

$$R \cong a N^{3/5} (\nu/a^3)^{1/5} \quad (7)$$

La taille R d'une chaîne en bon solvant est donc supérieure à la taille R_0 d'une chaîne idéale. On dit que la chaîne en bon solvant est "gonflée".

(b) En mauvais solvant ($\nu < 0$), la chaîne s'effondre sur elle-même et la taille caractéristique de la chaîne varie alors comme $R \approx a N^{1/3}$ (milieu dense).

(c) Enfin, en solvant θ ($\nu = 0$), la chaîne a un comportement relativement bien décrit par le modèle de la chaîne idéale et sa taille caractéristique varie comme $R \approx a N^{1/2}$.

4. SOLUTIONS SEMI-DILUÉES

Nous avons jusqu'ici considéré une chaîne unique. Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe lorsque plusieurs chaînes sont présentes. Pour simplifier la discussion, nous supposons $\nu = a^3$ (très bon solvant). Nous noterons c la concentration de la solution (nombre de monomères par unité de volume). A basse concentration, les chaînes sont spatialement séparées (régime dilué). Si on augmente la concentration, les chaînes vont commencer à se recouvrir et à s'enchevêtrer. Cela se produit pour une concentration c^* de l'ordre de N/R^3 où R est donné par l'éq. (7):

$$c^* \cong a^{-3} N^{-4/5} \quad (8)$$

Pour $c > c^*$, les chaînes se recouvrent. Si $c^* \ll c \ll 1$, la solution est dite *semi-diluée*. Dans ce qui suit nous nous intéresserons aux propriétés thermodynamiques de ces solutions semi-diluées.

4.1. Pression osmotique

Considérons une solution de polymères séparée d'un réservoir de solvant pur par une membrane semi-perméable. On appelle pression osmotique Π le supplément de pression qui existe dans la solution afin de maintenir l'équilibre des molécules de solvant (le potentiel chimique des molécules de solvant doit être identique dans les deux compartiments). Les théories modernes des polymères en solution conduisent à une expression de la pression osmotique de la forme

$$\Pi \cong k_b T \frac{c}{N} f\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad (9)$$

où la fonction $f(x)$ satisfait à

$$f(x) \cong \begin{cases} 1 & \text{si } x \ll 1 \\ x^n & \text{si } x \gg 1 \end{cases} \quad (10)$$

Pour $c < c^*$ (solution diluée), on retrouve la loi de van't Hoff

$$\Pi \cong k_b T \frac{c}{N} \quad (11)$$

Pour $c > c^*$ (solution semi-diluée), on obtient

$$\Pi \cong k_b T \frac{c}{N} \left(\frac{c}{c^*}\right)^n \quad (12)$$

La valeur de l'exposant n est imposée par la condition physique que la pression osmotique en régime semi-dilué soit indépendante de l'indice de polymérisation N des chaînes. En effet, les chaînes se recouvrant, la structure locale de la solution ne doit pas dépendre de la longueur des chaînes. Comme $c^* \cong a^{-3} N^{-4/5}$, cela conduit à $n=9/4$ et par suite

$$\Pi \cong \frac{k_b T}{a^3} (c a^3)^{9/4} \quad (13)$$

4.2. Longueur de corrélation

Dans une solution semi-diluée, les chaînes forment un réseau transitoire et fluctuant (Figure 3). On appelle longueur de corrélation ξ la maille de ce réseau. Cette longueur peut s'écrire sous la forme

$$\xi \cong a N^{3/5} \left(\frac{c^*}{c} \right)^m \quad (14)$$

Pour $c \cong c^*$ (seuil du régime semi-dilué), ξ est égale à la taille d'une chaîne ($\xi \cong a N^{3/5}$).

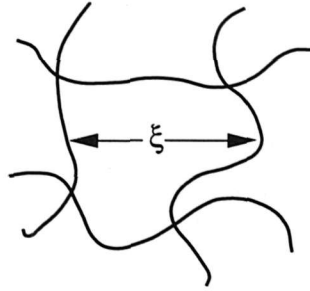


Fig. 3

Pour $c > c^*$, ξ ne doit plus dépendre de l'indice de polymérisation N , ce qui conduit à $m=3/4$. Il en découle que

$$\xi \cong a (c a^3)^{-3/4} \quad (15)$$

Une solution semi-diluée peut être décrite comme un empilement compact de sous unités de taille ξ et de volume ξ^3 (ces sous unités sont couramment appelées des *blobs*). Le fragment de chaîne à l'intérieur d'un blob se comporte comme une chaîne isolée. Le nombre g de monomères par blob est d'ordre $(\xi/a)^{5/3}$.

Notons que la pression osmotique (équation (13)) peut se réécrire sous la forme

$$\Pi \cong \frac{k_b T}{\xi^3} \quad (16)$$

A chaque blob est donc associé une énergie $k_b T$.

4.3. Taille d'une chaîne en solution semi-diluée

En solution semi-diluée, une chaîne se comporte comme une chaîne idéale dont les unités structurales sont les blobs. Sa taille R peut ainsi s'écrire sous la forme $R \cong \xi (N/g)^{1/2}$, soit encore

$$R \cong a N^{1/2} (c a^3)^{-1/8} \quad (17)$$

RÉFÉRENCES

- L. Auvray, J. Charvolin et J.-L. Dimicoli, *Physique de la Matière Molle*, Cours de l'Ecole Polytechnique, 1993.
- J. des Cloizeaux and G. Jannink, *Polymer in Solutions*, (Oxford University Press, 1990).
- M. Daoud, H.E. Stanley et D. Stauffer, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. Mark ed., AIP Press, N.Y., 1996)
- M. Doi, *Introduction to Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford 1996)
- P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press., Ithaca, NY, 1979).