

## B. Thermodynamique des Polymères.

Un cours sur les solutions régulières de polymères

Carlos M. Marques

Dans ce paragraphe nous étudierons les propriétés des solutions et fondus de polymères. Ces systèmes sont en général des mélanges de plusieurs espèces chimiques : polymère et solvant pour les solutions simples, mélanges de plusieurs polymères, mélanges de polymères de même nature mais de masses différentes, etc. Il est donc important de déterminer les conditions de solubilisation mutuelle des différentes espèces en présence et de caractériser les grandeurs pertinentes pour leur description thermodynamique. Nous avons aussi vu dans les chapitres précédents que les tailles typiques des polymères se situent dans le domaine mésoscopique, entre le nanomètre et la centaine de nanomètres. Les techniques expérimentales qui sondent ces échelles de longueurs (diffusion de lumière, rayons X et neutrons aux petits angles, machines de force, ...) sont souvent sensibles non seulement aux propriétés globales et moyennes des systèmes mais aussi à leur comportement fluctuant autour de grandeurs moyennes telles la concentration ou la taille. La description thermodynamique des systèmes polymères doit en conséquence être complétée par un traitement statistique des fluctuations. Dans ce qui suit nous commencerons par rappeler les propriétés des mélanges des liquides de bas poids moléculaire, puis nous présenterons la théorie de Flory pour l'entropie de mélange des macromolécules. Nous aborderons ensuite la description statistique des solutions et présenterons les lois d'échelle qui les caractérisent. La dernière section traite des questions de séparation de phase dans les solutions et dans les mélanges de polymères.

### I. Thermodynamique des solutions

Le mélange de deux liquides de bas poids moléculaire peut être décrit de façon assez simple si l'on se place sur un réseau, disons sur un réseau cubique. Nous admettons pour le moment que les molécules des deux liquides possèdent un volume identique, égal au volume  $a^3$  d'une cellule du réseau.

Il y a  $\mathcal{N}$  sites disponibles sur le réseau, soit un volume total  $\mathcal{V} = \mathcal{N}a^3$ , à remplir avec  $N_A$  molécules de fluide  $A$  et  $N_B$  molécules de fluide  $B$ . Par construction les molécules des deux fluides occupent respectivement des volumes  $V_A$  et  $V_B$  avec  $V_A + V_B = \mathcal{V}$ . Les fractions volumiques des deux liquides sont  $\phi_A = V_A/\mathcal{V}$  et  $\phi_B = V_B/\mathcal{V}$ , avec  $\phi_A + \phi_B = 1$ . Nous poserons par la suite  $\phi = \phi_A$ , et donc  $\phi_B = 1 - \phi$ . Si la fraction volumique de l'un des constituants est très faible, on parle de solvant pour le constituant majoritaire et de soluté pour le constituant minoritaire.

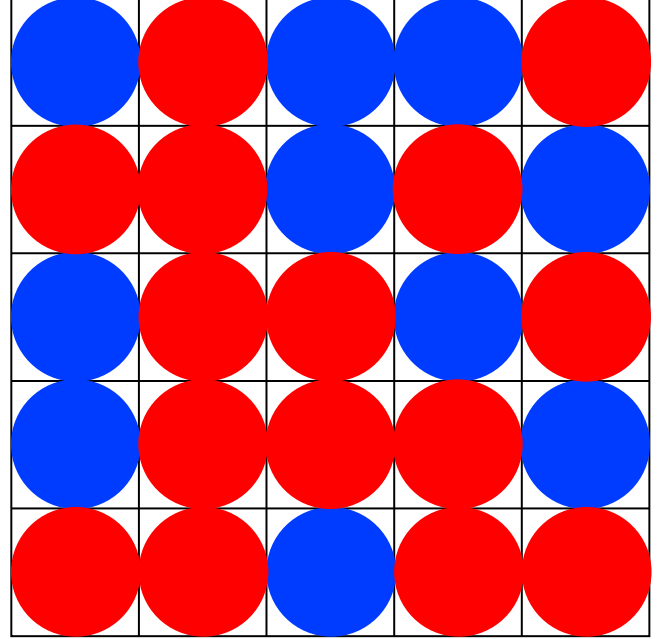


FIG. 1: Réseau carré avec  $\mathcal{N} = 25$ ,  $N_A = 10$  et  $N_B = 15$ . Il y a  $\Omega = 25!/(10!15!) = 3\,268\,760$  configurations discernables dans ce cas, soit une entropie par site  $S/\mathcal{N} = k_B \ln \Omega/\mathcal{N} = 0.60 k_B$  ( $k_B$  est la constante de Boltzmann). La formule asymptotique  $S/\mathcal{N} = -k_B [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)]$ , valable uniquement dans la limite thermodynamique  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ , donne ici une valeur  $S/\mathcal{N} = 0.67 k_B$ , soit une erreur de 10%.

Chaque arrangement particulier de molécules  $A$  et  $B$  sur le réseau est appelé une configuration. Si les deux types de molécules sont très proches chimiquement, mais toujours discernables, nous pourrions placer indistinctement une particule  $A$  au voisinage d'une particule  $A$  ou d'une particule  $B$  sans changer l'énergie interne, qui ne dépend donc pas des configurations du système. Dans ce cas la solution est dite **solution idéale** et, à température et pression constantes, seule l'entropie contribue de façon pertinente à l'énergie libre. Pour calculer la contribution entropique nous calculons d'abord  $\Omega$ , le nombre total de configurations du système. La première particule peut être placée sur  $\mathcal{N}$  sites différents, la deuxième sur  $\mathcal{N} - 1$ , et ainsi de suite. Mais chaque configuration parmi les  $\mathcal{N}!$  configurations possibles, est identique à  $N_A!N_B!$  autres configurations obtenues par permutation des particules  $A$  et des particules  $B$  entre elles, une particule  $A$  n'étant pas discernable d'une autre particule  $A$ , de même pour les particules  $B$ . Dans la limite thermodynamique ( $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ ), où l'on peut utiliser l'approximation de Stirling pour le logarithme d'un factoriel ( $\mathcal{N}! \simeq \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N}$ )

l'énergie libre par unité de volume, que l'on nomme aussi densité d'énergie libre s'écrit :

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \frac{S}{\mathcal{V}} = -k_B T \frac{\ln \Omega}{\mathcal{V}} = \\ &= \frac{k_B T}{a^3} [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)] \end{aligned} \quad (1)$$

La constante de Boltzmann  $k_B$  permet d'écrire les températures  $T$  dans l'échelle de Kelvin (K) et vaut  $k_B = 1.38066(4) \times 10^{23}$  joule K<sup>-1</sup>. La possibilité de mélange des molécules  $A$  et  $B$  est déterminée par l'entropie de mélange  $\Delta S$ , qui est la différence entre l'entropie d'un système de particules séparées et celle d'un système de particules mélangées :

$$\Delta S = S(N_A, N_B) - S(N_A, N_B = 0) - S(N_A = 0, N_B) \quad (2)$$

soit une différence de densité d'énergie libre

$$\Delta F = F(\phi) - \phi F(1) - (1 - \phi) F(0) \quad (3)$$

Dans le cas particulier d'une solution idéale l'entropie des systèmes séparés, où  $\phi = 0$  ou  $\phi = 1$ , est nulle et on a simplement  $\Delta F = F$ . L'énergie libre d'une solution idéale est donc une énergie libre de mélange, qui est toujours négative pour toutes les valeurs possibles de la composition  $\phi \in [0, 1]$ . Dans une solution idéale on ne peut pas avoir de séparation de phase, ses constituants sont toujours mélangés.

Si nous considérons maintenant deux types de molécules très différentes chimiquement, il faut prendre en compte les interactions  $\chi_{AA}$ ,  $\chi_{BB}$  et  $\chi_{AB}$  d'une molécule avec ses voisines. Pour le système séparé, la densité d'énergie d'interaction (négligeant les effets de surface) vaut  $U_s = \phi \chi_{AA} + (1 - \phi) \chi_{BB}$ , tandis que pour le système mélangé on a en moyenne  $U_m = \phi^2 \chi_{AA} + (1 - \phi)^2 \chi_{BB} + \phi(1 - \phi) \chi_{AB}$ , la différence étant

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_m - U_s = \\ &= \phi(1 - \phi)(2\chi_{AB} - \chi_{AA} - \chi_{BB}) = \\ &= \phi(1 - \phi)\chi \end{aligned} \quad (4)$$

où  $\chi$  mesure la dissimilitude chimique des molécules. Dans le cas d'une solution idéale, tous les paramètres d'interaction sont identiques ( $\chi_{AA} = \chi_{BB} = \chi_{AB}$ ) et  $\chi = 0$ . Pour une grande majorité de couples de molécules la chaleur de mélange est positive, c'est à dire que le paramètre d'interaction  $\chi$  est positif et la contribution  $\Delta U$  s'oppose au mélange. Pour des interactions du type Van der Waals, par exemple, on peut écrire  $\chi_{ij} = -\delta_i \delta_j$  ; ( $i, j = A, B$ ) et l'on a  $\chi = (\delta_A - \delta_B)^2$ , donc positif. Les quantités  $\delta_i$  sont les paramètres de solubilité, normalement exprimés en (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. La table 1 présente quelques valeurs des paramètres de solubilité pour des liquides.

Il faut insister sur le caractère *moyen* de la mesure de l'énergie d'interaction (4) : si la densité de particules varie de façon considérable dans l'échantillon, c'est-à-dire,

si les écarts de densité par rapport à la valeur moyenne  $\phi$  sont importants, la forme (4) ne rend pas compte correctement de la densité d'énergie d'interaction. Nous verrons plus loin que ce point est crucial pour la description des liquides simples au voisinage du point critique ou pour les solutions de polymères.

Une solution pour laquelle la densité d'énergie libre de mélange (que nous noterons désormais  $F$ ) s'écrit comme la somme d'une entropie de mélange idéale et une énergie d'interaction, est appelée **solution régulière**. Si l'on utilise la forme (4) pour l'énergie d'interaction, nous pouvons écrire :

$$F = \frac{k_B T}{a^3} [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)] + \phi(1 - \phi)\chi \quad (5)$$

Dans cette énergie le premier terme, de nature entropique, tend à favoriser le mélange, tandis que le deuxième, de nature enthalpique s'y oppose (dans une transformation à pression constante la différence d'enthalpie est égale à la chaleur dégagée). Nous pouvons avoir une idée approximative de la possibilité de mélanger deux liquides en étudiant l'énergie libre (5) pour la composition  $\phi = 0.5$ . L'énergie devient négative lorsque l'on a :

$$|\delta_A - \delta_B| < 2\sqrt{\ln 2} \sqrt{\frac{k_B T}{a^3}} = 1.665 \sqrt{\frac{k_B T}{a^3}} \quad (6)$$

Pour un volume molaire typique de  $a^3 = 0.15 \text{ nm}^3$ , la valeur limite de différence de paramètres de solubilité, à 20°C, vaut 4.2 cal<sup>1/2</sup> cm<sup>-3/2</sup>. D'après les valeurs de la Table 1 il est clair par exemple qu'il n'est pas possible d'effectuer un mélange de  $n$ -décane et de méthanol à 50%. Notons néanmoins que la contribution de l'entropie varie de façon plus importante au voisinage des fractions volumiques 0 ou 1, montrant qu'il est toujours possible de dissoudre une fraction exponentiellement faible de l'un des constituants dans l'autre.

L'analyse que nous avons menée compare deux situations : l'une où les deux constituants seraient totalement séparés dans le volume  $\mathcal{V}$  et l'autre où les deux constituants seraient totalement mélangés. En réalité les deux phases coexistant dans le volume peuvent contenir toutes les deux un mélange donné des deux constituants. Soient  $\phi_1$  et  $\phi_2$  les fractions de liquide  $A$  dans les phases 1 et 2 respectivement. La phase 1 occupe un volume  $V_1$  et la phase 2 un volume  $V_2$  avec  $V_1 + V_2 = \mathcal{V}$ . Soit aussi  $x$  la fraction du volume occupé par la phase 1, et  $\phi$  la fraction volumique moyenne de  $A$  dans tout le volume  $\mathcal{V}$ . La conservation des constituants implique alors que  $x\phi_1 + (1 - x)\phi_2 = \phi$ . Si l'on connaît les compositions partielles  $\phi_1$  et  $\phi_2$  de l'un des constituants dans les deux phases on peut alors calculer la fraction du volume total qu'elles occupent. Pour déterminer l'équilibre des phases nous pouvons minimiser l'énergie totale du système. Puisque nous travaillons à volume total  $\mathcal{V}$  constant nous pouvons minimiser la densité d'énergie libre totale

$$F_t = xF(\phi_1) + (1 - x)F(\phi_2) \quad (7)$$

TAB. I: Paramètres de solubilité pour différents liquides.

Acétone	9.9
Benzène	9.2
Tétrachlorure de carbone	8.6
Cyclohexane	8.2
n-Décane	6.6
Amine de dibutyle	8.1
Difluodichlorométhane	5.1
Dioxane-1,4	10
Méthanol	14.5
Toluène	8.9
Eau	23.4
Xylène	8.8

par rapport à  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sans oublier que  $x$  est une fonction de ces deux variables. Il en résulte l'égalité des potentiels chimiques  $\mu$  et des pressions osmotiques  $\Pi$  des deux phases :

$$\mu(\phi_1) = \left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_1} = \quad (8)$$

$$= \left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_2} = \mu(\phi_2) \quad (9)$$

$$\Pi(\phi_1) = \mu(\phi_1) \phi_1 - F(\phi_1) = \quad (10)$$

$$= \mu(\phi_2) \phi_2 - F(\phi_2) = \Pi(\phi_2) \quad (11)$$

Notons que pour dériver ces résultats nous n'avons utilisé aucune forme spécifique d'énergie libre, ils ne sont que l'expression dans le langage des solutions, des principes généraux de l'équilibre thermodynamique. La pression osmotique peut être mesurée par osmométrie, un montage expérimental schématisé sur la figure 2.

Graphiquement, il est facile de voir que les relations (9) et (11) ne peuvent être vérifiées simultanément que si la courbe  $F(\phi)$  possède une région à concavité négative (figure 3).

Les valeurs des paramètres de l'énergie pour lesquelles la courbure de l'énergie libre s'annule ( $\partial^2 F / \partial \phi^2 = 0$ ) définissent la frontière spinodale qui correspond à la limite de stabilité du système. Pour le cas particulier où l'on décrit la densité d'énergie des solutions régulières par la forme (5), l'espace des paramètres est très simple, puisqu'il ne dépend que de  $\chi$  et de  $\phi$ . La figure 4 montre deux courbes sur le diagramme de phase. La première, extérieure, est la courbe de coexistence, aussi appelée binodale. Elle s'obtient en résolvant les équations d'équilibre (9) et (11). Pour le cas de la densité d'énergie (5), la résolution se trouve simplifiée puisque dans ce cas (figure 4) la courbe est symétrique et il suffit d'imposer  $\mu(\phi_1) = \mu(\phi_2) = 0$ . On obtient

$$\chi = \frac{1}{1-2\phi} \ln \frac{1-\phi}{\phi} \quad (12)$$

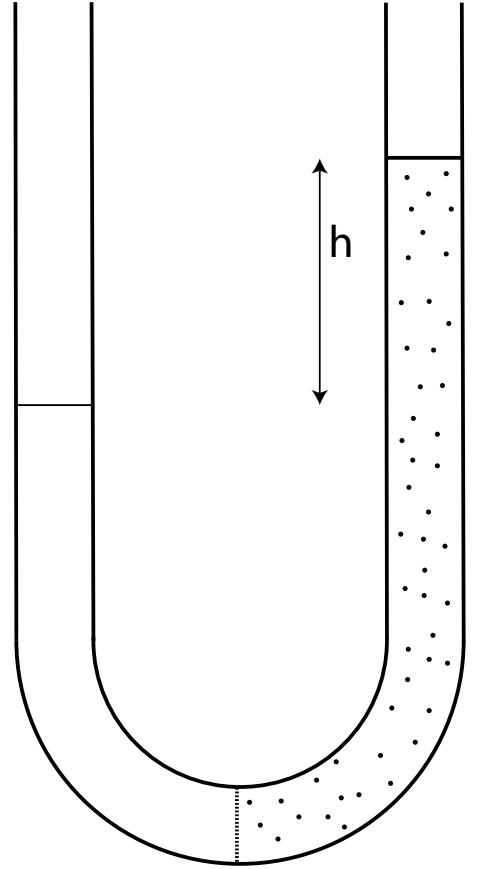


FIG. 2: La mesure de la pression osmotique se fait par mise en contact de la solution et du solvant pur, à travers d'une membrane qui ne permet pas le passage des molécules de soluté. La présence du soluté augmente la pression, ce qui se traduit par un niveau plus élevé de liquide dans la partie du tube à droite. L'équilibre des pressions donne  $\Pi = \rho gh$ ,  $g$  étant l'accélération de la pesanteur et  $\rho$  la masse volumique du solvant.

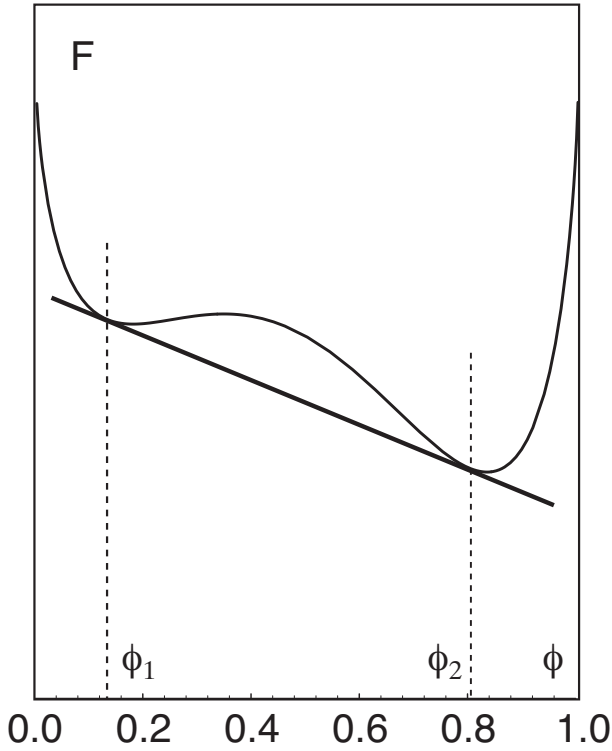


FIG. 3: Interprétation graphique de la règle de l'équilibre des phases. Les compositions  $\phi_1$  et  $\phi_2$  des phases à l'équilibre se trouvent sur deux points de même pente sur la courbe d'énergie. Ceci n'est géométriquement possible que pour des tracés possédant au moins une région de concavité négative.

FIG. 4: Diagramme  $[\phi, \chi]$  pour l'équilibre de phases dans un système binaire. En général  $\chi$  décroît à mesure que la température augmente et ce diagramme est une image inversée du diagramme  $[\phi, T]$ . Sur la courbe binodale les lignes horizontales relient les points correspondant aux fractions volumiques des phases en coexistence. L'encadré montre la variation de la fraction du volume occupée par la phase la plus concentrée, pour 4 concentrations moyennes différentes.

pour  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Dans cette équation et par la suite, le paramètre d'interaction  $\chi$  est réécrit en unités  $k_B T/a^3$ . Expérimentalement on fait varier le plus souvent la température, ce qui revient à changer  $\chi$ . Si on part d'une solution homogène, de composition  $\phi$ , à faible  $\chi$  (cela veut dire le plus souvent à haute température) et si on augmente  $\chi$  (en diminuant la température), on se déplacera verticalement sur le diagramme. Au dessus de la courbe de coexistence il y a deux phases dans le volume  $V$ , l'une de composition  $\phi_1 < \phi$  et l'autre de composition  $\phi_2 > \phi$ . Les valeurs de  $\phi_1$  et  $\phi_2$  peuvent être lues directement sur la binodale, respectivement sur la branche gauche et droite de la courbe. Parce que la structure de l'énergie libre est symétrique les lignes de conjugaison reliant les points  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sur la binodale sont horizontales.

La courbe spinodale, obtenue en calculant les points d'inflexion de l'énergie libre, est située à l'intérieur de la

binodale. Son équation s'écrit :

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{1}{\phi(1-\phi)} \quad (13)$$

Les deux courbes sont tangentes en un point, le point critique, à  $\phi = 0.5$  et  $\chi = 2$ . Le point critique est un point du diagramme où la séparation de phase est une transition de deuxième ordre et s'effectue sans dégagement de chaleur. Cela veut aussi dire que la concentration des deux phases engendrées au point critique varie de façon continue quand on passe de la phase homogène haute température (bas  $\chi$ ) au système séparé. On peut étudier ce passage en développant l'énergie libre autour du point critique :

$$F = F(0.5) + \frac{k_B T}{a^3} \left[ (2 - \chi) \delta\phi^2 + \frac{4}{3} \delta\phi^4 \right] \quad (14)$$

où nous avons posé  $\phi = 0.5 + \delta\phi$ . L'écart à la concentration moyenne est un paramètre d'ordre : dans la phase homogène ( $\chi < 2$ ) le minimum de  $F$  est à  $\delta\phi = 0$  ; lorsque le coefficient du deuxième terme devient négatif nous avons une valeur moyenne de  $\delta\phi$  non nulle, correspondant à un minimum de l'énergie pour  $\delta\phi = \pm \sqrt{3(\chi - 2)}/8$ . Le développement (14) de l'énergie libre en puissances du paramètre d'ordre est un développement de Landau. La structure de ce développement est en fait très générale, des expressions équivalentes peuvent être écrites pour d'autres phénomènes de transitions de phase : transition liquide-gaz, transition ferromagnétique/paramagnétique, changements de structure cristalline, etc. C'est une théorie de champ moyen, car elle ne fait intervenir que la valeur moyenne des grandeurs pertinentes (ici la concentration dans la solution). Elle permet de calculer les variations de plusieurs grandeurs thermodynamiques à l'approche du point critique. Notons ici seulement que la chaleur latente de la transition au point critique est bien nulle car la différence d'énergie interne  $L = U^+ - U^- = (F - T\partial F/\partial T)^+ - (F - T\partial F/\partial T)^-$  s'annule pour  $\chi = 2$ .

## II. Fluctuations des solutions

Dans une solution en phase homogène la fraction volumique de l'un des constituants est une valeur bien définie, égale en tout point de l'échantillon. Néanmoins, si l'on prend une configuration donnée, comme celle représentée sur la figure 1, il est clair qu'il y a des régions du volume  $V$  où la densité des particules d'une espèce est plus élevée que sa valeur moyenne. Au cours du temps, les mouvements microscopiques de diffusion des particules, qui correspondent sur notre réseau à la permutation aléatoire de molécules voisines, amènent le système d'une configuration à une autre. Ces mouvements microscopiques erratiques sont à l'origine de fluctuations d'origine thermique de la densité dans une région donnée du volume. Pour être plus précis découpons par la pensée une petite région de volume donné  $V_1$  dans le volume total  $V$ .

Nous prenons un volume  $V_1$  beaucoup plus petit que son volume complémentaire  $V_2 = V - V_1$ . Parce que nous considérons un volume  $V_1$  de taille fixe, les quantités  $\phi_1$  et  $\phi_2$  ne sont plus indépendantes et les conditions d'équilibre thermodynamique, que l'on peut obtenir en minimisant l'énergie totale (7), se réduisent à l'équilibre des potentiels chimiques. Il est alors facile de voir que la différence d'énergie totale du système, associée à une fluctuation de densité  $\phi_1 = \phi + \delta\phi$  s'exprime, au premier ordre en  $V_1/V$  sous la forme

$$\Delta F_t = V_1 \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \delta\phi^2 \quad (15)$$

la probabilité d'une telle fluctuation étant donnée par le poids de Boltzmann normalisé

$$P(\delta\phi) = \frac{\exp\{-\Delta F_t/k_B T\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta\phi \exp\{-\Delta F_t/k_B T\}} \quad (16)$$

ce qui montre, de façon générale, que les petites fluctuations de densité dans le volume  $V_1$  obéissent à une loi de probabilité gaussienne, de moyenne nulle et d'écart type

$$\langle \delta\phi^2 \rangle = \frac{1}{V_1} \frac{k_B T}{\partial \mu / \partial \phi} = \frac{1}{V_1} k_B T \phi^2 \chi_T \quad (17)$$

où  $\chi_T$  est la compressibilité osmotique, aussi nommée susceptibilité. Les raisons de ce dernier nom deviennent claires, si l'on applique un champ extérieur faible  $\delta U$  aux molécules du volume  $V_1$ . Il faut alors rajouter un terme  $V_1 \delta U \delta\phi$  à l'énergie du système, ce qui change la loi de probabilité (16). La valeur de l'écart quadratique moyen est la même (les faibles champs extérieurs ne changent pas le spectre des fluctuations) mais la valeur moyenne est désormais différente de zéro

$$\langle \delta\phi \rangle = -\chi_T \phi^2 \delta U \quad (18)$$

La susceptibilité régit donc la réaction du système aux faibles champs extérieurs appliqués, on dit qu'elle détermine sa réponse linéaire. Le signe moins indique que les champs positifs (qui augmentent l'énergie) provoquent une réduction de la concentration. La susceptibilité diverge sur la courbe spinodale (12), mais les grandes fluctuations ne sont vraiment observables qu'au voisinage du point critique, car pour des compositions non-critiques la séparation de phase macroscopique intervient avant.

Pour une solution régulière aux faibles concentrations  $\phi$  on obtient un écart type relatif qui est inversement proportionnel aux nombre de particules  $n_A$  dans le volume  $V_1$  choisi

$$\left\langle \left[ \frac{\delta\phi}{\phi} \right]^2 \right\rangle = \left\langle \left[ \frac{\delta n_A}{n_A} \right]^2 \right\rangle = \frac{1}{n_A} \quad (19)$$

Loin des points critiques les fluctuations ne sont pas importantes pour les systèmes de taille macroscopique, les erreurs relatives étant négligeables, de l'ordre de  $\sqrt{10^{-23}}$ .

Les résultats précédents montrent que même à l'équilibre, la concentration dans un petit volume du système peut être différente de sa valeur moyenne. Pour comprendre la distribution spatiale de ces fluctuations, nous pouvons découper par la pensée le volume  $V$  en petits sous-volumes de taille  $V_1 \ll V$ . Si nous indexons chaque élément de volume et sa concentration par  $\mathbf{r}$ , la position de son centre géométrique, nous pouvons obtenir, en rendant le volume  $V_1$  arbitrairement petit, une description continue pour la concentration  $\phi(\mathbf{r})$  qui devient une fonction de la position de l'espace. Dans ce cas l'écart de la concentration à sa valeur moyenne est aussi une fonction de l'espace  $\delta\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \phi$ , où  $\phi$  désigne la valeur moyenne dans l'échantillon.

Si les particules du fluide interagissent les unes avec les autres, la concentration en un point de l'espace dépend de la concentration de tous les autres points de l'espace. Par exemple si les interactions sont du type volume exclu, la présence d'une particule en un point de l'espace implique une déplétion des autres particules qui ne peuvent s'approcher en deçà d'une distance correspondant à leur diamètre. Cette interdépendance des valeurs de la concentration peut être mesurée par les fonctions de corrélation, des moyennes de produits de fonctions en plusieurs points de l'espace. Les fonctions de corrélation à deux points  $\langle \phi(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle$  sont particulièrement importantes, parce que mesurables par les techniques de diffusion du rayonnement (lumière, neutrons, rayons-X,...). Ces techniques mesurent le facteur de structure  $S(\mathbf{k})$ , qui s'écrit comme la transformée de Fourier

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\} \int d\mathbf{r}' \langle c(\mathbf{r}') c(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle \quad (20)$$

où les intégrales portent sur tout le volume irradié, contenant  $N$  particules. Nous avons introduit les concentrations en nombre  $c(\mathbf{r})$  (nombre de particules par unité de volume) qui diffèrent des fractions volumiques par un volume moléculaire. Pour le cas d'un réseau on a  $\phi = ca^3$ . Le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dépend de l'inverse de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de l'angle de mesure (voir chapitre III).

Les concentrations locales  $c(\mathbf{r})$  peuvent être calculées si l'on connaît la distribution des positions  $\mathbf{R}_j$  de toutes les molécules dans le système. Introduisant la fonction delta de Dirac habituelle, définie par les propriétés intégrales  $\int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1$  et  $\int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}')$ , nous pouvons écrire la concentration locale comme une somme de fonctions delta

$$c(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (21)$$

dont la moyenne spatiale est donnée par  $V^{-1} \int d\mathbf{r} c(\mathbf{r}) = V^{-1} N = c$ . Le facteur de structure prend alors la forme

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\} \rangle \quad (22)$$



Le facteur de structure mesure donc la moyenne des interférences produites par les différents couples diffuseurs présents dans le système.

Si les particules n'interagissent pas, ou si la distance  $|\mathbf{r}|$  est très supérieure à la portée des interactions, la concentration au point  $\mathbf{r}$  est indépendante de celle au point  $\mathbf{r}'$  et on a  $\langle c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rangle = c^2$ . Il est parfois plus judicieux d'extraire ce facteur trivial de la fonction de corrélation. Le facteur de structure peut être alors réécrit comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation connectée  $\langle \delta c(\mathbf{r}') \delta c(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle = \langle (c(\mathbf{r}') - c)(c(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) - c) \rangle = \langle c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rangle - c^2$  :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\} \times \int d\mathbf{r}' \langle \delta c(\mathbf{r}') \delta c(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle + c \delta(\mathbf{k}) \quad (23)$$

Nous avons utilisé la représentation de Fourier pour la fonction delta de Dirac  $\delta(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\}$ . Dans ce qui suit nous "oublierons" volontairement la contribution delta à angle nul ( $\mathbf{k} = 0$ ). Si l'on passe à la limite  $\mathbf{k} = 0$  dans l'expression (23) et on compare cette limite au résultat (17) sur la valeur de l'écart quadratique moyen des fluctuations de concentration, en un point donné de l'espace, on a

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k} = 0) &= \frac{V^2}{N} \left\langle \left( \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \delta c(\mathbf{r}) \right)^2 \right\rangle = \\ &= \frac{V^2}{N} \langle \delta c^2 \rangle = k_B T c \chi_T \end{aligned} \quad (24)$$

Cette formule, appelée la formule de la réponse linéaire, relie la valeur extrapolée à angle nul du facteur de structure et la compressibilité osmotique de la solution. Elle nous montre en particulier que  $S(\mathbf{k} = 0)$  diverge sur la spinodale. Cette divergence est souvent utilisée expérimentalement pour localiser le point critique des solutions.

### III. Théorie de Flory des polymères

La théorie de Flory pour les polymères s'inspire de la théorie de solutions régulières. Elle s'appuie aussi sur une description de réseau que nous prenons comme auparavant de volume  $\mathcal{V} = \mathcal{N}a^3$ ,  $\mathcal{N}$  étant le nombre total de sites sur le réseau. Nous inscrivons sur le réseau  $N_A$  molécules de polymères monodispersés, avec un degré de polymérisation  $N$ , et  $N_B$  molécules de solvant. La totalité des sites est occupée :  $\mathcal{N} = N_A N + N_B$ . La fraction volumique des polymères est donnée par  $\phi = N_A N / \mathcal{N}$  et celle du solvant par  $1 - \phi$ . Il est aisé de se convaincre que le résultat (1) surestime l'entropie du système. En effet, lorsque le premier des monomères d'une chaîne a été placé, le deuxième monomère doit être placé dans un des sites voisins du premier (et non dans un site quelconque encore disponible), ce qui diminue énormément le nombre

de possibilités. Le calcul de Flory, que nous détaillerons par la suite, montre que la contribution entropique des polymères se voit ainsi divisée par  $N$ .

Soit  $\Omega_n$  le nombre de configurations obtenues après avoir placé  $n$  chaînes sur le réseau (les molécules de solvant peuvent être toutes placées à la fin), nous cherchons à calculer le nombre  $p_{n+1}$  de façons de placer la  $(n+1)$ -ème chaîne. Le nombre total de configurations deviendra alors à ce stade  $\Omega_{n+1} = p_{n+1} \Omega_n / (N_A - n)$ . Le facteur  $N_A - n$  rend compte de l'indiscernabilité des chaînes à placer. Le premier monomère peut être placé sur  $N_B + (N_A - n)N$  sites encore non occupés. Le deuxième monomère peut être placé sur un des  $z$  sites voisins du premier, où  $z$  est la coordination du réseau. Pour le réseau cubique à trois dimensions nous avons  $z = 6$ . La probabilité pour que ce site soit inoccupé étant donnée par le rapport du nombre de sites vides et du nombre total  $\mathcal{N}$ , nous avons  $z \times (N_B + (N_A - n)N - 1) / \mathcal{N}$  possibilités. On peut négliger dans ce calcul le terme  $1/\mathcal{N}$ , ce qui revient à négliger le changement du nombre de sites accessibles pendant le placement de la chaîne. Avec la même approximation nous avons pour les  $N - 2$  monomères restants  $(z-1)(N_B + (N_A - n)N) / \mathcal{N}$  possibilités. Le facteur  $z-1$  intervient parce dans ce cas nous interdisons les retours immédiats de la chaîne sur elle-même. Les retours des monomères plus éloignés au long de la chaîne ne sont pas interdits : les chaînes que nous plaçons sur le réseau de Flory ne sont pas des marches auto-évitantes mais des chaînes gaussiennes avec une longueur de persistance de l'ordre de la taille du pas du réseau. Il est aussi important de remarquer que nous comptons le nombre de sites accessibles de façon moyenne, ce qui néglige les fluctuations de densité. Nous avons donc

$$p_{n+1} = z(z-1)^{N-2} [N_B + N(N_A - n)]^N \mathcal{N}^{1-N} \quad (25)$$

Itérant le comptage  $N_A$  fois et prenant le logarithme, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= -\ln N_A! + N_A(N-1) \ln \frac{z-1}{\mathcal{N}} + \\ &N \sum_{n=0}^{N_A-1} \ln [N_B + N(N_A - n)] \end{aligned} \quad (26)$$

où nous avons remplacé le premier facteur  $z$  dans (25) par  $z-1$ . Notons que, une fois toutes les chaînes placées, l'introduction des dernières  $N_B$  molécules de solvant dans les  $N_B$  places restantes n'augmente pas le nombre de configurations à cause de l'indiscernabilité des particules. La somme dans le terme de droite de la dernière équation peut être évaluée en passant à la limite continue et en intégrant de 0 à  $N_A$ . Utilisant la formule de Stirling on obtient alors

$$\begin{aligned} -\frac{\ln \Omega}{\mathcal{N}} &= \frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \\ &\phi \left(1 - \frac{1}{N}\right) \ln \frac{z-1}{e} \end{aligned} \quad (27)$$

soit une contribution entropique à la densité d'énergie libre de mélange (3), de la forme :

$$F_{ent} = \frac{k_B T}{a^3} \left[ \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right] \quad (28)$$

La contribution de l'entropie des macromolécules est réduite d'un facteur  $N$ . C'est ce facteur qui, rendant la courbe très asymétrique, conduit à des propriétés thermodynamiques des solutions de polymères si différentes de celles des liquides de bas poids moléculaire. Notons aussi que les formules précédentes s'extrapolent correctement à la valeur  $N = 1$ .

Finalement, il faut rendre compte des interactions d'origine enthalpique entre les polymères et le solvant. Dans la théorie de Flory ceci est fait de la même manière que pour le traitement champ moyen d'une solution régulière (voir équation (4)), mais le paramètre  $\chi$  est pour les polymères habituellement exprimé comme une quantité sans dimension. Il prend dans le cadre de la thermodynamique des polymères le nom de paramètre de Flory. La densité d'énergie libre de mélange dans la théorie de Flory s'écrit donc

$$F = \frac{k_B T}{a^3} \left[ \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \phi(1 - \phi)\chi \right] \quad (29)$$

Des valeurs typiques du paramètre de Flory pour plusieurs couples polymère/solvant peuvent être trouvées dans la table 2.

Le paramètre de Flory décroît dans la plupart des cas avec la température suivant une loi du genre  $\chi = A + B/T$ , mais certains couples polymère/solvant présentent d'autres comportements. Pour certains  $\chi$  augmente avec la température, pour d'autres il passe par un maximum. La variation de  $\chi$  avec la température implique l'existence d'un point  $\theta$  pour les polymères en solution, une température pour laquelle s'annulent les interactions à deux corps entre les monomères. Au dessus de cette température les monomères se repoussent, assurant une bonne solubilité de la macromolécule. Quand les interactions à deux corps deviennent négatives les monomères s'attirent et les chaînes tendent à s'effondrer sur elles mêmes, perdant ainsi leur solubilité. La mesure précise de la température  $\theta$  s'obtient en étudiant l'annulation du second coefficient du viriel. Ce coefficient est le second coefficient du développement de la pression osmotique en puissances de la concentration. Appliquant la définition (11) à la densité d'énergie (29) et en développant aux premières puissances de  $\phi$  nous obtenons

$$\Pi = \frac{k_B T}{a^3} \left[ \frac{\phi}{N} + \frac{v}{2} \phi^2 + \frac{\omega}{3} \phi^3 \right] \quad (30)$$

où  $v$  est le paramètre de volume exclu, un second coefficient du viriel que nous définissons ici sans dimensions  $v = (1 - 2\chi)$ , et  $\omega$ , le paramètre d'interaction à trois corps, est dans cette théorie indépendant de la température :  $\omega = 1$ . Le paramètre de volume exclu a deux contributions : le facteur unité, d'origine entropique, assure la bonne solubilité des macromolécules;

le paramètre de Flory  $\chi$  est associé à une répulsion ( $\chi > 0$ ) monomère/solvant, et donc à une attraction effective monomère/monomère. En conséquence, le volume exclu qui mesure la répulsion entre les polymères, diminue à mesure que le paramètre de Flory augmente et passe par zéro lorsque  $\chi(\theta) = 0.5$ . Ceci définit la température  $\theta$ , température où s'annulent les interactions à deux corps (voir aussi la figure 20 de la section A). Expérimentalement le point  $\theta$  peut, par exemple, être déterminé par des mesures de pression osmotique à plusieurs températures. On trace habituellement  $\Pi/\phi$  en fonction de  $\phi$ , ce qui donne aux faibles concentrations une droite de pente  $vk_B T/(2a^3)$ . En faisant varier la température, on détermine celle qui annule la pente. Au point  $\theta$  une mesure de la pression osmotique donne directement le degré de polymérisation des macromolécules. Connaissant la concentration de polymère  $c$  en grammes par centimètres cubes, la masse volumique  $\rho$  du solvant également en grammes par centimètres cubes, la hauteur  $h$  du solvant, en centimètres et la température  $T$  en degrés Kelvin, on a la masse molaire en gramme par mole qui est donnée par

$$M = 8.48 \times T \times 10^4 \frac{c}{\rho h} \quad (31)$$

Si l'échantillon est polydispersé, on obtient la masse moyenne en nombre  $M_n$ . La faible contribution entropique des chaînes polymère entraîne aussi une très faible pression osmotique pour les grandes masses, l'osmométrie est en effet difficilement applicable (les déplacements  $h$  deviennent trop petits) au-delà de la centaine de milliers de grammes par mole, ce qui correspond, pour un polymère typique comme le polystyrène, à un degré de polymérisation limite pour cette technique de l'ordre du millier de monomères. On peut cependant, en prenant des précautions, repousser cette limite jusqu'à  $5 \times 10^5$  grammes par mole.

La théorie de Flory permet de décrire de façon quantitative la pression osmotique des solutions de très faibles concentrations de polymères, où la solution se comporte comme une solution idéale de polymères indépendants, et où la pression osmotique ne dépend pas des configurations des chaînes, mais uniquement du nombre de particules par unité de volume. Néanmoins, aux concentrations plus élevées, lorsque les interactions à deux corps deviennent importantes, la théorie de Flory n'est plus en accord quantitatif avec les expériences. Elle prédit par exemple que les interactions à deux corps deviennent dominantes ( $v/2 \phi^2 \gg \phi/N$ ) lorsque la concentration dépasse une concentration de recouvrement  $\phi_{\text{Flory}}^* = 2/(vN)$ . Or cette concentration est très inférieure à la vraie concentration de recouvrement géométrique  $\phi^* = Na^3/R^3 = N^{1-d\nu}$  pour des chaînes en bon solvant ( $\phi^* = N^{-4/5}$ ) ou en solvant  $\theta$  ( $\phi^* = N^{-1/2}$ ).

La figure 5 montre l'importance des fluctuations de concentration, qui sont élevées pour les solutions diluées et semi-diluées. L'approximation de champ moyen, où toutes les propriétés sont décrites par la concentration

TAB. II: Paramètre de Flory pour quelques couples polymère/solvant.

Polymère	Solvant	T, °C	$\chi$
Polystyrène	Toluène	25	0.37
Polystyrène	Cyclohexane	34	0.50
Polyisoprène	Benzène	25	0.40
Poly(oxyéthylène)	Benzène	70	0.19
Poly(diméthylsiloxane)	Toluène	20	0.45
Polyéthylène	n-Heptane	109	0.29

FIG. 5: Aspect schématique des solutions de polymères en fonction de la concentration. **a.** Solution diluée ( $\phi \ll \phi^*$ ) : la concentration est inférieure à la concentration de recouvrement, les chaînes se comportent comme des particules isolées dans une solution idéale. Les fluctuations de concentration sont très élevées. **b.** Concentration de recouvrement ( $\phi = \phi^*$ ), la concentration moyenne de la solution est égale à la concentration moyenne interne dans chaque chaîne. Les fluctuations de concentration restent élevées. **c.** Solution semi-diluée ( $\phi^* \ll \phi \ll 1$ ), les fluctuations diminuent mais dominent encore le comportement de la solution. **d.** Fondu. En absence de solvant la compressibilité du liquide polymère est très faible et les fluctuations pratiquement inexistantes (strictement nulles pour le modèle sur réseau, en réalité comparables à celle des liquides simples).

moyenne  $\phi$  et non pas par la concentration locale  $\phi(\mathbf{r})$ , ne peut donc pas rendre compte correctement du comportement des solutions de polymères dans ces régimes de concentration. Le champ moyen qui prédit de façon erronée la concentration de recouvrement, conduit aussi à une variation de la pression osmotique avec le carré de la concentration dans le régime semi-dilué. Ceci n'est pas en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les chaînes en bon solvant où l'exposant est plutôt proche de 2.25.

#### IV. Solutions de polymères : statistique

Nous avons donc besoin d'une description des solutions de polymères qui prenne en compte le caractère fluctuant des grandeurs du système. Historiquement une telle théorie a été d'abord introduite par S. Edwards, qui a appliqué pour la première fois les méthodes de la physique statistique des systèmes à  $N$  corps aux solutions de macromolécules. Ces méthodes permettent d'obtenir des résultats analytiques approchés, plus conformes aux expériences. Cette théorie a aussi servi de base de développement pour les techniques modernes du groupe de renormalisation appliquées aux polymères, qui ont finalement abouti à un traitement statistique rigoureux des fluctuations. Il est juste de remarquer que, malgré leur grand succès, ces méthodes s'attachent sur-

tout aux prédictions universelles, tels les exposants de variation des grandeurs mesurables avec la masse de macromolécules ou leur concentration en solution. D'où finalement l'importance des efforts menés pour développer d'autres outils de prédiction, qui s'appuient sur la puissance de calcul des ordinateurs modernes : Monte Carlo, dynamique moléculaire, théories des fonctionnelles de densité des liquides simples, maintenant étendues aux macromolécules...

Les propriétés de la solution de polymères peuvent être calculées si l'on connaît les probabilités associées aux configurations possibles des molécules. Dans ce paragraphe nous nous affranchissons du réseau sous-jacent et décrivons ces configurations par la position de tous les monomères dans le système  $\{\mathbf{R}_i^n\}$ . L'indice indique le rang du monomère le long de la chaîne, l'exposant identifie la chaîne. Dans le système que nous considérons par la suite toutes les  $N$  chaînes possèdent le même nombre  $N$  de monomères (solution de polymères monodispersés). Nous avons donc  $0 < i < N$  et  $0 < n < N$ . Chaque configuration possède une certaine énergie  $H(\mathbf{R}_i^n)$ , fonction de l'ensemble des positions des monomères. La probabilité de trouver le système dans une certaine configuration est donnée par le poids de Boltzmann normalisé

$$P(\{\mathbf{R}_i^n\}) = \frac{\exp\{-H(\{\mathbf{R}_i^n\})/k_B T\}}{\int d\mathbf{R} \exp\{-H(\{\mathbf{R}_i^n\})/k_B T\}} \quad (32)$$

où  $\int d\mathbf{R}$  symbolise l'intégration sur toutes les variables  $\mathbf{R}_i^n$ . Le facteur de normalisation dans le dénominateur est la fonction de partition  $Z$  du système. L'énergie libre est obtenue simplement en prenant le logarithme de la fonction de partition  $F = -k_B T \ln Z$ . C'est dans le choix de la fonction  $H(\mathbf{R}_i^n)$ , aussi appelée hamiltonien, que se joue l'adéquation entre la théorie et le système expérimental. Un hamiltonien qui prenne en compte les interactions entre les monomères à un niveau trop détaillé est inutile, car le calcul des propriétés du système à l'aide des probabilités (32) devient vite techniquement impossible. D'un autre côté il est important de garder dans l'hamiltonien les principales caractéristiques des chaînes : connectivité et impénétrabilité des unités monomère. Un



bon compromis est obtenu par le modèle d'Edwards

$$H = \frac{3}{2a^2} \sum_n \sum_i (\mathbf{R}_{i+1}^n - \mathbf{R}_i^n)^2 + \sum_{n,m} \sum_{i,j} U(\mathbf{R}_i^n - \mathbf{R}_j^m) \quad (33)$$

Le premier terme de droite assure la connectivité des monomères appartenant à une même chaîne en les reliant par un potentiel harmonique. Quand seul ce terme est présent dans l'hamiltonien, les polymères ont les propriétés statistiques des marches au hasard, avec une probabilité associée de forme gaussienne. Les interactions entre les monomères sont représentées par un potentiel d'interaction de paires. Parce que nous voulons assurer surtout l'impénétrabilité des monomères, nous n'avons pas besoin d'écrire une forme très détaillée pour le potentiel  $U$ , il suffit de prendre une fonction delta  $U(\mathbf{R}) = v\delta(\mathbf{R})$  qui interdit les configurations où deux monomères occupent la même position dans l'espace (l'énergie correspondant à cette possibilité est infinie, et la probabilité associée, nulle). Le paramètre de volume exclu  $v$  qui a, dans ce paragraphe, les dimensions d'un volume, mesure l'intensité de cette répulsion. La présence du terme d'interactions à deux corps, même sous la forme simple d'une fonction delta rend impossible l'obtention d'une solution exacte pour le calcul de la probabilité (32) ou pour celui des différentes grandeurs moyennes du système. Il est néanmoins possible de calculer certaines propriétés du système décrit par cet hamiltonien. Remarquons d'abord que si nous introduisons la concentration locale

$$c(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^n) \quad (34)$$

la partie interaction de l'hamiltonien peut se réécrire sous la forme

$$H_1 = \frac{v}{2} \int d\mathbf{r} c(\mathbf{r})^2 \quad (35)$$

qui ne dépend que de la concentration. La simplicité formelle de la partie interaction de l'hamiltonien nous amène à chercher la probabilité associée à une concentration  $c(\mathbf{r})$  donnée. Mathématiquement il s'avère utile de réécrire la concentration dans la représentation de Fourier

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \\ c_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} c(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{V} \sum_n \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j^n) \end{aligned} \quad (36)$$

La probabilité  $P(c_{\mathbf{k}})$  de trouver un mode donné de la concentration  $c_{\mathbf{k}}$  est la somme des probabilités de toutes les configurations compatibles avec ce mode. Cette contrainte peut être introduite sous la forme d'une fonction delta pour chaque mode, ce qui conduit à écrire la

distribution de probabilité

$$\begin{aligned} P(\{c_{\mathbf{k}}\}) &\sim \int \mathcal{D}\mathbf{R} \\ &\exp\{-(H_c(\{\mathbf{R}_i^n\}) + H_1(\{\mathbf{R}_i^n\}))/k_B T\} \times \\ &\prod_{\mathbf{k}} \delta\left(c_{\mathbf{k}} - \frac{1}{V} \sum_n \sum_j \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j^n\}\right) \end{aligned} \quad (37)$$

La partie  $H_1$  de l'hamiltonien s'exprime facilement en fonction de  $c_{\mathbf{k}}$  :

$$\frac{H_1(\{c_{\mathbf{k}}\})}{k_B T} = V \frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \quad (38)$$

mais les sommes restantes sont plus difficiles à évaluer. Nous écrivons ici formellement

$$P(\{c_{\mathbf{k}}\}) \sim \exp\{-(H_c(\{c_{\mathbf{k}}\}) + H_1(\{c_{\mathbf{k}}\}))/k_B T\} \quad (39)$$

et utilisons l'approximation gaussienne pour la partie de connectivité de l'hamiltonien

$$\frac{H_c(\{c_{\mathbf{k}}\})}{k_B T} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{cf(\mathbf{k})} c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \quad (40)$$

où  $c$  est la concentration moyenne dans la solution et  $f(\mathbf{k})$  est une fonction inconnue. La distribution de probabilité devient alors

$$\begin{aligned} P(\{c_{\mathbf{k}}\}) &\sim \exp\left\{-\frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{cS(\mathbf{k})} c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}\right\} = \\ &= \exp\left\{-\frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{cf(\mathbf{k})} + v\right] c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}\right\} \end{aligned} \quad (41)$$

L'approximation de phase aléatoire (R.P.A.) permet de déterminer cette fonction inconnue et donc le facteur de structure de la solution. Au niveau gaussien, où les seuls termes présents sont les termes quadratiques en concentration, la R.P.A. revient à supposer que la fonction  $f(\mathbf{k})$  est indépendante du paramètre de volume exclu  $v$ . Puisque pour  $v = 0$  la valeur moyenne des fluctuations  $\langle c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \rangle$ , calculée d'après la probabilité (39), doit coïncider avec la valeur moyenne des fluctuations de concentration d'une solution de chaînes gaussiennes, alors la fonction  $f(\mathbf{k})$  doit être la fonction de Debye, définie au paragraphe I.4 de la section A :

$$\begin{aligned} \frac{c}{V} S(\mathbf{k})_{v=0} &= \langle c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \rangle_{v=0} = \\ &= \frac{1}{V} \left[ \frac{c}{f^{-1}(\mathbf{k}) + vc} \right]_{v=0} = \\ &= \frac{c}{V} f_D(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (42)$$

La R.P.A. est donc une approximation valable pour des chaînes soumises à de faibles perturbations (ici le volume exclu) qui ne les éloignent pas trop de leur état de pelotes gaussiennes. Cette approximation peut aussi être

comprise dans le cadre de la réponse linéaire aux champs extérieurs appliqués. Soit un champ  $\delta U$ , arbitraire mais petit, qui agit sur les polymères

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{k_B T} &= \sum_n \sum_i \delta U(\mathbf{R}_i^n) = \\ &= \int d\mathbf{r} c(\mathbf{r}) \delta U(\mathbf{r}) = \\ &= V \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \delta U_{-\mathbf{k}} \end{aligned}$$

La valeur moyenne de la composante  $\delta c_{\mathbf{k}}$  (égale à  $c_{\mathbf{k}}$  pour tout  $\mathbf{k}$ , sauf en  $\mathbf{k} = 0$ ), calculée d'après (39) après avoir ajouté la perturbation  $\Delta H$  à l'hamiltonien, est alors différente de zéro,

$$\delta c_{\mathbf{k}} = -c S(\mathbf{k}) \delta U_{-\mathbf{k}} \quad (43)$$

L'approximation de phase aléatoire suppose que la réponse à un champ extérieur appliqué est, au premier ordre, donnée par la réponse gaussienne. On a donc  $\delta c_{\mathbf{k}} = -c S(\mathbf{k})_{v=0} (\delta U_{-\mathbf{k}} + v \delta c_{\mathbf{k}})$ , après avoir comptabilisé la contribution du champ de concentration appliqué. Résolvant pour  $\delta c_{\mathbf{k}}$  il en résulte l'identité (42).

Le résultat (43) généralise l'équation (17) aux systèmes non homogènes. Il montre que le facteur de structure mesure la réponse linéaire de la concentration lorsqu'une perturbation extérieure est appliquée. En particulier, si nous sollicitons le système par une perturbation localisée à l'origine des coordonnées du système  $U = -\delta(\mathbf{r})$  nous engendrons un profil de concentration moyen égal à la transformé de Fourier inverse du facteur de structure. Pour une solution de polymères on a

$$\delta c(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} c S(\mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\} = \quad (44)$$

$$= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{c}{f_D^{-1}(\mathbf{k}) + vc} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\} \quad (45)$$

Il n'est pas très pratique de garder la structure complète de la fonction de Debye, car elle rend les calculs trop lourds. L'approximant Lorentzien suivant représente avec une bonne précision le facteur de structure

$$S(\mathbf{k}) = \frac{12}{a^2 \mathbf{k}^2 + 12vc} \quad (46)$$

Introduisant la longueur  $\xi = a/\sqrt{12vc}$  on obtient, après avoir effectué la transformation de Fourier (45)

$$\delta c(\mathbf{r}) = \frac{3c}{\pi a^2 r} \exp\left\{-\frac{r}{\xi}\right\} \quad (47)$$

La perturbation induite par le potentiel localisé ne se propage pas au delà de la longueur  $\xi$  qui est de ce fait une longueur d'écran, aussi appelée longueur de corrélation. Elle exprime l'effet collectif des interactions de volume exclu exercées par la solution. Cette longueur est de l'ordre de la taille du monomère dans les solutions

concentrées, mais augmente à mesure que la concentration décroît, pour atteindre la valeur du rayon de gyration  $R = N^{1/2} a/\sqrt{6}$ , pour la concentration de recouvrement de champ moyen  $c^* \sim 1/(vN)$ . En utilisant la forme complète du facteur de structure il est possible de montrer que pour des solutions diluées cette longueur reste bloquée à  $R$ .

Ce calcul R.P.A. a le mérite d'introduire la notion de longueur de corrélation mais il conduit néanmoins à une concentration de recouvrement de champ-moyen, et à une variation  $\xi(c) \sim c^{-1/2}$  qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux en bon solvant où l'on trouve  $\xi \sim c^{-0.75}$ . Des calculs de renormalisation, empruntés aux techniques développées pour l'étude des phénomènes critiques, permettent de poursuivre l'étude du comportement statistique des chaînes polymère, au delà de la R.P.A. Ici nous présentons l'image physique qui se dégage de ces travaux en faisant appel aux concepts de lois d'échelle.

## V. Solutions de polymères : lois d'échelle

Dans la section précédente nous avons montré que la longueur de corrélation dans le régime semi-dilué est une caractéristique de la structure locale des corrélations dans la solution et ne dépend donc que de la concentration (nous admettons, pour simplifier la discussion, que le solvant est athermique ( $v = a^3$ )). La fonction champ moyen, qui interpole entre la valeur en régime semi-dilué et la valeur en régime dilué, a donc la forme

$$\xi(c) = R h\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad (48)$$

avec  $h(x) = 1$  pour  $x \ll 1$  et  $h(x) \sim x^{-1/2}$  pour  $x \gg 1$ . L'exposant de la loi de variation de  $h(x)$  en régime semi-dilué est le seul qui assure l'indépendance de la longueur de corrélation vis-à-vis de la masse  $N$  du polymère, puisqu'en champ-moyen  $R \sim N^{1/2}$  et  $c^* \sim N^{-1}$ .

La concentration de recouvrement  $c^*$  joue un rôle fondamental dans cette description. Nous avons vu que pour les solutions en bon solvant l'estimation de champ-moyen pour  $c^*$  est fautive, car dans le régime dilué la taille des polymères est donnée par le rayon de gyration  $R \sim N^\nu$  des chaînes isolées, avec  $\nu$ , l'exposant de marche auto-évitante, proche de 3/5. La concentration  $c^*$ , où les interactions interchaînes deviennent significatives, doit en conséquence être donnée par

$$c^* = \frac{N}{R^3} \sim N^{-4/5} \quad (49)$$

Si on calcule la fonction d'interpolation (48) avec la concentration de recouvrement (49) et la valeur en bon solvant pour le rayon de la chaîne, on obtient dans le régime semi-dilué

$$\xi(c) \sim c^{-3/4} \quad (50)$$

FIG. 6: Aspect schématique d'une solution semi-diluée. En dessous de la taille  $\xi$  des blobs les interactions sont du type volume-exclu. Au delà de cette taille les interactions sont écrantées et les chaînes se comportent comme des chaînes gaussiennes de blobs. Une des chaînes est individualisée par un trait plus épais.

en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il est possible de donner une interprétation géométrique de la longueur de corrélation.

Si nous étudions les interactions d'un monomère avec les monomères voisins sur la chaîne, nous savons que pour des distances inférieures à la distance de corrélation ces interactions seront du type volume exclu, mais qu'au delà de  $\xi$  la présence d'une concentration  $c$  de monomères écrante ces interactions. Si nous notons par  $g$  le nombre de monomères se trouvant à l'intérieur de la sphère d'interaction de diamètre  $\xi$ , la statistique de volume exclu implique que  $\xi \sim g^{3/5}$ . La concentration dans cette sphère (que l'on nomme couramment un blob) étant donnée par  $c = g/\xi^3$  on retrouve le résultat (50). Cette image nous permet aussi de retrouver la taille d'une chaîne en solution semi-diluée. Parce que les interactions sont écrantées au-delà de  $\xi$ , la chaîne peut être vue comme étant constituée de sous-unités de taille  $\xi$ , articulées comme une marche au hasard. La taille de la chaîne peut donc être écrite comme

$$R(c) \sim \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \xi \sim N^{1/2} c^{-1/8} \quad (51)$$

Dans les fondus, où l'écrantage est total, les chaînes sont gaussiennes. Pour  $c = c^*$  on retrouve la valeur du rayon d'une chaîne isolée (cette condition permet par ailleurs de retrouver l'exposant  $-1/8$  en posant une loi d'échelle pour le rayon  $R(c) = R(c^*)(c/c^*)^m$ ).

La pression osmotique d'une solution de polymères

$$\frac{\Pi}{k_B T}(c) = \frac{c}{N} + (ca^3)^\beta \quad (52)$$

s'obtient en remarquant que la contribution de volume exclu doit commencer à dominer celle du gaz idéal pour  $c \geq c^*$ , ce qui donne un exposant  $\beta = 9/4$ . En régime semi-dilué nous avons donc :

$$\Pi(c) \sim k_B T (ca^3)^{9/4} \sim \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (53)$$

La pression osmotique dans le régime semi-dilué correspond donc à une densité d'énergie de  $k_B T$  par blob. Ceci signifie aussi que  $\xi$  est l'échelle de distance nécessaire pour thermaliser (et donc décorrélérer) les interactions de volume exclu.

## VI. Séparation de phase : fondus et solutions

La séparation de phase dans les fondus et solutions de polymères peut être traitée de façon unifiée en champ moyen par l'étude de la densité d'énergie libre de Flory (31). Il est assez aisé de généraliser cette densité pour un mélange de  $m$  espèces de poids  $N_i$  ( $i = 1, \dots, m$ )

$$\frac{F a^3}{k_B T} = \sum_{i=1}^m \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (54)$$

Soit  $n$  le nombre de phases présentes dans l'échantillon à pression et température constantes. Chaque phase est caractérisée par un ensemble de  $m$  valeurs des fractions volumiques partielles  $\phi_i^j$ , ( $i = 1, \dots, m$ ;  $j = 1, \dots, n$ ), dont  $m-1$  indépendantes. Nous avons donc un total de  $n(m-1)$  fractions volumiques partielles à déterminer par minimisation de la densité d'énergie libre totale. La minimisation donne les  $(n-1)m$  relations

$$\begin{aligned} \mu_1^1(\phi_1^1) &= \mu_1^2(\phi_1^2) = \dots = \mu_1^n(\phi_1^n) \\ \mu_2^1(\phi_2^1) &= \mu_2^2(\phi_2^2) = \dots = \mu_2^n(\phi_2^n) \\ &\vdots \\ \mu_m^1(\phi_m^1) &= \mu_m^2(\phi_m^2) = \dots = \mu_m^n(\phi_m^n) \end{aligned} \quad (55)$$

qui généralisent les équations (9) et (11) à  $m$  constituants. L'équation (11) n'est pas en apparence une égalité de potentiels chimiques, mais on pourrait montrer aisément que la pression osmotique du polymère dans la solution est en fait identique au potentiel chimique du solvant. Le nombre d'équations  $m(n-1)$  ne peut pas être supérieur au nombre d'inconnues  $(m-1)n$  ce qui implique que, à pression et à température constante, il peut y avoir un maximum de  $m$  phases en coexistence. La stabilité du système (détermination de la courbe spinodale) est obtenue en étudiant les formes quadratiques obtenues par écarts autour du minimum d'énergie. Soient  $F_{\nu\mu}$  les dérivées secondes de la densité d'énergie libre par rapport à deux des fractions volumiques du système. La spinodale est le lieu d'annulation des  $m-1$  déterminants  $|F_{\nu\mu}|$  de rang  $m-1, \dots, 2, 1$ .

Un cas particulièrement simple d'application de ce schéma est celui du mélange de deux liquides polymères de degré de polymérisation  $N$  et  $M$  pour lequel la densité d'énergie libre (54) se réduit à

$$\frac{F a^3}{k_B T} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{M} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \quad (56)$$

Cette énergie décrit aussi, dans la limite où  $M = 1$ , la solution de polymères et la solution régulière dans la limite où  $M = N = 1$ . Les deux quantités plus faciles à obtenir sont la courbe spinodale et le point critique  $(\phi_c, \chi_c)$ , qui correspond au minimum de la courbe spinodale  $\chi(\phi)$ . On obtient la spinodale par annulation de la dérivée seconde

$$\chi = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{N\phi} + \frac{1}{M(1-\phi)} \right] \quad (57)$$

et le point critique correspondant

$$\phi_c = \frac{1}{f^{1/2} + 1} \quad ; \quad \chi_c = \frac{1}{2N} (1 + f^{1/2})^2 \quad (58)$$

où nous avons introduit le rapport  $f = N/M$  des indices de polymérisation des deux espèces.

Analysons d'abord le cas d'un mélange symétrique, pour lequel  $f = 1$ . La concentration critique se trouve pour ce cas à  $\phi_c = 0.5$ , indépendante de la masse des polymères, mais la valeur critique du paramètre de Flory  $\chi_c = 2/N$  est abaissée d'un facteur  $N$  par rapport aux cas de la solution régulière de deux liquides simples. Ceci montre bien qu'il est extrêmement difficile de mélanger deux polymères de haute masse moléculaire, car il suffit alors d'une infime différence d'affinité chimique pour se trouver à une valeur de  $\chi$  supérieure à la valeur critique de séparation. Dans ce cas particulier du mélange symétrique nous pouvons aussi calculer la courbe de coexistence, par annulation du potentiel chimique. Il en résulte

$$\chi = \chi_c \frac{1}{1 - 2\phi} \ln \frac{1 - \phi}{\phi} \quad (59)$$

Pour les mélanges binaires symétriques les courbes spinodale et de coexistence  $\chi/\chi_c$  sont des fonctions universelles de la concentration – comparer à ce titre les équations (12) et (13) aux équations (57) et (59).

A mesure que l'on augmente l'asymétrie des molécules le point critique se déplace très rapidement vers la partie du diagramme correspondant aux faibles concentrations du composant de masse la plus élevée. Si nous partons, par exemple, d'un mélange symétrique (où  $\phi_c = 1/2$  et  $\chi_c = 2/N$ ), et abaissons progressivement la masse  $M$  du deuxième constituant,  $\chi_c$  et  $\phi_c$  se déplacent en direction

des valeurs  $\phi_c = 1/(N^{1/2} + 1)$  et  $\chi_c = 1/2 + N^{-1/2} + 0.5N^{-1}$ , que l'on atteint à  $M = 1$  (cas de la solution de polymères). Notons que l'augmentation de l'asymétrie élève la valeur du point critique et que, dans ce sens, elle facilite le mélange des deux liquides polymères.

### Références

- Les livres de référence pour le cours présenté ici sont :
- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press 1953)
  - P.G. deGennes, *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell University Press 1991)
  - M.Doï, S.F.Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Oxford University Press 1986)
  - J.Higgins, H.Benoit *Polymers and neutron scattering* (Oxford University Press 1993)
  - J. desCloizeaux, G. Janninck, *Les polymères en solution, leur modélisation et leur structure* (Editions de Physique 1986)
  - A.Grosberg, A.Khokhlov, *Statistical physics of macromolecules* (AIP press 1994)
  - H.Yamakawa, *Modern theory of polymer solutions* (Harper and Row 1971)