

Chapitre 3

Polymères fondus: éléments de théorie

Résumé

Nous exposons les principaux éléments de la théorie classique des polymères fondus: modélisation d'une chaîne polymère, effets de volume exclu en solvant, absence de volume exclu en fondu, rayon de giration d'une chaîne de longueur différente en fondu.

Nous abordons également quelques effets de l'incompatibilité chimique: profil de l'interface entre deux fondus, conformation d'une chaîne plongée dans un fondu chimiquement différent.

Nous présentons quelques aspects de la dynamique des chaînes en fondu non-enchevêtré. Nous abordons enfin les effets d'enchevêtrement: présentation des modèles de reptation, lois de variation de la masse d'enchevêtrement, prédictions des modèles de reptation (viscosité, temps de relaxation), effets de mémoire, reptation des polymères branchés.

Abridged English version

3.1 Modelizing a polymer chain

In this section, the basic tools for the description of polymer chains are introduced.

3.1.1 Choice of an elementary segment

A macromolecule is modelized as a chain whose elementary segments can be chosen as the chemical monomer, as the repeat unit or as the minimal segment (figure 3.1).

3.1.2 *Ab initio* models of a polymer chain

Following the presentation by Flory, the chain is locally described as a series of segments (equation 3.2). On large length scales, The chain resembles an ideal random walk (figure 3.4), whose properties are well-known (equations 3.3 to 3.10). A polymer chain obeys the random walk equations up to a constant factor C_∞ known as the *characteristic ratio* (equations 3.11 to 3.13).

Local models

In order to determine the value of the characteristic ratio C_∞ for a given polymer, the segment properties have to be taken into account. Thus, different models have been explored to modelize the local structure of the chain: Gaussian model (equations 3.14 and 3.15), freely jointed chain model (equation 3.16 and figure 3.4a), freely rotating model (equations 3.17 to 3.19 and figure 3.4b), model with preferential angles (equation 3.20 and figure 3.5).

Gaussian statistics and persistence length

All results above can be mapped onto the ideal random walk formula (equations 3.21 and 3.22) by a proper scaling of segment size and number (equations 3.23 and 3.24).

In the remainder of the present work, we most often omit the characteristic ratio C_∞ and we further omit the factor 6 between the averaged end-to-end vector (equation 3.26) and the radius of gyration (equation 3.27): we take a as the "monomer" size and only retain the Gaussian dependence of the radius of gyration on the molecular weight (equation 3.28).

3.1.3 Stretching, confinement, blobs and scaling laws

A polymer chain can be decomposed into subchains; the global conformation is then similar to a random walk of blobs: each blob corresponds to one of the subchains (figure 3.7 and equation 3.31).

The choice of the blob size is purely conventional in this case. But in some situations, detailed below, the blob size corresponds to a change in the chain configuration statistics.

Stretched chain

A stretched chain has the configuration of a string of blobs (figure 3.8). The blob size is related to the applied force through the Pincus formula (equation 3.32). The chain free energy is of order " kT per blob" (equations 3.38 and 3.42). This corresponds to the loss of configurational entropy which is of order kT per blob (figure 3.10).

If the applied force is lower than some value f_0 (equation 3.37), the chain end-to-end vector is smaller than the radius of gyration and the chain contains only one blob (figure 3.9).

Confined chain

In various confinement situations (figures 3.11, 3.12 and 3.13), the free energy of the chain is also given by the " kT per blob" rule (equations 3.43 to 3.47).

Chain at an interface

A chain located near an interface is subjected to a similar loss of entropy (figure 3.14). This can be evaluated both for a sharp and for a smooth interface (equations 3.48 and 3.52). The corresponding interfacial free energy of a melt is given by equation 3.55, where λ is the interface width.

3.1.4 Mean field and self-consistent field

Mean field is defined as a particular case of the self-consistent field method.

3.1.5 Excluded volume and solvent quality

Distant portions of the chain interact when they happen to be spatially close to one another. The first interaction between them is *excluded volume*: the volume occupied by one monomer is excluded for all other monomers (figure 3.15). This excluded volume interaction can also be viewed as an effect of the solvent molecule entropy. The main other interaction has an enthalpic origin: contact between the solvent molecules and the monomers is more or less favoured, depending on their respective chemical natures.

Self-avoiding walks

Taking into account the sole excluded volume effect leads to the concept of *self-avoiding random walk*. On a lattice (coordination z), the number of random walks that never visit twice the same site (equation 3.57) is much reduced as compared to the number of unrestricted random walks (equation 3.56). The eliminated random walks are proportionally spatially less extended (since the chances of having two monomers on the same site are then greater); as a result, the average radius of gyration of a self-avoiding random walk (equations 3.60 to 3.62) is greater than its ideal counterpart (equation 3.59).

Flory approach

The orientation choice of a monomer is restricted when it is in contact with another monomer (figure 3.15). This accounts for an entropic cost of order kT per binary contact.

The total Flory free energy of the polymer chain takes into account both this excluded volume term and an elastic term that describes the penalty for stretching the chain beyond its ideal dimensions (equation 3.64). This leads to the Flory exponent $\nu = 3/5$ for the chain radius of gyration (equation 3.65).

Solvent entropy

The solvent molecules are small: their translational entropy is important. It has an effect on the chain average conformation. This effect was derived by Flory and Huggins (equation 3.69); at small polymer chain concentrations, the first term of this expression (equation 3.70) is the same as the Flory excluded volume term (equation 3.64).

The Flory argument and the Flory-Huggins approach are thus two complementary treatments of the excluded volume effect.

Enthalpic effects and Flory interaction parameter

The enthalpic interaction parameters between monomers and solvent molecules can all be condensed into one parameter, known as the *Flory interaction parameter* (equation 3.72). The corresponding Flory-Huggins free energy (equation 3.73) now has a renormalized excluded volume term (equations 3.74 and 3.75).

Excluded volume parameter and solvent quality

Depending on the enthalpic interactions (parameter χ), the *excluded volume parameter* v (equation 3.75) can decrease, and it can even become negative. The third order term from the Flory-Huggins free energy (equation 3.70) then has to be taken into account (equation 3.80).

Solvent *qualities* are used to describe the resulting complete set of regimes:

- *good solvent* for swollen chains (positive excluded volume parameter, equation 3.78), with the *athermal solvent* limit when no enthalpic term is present (equation 3.77);
- *θ solvent* for intermediate enthalpic effects: the three-body interaction term dominates over the two-body term, and the radius of gyration is ideal (equation 3.79);
- *bad solvents* result in collapsed chains (equation 3.88), as a balance between two-body and three-body terms.

A chain in good solvent has the structure of a self-avoiding walk of Gaussian blobs (equations 3.83 and 3.84, figure 3.16).

Similarly, a chain in a bad solvent is a closely-packed set of blobs (equations 3.87 and 3.88, figure 3.17).

Figure 3.18) summarizes the variations of the gyration radius as a function of the Flory interaction parameter χ .

3.1.6 Experimental determination of the gyration radius

Diffusion techniques (mentioned in paragraph 1.2.6) can be used: light scattering, small angle X-ray scattering and small angle neutron scattering.

The quantity $P(\theta)$ which is extracted from the data (equation 3.94) is sensitive to the statistical structure of the diffusive objects: for a Gaussian chain, it has the form of the Debye function (equation 3.92); In the small angle limit, the gyration radius can be extracted (Guinier regime, equation 3.94). In practice, a molar mass average is obtained (equation 3.95).

3.2 Chains in a melt

3.2.1 Ideal chains in a melt

Chains are ideal when in a melt (equation 3.96).

Flory first mentioned this fact. He argued that the orientation choice of a given monomer is reduced by neighbouring monomers (figure 3.19), but that this effect does not depend on whether they belong to the same chain or not. Hence, no self-avoiding bias is introduced and the chain is ideal.

Another way of obtaining this result is to consider the self-consistent fields generated by the chain under consideration and by the other chains. Their respective variations compensate (figure 3.20) and the chain is globally subjected to a flat potential: it is ideal.

Edwards led rigorous calculations including fluctuations (treated in the Gaussian approximation). His result (equation 3.100) shows that the monomer size is rescaled, but that the chain is still Gaussian.

3.2.2 One chain having a different length

One short chain N in a melt of longer chains P is also Gaussian: the effective Edwards potential $u(r)$ also leads to Gaussian statistics.

If the N chain is longer, however, one has to consider a modified Flory-Huggins free energy (equation 3.102). The resulting gyration radius is that of a swollen chain, except that excluded volume interactions are somewhat screened out by the melt (equation 3.103). As in the case of a chain in good solvent, the long chain N here has the conformation of a self-avoiding walk of Gaussian blobs (equation 3.109). This effect takes place only when the chain is very long ($N \geq P^2$). The variations of its gyration radius over the whole range of chain lengths is depicted on figure 3.21.

3.2.3 Persistence length

The rescaling factor of the monomer size which emerges from Edwards' calculations contributes to the persistence length of a given polymer in its own melt, in addition to internal factors (bond lengths, valence angles).

3.2.4 Interface between two incompatible melts

The chemical difference between two melts N and P brought together favours segregation (enthalpic effect). On the opposite, the translational entropy of the molecules tends to

discourage segregation.

In a Flory-Huggins approach (equation 3.110), implicit formula for the coexistence and spinodal lines can be obtained. Very roughly, the critical interaction parameter χ_c is given by equation 3.116.

When segregation does occur, the interface between both melts is not sharp: its width arises as a balance between the conformational entropy of the molecules which tends to broaden it (figure 3.22) and the enthalpic effect which tends to make it thinner. Two simple approaches are presented for the determination of the interface width $\lambda \simeq a\chi^{-1/2}$. A more thorough approach yields the concentration profile (equation 3.137).

3.2.5 One chain in a chemically different melt

We consider one N chain immersed in a melt of P chains. The Flory interaction parameter is χ . If melt chains are short (equation 3.140), translational entropy is dominant and no enthalpic effect appears. In the opposite case of long melt chains (equation 3.141), the conformation of the N chain does not depend on P .

If the N chain is short enough (equation 3.142), it is Gaussian (equation 3.143). At the miscibility limit, the radius of gyration is For a very long N chain (equation 3.147), the enthalpic cost (equation 3.145) is greater than the confinement cost (equation 3.146) and the N chain is a collapsed globule (equation 3.148, figure 3.27c). The interface between the globule and the melt has the same width as a melt-melt interface (equation 3.149). As N approaches $N_+(\chi)$ from above, the interface pervades the whole globule and the radius of gyration is of order $R \simeq a\chi^{-1/2}$ (equation 3.152).

Comparison of equations 3.149 and 3.152 leads to the regime of marginal incompatibility (equation 3.153). This regime cannot be obtained from a Flory free energy (equation 3.154).

An experimental test of the marginal incompatibility regime should be possible using standard techniques to measure the chain radius of gyration. However, very small interaction parameter values are needed and deuterated samples might be necessary.

3.3 Dynamics of non-entangled chains

We present classical results concerning the diffusion of chains in unentangled situations.

3.3.1 Dynamics of a chain in a solvent

The diffusion of a chain is the slowest Zimm mode. It resembles the diffusion of a hard sphere (Stokes friction). We call it the Stokes regime.

3.3.2 Dynamics of a chain in a non-entangled melt

The friction of a polymer chain in a non-entangled melt is proportional to the number of monomers (Rouse friction, equations 3.160 to 3.163).

3.3.3 Viscosity of a non-entangled melt

When the melt is being sheared, each molecule is subjected to the friction of other molecules (figure 3.29). The resulting dissipation per chain (equation 3.166) corresponds to a dissipation that is proportional to the molecular weight of the molecules (equation 3.169).

3.4 Entanglement effects

Polymer molecules are very long. Hence, they display entanglement properties, just like macroscopic, thread-like objects. But macromolecules are small enough for Brownian motion to play a role. As a result, their entanglement properties are richer than those of their macroscopic counterparts.

3.4.1 Two types of entanglements

Entanglements effects arise from the fact that chain strands cannot cross (figure 3.30).

Distant entanglements are permanent topological interactions which are encountered in gels and with ring polymers (figures 3.31 and 3.32). We call them *distant* because the presence of other chain strands does not affect such entanglements (figure 3.34). The theory of knots and Edwards' winding number deal with such distant entanglements.

Local entanglements reflect the topological interactions of each chain with the surrounding strands that are in close contact with it (figure 3.41). Due to these local entanglements, each chain is confined in a tube (a concept due to Edwards) during short time scaled movements.

3.4.2 Tube and reptation

Another presentation of Edwards' tube is the concept of primitive path (figure 3.45). De Gennes showed that the chain confinement in a tube (of diameter $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$, equation 3.175) has a very important effect on its dynamics: only snake-like, *reptation* movements are possible (figure 3.47).

The chain diffuses along the whole length of its original tube during one *reptation time* (equation 3.186). The corresponding diffusion constant of the chain is given by equation 3.179. Note that the movement of each chain end at short times is under-diffusive (equation 3.181).

The configuration space of a melt (in which each point represents one, definite, possible configuration of the melt, including the positions of all monomers) has a special local structure which is due to reptation (figure 3.50). From one, given configuration (A), all chains reptate in their respective tubes (figure 3.51). At times t intermediate between $T_{\text{Rouse}}(N_e)$ and $T_{\text{rep}}(N)$ (region 2), melt configurations from different possible evolutions (B_1, B_2) are most usually very distant from one another: it would be necessary to go through region 1 again (close to point A) to go from B_1 to B_2 . In other words, region 2 can be represented as a set of corridors going from region 1 to region 3 (figure 3.50). The configuration space of the melt has such a structure in the vicinity of all its points.

3.4.3 Entanglement mass predictions

The entanglement mass is defined as the molar mass corresponding to a chain strand whose radius of gyration is equal to the tube diameter. The prediction of the entanglement mass of a given polymer from its local chemical architecture is an active field of research.

Graessley and Edwards used dimensional analysis to show that if topological interactions between chains are considered to be the only origin of viscoelastic properties, then a general expression for the elastic modulus is given by equation 3.200, in which g is some universal function to be determined experimentally.

Supposing that g is a power law yields expression 3.201, where the exponent α is to be determined. Specific models for entanglements lead to different predictions for the exponent α . Scaling theories do not provide any clear answer because two length scales are present in the problem: the Kuhn length b and the average distance $(cl)^{-1/2}$ between chain strands.

3.4.4 Predictions of reptation models

The initial reptation model and later versions yield predictions on the relaxation time and the viscosity of a melt, once the entanglement mass is known. Here, we only address the dependence of these quantities on the molecular weight of the melt chains.

The predicted melt relaxation time is the reptation time (equation 3.208) and is proportional to the cube of the molecular weight, N^3 . A recent derivation of the viscosity, due to de Gennes, is presented (equations 3.212 to 3.218). The predicted viscosity (equation 3.219) is also proportional to N^3 . These predictions differ slightly from measured dependences (experimental exponent values are close to 3.4).

The main current interpretation of these discrepancies is that tube length fluctuations must be taken into account. Incorporating them leads to correct exponents for the reptation time (equation 3.221). But the predicted diffusion constant of the chains (equation 3.222) is too strongly dependent on the molecular weight: the experimental exponent is -2 (equation 3.224) and is correctly predicted in the original models (without tube length fluctuations).

This led Rubinstein and Obukhov to introduce the concept of memory effects in the melt. We present their approach and show that as such, it only applies to chains of very high, in practice unreachable molecular weights. We also make other remarks.

3.4.5 Reptation of branched polymers

Due to drastic entropy costs, reptation of branched polymers (strictly speaking) is impossible, as was shown by de Gennes in 1975. What is known as reptation of branched polymers is a very slow process involving arm rearrangements. We qualitatively present a few results on these subjects.

Introduction

Nous avons abordé, au chapitre 2, quelques aspects concrets des polymères fondus. Dans ce chapitre, nous présentons la modélisation de certaines de leurs propriétés. Il ne s'agira en général que de molécules linéaires ¹.

Nous étudions d'abord les propriétés d'une macromolécule unique (section 3.1). Nous nous intéressons ensuite aux chaînes dans un fondu (section 3.2). Nous abordons enfin la dynamique des chaînes: d'une part dans des situations sans enchevêtrements (section 3.3) et d'autre part pour des cas où les effets d'enchevêtrement sont essentiels (section 3.4).

3.1 Modélisation d'une chaîne polymère

Dans cette section, nous présentons la modélisation d'une chaîne polymère unique. La conformation d'une chaîne dépend de sa structure chimique locale: nous voyons tout d'abord comment il est possible de représenter cette structure, ses régularités et ses irrégularités (paragraphe 3.1.1). Nous indiquons ensuite (paragraphe 3.1.2) comment modéliser la conformation d'une chaîne si l'on ne tient compte que de cette structure locale, indépendamment de l'environnement de la molécule (solvant, autres molécules). Nous abordons ensuite (paragraphe 3.1.3) la conformation d'une chaîne soumise à diverses contraintes (étirement, confinement, interface). Après une présentation de deux méthodes de calcul usuelles, celle du champ auto-cohérent et celle du champ moyen (paragraphe 3.1.4), nous traitons de la conformation d'une chaîne dans des conditions réelles de solvant (paragraphe 3.1.5).

3.1.1 Choix du segment élémentaire

Nous avons vu, au paragraphe 1.1.2, la structure chimique de quelques polymères. Pour une modélisation simple de leur comportement physique, avant d'étudier leur conformation dans l'espace ², nous simplifions sensiblement leur description locale. Ainsi, nous assimilons la macromolécule, avec sa chaîne principale et ses atomes ou groupes latéraux, à un simple enchaînement de segments. De nombreux choix sont possibles quant à ces segments élémentaires. Prenons l'exemple du PDMS. Il est synthétisé à partir de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (figure 3.1a). Dans la macromolécule résultante, ce monomère constitue un enchaînement de six atomes sur la chaîne principale (trois de silicium et trois d'oxygène), et des groupes latéraux (figure 3.1b). L'ensemble de cette portion de chaîne, de formule $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$ et de masse molaire $m = 222\text{g/mol}$, souvent appelée *monomère*, est constituée de la répétition d'un motif plus petit, comportant seulement un silicium et un oxygène (figure 3.1c); ce motif, de masse molaire $m = 74\text{g/mol}$, est souvent appelé *unité répétitive*. Dans le cas du PDMS, l'unité répétitive peut être choisie symétrique, avec par exemple pour centre un atome de silicium, lié à deux groupements méthyle et à deux demi-atomes d'oxygène (figure 3.1d, accolade supérieure). Il est donc

¹Voir cependant le paragraphe 3.4.5.

²La conformation des chaînes fait l'objet du paragraphe 3.1.2 (chaînes fantômes) et du paragraphe 3.1.5 (effets de volume exclu).

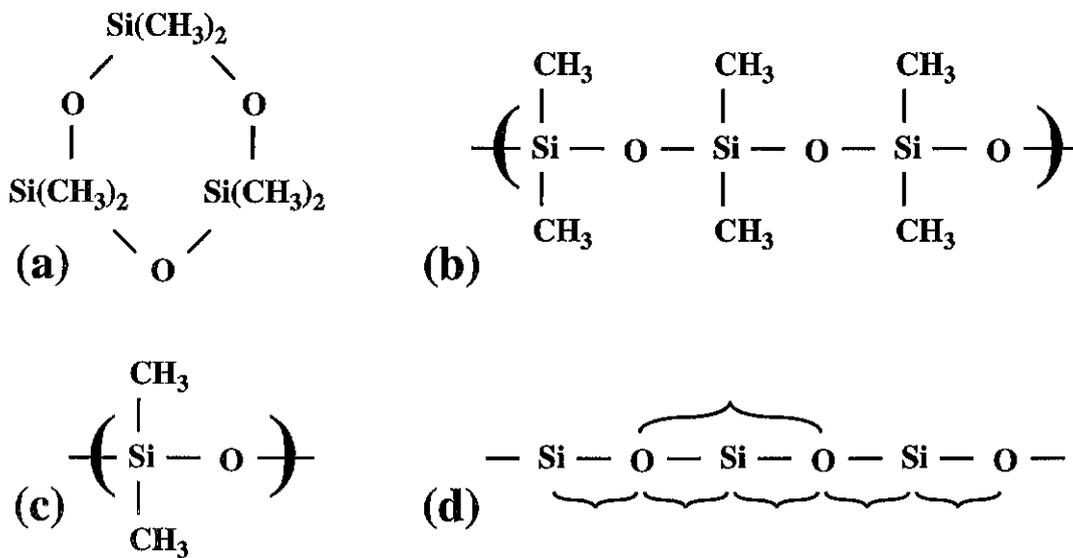


Figure 3.1: Différents choix possibles du segment élémentaire pour décrire la molécule de PDMS. (a) Hexaméthylcyclotrisiloxane, à partir duquel est synthétisée la molécule. (b) Monomère au sein de la molécule finale. (c) Unité répétitive. (d) Motif minimal. D'autres choix que (b, c, d) ci-dessus sont possibles.

Figure 3.1: Different possible choices for the elementary segment of the PDMS molecule. (a) Hexamethylcyclotrisiloxane, from which the macromolecule is synthesized. (b) Monomer in the final molecule. (c) Repeat unit. (d) Minimal pattern. Choices different from (b, c, d) above are also possible.

en fait possible de choisir un motif plus petit encore que l'unité répétitive, tout au moins si l'on fait abstraction des groupements latéraux: ce motif minimal, de masse molaire $m = 37g/mol$, comporte une seule liaison Si-O, et est orienté alternativement dans les deux sens le long de la chaîne (figure 3.1d).

Pour décrire la conformation de la chaîne de PDMS dans l'espace, il est donc possible de choisir comme segment élémentaire l'un quelconque de ces motifs: monomère (figure 3.1b), unité répétitive (figure 3.1c), motif minimal (figure 3.1d) ou tout autre multiple du motif minimal.

Selon le polymère considéré, un certain nombre de possibilités s'offrent pour le choix du segment élémentaire qui sera utilisé; ce choix est à vocation purement descriptive et n'a bien sûr aucune conséquence physique. Les possibilités dépendent notamment du nombre de liaisons distinctes (en tenant compte des différences éventuelles entre groupes latéraux) présentes sur la chaîne principale, de la tacticité (régularité d'orientation des monomères dans la chaîne principale)³. Pour un polymère donné, il est généralement suffisant d'indiquer la masse molaire du segment pour préciser son choix. Sa longueur (qui est parfois une moyenne sur plusieurs types de liaison, lorsque le segment choisi est plus petit que le motif minimal), constitue également une indication suffisante. Dans les tables de propriétés des polymères, on prêtera donc tout particulièrement attention à ces indications, notamment pour certaines quantités relatives à la flexibilité de la chaîne.

3.1.2 Modèles *ab initio* de la chaîne polymère

La conformation de la chaîne (c'est-à-dire sa structure dans l'espace ambiant) dépend bien sûr de sa structure chimique propre, mais aussi des interactions avec son environnement (solvant, autres chaînes) et avec elle-même (en particulier, deux portions de la chaîne ne peuvent occuper le même espace).

Dans ce paragraphe, nous modélisons la chaîne *ab initio*, c'est-à-dire en fonction de sa seule structure chimique précisée ci-dessus au paragraphe 3.1.1.⁴

A petite échelle, la structure de la chaîne polymère est plus ou moins simple et plus ou moins régulière (tacticité). Il reste que les segments élémentaires successifs de la chaîne⁵ ont une certaine liberté d'orientation relative. Cette liberté d'orientation dépend très spécifiquement de la nature chimique de la chaîne. Mais son effet à grande échelle est générique: la chaîne, dans son ensemble, est une molécule flexible qui ressemble à une pelote aléatoire (figure 3.2). Cette conformation à grande échelle est l'effet statistique, dû au grand nombre de monomères, de la liberté d'orientation à l'échelle locale. Même si la structure locale diffère d'un polymère à l'autre, même si l'orientation est plus ou moins libre, cet effet statistique à grande échelle est partout le même, comme l'a montré Flory [18]. C'est cette statistique commune aux différents polymères et le lien formel de la physique des polymères liquides avec les phénomènes critiques⁶ qui fondent l'approche dite *en lois d'échelle*, due essentiellement à de Gennes [11].

³La tacticité est définie au paragraphe 1.2.1.

⁴L'effet du volume exclu et du solvant sera analysé au paragraphe 3.1.5. Le cas du fondu (chaînes polymères sans solvant) fera l'objet de la section 3.2.

⁵au sens du paragraphe 3.1.1 ci-dessus.

⁶L'analogie avec les phénomènes critiques est due à de Gennes (théorème " $n = 0$ ", voir par exemple le chapitre X de la référence [11]).

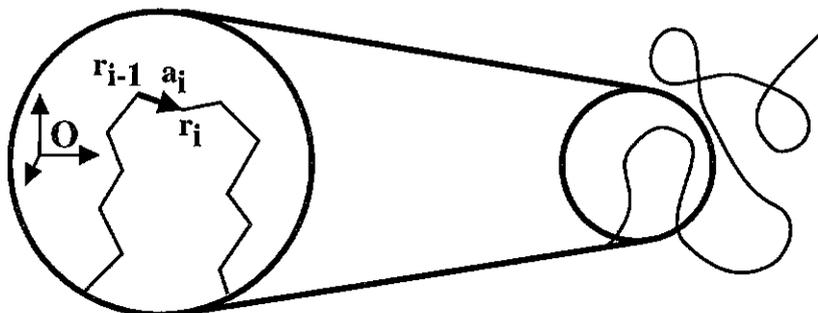


Figure 3.2: Chaîne polymère. La diversité de choix dans la conformation locale (à gauche) se traduit par une grande flexibilité de la chaîne; à grande échelle, celle-ci ressemble donc à une pelote aléatoire (à droite).

Figure 3.2: Polymer chain. As a result of the local conformation choice (on the left), the chain has a high large scale flexibility (on the right) and looks like a random coil.

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux éléments de ce traitement statistique.

Conformation locale et conformation globale

La conformation de la chaîne peut être précisée à l'aide du vecteur position de chacun de ses maillons (segments élémentaires au sens du paragraphe 3.1.1), repéré par rapport à une origine O :

$$\{\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n\} \quad (3.1)$$

ou de manière équivalente par les vecteurs $\vec{a}_i \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}$ correspondant à chacun des maillons (figure 3.2):

$$\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \dots, \vec{a}_n\} \quad (3.2)$$

L'architecture locale de la molécule impose des restrictions aux positions relatives possibles des maillons: longueur des liaisons, angles de valence, encombrement stérique des groupes latéraux. Ces caractéristiques peuvent être prises en compte de manière plus ou moins exhaustive pour prévoir la conformation globale de la chaîne; c'est ce qui donne lieu aux différents modèles locaux que nous présentons plus bas. Mais à grande échelle, la conformation de la chaîne est toujours de type gaussien, dans cette première approche *ab initio* tout au moins: il s'agit d'une marche aléatoire idéale.

Marche aléatoire idéale

Considérons un réseau tridimensionnel de maille l , cubique pour simplifier (figure 3.3a). Une marche aléatoire part de l'origine O ; chacun des pas b_j de la marche aléatoire a pour longueur la maille l du réseau et prend l'une de ses directions principales. Les vecteurs \vec{b}_j sont donc choisis parmi $\vec{B}_1, \vec{B}_2, \dots, \vec{B}_z$ (figure 3.3b). A chaque pas, les vecteurs possibles sont donc au nombre de z , coordinance du réseau, qui est le nombre de voisins

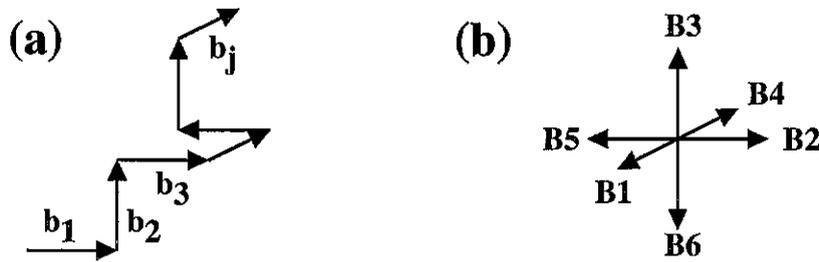


Figure 3.3: Une marche aléatoire sur réseau (a) est constituée d'une succession de vecteurs choisis aléatoirement parmi les vecteurs de base du réseau et leurs opposés (b).

Figure 3.3: A lattice random walk (a) is made of a series of vectors, randomly chosen among the base vectors of the lattice and the opposite vectors (b).

de chaque site du réseau. La coordinance est $z = 6$ dans le cas présent du réseau cubique tridimensionnel.

Une marche de n pas est spécifiée de manière unique par la suite de ses vecteurs \vec{b}_j choisis parmi les z vecteurs principaux. On permet toutes les orientations à chaque pas (c'est la définition d'une marche aléatoire *idéale*). Il existe donc

$$\mathcal{N} = z^n \quad (3.3)$$

marches différentes, de n pas à partir de l'origine. Les marches qui aboutissent au point

$$\vec{r} \equiv r_1 \vec{B}_1 + r_2 \vec{B}_2 + r_3 \vec{B}_3 \quad (3.4)$$

sont celles qui vérifient:

$$\begin{aligned} n_1 - n_4 &= r_1 \\ n_2 - n_5 &= r_2 \\ n_3 - n_6 &= r_3 \end{aligned} \quad (3.5)$$

où n_j désigne le nombre de pas qui sont choisis selon le vecteur \vec{B}_j . Le nombre total de pas est également fixé:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 \quad (3.6)$$

Avec ces conditions, le nombre total de marches qui aboutissent au point \vec{r} (équation 3.4) sont au nombre de:

$$\mathcal{N}(\vec{r}) = \sum_{n_1, \dots, n_6 \text{ eqs } 3.5, 3.6} \frac{n!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot n_4! \cdot n_5! \cdot n_6!} \quad (3.7)$$

En effectuant des développements de Stirling, on obtient:

$$\mathcal{N}(\vec{r}) \simeq z^n \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2\pi n l^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{\vec{r}^2}{n l^2} \right\} \quad (|\vec{r}| \ll n l) \quad (3.8)$$

Remarquons que cette distribution gaussienne est manifestement inexacte pour les très grandes élongations \vec{r} . En effet, le nombre $\mathcal{N}(\vec{r})$ de marches qui atteignent le point \vec{r}

est nul si l'extension \vec{r} est trop grande ($|\vec{r}| \gg nl$), alors que l'expression 3.8 ci-dessus ne s'annule jamais. Cependant, elle constitue une excellente approximation tant que $|\vec{r}| \ll nl$.

La valeur quadratique moyenne du vecteur bout-à-bout \vec{r} est donnée par:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \frac{\int d^3\vec{r} \cdot \vec{r}^2 \cdot \mathcal{N}(\vec{r})}{\mathcal{N}} \simeq nl^2 \quad (3.9)$$

où $\mathcal{N}(\vec{r})$ est donné par l'équation 3.8, et \mathcal{N} par l'équation 3.3. Cette quantité s'obtient aussi, de façon exacte, par un calcul direct (similaire à celui de l'équation 3.16):

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}^2 \rangle &= \langle (\sum b_j)^2 \rangle \\ &= \left\langle \sum (b_j^2) + 2 \sum_{j < k} (b_j \cdot b_k) \right\rangle \\ &= \sum \langle b_j^2 \rangle + 0 \\ &= n \cdot l^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Chaîne polymère

La distribution de probabilité du vecteur bout-à-bout d'une chaîne polymère est similaire à celle d'une marche aléatoire idéale (équation 3.7):

$$p_K(\vec{r}_n - \vec{r}_0 = \vec{r}) \propto \exp \left\{ -K \frac{3}{2} \frac{\vec{r}^2}{nl^2} \right\}, \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3.11)$$

où l désigne la longueur du maillon, n le nombre de maillons et K une constante qui traduit la plus ou moins grande flexibilité de la chaîne. Nous indiquons plus bas l'expression de cette constante dans les différents modèles.

Rappelons qu'une probabilité gaussienne telle que $p_K(\vec{r})$ ci-dessus a pour second moment:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \frac{\int \vec{r}^2 p_K(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int p_K(\vec{r}) d^3\vec{r}} = \frac{nl^2}{K}, \quad (3.12)$$

à comparer avec l'expression 3.9. Classiquement, on note C_∞ le rapport caractéristique:

$$C_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2 \rangle}{nl^2}, \quad (3.13)$$

Il vaut $1/K$ dans le cas présent.

Différents modèles locaux

La structure locale de la chaîne a été évoquée plus haut (paragraphe 3.1.1). Les liaisons de la chaîne principale ont une longueur fixée; les angles qu'elles font sont eux aussi assujettis à certaines restrictions. Les modèles que nous présentons ici simplifient plus ou moins ces données. En particulier, dans la plupart des cas, tous les maillons sont considérés comme identiques, alors que dans la réalité, les liaisons covalentes de la chaîne principale ne sont pas forcément équivalentes entre elles.

Modèle gaussien. Tout d'abord, dans le *modèle gaussien*, la longueur des maillons n'est pas fixée, quoique leur valeur moyenne le soit; la distribution de probabilité des vecteurs \vec{a}_i est choisie gaussienne:

$$p_{\text{gauss}}(\vec{a}_i) \propto \exp \left\{ -\frac{3 \vec{a}_i^2}{2 l^2} \right\} \quad (3.14)$$

La distribution du vecteur bout-à-bout de la chaîne est alors donnée par la convolution multiple de la probabilité ci-dessus; la convoluée de deux gaussiennes, ou de plusieurs, est une gaussienne:

$$\begin{aligned} & p_{\text{gauss}}(\vec{r}_n - \vec{r}_0 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \dots + \vec{a}_n) \\ &= p_{\text{gauss}}(\vec{a}_1) * p_{\text{gauss}}(\vec{a}_2) * \dots * p_{\text{gauss}}(\vec{a}_i) * \dots * p_{\text{gauss}}(\vec{a}_n) \\ &\propto \exp \left\{ -\frac{3 (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2}{2 n l^2} \right\} = p_{K=1}(\vec{r}_n - \vec{r}_0) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dans ce cas du modèle gaussien, on retrouve donc le résultat annoncé (distribution gaussienne $p_K(\vec{r}_n - \vec{r}_0)$, équation 3.11), qui est même valable ici pour toute longueur n de la chaîne (et non pas seulement dans la limite $n \rightarrow \infty$).

Chaîne librement articulée. De façon un peu plus réaliste, le *modèle de la chaîne librement articulée* (*freely jointed model*) fixe la longueur l des maillons, mais n'impose aucune restriction sur leur orientation (figure 3.4a). Nous n'entrons pas dans le détail du calcul des distributions de probabilité dans ce cas ⁷. Retenons simplement que la distribution $p_{\text{fj}}(\vec{r}_n - \vec{r}_0)$ n'est gaussienne que dans la limite des grands poids moléculaires ($n \rightarrow \infty$). Pour autant, le second moment est toujours celui que l'on attendrait d'une distribution gaussienne:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\text{fj}} &= \langle (\sum \vec{a}_i)^2 \rangle \\ &= \left\langle \sum (\vec{a}_i^2) + 2 \sum_{i < j} (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \right\rangle \\ &= \sum \langle \vec{a}_i^2 \rangle + 0 \\ &= n \cdot l^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Rotation à angle fixe. Le modèle de la chaîne librement articulée, particulièrement simple, est cependant assez irréaliste en ce qui concerne l'orientation relative des maillons successifs. Dans la pratique en effet, les angles de valence sont à peu près fixés. En tout cas, pour des raisons évidentes d'encombrement stérique, deux maillons successifs \vec{a}_i et \vec{a}_j ne peuvent faire un angle voisin de π (repliement parfait). Le *modèle de libre rotation* (*freely rotating model*) assigne une valeur fixe θ à l'angle entre deux maillons successifs. Sur la surface du cône ainsi défini (figure 3.4b), la rotation est libre. Par ailleurs, comme dans le modèle précédent, la longueur l des maillons est fixée. La projection moyenne d'un maillon sur l'axe du précédent vaut $\langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_{i+1} \rangle = l \alpha$, où α désigne la quantité $\cos \theta$.

⁷On se référera à l'ouvrage de Flory [18].

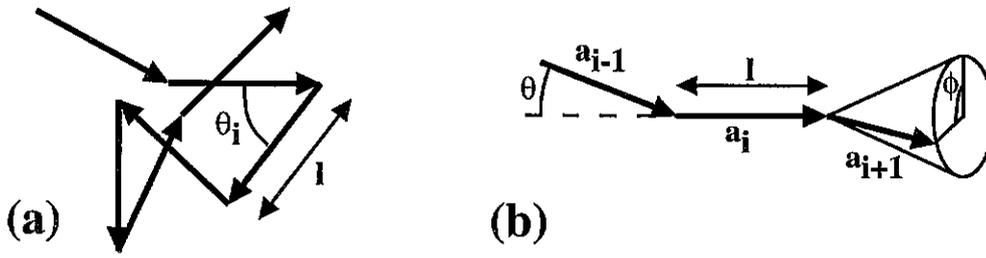


Figure 3.4: (a) Model of the freely jointed chain: the bond length l is fixed, but there is no restriction as for the angle θ_i between successive links. (b) Freely rotating model: the bond length l and the angle θ between successive links are fixed. On the cone defined by θ , rotation is free (there is no restriction on ϕ).

De manière plus générale, la valeur moyenne du produit scalaire de deux maillons s'écrit $\langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_{i+k} \rangle = l^2 \alpha^k$. Le rayon quadratique moyen s'écrit donc:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\text{fr}} &= \left\langle \sum (\vec{a}_i^2) + 2 \sum_{i < j} (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \right\rangle \\ &= nl^2 + 2l^2 \sum_{i < j} \alpha^{j-i} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Après quelques calculs [18], on obtient:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\text{fr}} &= nl^2 \cdot \left[\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - \frac{2\alpha}{n} \frac{1 - \alpha^n}{(1 - \alpha)^2} \right] \\ &\simeq nl^2 \cdot \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (n \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (3.18)$$

On obtient ainsi la valeur du rapport caractéristique pour ce modèle de libre rotation:

$$C_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2 \rangle}{nl^2} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (3.19)$$

Positions préférentielles. La spécification des angles de valence est bien souvent insuffisante pour rendre compte de la configuration de la molécule: les groupes latéraux de la chaîne principale ont pour effet de rendre plus probables que d'autres certaines configurations des liaisons successives. Par exemple, dans le cas d'atomes tétravalents, une configuration décalée est en général plus probable qu'une configuration éclipsée (figure 3.5a); de même, si les groupes latéraux sont différents, certaines des configurations décalées seront plus fréquentes. De façon plus générale, on peut tracer une énergie (figure 3.5b) des diverses configurations, en fonction d'un angle ϕ_i qui caractérise l'orientation d'une liaison par rapport aux deux précédentes: cet angle est par exemple défini comme

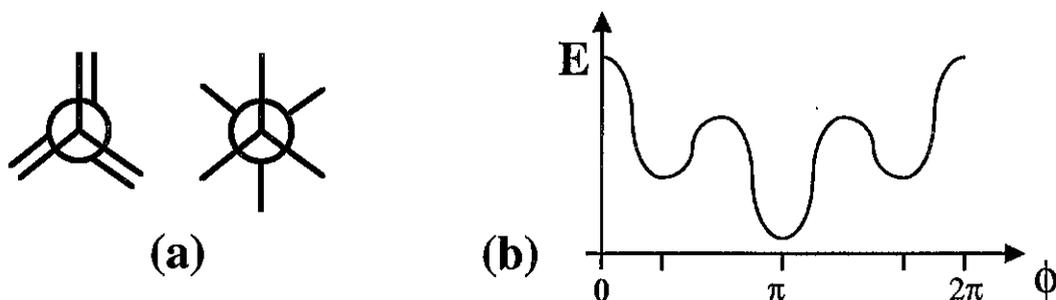


Figure 3.5: (a) Deux atomes tétravalents successifs le long de la chaîne principale: du fait de la gêne stérique entre les différents atomes ou groupes d'atomes, une configuration éclipsée (à gauche) est moins favorable qu'une conformation décalée (à droite). (b) Plus généralement, en fonction d'un angle φ décrivant la rotation autour de la liaison considérée, on peut introduire un potentiel qui traduit la plus ou moins grande probabilité des différentes positions.

Figure 3.5: (a) Two successive atoms of valence four along the main chain: due to steric hindrances between atoms or groups of atoms, an eclipsed conformation (on the left) is less likely than a staggered conformation (on the right). (b) A more general description involves a potential depending on an angle φ that describes the rotation about the bond under consideration. Different positions thus have various probabilities.

celui entre les plans $(\vec{a}_{i-1}, \vec{a}_i)$ et $(\vec{a}_i, \vec{a}_{i+1})$ (figure 3.4b). Ceci revient à tenir compte de l'influence des seconds voisins sur la chaîne principale. Si l'on suppose que leur seule influence se fait sentir, on peut évaluer la moyenne $\eta \equiv \langle \cos \phi \rangle$ à partir du potentiel de la figure 3.5b. Le rapport caractéristique s'écrit alors:

$$C_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2 \rangle}{nl^2} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (3.20)$$

De manière plus générale, on pourrait tenir compte de l'influence d'atomes plus lointains sur la chaîne principale. De même, toutes les liaisons de la chaîne principale sont considérées comme ayant les mêmes propriétés dans les modèles ci-dessus; il est possible de considérer une alternance, régulière ou statistique (tacticité), de différents types de liaisons. Des calculs précis incluant certains de ces aspects sont présentés en détail par Flory [18]. Nous nous intéressons ici plutôt à la caractéristique commune à tous ces modèles: la chaîne a une statistique gaussienne à grande échelle.

Statistique gaussienne à grande échelle et longueur de persistance

Nous avons indiqué plus haut que les différents modèles conduisent à une statistique gaussienne pour la chaîne, mis à part un effet de taille finie. La notion de marche aléatoire idéale, présentée très brièvement ci-dessus, nous permet à présent de montrer en quoi la description *ab initio* de la chaîne polymère correspond à une telle marche aléatoire.

Puisque la statistique d'une chaîne polymère est gaussienne à grande échelle, nous pouvons nous contenter de l'étudier à l'aide de son seul second moment $\langle \vec{r}^2 \rangle$, moyenne du carré de son vecteur bout-à-bout \vec{r} . Si l'on assimile une chaîne polymère (équation 3.12)

à une marche aléatoire idéale (équation 3.9), on est donc conduit à poser:

$$C_\infty \cdot nl^2 = \langle \vec{r}^2 \rangle = Nb^2 \quad (3.21)$$

où le rapport caractéristique C_∞ est défini par l'équation 3.13. Par ailleurs, la longueur totale L de la chaîne est fixée:

$$nl = L = Nb \quad (3.22)$$

Ces deux égalités (équation 3.21 et 3.22) montrent que l'on peut considérer la chaîne polymère initiale (n maillons de longueur l chacun) comme une chaîne idéale dont les maillons sont choisis plus grands (longueur b) et en nombre N plus petit:

$$b = C_\infty \cdot l \quad (3.23)$$

$$N = \frac{n}{C_\infty} \quad (3.24)$$

Tout se passe donc comme si la "mémoire" de l'orientation du maillon initial persistait sur environ C_∞ maillons⁸. C'est pourquoi la longueur b est souvent appelée *longueur de persistance* de la chaîne polymère considérée (on l'appelle aussi *longueur de Kuhn*)⁹. Le rayon de giration de la chaîne s'écrit:

$$R = bN^{1/2} = ln^{1/2}C_\infty^{1/2} \quad (3.25)$$

Dans toute la suite de ce travail, sauf en certaines occasions, nous ferons abstraction de ce rapport caractéristique C_∞ et nous considérerons la chaîne comme constituée de " N monomères de taille a ". La quantité N (que nous dénommerons souvent abusivement "longueur de la chaîne", "indice de polymérisation", "masse de la chaîne") désigne donc en fait le nombre de segments de Kuhn le long de la chaîne. Quant à la longueur a , il s'agit de la longueur de Kuhn du polymère étudié. Il va de soi que du fait de cette simplification, les relations obtenues devront en général être corrigées d'un facteur multiplicatif égal à une puissance de C_∞ .

Nous utiliserons la valeur quadratique moyenne $\langle \vec{r}^2 \rangle$ du vecteur bout-à-bout de la chaîne (équation 3.10):

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Na^2 \quad (3.26)$$

Une quantité voisine est directement extractible des expériences de diffusion, et donc souvent utilisée. Il s'agit du *rayon de giration* R de la chaîne, défini par:

$$\begin{aligned} R^2 &\equiv \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq N} \langle (\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 \rangle \\ &= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq N} \langle (\vec{b}_{i+1} + \dots + \vec{b}_j)^2 \rangle \\ &\simeq \frac{1}{6} Na^2 \end{aligned} \quad (3.27)$$

⁸La valeur du rapport caractéristique C_∞ est égale à l'unité dans le modèle gaussien (équation 3.15, $K = 1$, équation 3.13) et dans celui de la chaîne librement articulée (équation 3.16); elle est supérieure à l'unité dans le modèle de libre rotation (équation 3.19) et dans le modèle à angles préférentiels (équation 3.20).

⁹La notion de longueur de persistance présentée ici résulte cependant d'une approche *ab initio* de la chaîne; elle ne tient donc pas compte de l'environnement de la chaîne. Nous introduirons plus loin (paragraphe 3.2.3) la longueur de persistance qui est utilisée dans la pratique, à partir de grandeurs mesurées dans un environnement donné.

Le rayon de giration R (équation 3.27) et la valeur quadratique moyenne $\sqrt{\langle \bar{r}^2 \rangle}$ du vecteur bout-à-bout (équation 3.26) ne diffèrent donc que d'un facteur numérique. Dans la plupart des cas, nous les confondrons; retenons donc:

$$R = aN^{1/2} \quad (\text{chaîne idéale}) \quad (3.28)$$

et plus généralement, selon l'environnement de la chaîne:

$$R \propto N^\nu, \quad (3.29)$$

où l'exposant ν prend différentes valeurs selon la nature et la qualité du solvant ¹⁰.

Dans toute la suite, nous omettrons généralement les facteurs numériques et écrirons des égalités. Sauf mention contraire, d'éventuels coefficients numériques multiplicatifs seraient donc à rétablir.

La modélisation *ab initio* de la chaîne polymère, présentée dans ce paragraphe, est à elle seule bien insuffisante. Nous allons aborder l'effet du volume exclu et du solvant (paragraphe 3.1.5); ils ont pour effet de gonfler ou au contraire de confiner la chaîne, par rapport à sa taille idéale. Le gonflement et le confinement constituent tous deux une perte d'entropie pour la chaîne. Dans le prochain paragraphe 3.1.3, nous estimons donc tout d'abord ce coût entropique. Il nous permettra d'introduire la notion de *blob*, outil constamment utilisé dans l'approche des *lois d'échelle* en physique des polymères, et que nous utiliserons tout au long de ce travail.

3.1.3 Etirement et confinement, blob et lois d'échelle

Nous avons indiqué ci-dessus en quoi une chaîne polymère est assimilable à une marche aléatoire idéale. Or, les marches aléatoires font partie d'une classe d'objets qui ont une propriété d'autosimilarité à différentes échelles: une partie de l'objet est similaire à l'objet entier (figure 3.6). Ces objets, appelés *fractals*, seront présentés plus en détail au chapitre 6 à propos des polymères branchés statistiques; nous n'en abordons ici que quelques aspects, utiles pour l'étude des polymères linéaires.

Cette caractéristique d'autosimilarité de la marche aléatoire ou de la chaîne polymère est bien sûr valable seulement sur une gamme finie d'échelles spatiales:

- la marche aléatoire a un pas a (monomère de la chaîne polymère);
- la marche aléatoire a une longueur finie (degré de polymérisation N de la chaîne) et une extension spatiale de l'ordre de $R = aN^\nu$ (équation 3.29).

Dans cet intervalle de masse (de 1 à N) ou d'échelle spatiale (de a à R), l'autosimilarité ¹¹ nous autorise à grouper les monomères à notre guise (figure 3.7). Ainsi, la marche aléatoire

¹⁰Les différentes qualités de solvant (petites molécules) sont introduites au paragraphe 3.1.5; les propriétés des chaînes en fondu (grandes molécules) sont traitées à la section 3.2.

¹¹Dans cette situation, il n'y a pas d'autre longueur caractéristique dans le problème, que la taille a du monomère et la taille R de la chaîne. La propriété d'autosimilarité s'étend donc sur toute cette gamme d'échelles spatiales. Dans d'autres situations (étirement, confinement), une échelle de longueur intermédiaire s'introduit dans le problème; l'autosimilarité n'est alors plus garantie que sur les sous-intervalles d'échelles de longueur. Ce point est discuté plus bas.

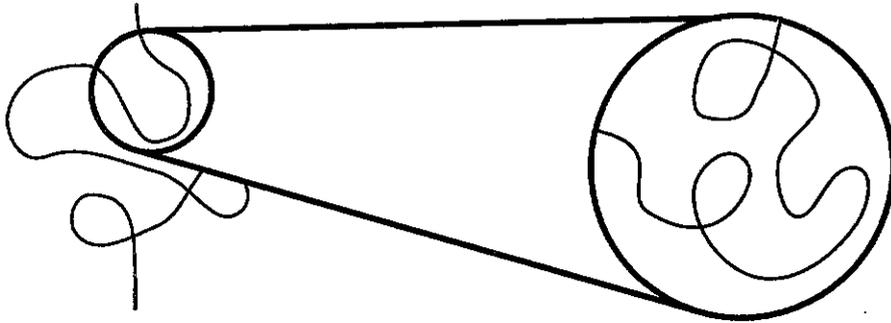


Figure 3.6: Marche aléatoire idéale. Une portion de la marche aléatoire (à droite) est similaire à la marche entière (à gauche). Cette propriété d'autosimilarité est caractéristique des objets fractals, présentés plus en détail au chapitre 6.

Figure 3.6: Ideal random walk. A section of the random walk (on the right) is similar to the whole walk (on the left). This property characterizes fractal objects; these are presented with some more detail in chapter 6.

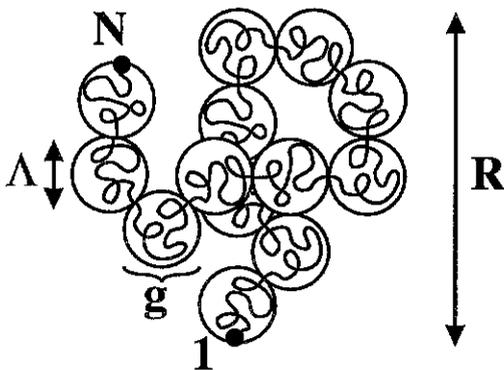


Figure 3.7: Marche aléatoire de N monomères de taille a décomposée en une marche aléatoire de N/g blobs de taille Λ . Chaque blob est lui-même une marche aléatoire de g monomères.

Figure 3.7: Random walk with N monomers of size a , presented as a random walk with N/g blobs of size Λ . Each blob is by itself a random walk with g monomers.

totale (N monomères de taille a) peut être décrite comme une marche aléatoire d'objets plus gros, de taille Λ (figure 3.7), constitués de g monomères chacun, et en nombre bien sûr plus restreint: il y a N/g objets de ce type le long de la chaîne. Ces objets, appelés *blobs* depuis les travaux de de Gennes [11], sont eux-mêmes des marches aléatoires moins longues; leur taille est donc (équation 3.29):

$$\Lambda = ag^\nu \quad (3.30)$$

Cette décomposition de la chaîne en blobs respecte sa statistique (c'est bien là la propriété d'autosimilarité); l'extension totale de la chaîne (équation 3.29) peut en effet s'exprimer

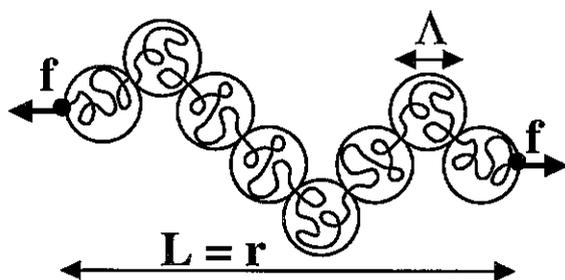


Figure 3.8: Chaîne étirée sous l'effet d'une force f . La conformation initiale de la chaîne n'est pas perturbée à petite échelle, à l'intérieur de chaque blob de taille Λ . A plus grande échelle, la chaîne est étirée.

Figure 3.8: Chain stretched by a force f . The original chain conformation is unperturbed on small length scales, inside each blob of size Λ . On higher length scales, the chain is stretched.

tout aussi bien comme celle d'une marche aléatoire de blobs:

$$R = \Lambda \cdot \left(\frac{N}{g}\right)^\nu = aN^\nu \quad (3.31)$$

La notion de blob que nous venons d'introduire est manifestement pure convention: le choix de la taille du blob est libre; elle n'a pas de signification physique particulière pour la chaîne polymère. Nous étudions maintenant l'étirement et le confinement d'une chaîne. Dans ces situations, la statistique de la chaîne n'est pas la même à toutes les échelles; nous introduisons donc, après le *blob de convention* ci-dessus, la notion de *blob physique* dans ces situations de chaîne sous contrainte.

Chaîne étirée

Si l'on fixe les extrémités d'une chaîne polymère à une certaine distance L l'une de l'autre, la chaîne exerce une force de rappel f sur les points d'attache (figure 3.8). Cette force f est d'origine entropique: étirée, la chaîne dispose d'un nombre plus restreint de conformations.

Dans cette situation, une nouvelle longueur caractéristique apparaît dans le problème, que l'on peut construire à partir de la force exercée f ; elle ne dépend pas de la statistique de la chaîne non perturbée (exposant ν), comme l'a montré Pincus [19]:

$$\Lambda \equiv \frac{kT}{f} \quad (3.32)$$

Cette échelle de longueur Λ est celle pour laquelle l'effet de la force f appliquée est du même ordre que l'effet des fluctuations thermiques. Ainsi, dans une conformation typique, la chaîne est constituée d'un empilement de blobs:

- à petite échelle, la structure autosimilaire de la chaîne n'est pas perturbée (blobs de taille Λ);

- à plus grande échelle, les blobs sont empilés de manière dense dans la direction de l'étirement (figure 3.8).

La taille Λ du blob correspond à une chaîne non perturbée (équation 3.29):

$$\Lambda = ag^\nu \quad (3.33)$$

où g est le nombre de monomères de chaque blob. L'étirement L (figure 3.8) est donné par:

$$L = \frac{N}{g} \cdot \Lambda \quad (3.34)$$

Dans les directions perpendiculaires à l'étirement, les blobs constituent une marche aléatoire idéale¹² à deux dimensions. Ils maximisent ainsi le nombre de conformations. L'amplitude R_\perp des fluctuations latérales (ou rayon de giration transverse) est donc donnée par:

$$R_\perp = \Lambda \cdot \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \quad (3.35)$$

A partir des équation 3.32, 3.33 et 3.34, il est possible d'exprimer la force f exercée en fonction de l'étirement L de la chaîne:

$$f(L) = \frac{kT}{a} \cdot \left(\frac{L}{Na}\right)^{\frac{\nu}{1-\nu}} \quad (3.36)$$

Cette expression n'est valable que si la chaîne est étirée ($L \geq R$, figure 3.8). Si la force exercée est trop faible, le vecteur bout-à-bout de la chaîne est de norme inférieure au rayon de giration: la chaîne n'est globalement pas déformée, même si le vecteur bout-à-bout est non nul (figure 3.9). D'après l'équation 3.36 ci-dessus, la force minimale nécessaire pour déformer la chaîne de façon sensible est donnée par:

$$f_0 = f(R) = \frac{kT}{aN^\nu} = \frac{kT}{R} \quad (3.37)$$

L'étirement de la chaîne constitue pour elle un coût énergétique d'origine entropique. La signature en est la force de rappel qu'elle exerce sur ses extrémités (équation 3.36). Le travail de cette force lors de l'étirement donne accès à l'énergie libre de la chaîne:

$$F(L) = F(R) + \int_R^L f(x) \cdot dx \simeq NkT \left(\frac{L}{Na}\right)^{\frac{1}{1-\nu}} \simeq \frac{N}{g} \cdot kT \quad (3.38)$$

Cette expression indique que l'énergie libre de la chaîne (N monomères) peut être évaluée en comptant kT pour chaque blob (g monomères). Ce décompte de " kT par blob" est justifié dans bien d'autres situations; il permet bien souvent une évaluation aisée de l'énergie libre du système considéré.

¹²Nous verrons plus bas (paragraphe 3.1.5) que dans certaines conditions où son environnement rend sensible l'effet du volume exclu, une chaîne polymère prend la conformation d'une marche aléatoire auto-évitante. Elle est au contraire idéale lorsque le volume exclu est exactement annulé par un effet enthalpique (solvant θ) ou écranté (fondu, section 3.2). Dans le cas présent de la chaîne étirée, quel que soit le solvant, il n'y a pas d'interaction de volume exclu entre les blobs successifs puisqu'ils sont situés à des positions différentes le long de la direction de l'étirement. En projection sur un plan perpendiculaire à la direction de l'étirement, ils constituent donc une marche aléatoire idéale.

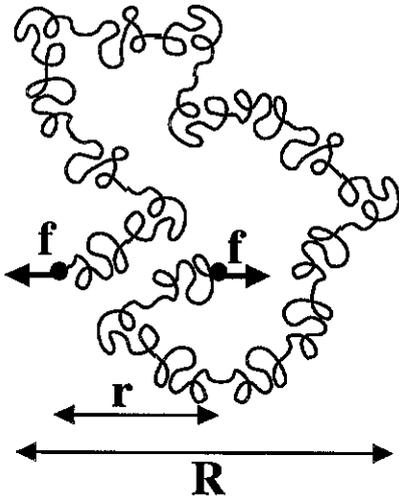


Figure 3.9: Chaîne soumise à une faible force. Le vecteur bout-à-bout \vec{r} est non nul, mais de norme inférieure au rayon de gyration de la chaîne. La conformation de la chaîne est donc très peu perturbée.

Figure 3.9: Chain subjected to a weak force. The end-to-end vector is nonzero, but the corresponding distance is smaller than the radius of gyration of the chain. Hence, the chain conformation is weakly perturbed.

Les résultats présentés ci-dessus (équation 3.33, 3.34 et 3.35) sont valables quelles que soient les conditions de solvant, comme l'a montré Pincus [19]. Il est cependant possible de les obtenir par un calcul direct dans le cas d'une chaîne initialement gaussienne (solvant θ ou fondu, $\nu = 1/2$). En effet, le nombre total de marches aléatoires idéales qui ont leurs extrémités aux points prescrits, s'écrit (équation 3.8 page 77):

$$\mathcal{N}(L) \propto \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{L^2}{Na^2} \right\} \quad (3.39)$$

L'énergie libre correspondante s'écrit:

$$F = -TS = -kT \ln \mathcal{N}(L) \simeq \frac{L^2}{Na^2}, \quad (3.40)$$

en accord avec l'équation 3.38 ($\nu = 1/2$). La force exercée vaut donc:

$$f(L) = \left| \frac{dF}{dL} \right| = kT \cdot \frac{L}{Na^2}, \quad (3.41)$$

en accord avec l'équation 3.36. L'expression 3.40 ci-dessus pour l'énergie libre d'une chaîne étirée nous servira tout au long de ce travail. Elle intervient notamment dans la détermination de l'exposant de Flory pour une chaîne en bon solvant, $\nu = 3/5$ (paragraphe 3.1.5).

Revenons un instant sur l'aphorisme " kT par blob". Son interprétation est en fait assez claire. Un polymère constitue une marche aléatoire, c'est-à-dire que les monomères

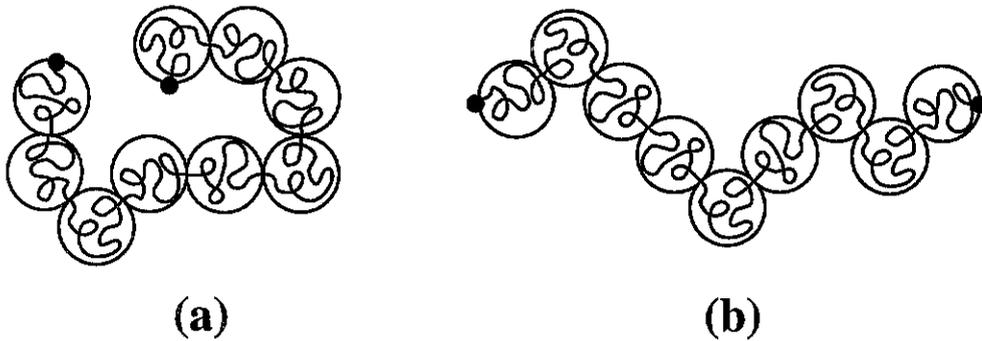


Figure 3.10: Interprétation de l'aphorisme "kT par blob". (a) Marche aléatoire non perturbée; la statistique de la série de blobs est non perturbée. (b) Chaîne étirée; la série de blobs est orientée, chaque blob a perdu une certaine liberté d'orientation, soit environ une énergie kT .

Figure 3.10: Interpretation of the "kT per blob" Ansatz. (a) Unperturbed random walk. The statistics of the string of blobs is unperturbed. (b) Stretched chain. The string of blobs is oriented. Hence, each blob has lost some orientational choice, which corresponds to an energy of order kT .

successifs ont le choix de leur orientation parmi les z_{3d} directions principales disponibles¹³ (équation 3.3). Dans la situation de la chaîne étirée, on peut dire, de façon schématique, que $g-1$ monomères successifs disposent bien de cette liberté d'orientation totale, mais que le g -ième (à la fin du blob) a moins de choix: il est obligé de faire route vers l'extrémité fixée (figure 3.10), afin d'orienter la marche du blob suivant. Il n'a donc plus le choix qu'entre la moitié environ des directions possibles (celles qui vont vers l'avant). La perte d'entropie qu'il subit est donc d'environ:

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \frac{1}{2} \ln z_{3d}) = -k \ln \frac{6}{3}, \quad (3.42)$$

où la valeur numérique indiquée correspond au réseau cubique. Bien sûr, cette perte d'entropie est en réalité répartie sur tous les monomères du blob, car les blobs ne sont pas clairement individualisés comme le feraient croire les figures 3.7, 3.8 et 3.10.

La perte d'entropie ci-dessus (équation 3.42) correspond à une énergie libre d'environ kT par blob, comme annoncé (en omettant le facteur numérique).

Chaîne confinée

Il est des situations où une chaîne est confinée dans une région de l'espace dont au moins une dimension est inférieure au rayon de giration R_{nc} de la chaîne non confinée:

- la chaîne peut se trouver entre deux parois dont l'écartement est $D < R_{nc}$ (figure 3.11);
- la chaîne peut être confinée dans un tube de diamètre $D < R_{nc}$ (figure 3.12);

¹³Dans le cas d'une chaîne gonflée, ce coefficient est quelque peu modifié; on le note \tilde{z} (voir équation 3.57).



Figure 3.11: Chaîne confinée entre deux parois planes. L'écartement D des parois est inférieur au rayon de giration R_{nc} de la chaîne non confinée. La conformation de la chaîne est non perturbée aux échelles inférieures à D . Au-delà, la chaîne de blobs est une marche aléatoire à deux dimensions.

Figure 3.11: Chain confined between two planar walls. The distance D between the walls is smaller than the radius of gyration R_{nc} of the unconfined chain. The chain conformation is unperturbed on length scales smaller than D . Beyond D , the string of blobs adopts the conformation of a two-dimensional random walk.



Figure 3.12: Chaîne confinée dans un tube. Le diamètre D du tube est inférieur au rayon de giration R_{nc} de la chaîne non confinée. La conformation de la chaîne est non perturbée aux échelles inférieures à D . Au-delà, la chaîne de blobs est une marche aléatoire à une dimension.

Figure 3.12: Chain confined in a tube. The diameter D of the tube is smaller than the radius of gyration R_{nc} of the unconfined chain. The chain conformation is unperturbed on length scales smaller than D . Beyond D , the string of blobs adopts the conformation of a one-dimensional random walk.

- du fait, par exemple, d'une incompatibilité chimique avec son environnement, la chaîne peut prendre la conformation d'un globule effondré, dans laquelle son rayon de giration est inférieur à sa valeur non perturbée: $R \equiv D < R_{nc}$ (figure 3.13).

Dans ces diverses situations, la chaîne est confinée et le nombre de conformations qu'elle peut adopter est réduit. Ainsi, pour une chaîne entre deux plaques, la conformation est non perturbée aux échelles inférieures à D , mais au-delà, chaque blob doit choisir une position par rapport au précédent, uniquement dans un plan: il a le choix parmi z_{2d} positions, au lieu de z_{3d} . De même, pour une chaîne dans un tube, le choix se fait parmi z_{1d} possibilités au lieu de z_{3d} . Pour une chaîne dans un globule, le blob n'a en fait aucune liberté de choix: il est obligé de se positionner au même endroit que le précédent, et la chaîne *tricote* sa conformation à travers les autres brins de la chaîne. Le choix de position est donc $z_{0d} = 1$ au lieu de z_{3d} .

Le confinement donne donc lieu à une perte d'entropie; l'énergie libre correspondante est, là aussi, d'environ kT par blob. En effet, dans ces différents cas, la perte d'entropie est de l'ordre de:

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln z_{2d}) = -k \ln \frac{6}{4} \quad (\text{deux plaques}) \quad (3.43)$$

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln z_{1d}) = -k \ln \frac{6}{2} \quad (\text{tube}) \quad (3.44)$$

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln z_{0d}) = -k \ln \frac{6}{1} \quad (\text{globule}) \quad (3.45)$$



Figure 3.13: Chaîne effondrée en un globule, au sein d'un mauvais solvant ou d'un fondu incompatible. La taille R du globule est inférieure au rayon de gyration R_{nc} de la chaîne non confinée. La conformation de la chaîne est non perturbée à l'échelle d'un petit nombre de monomères (extension inférieure à R). Au-delà, les blocs successifs se superposent.

Figure 3.13: Chain collapsed into a globule, in a bad solvent or in an incompatible melt. The size R of the globule is smaller than the radius of gyration R_{nc} of the unconfined chain. The conformations of short series of monomers (spatial extension smaller than D) are unperturbed. On larger scales, successive blobs overlap.

Dans tous les cas, en omettant les facteurs numériques, l'énergie libre de la chaîne s'écrit:

$$F = -TS(N) = kT \frac{N}{g} S(g) \simeq kT \cdot \frac{N}{g} = NkT \cdot (D/a)^{-1/\nu} \quad (3.46)$$

En particulier, dans le cas gaussien, l'énergie de confinement s'écrit:

$$F \simeq kT \cdot \frac{Na^2}{D^2} \quad (3.47)$$

Chaîne à une interface

Il est une troisième situation dans laquelle une chaîne subit une perte entropique: si elle est en contact avec une interface, certaines conformations (qui traverseraient l'interface) lui sont interdites, ce qui se traduit par un coût énergétique (et ceci même en l'absence d'interaction enthalpique). Ceci a été discuté notamment de manière très éclairante par Silberberg [20]; nous présentons ici certains de ses arguments.

Considérons par exemple une chaîne située au voisinage d'une paroi solide (figure 3.14a). La chaîne est globalement dans une conformation assez semblable à sa conformation typique non perturbée; les monomères ont une orientation libre, parmi les z directions possibles (équation 3.3). Mais chacun des n_p monomères au contact avec la paroi (figure 3.14a) dispose d'un choix un peu plus restreint: il leur est impossible d'aller plus avant vers la paroi, puisqu'ils sont déjà au contact. Pour chacun de ces monomères, la perte entropique est de l'ordre de:

$$\Delta S(a) = -k(\ln z_{3d} - \ln(z_{3d} - 1)) = -k \ln \frac{6}{5} \quad (3.48)$$

Le coût énergétique pour la chaîne est finalement, en omettant les facteurs numériques:

$$F \simeq n_p \cdot kT \quad (3.49)$$

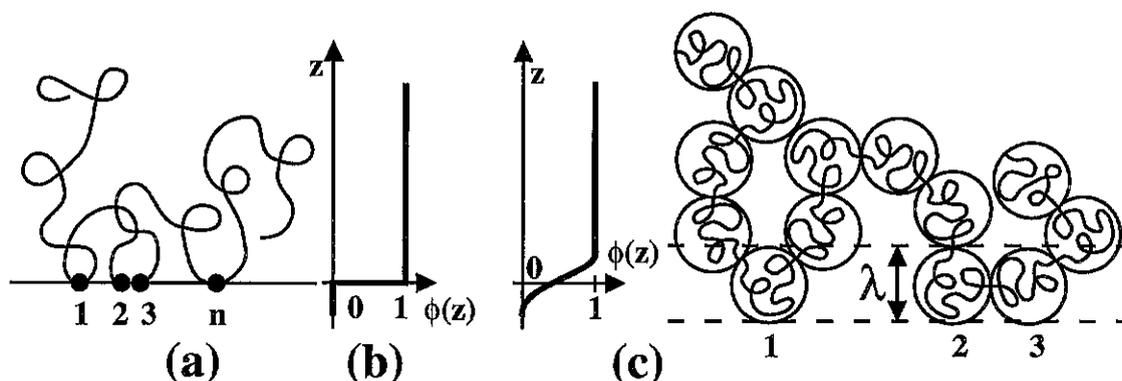


Figure 3.14: Chaîne à une interface. (a) Interface franche: certains monomères (1 à n) au contact de l'interface ont perdu une partie de leur liberté d'orientation. (b) Profil de densité dans le cas d'une interface franche. (c) Interface diffuse: conformation typique de la chaîne et profil de densité; certains blobs (1, 2), situés dans l'interface, ont perdu une partie de leur liberté d'orientation.

Figure 3.14: Chain at an interface. (a) Sharp interface: those monomers (1 à n) that are in contact with the interface lost a part of their orientational freedom. (b) Density profile for a sharp interface. (c) Diffuse interface: typical chain conformation and concentration profile; those blobs (1, 2) located in the interface lost a part of their orientational freedom.

Pour une chaîne assez proche de la paroi (par exemple, dont le centre de gravité est à un demi rayon de giration de la paroi), on peut évaluer le nombre n_p de monomères au contact de la paroi en comptant le nombre de monomères présents dans un plan d'épaisseur a qui couperait la chaîne dans sa conformation non perturbée:

$$n_p \sim R^2 \cdot \frac{Na^3}{R^3} \simeq N^{1-\nu} \quad (3.50)$$

Peu importe la valeur exacte de ce nombre n_p de monomères au contact. Retenons seulement qu'il est largement supérieur à l'unité, et qu'une chaîne isolée, en l'absence d'autres interactions avec la paroi, aura donc tendance à s'en écarter pour réduire ce coût entropique. Le nombre de monomères au contact ne devrait finalement pas excéder quelques unités ($F \simeq n_p kT \simeq kT$, voir équation 3.49).

En revanche, dans le cas d'un fondu face à une interface franche (paroi solide par exemple), le nombre total de monomères à l'interface est fixé: le profil de concentration décroît brutalement à la paroi (figure 3.14b), et le nombre de monomères au contact est de l'ordre de $1/a^2$ par unité de surface. L'énergie libre interfaciale résultant de l'effet conformationnel est de l'ordre de kT par monomère, ce qui, par unité de surface, correspond à:

$$F_{\text{conf}} \simeq \frac{kT}{a^2}, \quad (3.51)$$

un résultat dû à Silberberg [20].

Dans certaines situations, l'interface est plus diffuse, par exemple l'interface entre deux fondus légèrement incompatibles (paragraphe 3.2.4); le profil de concentration varie de manière importante sur une distance λ plus grande que la taille a d'un monomère (figure 3.14c). La perte entropique indiquée ci-dessus (équation 3.48) est alors répartie sur

plusieurs monomères; comme dans le cas de l'étirement (équation 3.42) ou du confinement (équation 3.43, 3.44 et 3.45), c'est alors à l'échelle d'un blob (de taille $\Lambda = \lambda$ dans le cas présent) que se fait sentir la réduction de liberté d'orientation [21]. La perte entropique par blob est de:

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln(z_{3d} - 1)) = -k \ln \frac{6}{5}, \quad (3.52)$$

où g est le nombre de monomères du blob. Chaque chaîne a en général plusieurs blobs présents dans l'interface (figure 3.14c, blobs 1, 2,...). Mais puisque la fraction volumique du fondu est de l'ordre de l'unité, le nombre total de blobs dans l'interface, appartenant aux différentes chaînes, est de:

$$n = \frac{\lambda}{ga^3} \quad (3.53)$$

L'énergie libre interfaciale correspondant à la restriction de conformation des chaînes s'écrit donc dans ce cas:

$$F_{\text{conf}} \simeq kT \cdot \frac{\lambda}{ga^3}, \quad (3.54)$$

soit, puisque la taille du blob est $\lambda = ag^{1/2}$ ($\nu = 1/2$ en fondu, voir paragraphe 3.2.1):

$$F_{\text{conf}} \simeq \frac{kT}{\lambda a} \quad (3.55)$$

3.1.4 Champ moyen et champ auto-cohérent

Dans le paragraphe précédent, la description de la chaîne était purement locale: aucune interaction n'était prise en compte, que ce soit entre monomères situés à bonne distance sur la même chaîne, entre monomères et molécules de solvant, ou entre monomères de différentes chaînes (en solution ou en fondu). Ces interactions, notamment la plus simple d'entre elles, le *volume exclu* (impossibilité pour deux monomères d'occuper la même position), sont plus faciles à énoncer qu'à réellement prendre en compte. On a recours à diverses approches pour introduire leur effet de la manière la plus précise possible. La technique du champ auto-cohérent et celle du champ moyen sont parmi les plus utilisées. Nous en donnons ici un aperçu.

Dans les situations étudiées, de nombreux objets sont présents (nombreux monomères d'une chaîne ou nombreuses chaînes d'une solution ou d'un fondu par exemple). L'idée essentielle est de passer d'un problème complexe comportant un grand nombre de variables (position de chacun des monomères, ou bien conformation des nombreuses chaînes) à un problème simplifié: dans le nouveau problème, la plupart des variables ont été remplacées par un *champ* (une fonction de la position, par exemple la concentration en monomères); à partir de ce champ qui décrit de manière simplifiée les objets initiaux, on construit un potentiel qui est censé rendre compte de l'effet, sur un objet simple (un monomère ou une chaîne), de tous les objets décrits par les variables initiales (autres monomères ou autres chaînes).

Le système est alors modélisé par un problème à un objet dans un potentiel. Une fois ce problème simplifié résolu, on dispose de la conformation typique d'un objet. On induit que tous les objets (identiques) ont ce type de conformation. Le champ est alors évalué à partir de cette conformation typique des objets. Le problème initial n'est vraiment résolu

que si le champ ainsi obtenu est bien identique à celui à partir duquel on avait construit le potentiel d'interaction: il doit y avoir *cohérence* entre la conformation typique des objets dont on s'est servi pour calculer celle d'un objet générique parmi eux, et la conformation obtenue pour cet objet, *via* le potentiel d'interaction. On adapte donc le champ jusqu'à obtenir cette identité. C'est pourquoi cette approche s'appelle méthode du *champ auto-cohérent*, ou encore du *potentiel auto-cohérent*.

Dans la pratique, le champ n'est pas toujours une fonction des trois variables d'espace. Nous verrons plus loin, dans le cas d'une brosse polymère (paragraphe 4.2.2, approche de Milner, Witten et Cates), un champ auto-cohérent moyenné dans deux directions (parallèles à l'interface), qui ne dépend donc plus que d'une seule variable (distance à la paroi solide).

Il est même des cas où le champ est un paramètre ajustable auto-cohérent: il a été moyenné sur tout l'espace; c'est ce qu'on appelle l'approche en *champ moyen*, qui n'est donc qu'un cas particulier de champ auto-cohérent. C'est la plus rudimentaire bien sûr, mais elle donne une description correcte de bien des situations, sous certains aspects tout au moins: statique d'une chaîne unique (paragraphe 3.1.5 ci-dessous où le champ moyen est la fraction volumique), statique d'une brosse dans l'approche Alexander-de Gennes (paragraphe 4.2.1 et équation 4.3).

3.1.5 Volume exclu et qualité de solvant

L'origine la plus générale du volume exclu traduit le fait que deux brins de chaîne ne peuvent occuper le même espace: le *volume* occupé par l'un est *exclu* pour l'autre. Dans le paragraphe 3.1.2, nous n'en avons pas tenu compte; nous avons ainsi décrit une chaîne polymère *fantôme*, invisible pour elle-même. Prendre en compte cette impossibilité pour deux portions d'une même chaîne d'occuper le même volume, revient à modéliser la chaîne comme une *marche aléatoire auto-évitante*. Celle-ci est en moyenne plus étendue que la marche aléatoire idéale considérée plus haut. Une autre façon d'aborder ce volume exclu est de considérer le rôle du solvant. Celui-ci étant constitué de petites molécules, son entropie est un paramètre important. Elle a tendance à uniformiser les concentrations, donc à diluer la chaîne polymère: les purs effets entropiques du solvant gonflent la chaîne au-delà de ses dimensions idéales, tout comme l'effet d'auto-évitement. (Correctement formulées, ces deux approches sont en fait identiques).

La composante enthalpique de l'interaction entre le solvant et le polymère s'ajoute au strict effet de volume exclu. Elle peut être favorable ou défavorable au gonflement; c'est ce qui détermine les différentes qualités de solvant.

Nous abordons maintenant ces deux composantes du volume exclu.

Marche aléatoire auto-évitante

La chaîne polymère que nous avons décrite au paragraphe 3.1.2 est une chaîne *fantôme*: les propriétés locales, de flexibilité par exemple, sont prises en compte, mais pas les interactions entre segments éloignés de la chaîne, lorsqu'ils viennent à se rencontrer. En effet, deux monomères ne peuvent occuper le même volume; cette propriété principale réduit notablement le nombre de conformations possibles pour la chaîne.



Figure 3.15: (a) Chaîne polymère fantôme. En plusieurs points, deux monomères occupent la même position. (b) Chaîne avec volume exclu. Le monomère B , au contact du monomère A , n'a plus son entière liberté d'orientation.

Figure 3.15: (a) Fantom polymer chain. On several spots, two monomers have identical positions. (b) Chain with excluded volume. Monomer B , which is in contact with monomer A , has no more complete orientational freedom.

La chaîne fantôme décrite plus haut, dans la description sur réseau (équation 3.3), peut prendre

$$\mathcal{N}_{\text{idéale}} = z^N \quad (3.56)$$

conformations différentes, puisque chacun des N monomères peut choisir son orientation parmi les z vecteurs principaux du réseau (figure 3.15a). Dans le cas réel, lorsque l'on tient compte de volume exclu, les monomères n'ont pas une liberté totale d'orientation. En effet, lorsqu'un monomère A est au contact d'un autre monomère B de la chaîne, il doit choisir une orientation qui évite à ses voisins immédiats de se superposer avec le monomère B (figure 3.15b). Ainsi, un certain nombre de conformations sont impossibles pour la chaîne réelle. Une modélisation plus réaliste que celle donnée au paragraphe 3.1.2 (marche aléatoire idéale, équation 3.3 à 3.10) est fournie par la notion de *marche aléatoire auto-évitante* (*self-avoiding walk*). Il s'agit d'une marche aléatoire, tracée sur un réseau, à laquelle on interdit de visiter plus d'une fois le même site.

Les marches aléatoires auto-évitanes ont été l'objet de nombreuses études, numériques bien souvent. Il est établi que le nombre de marches aléatoires auto-évitanes de N pas a pour expression asymptotique [11]:

$$\mathcal{N}_{\text{auto-év}} \propto N^{\gamma-1} \tilde{z}^N \quad (3.57)$$

Le coefficient \tilde{z} dépend du type de réseau (cubique, triangulaire,...), alors que l'exposant γ ne dépend que de la dimension de l'espace de plongement. En tout cas, \tilde{z} est inférieur à la coordinance z (équation 3.56), pour une dimension et un réseau donnés. Ainsi, le nombre de marches auto-évitanes est inférieur au nombre de marches idéales. Il est même infiniment plus petit dans la limite des longues marches:

$$\frac{\mathcal{N}_{\text{auto-év}}}{\mathcal{N}_{\text{idéale}}} \propto \left(\frac{\tilde{z}}{z}\right)^N \cdot N^{\gamma-1} \rightarrow 0 \quad (N \rightarrow \infty) \quad (3.58)$$

Le nombre de marches aléatoires est donc fortement réduit lorsqu'on impose l'auto-évitement. On peut même préciser qualitativement quelles marches aléatoires sont écartées: plus la conformation d'une marche aléatoire idéale est spatialement réduite, plus la concentration moyenne de monomères est importante et plus il y a de chances que deux

monomères occupent le même site. Ainsi, parmi les marches idéales éliminées lorsqu'on impose l'auto-évitement, celles dont le rayon de giration (pour ne prendre que ce critère) est le plus petit sont proportionnellement les plus nombreuses. Il s'ensuit, *a contrario*, que le rayon de giration typique d'une marche aléatoire auto-évitante est supérieur à celui d'une marche aléatoire idéale de même longueur. Pour une marche aléatoire idéale, nous avons vu plus haut (équation 3.28) que:

$$R_{\text{idéale}} \simeq aN^{1/2} \quad (3.59)$$

Pour une marche aléatoire auto-évitante, on a:

$$R_{\text{auto-év}} \simeq aN^\nu \quad (3.60)$$

où l'exposant ν , caculé par une méthode de renormalisation ¹⁴, vaut environ:

$$\nu_{\text{renorm}} = 0,588 \pm 0,001 \quad (3.61)$$

Une valeur approchée, obtenue auparavant par Flory [12], est:

$$\nu_{\text{Flory}} = 3/5 = 0,6 \quad (3.62)$$

Dans tout ce travail, c'est cette dernière valeur que nous utiliserons. Nous utiliserons aussi très souvent l'approche de Flory; nous en présentons maintenant les principaux éléments.

Approche de Flory

Comme nous le disions ci-dessus, dans une marche aléatoire auto-évitante, le choix d'orientation des monomères est restreint dès lors qu'ils sont en contact avec un autre monomère (figure 3.15). Cette restriction dans les orientations possibles correspond, comme dans les cas étudiés plus haut (étirement, confinement, interface), à un coût énergétique de l'ordre de kT pour chacun des monomères importunés. Pour estimer cette contribution à l'énergie libre de la chaîne polymère, évaluons donc le nombre de paires de monomères au contact. La fraction volumique en monomères, dans le volume R^3 occupé par la chaîne, s'écrit:

$$\phi = \frac{Na^3}{R^3} \quad (3.63)$$

Si l'on omet les corrélations de position des monomères, le nombre de contacts entre monomères vaut $N\phi$. L'énergie libre totale de la chaîne peut donc s'écrire:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &\simeq N \cdot \phi + \frac{R^2}{Na^2} \\ &\simeq N \cdot \frac{Na^3}{R^3} + \frac{R^2}{Na^2} \end{aligned} \quad (3.64)$$

Le premier terme correspond aux contacts entre monomères que nous venons d'évoquer; il tend à faire gonfler la chaîne (augmentation de son rayon de giration R). Quant au second

¹⁴L'exposant de l'équation 3.61 a été obtenu par Le Guillou et Zinn-Justin [22], à partir de séries resommées par Domb [23], McKenzie [24] et Brézin, Le Guillou et Zinn-Justin [25].

terme, il représente la pénalité élastique due au gonflement de la chaîne jusqu'à un rayon de giration R supérieur à sa valeur idéale R_0 (équation 3.40). Le rayon de giration de la marche auto-évitante s'obtient par minimisation de cette énergie libre (équation 3.64):

$$R \simeq aN^{3/5} \quad (3.65)$$

On obtient ainsi l'exposant de Flory, $\nu = 3/5$ (équation 3.62).

Le calcul du rayon de giration d'une chaîne polymère auto-évitante et de l'exposant de Flory, présentés ci-dessus, s'appuient sur la seule propriété de volume exclu mutuel des monomères de la chaîne, sans aucune référence à son environnement. Dans la pratique, la chaîne est entourée d'autres molécules, par exemple d'un solvant de petites molécules¹⁵. Il est fréquent que les molécules du solvant aient quelque incompatibilité chimique avec la chaîne polymère. Nous considérons cependant tout d'abord l'effet de l'entropie des molécules du solvant; nous aborderons ensuite seulement les effets enthalpiques de compatibilité chimique.

Effet de l'entropie du solvant

Les molécules de solvant qui environnent la chaîne polymère N sont de très petite dimension (de la taille d'un monomère). Leur entropie de translation est donc importante; elle a tendance à uniformiser la concentration en molécules, donc en l'occurrence à diluer la chaîne polymère, c'est-à-dire à la gonfler. Nous présentons ci-dessous l'approche de Flory-Huggins¹⁶.

Considérons une solution de chaînes placées sur un réseau. Chaque site du réseau, de volume a^3 , est occupé soit par un monomère (la probabilité en est ϕ_N , fraction volumique en monomères), soit par une molécule de solvant (probabilité $\phi_s = 1 - \phi_N$, fraction volumique du solvant). Le nombre de manières de répartir monomères et molécules de solvant sur les sites du réseau, sans se préoccuper de la connectivité des chaînes, s'écrit:

$$\Omega_{\text{mon}} = \frac{\Sigma!}{(\phi_N \Sigma)! (\phi_s \Sigma)!} \quad (3.66)$$

où Σ est le nombre total de sites du réseau. Ceci est le nombre de conformations d'un mélange de petites molécules de même volume a^3 , les unes étant des molécules de solvant (indiscernables entre elles), les autres des monomères (indiscernables également) non connectés les uns aux autres et donc libres de se déplacer.

Lorsqu'il s'agit de chaînes polymères, il faut évaluer plus précisément le nombre de conformations. Introduisons une à une les chaînes sur le réseau. Lorsque p chaînes sont déjà disposées sur le réseau, le nombre de sites disponibles pour le premier monomère de la nouvelle chaîne est $\Sigma - pN$. Chacun des $N - 1$ autres monomères de la chaîne, disposés successivement sur le réseau, ont en moyenne le choix entre environ $(z - 1)(\Sigma - pN)/\Sigma$ sites adjacents. Le facteur $(z - 1)$ est le nombre de sites voisins sur le réseau, à part celui occupé par le monomère précédent; l'autre facteur est la probabilité moyenne qu'un site

¹⁵Le cas du fondu (où la chaîne considérée est entourée exclusivement de molécules identiques, très longues) fait l'objet de la section 3.2.

¹⁶Cette approche a été introduite dans les références [26, 27, 28]; on pourra consulter la présentation du chapitre 12 de la référence [18].

du réseau soit libre, une fois qu'on a disposé p chaînes de N monomères. Le nombre de manières de disposer la $p + 1$ -ième chaîne vaut donc:

$$\begin{aligned}\nu_{p+1} &\simeq (\Sigma - pN) \cdot \left((z-1) \frac{\Sigma - pN}{\Sigma} \right)^{N-1} \\ &= (\Sigma - pN)^N \cdot \left(\frac{z-1}{\Sigma} \right)^{N-1} \\ &\simeq \frac{[\Sigma - pN]^N}{[\Sigma - (p+1)N]^N} \cdot \left(\frac{z-1}{\Sigma} \right)^{N-1}\end{aligned}\quad (3.67)$$

Si n_c est le nombre de chaînes, donc en posant $\phi_N \equiv n_c N / \Sigma$, le nombre total de conformations s'écrit, en tenant compte de leur indiscernabilité (facteur $n_c!$):

$$\Omega = \frac{1}{n_c!} \prod_{p=1}^{n_c} \nu_p \quad (3.68)$$

Ce nombre de configurations des chaînes est aussi le nombre de configurations de la solution, puisqu'une fois que les chaînes sont disposées sur le réseau, les molécules de solvant, indiscernables, n'ont plus de choix: elles doivent se disposer exactement sur les sites restants. L'énergie libre $F = -kT \ln \Omega$ correspondante, rapportée à un site du réseau et après quelques développements de Stirling, s'écrit:

$$\frac{F^{\text{site}}}{kT} \simeq \phi_s \ln \phi_s + \frac{\phi_N}{N} \ln \frac{\phi_N}{N} + A \quad (3.69)$$

où A ne contient que des termes constants ou linéaires en ϕ_N ou en ϕ_s : $A = -1 + \phi_N/N + \phi_s + \phi_N(1 - 1/N) \ln(z-1)$. En intégrant sur tout le réseau, avec $\phi \equiv \phi_N = 1 - \phi_s \ll 1$ (équation 3.63), on obtient:

$$\begin{aligned}\frac{F}{kT} &= \int \frac{d^3r}{a^3} \left\{ \frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right\} \\ &\simeq \text{const} + \frac{1}{2} \cdot \frac{N^2 a^3}{R^3},\end{aligned}\quad (3.70)$$

où R est le rayon de giration de la molécule. L'énergie libre ci-dessus, qui traduit l'entropie de translation des molécules du solvant (et de celle, négligeable, de la chaîne), est donc identique à celle obtenue plus haut à partir de la condition d'auto-évitement de la chaîne (premier terme de l'équation 3.64). Cette coïncidence des deux résultats s'explique aisément. Dans l'approche de Flory-Huggins présentée ci-dessus, d'une part, par construction, la chaîne ne se recoupe pas (puisque la probabilité d'occupation d'un site est égale à la fraction volumique ϕ_N); d'autre part, les molécules du solvant sont indiscernables (cela apparaît dans l'expression 3.66) et le solvant est donc traité comme un continuum. Par conséquent, à travers l'entropie des molécules du solvant, c'est tout aussi bien son complémentaire, la chaîne (auto-évitante par construction), qui est traitée. Ceci explique que l'on puisse obtenir la même expression que par la simple considération de l'auto-évitement de la chaîne.

En adjoignant l'énergie élastique de la chaîne à l'expression 3.70 obtenue ci-dessus, on retrouve l'énergie libre totale (équation 3.64) et le rayon de giration de Flory (équation 3.65).

Effets enthalpiques, paramètre d'interaction de Flory

Aux effets entropiques du solvant, que nous venons d'étudier, s'ajoutent des effets enthalpiques dus à des dissemblances chimiques entre les molécules du solvant et les monomères de la chaîne. L'interaction enthalpique entre les espèces en présence peut être modélisée par une énergie $\chi_i kT$ associée à chaque contact (l'indice i désigne les différents types de contacts possibles). On définit ainsi le coefficient χ_{ss} correspondant à un contact entre deux molécules de solvant, le coefficient χ_{mm} pour le contact entre deux monomères, et le coefficient χ_{ms} correspondant au contact entre un monomère et une molécule de solvant. Si l'on somme la contribution de tous les contacts sur toute l'étendue du réseau, dans une approche en champ moyen (le champ moyenné étant par exemple la fraction volumique ϕ en monomères), on a une contribution moyenne par site:

$$\frac{F_{\text{enth}}^{\text{site}}}{kT} = \chi_{mm}\phi^2 + \chi_{ms}\phi(1 - \phi) + \chi_{ss}(1 - \phi)^2 \quad (3.71)$$

On constate que les trois coefficients χ_i peuvent se combiner en un coefficient unique traduisant une interaction enthalpique effective entre un monomère et une molécule de solvant ¹⁷:

$$\chi \equiv \chi_{ms} - \frac{1}{2}(\chi_{mm} + \chi_{ss}) \quad (3.72)$$

L'énergie libre totale de Flory-Huggins comporte maintenant le terme entropique présenté plus haut (équation 3.69), ainsi que le terme enthalpique (équation 3.71) réécrit à l'aide du nouveau coefficient (équation 3.72):

$$\frac{F^{\text{site}}}{kT} \simeq (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} + \chi\phi(1 - \phi) \quad (3.73)$$

Après sommation sur tous les sites, le terme enthalpique a pour effet de renormaliser le terme de volume exclu dans l'équation 3.64 précédente:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + (1 - 2\chi) \cdot \frac{N^2 a^3}{R^3} \quad (3.74)$$

C'est ce qui permet de définir le *paramètre de volume exclu*:

$$v = a^3(1 - 2\chi) \quad (3.75)$$

Paramètre de volume exclu et qualité de solvant

Le paramètre de volume exclu représente le volume effectif qu'un monomère donné soustrait aux autres monomères de la chaîne. Il s'agit bien sûr de la résultante du volume géométriquement exclu (terme positif), et de l'attraction effective entre monomères due à l'incompatibilité relative avec le solvant (terme négatif du volume exclu).

L'énergie libre (équation 3.74) s'écrit donc:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + Nv \cdot \frac{N}{R^3} \quad (3.76)$$

¹⁷Cette transformation laisse de côté des termes qui fournissent une constante après intégration sur tout le réseau, à quantité de matière donnée.

En fonction de la nature du solvant et de la température, le paramètre χ d'interaction de Flory peut être plus ou moins défavorable (équation 3.72); la valeur du paramètre de volume exclu (équation 3.75) peut prendre des valeurs positives ou négatives selon la valeur de χ . Cela conduit à un rayon de giration plus ou moins grand pour la chaîne (équation 3.76). Le solvant gonfle donc plus ou moins la chaîne; on parle de différentes *qualités de solvant*.

Ainsi, en l'absence d'interaction enthalpique (par exemple si le solvant est constitué de monomères, donc sans interaction favorable ni défavorable avec les monomères de la chaîne), le paramètre de Flory est nul ($\chi = 0$) et le paramètre de volume exclu vaut $v = a^3$ (équation 3.74). On parle alors de très bon solvant ou de *solvant athermal*. Le rayon de giration est donné par:

$$R_{\text{ath}} = aN^{3/5} \quad (v = a^3) \quad (3.77)$$

Si l'interaction enthalpique entre les monomères de la chaîne et les molécules du solvant est légèrement défavorable ($0 \leq \chi < 1/2$), le paramètre de volume exclu demeure positif: $0 < v \leq a^3$ (équation 3.74). Il s'agit d'un *bon solvant*. Le rayon de giration est alors plus faible qu'en solvant athermal, mais toujours plus grand que le rayon idéal $aN^{1/2}$:

$$R_{\text{bs}} \simeq aN^{3/5}(1 - 2\chi)^{1/5} (\geq aN^{1/2}) \quad (N^{-1/2} \leq \frac{v}{a^3} \leq 1) \quad (3.78)$$

La conformation de la chaîne en bon solvant a en fait une structure, que nous étudions plus bas (équation 3.84).

Pour une incompatibilité un peu plus forte ($\chi \approx 1/2$), la chaîne adopte son rayon de giration idéal, on parle de solvant θ :

$$R_{\theta} \simeq aN^{1/2} \quad (-N^{-1/2} \leq \frac{v}{a^3} \leq +N^{-1/2}) \quad (3.79)$$

En effet, le terme à deux corps que nous avons considéré jusqu'ici (qui provient du développement au deuxième ordre de l'énergie libre de Flory-Huggins, équation 3.70) est maintenant négligeable ($v \approx 0$) devant le terme à trois corps (terme en ϕ^3 dans le développement). L'énergie libre de la chaîne s'écrit, si l'on tient compte de ce troisième ordre:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + N \cdot v \cdot \frac{N}{R^3} + N \cdot w \cdot \frac{N^2}{R^6} \quad (3.80)$$

Le coefficient w , deuxième coefficient du viriel, traduit l'interaction effective entre trois monomères lorsqu'ils se rencontrent. Le terme correspondant est donc sommé sur tous les triplets de monomères. Ce second coefficient du viriel vaut environ $w \simeq a^6$, indépendamment des conditions de solvant (paramètre χ). Dans la gamme d'incompatibilité considérée

$$-N^{-1/2} \leq v/a^3 \leq +N^{-1/2}, \quad (3.81)$$

les termes dominants de l'énergie libre (équation 3.80) sont donc le terme élastique (premier terme) et le terme à trois corps (dernier terme). Le rayon de giration résultant est idéal (équation 3.79). Notons que la gamme d'incompatibilité correspondant à ces conditions de solvant θ est de plus en plus étroite (équation 3.81) à mesure que la chaîne étudiée est longue¹⁸.

¹⁸Cette propriété est mise à profit pour fractionner un polymère et obtenir une distribution plus étroite de masses molaires (fin du paragraphe 1.2.6).

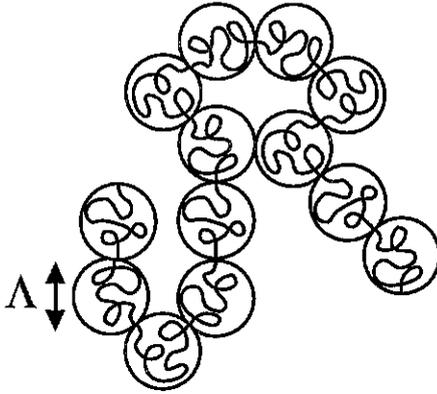


Figure 3.16: Structure de la chaîne en bon solvant. A petite échelle (inférieure à Λ), la chaîne est idéale (solvant θ pour cette taille de brins). A plus grande échelle, c'est une marche aléatoire auto-évitante de blobs de taille Λ .

Figure 3.16: Chain structure in good solvent. On length scales smaller than Λ , the chain is ideal (θ solvent for this strand length). On larger length scales, the chain is a self-avoiding random walk of Λ -sized blobs.

La chaîne en bon solvant, étudiée plus haut (équation 3.78), a en fait une structure. En effet, si l'on considère une portion de la chaîne (g monomères) suffisamment petite, celle-ci est non pas dans le régime de bon solvant, mais dans le régime de solvant θ . La valeur maximale de g (équation 3.78) est telle que:

$$\frac{v}{a^3} = g^{-1/2} \quad (3.82)$$

Les brins de g monomères constituent donc des blobs gaussiens de taille

$$\Lambda = ag^{1/2} = \frac{a^4}{v} \quad (3.83)$$

L'ensemble de la chaîne a la structure d'une marche aléatoire auto-évitante dont chaque pas est constitué de l'un de ces blobs gaussiens (figure 3.16):

$$R_{\text{bs}} = \Lambda \left(\frac{N}{g} \right)^{3/5} = aN^{3/5}(1 - 2\chi)^{1/5} \quad (3.84)$$

Au-delà du solvant θ , on atteint le régime du mauvais solvant ($\chi > 1/2$, $v < 0$). Les termes à deux et à trois corps (équation 3.80) donnent maintenant un rayon de giration inférieur au rayon de giration idéal:

$$R_{\text{ms}} \simeq aN^{1/3}(2\chi - 1)^{-1/3} \quad \left(\frac{v}{a^3} \leq -N^{-1/2} \right) \quad (3.85)$$

Puisque la chaîne est confinée, un coût énergétique supplémentaire Na^2/R^2 est présent (équation 3.47). On vérifie que sa contribution ne modifie pas le résultat dans le cas présent. De même que la chaîne en bon solvant, le globule effondré a en fait une structure.

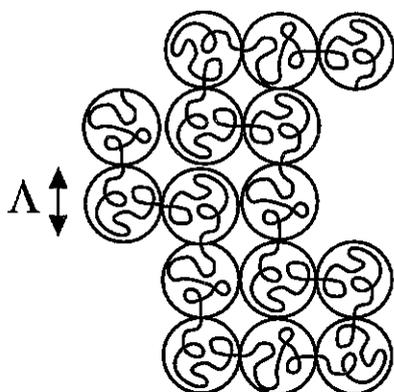


Figure 3.17: Structure de la chaîne en mauvais solvant. A petite échelle (inférieure à Λ , la chaîne est idéale (solvant θ pour cette taille de brins). A plus grande échelle, c'est un empilement compact de blobs de taille Λ .

Figure 3.17: Chain structure in bad solvent. On length scales smaller than Λ , the chain is ideal (θ solvent for this strand length). On larger length scales, the chain is a compact arrangement of Λ -sized blobs.

Si l'on considère une portion de la chaîne (g monomères) suffisamment petite, celle-ci est non pas dans le régime de mauvais solvant, mais dans le régime de solvant θ . La valeur maximale de g (équation 3.85) vérifie:

$$\frac{v}{a^3} = -g^{-1/2} \quad (3.86)$$

Les brins de g monomères constituent donc des blobs gaussiens de taille

$$\Lambda = ag^{1/2} = \frac{a^4}{-v} \quad (3.87)$$

L'ensemble de la chaîne a la structure d'un empilement compact de ces blobs gaussiens (figure 3.17):

$$R_{\text{ms}} = \Lambda \left(\frac{N}{g} \right)^{1/3} = aN^{1/3} (2\chi - 1)^{-1/3} \quad (3.88)$$

Nous concluons cette revue des différentes qualités de solvant en présentant (figure 3.18) l'évolution du rayon de giration en fonction du paramètre d'interaction χ de Flory.

3.1.6 Détermination expérimentale du rayon de giration

Le rayon de giration d'une chaîne peut être déterminé par des techniques de diffusion ¹⁹. Sans entrer dans le détail ni des calculs, ni des fondements théoriques de la diffusion de

¹⁹Une méthode indirecte pour déterminer le rayon de giration consiste à évaluer le rayon hydrodynamique R_H de la molécule (défini par l'identification entre la friction mesurée et celle d'une sphère dure (Stokes): $6\pi\eta R_H$), par exemple par viscosimétrie de solution diluée (paragraphe 1.2.6). Mais cette méthode suppose de faire certaines hypothèses sur la conformation de la chaîne et sur l'hydrodynamique dans son volume.

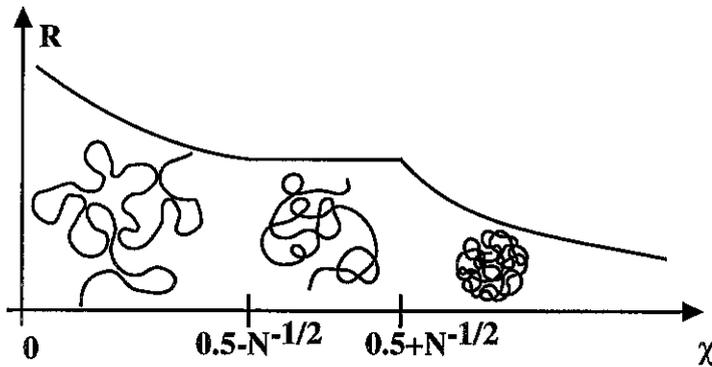


Figure 3.18: Rayon de giration d'une chaîne polymère en fonction de la qualité du solvant, caractérisée par le paramètre χ d'interaction de Flory.

Figure 3.18: Radius of gyration of a polymer chain as a function of solvent quality, characterized by the Flory interaction parameter χ .

rayonnement, nous indiquons comment cette quantité est extraite des données mesurées. Nous considérons pour l'instant indifféremment les trois techniques mentionnées au paragraphe 1.2.6: diffusion de lumière, rayons X aux petits angles (SAXS) et neutrons aux petits angles (SANS).

Si une intensité I_0 éclaire l'échantillon, l'intensité i_θ recueillie par le détecteur placé à un angle θ du faisceau direct, est proportionnelle à l'intensité incidente I_0 et inversement proportionnelle au carré de la distance r entre le détecteur et l'échantillon. De plus, on montre que pour des objets diffusants ponctuels non corrélés, elle est proportionnelle à $1 + \cos^2 \theta$. Le rapport de Rayleigh élimine ces dépendances:

$$R \equiv \frac{i_\theta r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.89)$$

Les mesures sont effectuées avec une solution du polymère à plusieurs concentrations c . On détermine en fait l'excès de diffusion dû au polymère par rapport à du solvant pur ($c = 0$):

$$\Delta R(\theta, c) \equiv R(\theta, c) - R(\theta, 0) \quad (3.90)$$

Cette quantité est proportionnelle à la concentration c dans la limite des fortes dilutions. La dépendance angulaire de l'intensité diffusée s'écarte en fait de l'expression $1 + \cos^2 \theta$ du fait des corrélations entre monomères de la même molécule, si celle-ci est de taille non négligeable. C'est cette dépendance qui fournit de l'information sur la dimension de la molécule. On s'attache donc à déterminer la variation de $\Delta R(c \rightarrow 0)$ en fonction de l'angle θ , en formant le rapport:

$$\begin{aligned} P(\theta) &\equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta R(\theta, c)}{\Delta R(\theta = 0, c)} \\ &= \frac{1}{1 + \cos^2 \theta} \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial i_\theta / \partial c}{\partial i_{\theta \rightarrow 0} / \partial c} \end{aligned} \quad (3.91)$$

Cette fonction de l'angle, qui vaut l'unité à angle nul ($P(\theta \rightarrow 0) = 1$), dépend de la fonction de corrélation de densité de la molécule, donc de la statistique de sa conformation.

Par exemple, pour une molécule gaussienne, son expression est donnée par la *fonction de Debye*:

$$P_{\text{Debye}}(\theta) = \frac{2 [e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2]}{q^2 R_g^2} \quad (3.92)$$

où R_g est le rayon de giration de la molécule (donné par l'équation 3.27 puisqu'il s'agit d'une chaîne gaussienne) et où q est le *vecteur de diffusion*, différence entre le vecteur de l'onde incidente et de l'onde diffusée, qui dépend de l'indice de réfraction n_0 du solvant et de la longueur d'onde λ du rayonnement:

$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (3.93)$$

Plus généralement, la fonction $P(\theta)$ renseigne sur la statistique de la conformation de la molécule. Au premier ordre en θ , elle donne accès à son rayon de giration R_g (équation 3.27), qui est une quantité que l'on peut définir pour toute statistique de chaîne:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (\text{Guinier, } qR_g \ll 1) \quad (3.94)$$

Il s'agit du régime de Guinier ($qR_g \ll 1$). En pratique, de très petits angles sont nécessaires (puisque $q \propto \theta$, équation 3.93), surtout pour de grosses molécules. La technique des neutrons est bien souvent nécessaire, afin de satisfaire à la condition de Guinier sur le vecteur de diffusion, tout en ayant une bonne résolution (longueur d'onde suffisamment courte).

Si les chaînes observées ont une distribution en masse molaire, la méthode indiquée fournit une moyenne des masses molaires. On montre qu'il s'agit de la moyenne suivante:

$$\langle R_g \rangle_z \equiv \frac{\sum_i N_i M_i^2 R_i}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3.95)$$

3.2 Chaînes en fondu

Jusqu'ici, nous avons considéré uniquement la statique d'une chaîne unique plongée dans un solvant. Ce préalable nous permet d'aborder maintenant le cas des chaînes en fondu, qui sont l'objet de l'essentiel de ce travail. Nous considérons toujours des fondus monodisperses (c'est-à-dire dans lesquels toutes les chaînes ont la même longueur), et nous étudions dans cette section différentes situations.

Dans un fondu monodisperse, la statique d'une chaîne est idéale, car les interactions de volume exclu sont écrantées. En effet, une portion de chaîne ne peut faire la différence, autour d'elle, entre des segments appartenant à d'autres chaînes et des segments appartenant à sa propre chaîne; c'est l'argument de Flory, précisé théoriquement par Edwards; nous le présentons plus en détail au paragraphe 3.2.1.

Une chaîne de même nature chimique que celles du fondu, mais de longueur différente, a deux comportements différents selon sa longueur: si elle est courte, elle est idéale, tout comme les autres chaînes du fondu à petite échelle; si elle est très longue, l'entropie des molécules du fondu intervient, et elle gonfle, un peu comme en bon solvant (paragraphe 3.2.2).



Figure 3.19: (a) Absence de volume exclu dans un fondu. Un monomère M de la chaîne A subit une interaction semblable de la part d'autres monomères de la même chaîne (1) et de la part de monomères d'autres chaînes (2). (b) Volume exclu pour une chaîne isolée. Le monomère M ne subit plus d'interaction de volume exclu de la part des molécules de solvant (2), mais seulement de la part de monomères de la même chaîne A .

Figure 3.19: (a) There is no excluded volume in a melt. Monomer M in chain A is subjected to similar interactions from other monomers belonging to the same chain (1) and from monomers belonging to other chains (2). (b) Excluded volume for an isolated chain. Monomer M is not subjected to excluded volume interactions from solvent molecules, but only from other monomers of chain A .

Même si la statistique d'une chaîne en fondu est gaussienne (chaîne idéale), le maillon élémentaire est quelque peu renormalisé par rapport à la taille chimique du monomère: c'est la longueur de persistance (paragraphe 3.2.3).

Si l'on met en contact deux fondus qui présentent une incompatibilité chimique (paramètre d'interaction χ de Flory suffisamment important), ceux-ci sont immiscibles. L'entropie des chaînes des deux fondus suscite cependant une interpénétration partielle (paragraphe 3.2.4).

Une seule chaîne, plongée dans un fondu de nature chimique différente, adopte une conformation gonflée ($R \propto N^{3/5}$), idéale ($R \propto N^{1/2}$), effondrée ($R \propto N^{1/3}$) ou intermédiaire ($R \propto \chi^{-1/2}$) selon sa longueur et selon le degré d'incompatibilité (paragraphe 3.2.5).

Nous précisons et justifions maintenant ces différents comportements.

3.2.1 Chaînes idéales en fondu

Nous avons vu, au paragraphe 3.1.5, que l'interaction de volume exclu (impossibilité pour deux monomères d'une chaîne d'occuper la même région de l'espace), médiée par le solvant, change radicalement la statistique de la chaîne: idéale en l'absence de volume exclu (exposant $\nu = 1/2$, équation 3.59), elle gonfle et constitue une marche aléatoire auto-évitante sous l'effet du volume exclu (exposant $\nu = 3/5$, par exemple en bon solvant, équation 3.78). Dans un fondu, la présence des autres chaînes modifie la situation; en fait, la conformation des chaînes est de nouveau idéale:

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (\text{fondu}) \quad (3.96)$$

Raisonnement de Flory

Cet effet, énoncé pour la première fois par Flory [29], peut se comprendre par l'argument qualitatif suivant. Dans un fondu, presque tout l'espace est occupé par les monomères des chaînes. La liberté d'orientation des monomères est donc fortement entravée. C'est

cette gêne qui est à l'origine de l'effet de volume exclu dans l'une de ses interprétations (figure 3.15, équation 3.64). Mais dans ce cas-là, la gêne était due à des monomères de la même chaîne. Dans le cas présent d'un fondu, un monomère M d'une chaîne A donnée, dont certaines de ses orientations possibles lui sont interdites par la présence d'un autre monomère (figure 3.19b), n'a aucune raison de se comporter différemment selon que le monomère importun appartient à sa propre chaîne A (interaction 1) ou à une autre chaîne B (interaction 2). Par conséquent, certes le choix d'une orientation est plus délicat que dans du solvant pur ou en l'absence de volume exclu (chaîne fantôme), mais la réduction du choix est isotrope, non biaisée, alors qu'elle l'était pour une chaîne unique (figure 3.19b). La marche aléatoire correspondant à la conformation de la chaîne en fondu est donc idéale, et le rayon de giration est donné par l'équation 3.96.

Champ auto-cohérent

Une autre manière (chapitre 2 de la référence [11]) d'obtenir ce résultat de la conformation gaussienne d'une chaîne en fondu s'appuie sur la méthode du champ auto-cohérent (paragraphe 3.1.4). Considérons (figure 3.20) une chaîne particulière (en blanc sur la figure) parmi d'autres (en noir) dans un fondu. Elle a un profil de concentration piqué autour de son centre de gravité (figure 3.20). Du fait de l'incompressibilité du fondu et des très faibles fluctuations de concentration totale qui en résultent, le profil de concentration de l'ensemble des autres chaînes présente une déplétion dans la région de la chaîne blanche.

Chaque monomère de la chaîne blanche subit donc l'effet d'un potentiel d'interaction; celui-ci, qui traduit la perte de liberté d'orientation au contact des autres monomères, est essentiellement proportionnel à la concentration en monomères (première ligne de l'équation 3.64). Le potentiel dû aux autres monomères de la chaîne blanche (figure 3.20) exerce donc une force sur le monomère considéré, dirigée vers l'extérieur du volume de la chaîne; c'est cette force qui était à l'origine du gonflement de la chaîne isolée (paragraphe 3.1.5). Quant au potentiel dû aux autres chaînes, il exerce au contraire une force vers l'intérieur, du fait de la déplétion dans le profil de concentration (figure 3.20). Ces deux forces sont opposées, en raison de la faiblesse des fluctuations de concentration totale. La force nette étant nulle, le monomère s'oriente de façon non biaisée: la chaîne est idéale (équation 3.96).

Calcul d'Edwards

Edwards a exposé en 1975 une approche plus rigoureuse de la statique d'une chaîne en fondu [30, 31]. Initialement, le potentiel $u_{\text{nu}}(r)$ d'interaction entre deux monomères est donné par le seul volume exclu. Dans une formulation continue, celui-ci s'écrit:

$$\frac{u_{\text{nu}}(r)}{kT} = v \cdot \delta(r), \quad (3.97)$$

où v est le paramètre de volume exclu (équation 3.75) et où δ est la distribution de Dirac. Le profil de concentration $c(r)$ présente des fluctuations spatiales autour de sa valeur moyenne c . En utilisant l'approximation gaussienne pour décrire ces fluctuations (Random Phase Approximation), Edwards a montré que le potentiel effectif de l'interaction entre

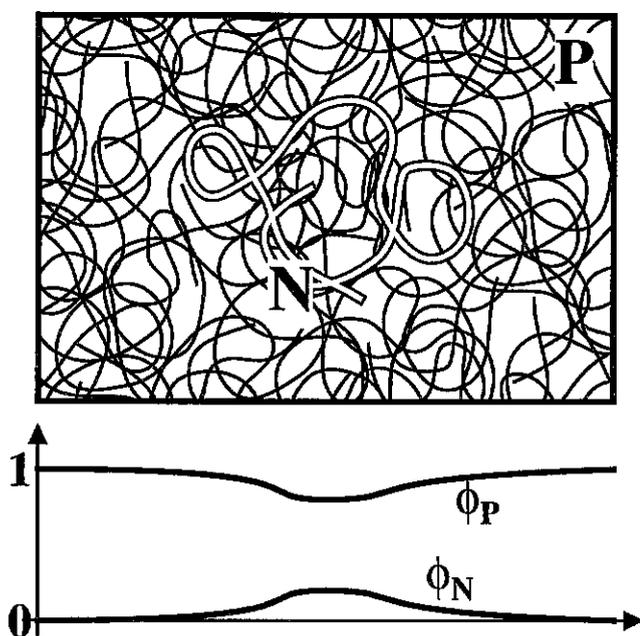


Figure 3.20: Chaîne en fondu, approche du champ auto-cohérent. Les monomères de la chaîne considérée (blanche) sont soumis à un potentiel. Celui-ci rend compte de la présence de la chaîne considérée et de celle des autres chaînes (noires) du fondu. La somme de ces deux composantes est uniforme: la force exercée sur les monomères est nulle et la chaîne est idéale.

Figure 3.20: Chain in a melt. Self-consistent field approach. The monomers of the chain under consideration (depicted as white) are subjected to a potential which takes into account both the presence of the white chain itself and that of the other (black) melt chains. The sum of both components is uniform: the overall force exerted on the monomers is zero and the chain conformation is ideal.

deux monomères avait la forme:

$$\frac{u(r)}{kT} = v \cdot \left[\delta(r) - \frac{\exp(-r/\xi)}{4\pi\xi^2 r} \right], \quad (3.98)$$

où ξ , la longueur d'écran d'Edwards, est donnée par:

$$\xi^{-2} = 12cva^{-2} \quad (3.99)$$

Il s'agit donc d'un potentiel répulsif très localisé (volume exclu exprimé par une distribution de Dirac, équation 3.97), auquel s'adjoint un potentiel (de Yukawa) attractif et de portée ξ qui, à grande distance, écrante exactement l'effet du potentiel répulsif. Du fait de cet écrantage du potentiel de volume exclu, la conformation d'une chaîne est idéale:

$$R \simeq aN^{1/2} \sqrt{1 + \frac{12v\xi}{\pi a^4}} \quad (\text{Edwards}) \quad (3.100)$$

A un facteur numérique près, on retrouve bien l'expression annoncée (équation 3.96). Le facteur numérique participe à la rigidification de la chaîne (au même titre que les contraintes conformationnelles internes); c'est donc l'un des éléments à l'origine de la longueur de persistance (paragraphe 3.2.3). Nous l'omettrons dans ce qui suit.

3.2.2 Une chaîne de longueur différente

Les trois méthodes présentées dans le paragraphe 3.2.1 ci-dessus montrent que dans un fondu monodisperse, les chaînes ont une statistique gaussienne: elles sont idéales. Nous étudions ici le cas d'une chaîne de longueur N dans un fondu de longueur P .

Tout d'abord, si la chaîne N est plus courte, il est clair que les mêmes arguments s'appliquent. Ainsi, par exemple, le potentiel effectif $u(r)$ (équation 3.98), agissant sur la chaîne N , détermine sa statistique gaussienne (avec le préfacteur de l'équation 3.100). Si l'on préfère, la conformation de la chaîne N doit être semblable à celle d'un brin de longueur N appartenant à une chaîne P du fondu; or, les chaînes P sont gaussiennes à toute échelle (équation 3.100). La chaîne N est donc idéale:

$$R_N = aN^{1/2} \quad (N \leq P) \quad (3.101)$$

Le cas d'une chaîne N plus longue est quelque peu différent. Les deux comportements limites sont en effet divergents. Pour $N = P$, la chaîne est idéale (paragraphe 3.2.1); pour $N \gg P$, on s'attend à ce que la chaîne N soit gonflée, comme par un bon solvant (ceci est vrai au moins dans la limite $P \rightarrow 1$ qui correspond au solvant athermal, équation 3.77). L'approche classique [29] consiste à écrire une énergie libre de type Flory-Huggins (équation 3.69)²⁰:

$$\frac{F^{\text{site}}}{kT} \simeq \frac{\phi_P}{P} \ln \frac{\phi_P}{P} + \frac{\phi_N}{N} \ln \frac{\phi_N}{N} + A \quad (3.102)$$

²⁰Par rapport à la situation de l'équation 3.69, le solvant a été remplacé par les chaînes P ; la même méthode de décompte des conformations (équation 3.67 et 3.68) fait apparaître les facteurs $1/P$.

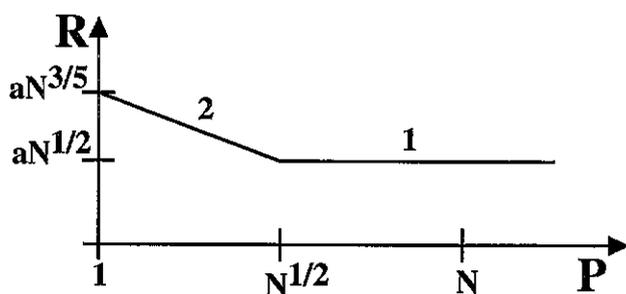


Figure 3.21: Chaîne N dans un fondu compatible de chaînes de longueur P différente. Si les chaînes du fondu sont très courtes (régime 2), la chaîne N est gonflée. Si les chaînes P sont plus longues (régime 1), la chaîne N est idéale.

Figure 3.21: N chain in a compatible melt whose length P is different. If melt chains are very small (regime 2), the N chain is swollen. If melt chains P are longer (regime 1), the N chain is ideal.

où A est linéaire en ϕ_N et en $\phi_P = 1 - \phi_N$. Comme dans le cas d'une chaîne en solvant (équation 3.70), on obtient par développement en ϕ_N :

$$\frac{F}{kT} \simeq \text{const} + \frac{1}{2P} \cdot \frac{N^2 a^3}{R^3} \quad (3.103)$$

En adjoignant le terme élastique et en omettant les facteurs numériques:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + \frac{N^2 a^3}{PR^3} \quad (3.104)$$

Le rayon de giration qui minimise cette énergie libre est diminué par rapport à sa valeur en solvant athermal ($P = 1$, équation 3.65):

$$R \simeq aN^{3/5} P^{-1/5} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (3.105)$$

Dans un fondu de chaînes P plus longues, la chaîne N est idéale:

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (P \geq N^{1/2}) \quad (3.106)$$

L'effet du gonflement ne se fait donc sentir que pour un fondu de chaînes P beaucoup plus courtes que la chaîne N . Ceci peut se comprendre à partir de l'énergie libre (équation 3.104): si la chaîne est idéale ($R = R_0 = aN^{1/2}$), l'énergie élastique (premier terme) vaut kT (un seul blob); le terme perturbatif de volume exclu

$$\zeta kT \equiv kT \cdot \frac{N^2 a^3}{PR_0^3} = kT \cdot \frac{N^{1/2}}{P} \quad (3.107)$$

n'est pertinent (il n'est de l'ordre de kT) que pour $P \leq N^{1/2}$. Ceci fournit donc la limite entre le régime idéal (équation 3.106) et le régime gonflé (équation 3.105). Ces deux régimes sont représentés sur la figure 3.21.

Une autre façon de montrer cette transition est de prendre en compte un terme Na^2/R^2 de confinement éventuel de la chaîne (équation 3.47) dans l'énergie libre (équation 3.104).

Raphaël, Fredrickson et Pincus [32] ont traité de manière plus précise la transition, en s'appuyant sur les calculs d'Edwards (paragraphe 3.1.4).

La chaîne gonflée ($N \geq P^2$, équation 3.105) a une structure que l'on peut décrire simplement. En effet, les portions suffisamment petites de la chaîne sont idéales (g monomères, $g \simeq P^2$). C'est ce qu'on appelle parfois le *blob thermique*:

$$\Lambda_{\text{th}} = ag^{1/2} = aP \quad (3.108)$$

La chaîne entière a en fait la conformation d'une marche auto-évitante de tels blobs thermiques:

$$R \simeq aN^{3/5}P^{-1/5} = \Lambda_{\text{th}} \left(\frac{N}{P^2} \right)^{3/5} \quad (3.109)$$

Retenons donc qu'une chaîne N , plongée dans un fondu P chimiquement identique, est gaussienne en général (équation 3.106), entre autres s'il s'agit d'une chaîne du fondu ($N = P$, équation 3.101); mais que si la chaîne est beaucoup plus longue que celles du fondu, elle gonfle comme sous l'effet d'un bon solvant (équation 3.105). De Gennes a traité le cas plus général d'une longue chaîne dans une solution semi-diluée de chaînes courtes [33], que nous ne présentons pas ici.

3.2.3 Longueur de persistance

Dans l'ensemble de ce travail, à quelques exceptions près, nous avons choisi de ne pas tenir compte de la rigidité des chaînes, donc de n'envisager que des chaînes très flexibles (équation 3.28). Pour des chaînes réelles, une certaine rigidité au moins est présente. Celle-ci se traduit par une *longueur de persistance*, distance sur laquelle se perd la mémoire de l'orientation des monomères (équation 3.23).

Nous renvoyons le lecteur au paragraphe 3.1.2 pour plus de détail. Signalons seulement qu'en plus des effets internes à la chaîne (angles de valence par exemple, équation 3.20), l'environnement peut également contribuer à rigidifier un peu la chaîne de manière indirecte, en rendant plus improbables certaines conformations. Ainsi, en fondu, la chaîne est un peu rigidifiée (préfacteur de l'équation 3.100).

Dans la pratique, l'évaluation de la longueur de persistance serait bien hasardeuse par la seule voie théorique; elle se fait de manière expérimentale. Lorsqu'on dispose d'un échantillon suffisamment monodisperse, dont on connaît la masse molaire moyenne, la longueur de persistance se déduit du rayon de giration (équation 3.25). Parmi les trois techniques évoquées au paragraphe 3.1.5 pour la détermination du rayon de giration, les neutrons sont les plus adaptés à l'étude des chaînes en fondu. En effet, il est nécessaire de réaliser un bon contraste entre certaines chaînes que l'on souhaite observer, et toutes les autres chaînes du fondu. Le contraste est obtenu par préparation de chaînes deutérées.

3.2.4 Interface entre deux fondus incompatibles

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la compatibilité entre deux fondus P et N . Lorsqu'ils sont mis en présence, deux tendances antagonistes interviennent.

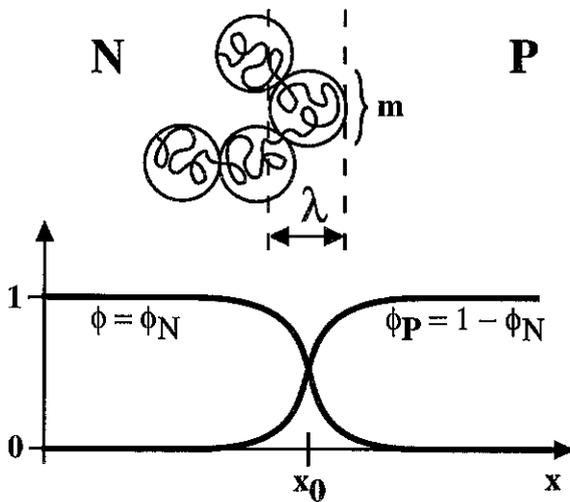


Figure 3.22: Interface entre deux fondus incompatibles. Le profil de fraction volumique de chaque fondu s'annule exponentiellement sur une distance λ . Conformation typique d'une chaîne. Les blobs situés dans l'interface ont une liberté d'orientation réduite.

Figure 3.22: Interface between two incompatible melts. The volume fraction profile of each melt is exponentially damped over a distance λ . A typical chain conformation is sketched. The blobs located in the interface have a reduced orientational freedom.

- La dissemblance chimique entre les deux types de molécules donne lieu à un coût enthalpique. Celui-ci est de l'ordre de $\chi \cdot kT$ par paire de monomères différents en contact. Il favorise la ségrégation du système en deux phases.
- L'entropie des chaînes des deux types s'oppose à la ségrégation ou, lorsqu'elle a eu lieu, élargit l'interface.

Ainsi, si les fondus (ou au moins l'un d'eux) sont constitués de chaînes suffisamment petites, l'effet de l'entropie l'emporte: les deux fondus sont miscibles en toutes proportions. Si, au contraire, les chaînes des deux fondus sont plus longues, deux phases apparaissent, et à l'interface, pour maximiser leur entropie de conformation, les chaînes font des incursions dans la phase défavorable; cet effet, en équilibre avec l'effet enthalpique (dissemblance chimique) qui a tendance à l'amincir, détermine l'épaisseur de l'interface (figure 3.22). Nous analysons maintenant ces effets plus en détail.

Ségrégation dans une approche de Flory-Huggins

Déterminons tout d'abord la condition de miscibilité des deux fondus N et P , lorsque leurs monomères respectifs ont un paramètre d'interaction de Flory égal à $\chi > 0$. De manière similaire au cas d'une seule chaîne (équation 3.73), on peut écrire une énergie libre de Flory-Huggins pour les deux fondus:

$$a^2 \cdot \frac{F}{kT} = \frac{\phi_N}{N} \cdot \ln \phi_N + \frac{\phi_P}{P} \cdot \ln \phi_P + \chi \phi_N \phi_P \quad (3.110)$$

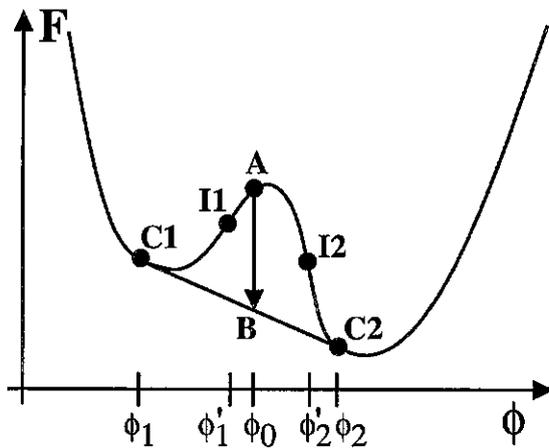


Figure 3.23: Mélange de deux constituants. Lorsque l'énergie libre F n'est pas une fonction convexe de la fraction volumique ϕ (de l'un des constituants), certains mélanges (A), de concentration ϕ_0 , ont tendance à démixer en deux phases de concentration ϕ_1 et ϕ_2 . Cette démixion est spontanée dans la zone concave (I_1I_2); elle s'effectue par nucléation dans le reste de la zone instable.

Figure 3.23: Two-component mixture. When the free energy F is no convex function of the volume fraction ϕ of one of the components, some mixtures (A) of concentration ϕ_0 tend to demix into two phases with concentrations ϕ_1 and ϕ_2 . Such a demixion occurs spontaneously in the concave zone (I_1I_2); it occurs through nucleation in the remainder of the unstable zone.

où ϕ_N et ϕ_P désignent la fraction volumique de l'une et l'autre espèces (avec la condition $\phi_N + \phi_P = 1$). La concentration $\phi = \phi_N$, par exemple, est prise comme champ moyen (indépendant de la position). La discussion de la stabilité est classique ²¹. Ainsi, la ségrégation intervient si l'énergie libre $F(\phi)$ n'est pas convexe (figure 3.23); un mélange homogène de concentration ϕ_0 (point A) abaisse en effet son énergie (point B) en se ségrégeant en deux phases de concentration ϕ_1 et ϕ_2 (figure 3.23). Cette ségrégation est spontanée lorsque la concentration initiale ϕ_0 est dans la région $\phi'_1\phi'_2$, où $F(\phi)$ est concave: les fluctuations sont alors amplifiées. Cette région est délimitée par la spinodale (figure 3.24), qui correspond aux points d'inflexion I_1 et I_2 de cette courbe:

$$0 \equiv \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = \frac{1}{N\phi} + \frac{1}{P(1-\phi)} - 2\chi \quad (3.111)$$

En dehors du segment I_1I_2 , la courbe $F(\phi)$ est localement convexe et la ségrégation ne peut pas se faire par variation infinitésimale spontanée (amplification de fluctuations); elle n'a donc lieu que par nucléation dans les régions C_1I_1 et I_2C_2 . Et la courbe de coexistence (points C_1 et C_2) est donnée par la construction classique de la double tangente (figure 3.23).

Le point critique (figure 3.24) est le point commun de la spinodale et de la courbe de coexistence, point où χ prend sa valeur minimale χ_c sur la spinodale. En-dessous de χ_c , les deux espèces sont miscibles en toutes proportions. Au point critique, les points

²¹Voir par exemple la référence [11] au chapitre 4.

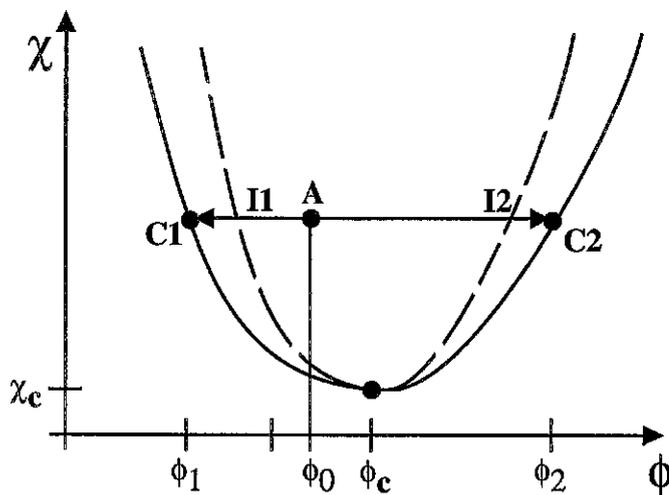


Figure 3.24: Diagramme d'état du mélange, en fonction du paramètre χ d'interaction de Flory. Si l'incompatibilité est faible ($\chi \leq \chi_c$), le mélange est stable en toutes proportions. Au-dessus de la spinodale (pointillés), le mélange démixe spontanément; entre les deux courbes, le mélange est métastable et démixe par nucléation. Dans tous les cas, les deux phases stables créées par démixion sont situées sur la courbe de coexistence (trait plein).

Figure 3.24: State diagram of the mixture, as a function of the Flory interaction parameter χ . For low incompatibilities ($\chi \leq \chi_c$), the mixture is stable in all proportions. Above the spinodal line (dashed curve), the mixture demixes spontaneously. In between the two curves, nucleation occurs in the metastable mixture. In all cases, the stable phases resulting from demixion correspond to points located on the coexistence curve (full line).

d'inflexion apparaissent; la dérivée troisième de $F(\phi)$ s'annule donc également:

$$0 \equiv \frac{\partial^3 F}{\partial \phi^3} = -\frac{1}{N\phi^2} + \frac{1}{P(1-\phi)^2} \quad (3.112)$$

A partir des équations 3.111 et 3.112, on obtient le paramètre de Flory et la composition du mélange au point critique:

$$\phi_{Nc} = \phi_c = \frac{P^{1/2}}{N^{1/2} + P^{1/2}} \quad (3.113)$$

$$\phi_{Pc} = \frac{N^{1/2}}{N^{1/2} + P^{1/2}} \quad (3.114)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N^{1/2}} + \frac{1}{P^{1/2}} \right)^2 \quad (3.115)$$

Pour la valeur de χ_c , on retiendra aussi la valeur asymptotique lorsque les poids moléculaires sont très différents:

$$\chi_c \simeq \frac{1}{\min(N, P)} \quad (3.116)$$

où l'on a omis un facteur numérique par rapport à l'équation 3.115.

L'allure de la courbe de coexistence et celle de la spinodale sont représentées sur la figure 3.24.

Ayant déterminé le point critique, nous connaissons l'essentiel des conditions de miscibilité ($\chi \leq \chi_c$), même si nous n'avons pas explicité la courbe de coexistence (double tangente) qui ne se résout pas analytiquement. Nous nous plaçons maintenant dans le cas où la ségrégation a lieu (chaînes N et P suffisamment longues pour que $\chi > \chi_c$):

$$\begin{cases} N > \chi^{-1} \\ P > \chi^{-1} \end{cases} \quad (3.117)$$

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéressons à l'extension de l'interface entre les deux fondus.

Largeur de l'interface: raisonnement simple

Lorsque le paramètre χ de Flory est supérieur à sa valeur critique χ_c , le mélange des deux fondus se sépare en deux phases. Pour simplifier, nous dirons que chacune des deux phases est constituée d'un fondu à l'état pur. A l'interface entre les deux phases, les chaînes de chaque fondu font des incursions dans l'autre fondu, de sorte que l'interface est adoucie: le profil de concentration varie progressivement. Dans les lignes qui suivent, nous déterminons la largeur de l'interface par un raisonnement simple, de deux manières. Nous reprenons largement les arguments présentés par de Gennes²² et par Helfand *et al* [35].

Supposons qu'une chaîne N (pour fixer les idées) fasse une incursion dans le fondu P . Soit m le nombre de monomères qui interviennent dans cette incursion. Le coût enthalpique correspondant est de l'ordre de $\chi \cdot kT$ par monomère, soit $m\chi kT$ pour l'incursion.

²²Voir par exemple la référence [34].

La conformation du brin de taille m n'est pas perturbée tant que ce coût énergétique ne dépasse pas kT . Au-delà, il est suffisant pour obliger la chaîne à rebrousser chemin. Il s'ensuit que la taille typique des incursions est donnée par $m\chi kT \simeq kT$, soit $m \simeq \chi^{-1}$. L'épaisseur λ_{NP} de l'interface entre les deux fondus est donc de l'ordre de:

$$\lambda_{NP} \simeq am^{1/2} \simeq a\chi^{-1/2} \quad (3.118)$$

Un autre raisonnement simple consiste à dire que les portions de chaîne N de taille m suffisamment petites sont miscibles dans le fondu P (et réciproquement). La taille critique m de ces portions de chaîne est donnée par $\chi_c(m, P) \equiv \chi$ (où χ_c est donné par l'équation 3.116), soit:

$$\chi = \chi_c(m, P) \simeq \frac{1}{m} \quad (3.119)$$

Ainsi, on retrouve $m = \chi^{-1}$ et l'expression 3.118 ci-dessus pour l'épaisseur λ_{NP} de l'interface.

Largeur de l'interface: approche à la Flory

Une autre approche consiste à considérer ces effets de manière collective en écrivant une énergie libre par unité de surface. L'interface constitue un coût entropique pour les chaînes, qui doivent rebrousser chemin dans leur fondu: leur choix conformationnel est réduit puisqu'elles perdent un degré d'orientation. L'énergie libre correspondante est de l'ordre de kT (discussion très éclairante de Silberberg [20] que nous évoquons plus haut, voir paragraphe 3.1.3). Dans le cas d'une interface franche (épaisseur $\lambda \approx a$), seuls les monomères situés exactement à l'interface ont un choix conformationnel réduit; l'énergie interfaciale correspondante vaut donc environ kT/a^2 (équation 3.51). Cette évaluation peut s'étendre au cas d'une interface plus étendue [21]: dans une interface d'épaisseur λ , la perte entropique se fait sentir sur environ $m = \lambda^2/a^2$ monomères pour chaque brin de chaîne (figure 3.22), puisque c'est à cette échelle que la chaîne rebrousse chemin. Dans l'épaisseur λ , ces brins (équation 3.53) sont au nombre de $\lambda/(ma^3)$. L'énergie libre conformationnelle due à la présence de l'interface est donc, comptée par unité de surface (équation 3.55):

$$F_{\text{conf}} = kT \cdot \frac{\lambda}{ma^3} = \frac{kT}{\lambda a} \quad (3.120)$$

Nous verrons ci-dessous (équation 3.139) une autre justification de cette expression.

Quant à l'effet enthalpique de l'incompatibilité chimique, il est sensible dans la région où les concentrations des deux types de monomères sont du même ordre de grandeur, donc sur une épaisseur λ . Le coût enthalpique est alors de l'ordre de χkT par monomère:

$$F_{\text{chim}} = \chi kT \cdot \frac{\lambda}{a^3} \quad (3.121)$$

L'épaisseur d'équilibre de l'interface entre les deux fondus s'obtient par minimisation de l'énergie libre totale

$$F = F_{\text{conf}} + F_{\text{chim}}, \quad (3.122)$$

ce qui donne $\lambda \simeq a\chi^{-1/2}$. On retrouve ainsi le résultat de l'équation 3.118.

Notons que l'on peut aussi retrouver le point de démixion (figure 3.24) en tenant compte de l'entropie de translation des chaînes des deux fondus. L'énergie libre de translation s'écrit en effet, à une constante additive près, $F_{\text{trans}} \simeq kT \int d^3r \{(\phi_N/N) \ln \phi_N + (\phi_P/P) \ln \phi_P\}$. Si l'on suppose que le profil de densité varie de 0 à 1 sur une distance de l'ordre λ , on obtient ²³:

$$\frac{F_{\text{trans}}}{kT} \simeq -\frac{\lambda}{Na^3} - \frac{\lambda}{Pa^3} \quad (3.123)$$

dans la géométrie d'une interface plane d'épaisseur λ . L'énergie libre totale

$$F(\lambda) = F_{\text{conf}}(\lambda) + F_{\text{chim}}(\lambda) + F_{\text{trans}}(\lambda) \quad (3.124)$$

a un minimum pour une valeur finie de λ seulement pour N et P supérieurs à χ^{-1} environ. La valeur de λ correspondante est toujours $\lambda \simeq a\chi^{-1/2}$ (équation 3.118). Pour N ou P de l'ordre de χ^{-1} , la taille des molécules les plus petites est de l'ordre de l'épaisseur de l'interface ($aN^{1/2}$ ou $aP^{1/2} \approx a\chi^{-1/2} = \lambda$). Au-delà, l'équation 3.124 fournit une épaisseur λ infinie: il n'y a plus d'interface, et les deux fondus sont miscibles.

Interface: profil de concentration

L'approche présentée ci-dessus fournit seulement la largeur de l'interface; elle peut être rendue plus précise et fournir un profil de concentration au voisinage de l'interface.

Le terme conformationnel F_{conf} (équation 3.120) peut en effet s'écrire de façon locale sous forme d'un terme dépendant du gradient de concentration:

$$f_{\text{conf}} = \frac{kT}{a^3} \frac{(a\nabla\phi)^2}{\phi(1-\phi)} \quad (3.125)$$

où $\phi = \phi_N = 1 - \phi_P$.

Elle est aussi une transcription locale de l'argument présenté plus haut pour aboutir à l'équation 3.120.

Il est possible de justifier simplement cette expression 3.125. Considérons d'abord l'un des deux fondus seulement (le fondu N pour fixer les idées). La fraction volumique est ϕ . Considérons un monomère A d'abscisse x_A , qui appartient à une chaîne N (figure 3.25). Parcourons la chaîne dans un sens donné. Le monomère B suivant est situé à une distance de l'ordre de a (équation 3.126). Si la concentration est uniforme, le monomère B a autant de chances de se situer d'un côté ou de l'autre du monomère A . En revanche, s'il y a un gradient de concentration, les probabilités sont inégales. La probabilité que l'abscisse x_B du point B soit supérieure à celle du point A est de l'ordre de:

$$p(x_B > x_A) \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{\phi(x_A + a)}{\phi(x_A)} \simeq \frac{1}{2} + \frac{a\partial_x\phi}{2\phi} \quad (3.126)$$

Et de même,

$$p(x_B < x_A) \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{\phi(x_A - a)}{\phi(x_A)} \simeq \frac{1}{2} - \frac{a\partial_x\phi}{2\phi} \quad (3.127)$$

²³Le profil précis n'a pas d'importance, du moins s'il atteint suffisamment rapidement ses valeurs limites; ainsi, un profil linéaire (peu réaliste) ou un profil en tangente hyperbolique (voir plus bas l'équation 3.137) fournissent tous deux le résultat de l'équation 3.123, à un facteur multiplicatif près.

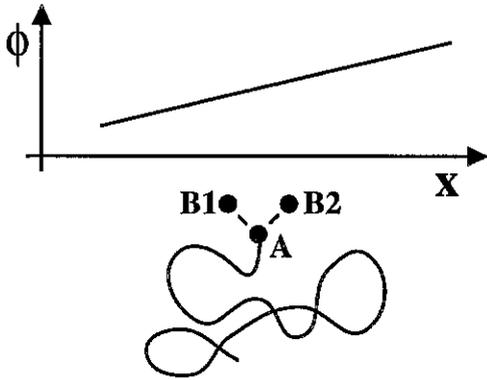


Figure 3.25: Interprétation de l'entropie conformationnelle locale (équation 3.128). Soit un monomère A d'une chaîne. Si le gradient de concentration en monomères est dirigé selon les x croissants, le monomère suivant B sur la chaîne a moins de chances de se trouver en $B1$ qu'en $B2$; ce choix réduit d'orientation pour le monomère A correspond à une perte d'entropie par rapport à un choix équiprobable ($k \ln 2$).

Figure 3.25: Interpretation of the local conformational entropy (equation 3.128). Consider a monomer A from a given chain. If the monomer concentration gradient is directed towards positive x , the next monomer B along the chain is more likely to be located in $B2$ than in $B1$. This reduced conformational freedom for monomer A corresponds to an entropy loss as compared to the equal-chance choice ($k \ln 2$).

Le choix d'orientation du monomère A , qui détermine la position du monomère B , correspond à l'entropie:

$$\begin{aligned} S &= -k\{p(x_B > x_A) \ln p(x_B > x_A) + p(x_B < x_A) \ln p(x_B < x_A)\} \\ &\simeq -\frac{k}{2} \left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 + k \ln 2 \end{aligned} \quad (3.128)$$

Si le monomère A est une extrémité, comme il n'a pas de successeur sur la chaîne, il n'a pas de choix d'orientation. Dans ce cas (qui apparaît en proportion $1/N$), son entropie est nulle (au lieu de valoir environ $k \ln 2$). En tenant compte de cet effet de bout de chaîne, l'entropie moyenne d'un monomère s'écrit donc:

$$S \simeq -\frac{k}{2} \left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 - \frac{1}{N} k \ln 2 + \text{const} \quad (3.129)$$

Remarquons que l'effet du gradient devient négligeable pour:

$$\left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 \simeq N^{-1} \quad (3.130)$$

La distance typique $\phi / \partial_x \phi$ de variation du profil de concentration doit donc être inférieure au rayon de giration des molécules:

$$\frac{\phi}{\partial_x \phi} \leq a N^{1/2} \quad (3.131)$$

Revenons à l'équation 3.129. Nous omettons le terme en $1/N$ mais conservons le critère 3.131 ci-dessus. La concentration en monomères de la chaîne N vaut ϕ/a^3 ; l'énergie libre correspondante, exprimée par unité de volume, s'écrit:

$$f_{\text{conf}}^{(N)} \simeq kT \frac{\phi}{a^3} \left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 \quad (3.132)$$

En additionnant la contribution des deux fondus, on obtient finalement:

$$\begin{aligned} f_{\text{conf}} &= f_{\text{conf}}^{(N)} + f_{\text{conf}}^{(P)} \\ &\simeq \frac{kT}{a^3} \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi} + \frac{kT}{a^3} \frac{(a \partial_x (1 - \phi))^2}{1 - \phi} \\ &= \frac{kT}{a^3} \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi(1 - \phi)} \end{aligned} \quad (3.133)$$

en accord avec l'équation 3.125. Cette méthode permet donc de retrouver rapidement le terme de l'énergie libre dépendant du gradient de concentration.

Après avoir évalué le terme conformationnel, intéressons-nous au terme enthalpique. Il s'écrit localement, dans une approche de Flory-Huggins:

$$f_{\text{chim}} = \chi kT \cdot \frac{1}{a^3} \phi(1 - \phi) \quad (3.134)$$

Pour minimiser l'énergie libre totale

$$F = \int dx \{ f_{\text{conf}} + f_{\text{chim}} \} = kT \int \frac{dx}{a^3} \left\{ \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi(1 - \phi)} + \chi \phi(1 - \phi) \right\}, \quad (3.135)$$

écrite pour une interface plane (x est la direction perpendiculaire à l'interface (figure 3.22) et F a la dimension d'une énergie interfaciale), on résout l'équation d'Euler-Lagrange:

$$0 = (a^2 \partial_x^2 \phi) + (\phi - 1/2) \cdot \left\{ \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi(1 - \phi)} + \chi \phi(1 - \phi) \right\} \quad (3.136)$$

On obtient ainsi le profil $\phi(x)$ de la fraction volumique:

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left[\frac{x - x_0}{\lambda} \right] \right) \quad (3.137)$$

où x_0 est la position de l'interface et où l'épaisseur λ de l'interface est donnée par l'équation 3.118:

$$\lambda \simeq a \chi^{-1/2} \quad (3.138)$$

Cette valeur étant inférieure au rayon de giration des molécules de fondu N et P (équation 3.117), l'expression de l'énergie de confinement (équation 3.133) que nous avons utilisée est correcte (voir le critère 3.131). Remarquons que l'énergie libre totale (équation 3.135) vaut alors:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{1}{\lambda a} + \frac{\chi \lambda}{a^3}, \quad (3.139)$$

et coïncide ainsi avec l'expression de l'énergie libre de Flory (équation 3.120 et 3.121).

Cette approche plus précise donne donc accès au profil de concentration au voisinage de l'interface. La principale caractéristique (épaisseur λ) est cependant fournie par des approches simples, présentées plus haut.

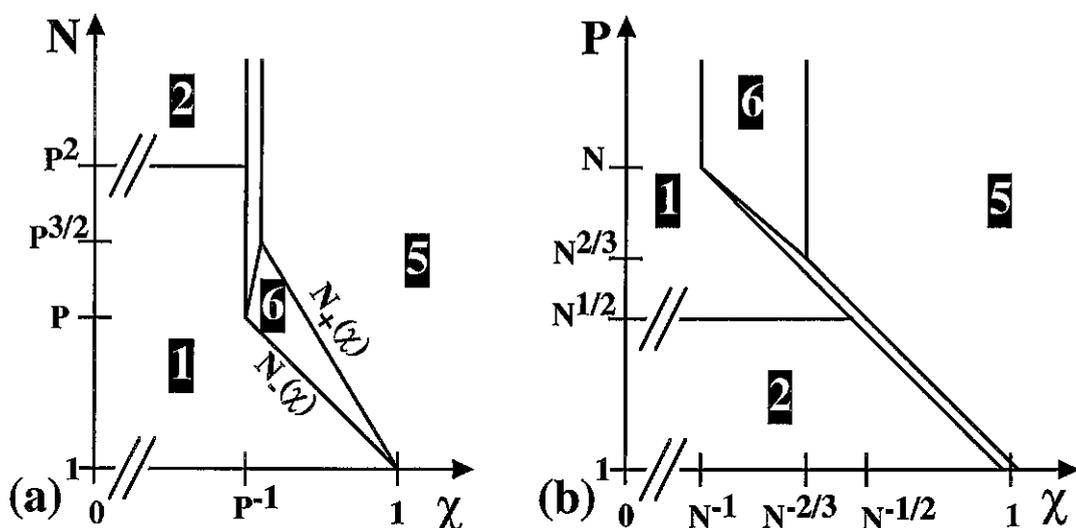


Figure 3.26: Diagramme d'état d'une chaîne N unique dans un fondu P en fonction du degré d'incompatibilité (paramètre χ de Flory). La longueur des chaînes P (a) ou de la chaîne N (b) est fixée. Régimes: 1 idéal ($R \simeq aN^{1/2}$), 2 gonflé ($R \simeq aN^{3/5}P^{-1/5}$), 5 effondré ($R \simeq aN^{1/3}$). Régime 6: incompatibilité marginale ($R \simeq a\chi^{-1/2}$). La ligne double indique une variation rapide de la valeur du rayon de giration.

Figure 3.26: State diagramme of a unique chain N in a melt P , as a function of incompatibility (characterized by the Flory parameter χ). The length of melt chains P (a) or of the N chain (b) is fixed. Regimes: 1 ideal ($R \simeq aN^{1/2}$), 2 swollen ($R \simeq aN^{3/5}P^{-1/5}$), 5 collapsed ($R \simeq aN^{1/3}$). Regime 6: marginal incompatibility ($R \simeq a\chi^{-1/2}$). The double line indicates a quick variation of the radius of gyration.

3.2.5 Une chaîne de nature chimique différente

Nous avons présenté, au paragraphe 3.2.4, l'effet d'une dissemblance chimique entre deux fondus. Nous étudions maintenant le cas d'une chaîne unique N plongée dans un fondu P différent [5] (paramètre de Flory $\chi > 0$). Nous envisageons successivement les différents régimes (figure 3.26).

Fondu de chaînes courtes

Lorsque les chaînes P du fondu sont courtes, l'effet enthalpique est sans conséquence (voir l'expression de χ_c , équation 3.116). Cette situation est caractérisée par:

$$P < \chi^{-1} \quad (3.140)$$

La statique de la chaîne N dans ce régime est essentiellement indépendante de la différence chimique. C'est donc celle qui a été décrite au paragraphe 3.2.2: la chaîne est gaussienne ($R = aN^{1/2}$, équation 3.106, régime 1 de la figure 3.26 ou de la figure 3.21) si sa longueur est modérée ($N < P^2$); elle est partiellement gonflée ($R = aN^{3/5}P^{-1/5}$, équation 3.105, régime 2 de la figure 3.26 ou de la figure 3.21) si elle est suffisamment longue ($N > P^2$).

Dans ce qui suit, nous considérons au contraire un fondu de chaînes longues:

$$P > \chi^{-1} \quad (3.141)$$

La conformation de la chaîne N ne dépend alors plus de l'indice de polymérisation P des chaînes du fondu: on est dans la limite du fondu de chaînes longues.

Une chaîne N courte

Dans un fondu de longues chaînes P (équation 3.141), considérons une chaîne N de faible masse:

$$N < \chi^{-1} \equiv N_-(\chi) \quad (3.142)$$

Dans cette situation, la composante enthalpique est de faible importance pour la chaîne N . En effet, un fondu de ce poids moléculaire est miscible en toutes proportions avec le fondu P car $\chi < \chi_c$ (équation 3.116). *A fortiori*, une chaîne N unique n'est pas perturbée. Si l'on préfère, l'effet enthalpique, d'ordre χkT par monomère, soit $N\chi kT$ pour la molécule, ne dépasse pas le niveau des fluctuations thermiques kT (du fait de la condition 3.142 ci-dessus) et ne perturbe donc pas la statistique de la chaîne.

Par conséquent, la chaîne est gaussienne (régime 1 de la figure 3.26):

$$R = aN^{1/2} \quad (N \leq N_-(\chi)) \quad (3.143)$$

En particulier, à la limite où la composante enthalpique devient importante, le rayon de giration s'écrit:

$$R = aN_-(\chi)^{1/2} = a\chi^{-1/2} \quad (N = N_-(\chi)) \quad (3.144)$$

Une chaîne N longue

A l'inverse, pour une chaîne comportant un très grand nombre de monomères, l'effet enthalpique est globalement prépondérant; il vainc même le coût de confinement de la chaîne. Celle-ci est donc dense (régime 5 de la figure 3.26).

Un bref argument suffit pour l'indiquer. Si la chaîne n'était pas effondrée en un globule dense, c'est-à-dire si l'on avait $R > aN^{1/3}$, la fraction volumique $\phi_0 \simeq Na^3/R^3$ serait inférieure à l'unité (figure 3.27a). Le coût enthalpique (dernier terme de l'équation 3.110) serait donc de l'ordre de:

$$\begin{aligned} F_{\text{chim}}^1(R > aN^{1/3}) &\simeq \int \int \int \chi \phi (1 - \phi) d^3r / a^3 \\ &\simeq \frac{R^3}{a^3} \phi_0 (1 - \phi_0) \\ &\simeq N\chi kT - \frac{N^2 a^3 \chi kT}{R^3} \\ &\simeq N\chi kT \end{aligned} \quad (3.145)$$

De même, le coût du confinement s'écrit (équation 3.47):

$$F_{\text{conf}}^1(R \geq aN^{1/3}) = \frac{Na^2}{R^2} \leq N^{1/3} \quad (3.146)$$

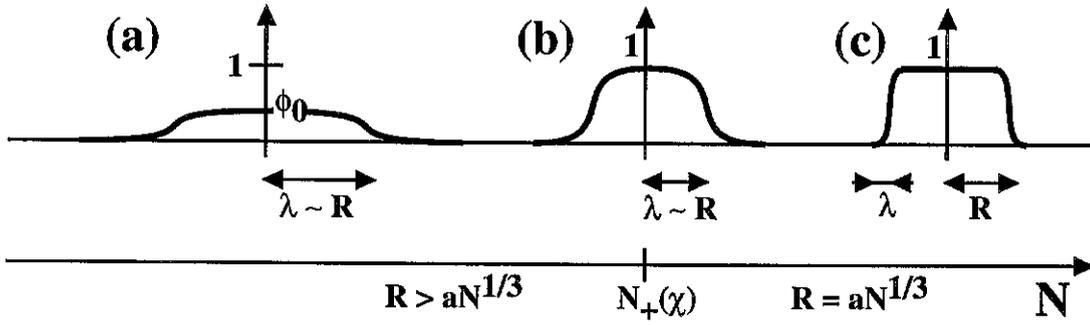


Figure 3.27: Différents profils de densité de la chaîne N . On a indiqué la fraction volumique maximale ϕ_0 , le rayon de gyration R , la longueur de variation λ du profil de densité. (a) Pour $N < N_+(\chi)$, chaîne diffuse: $\lambda \simeq R$, $\phi_0 < 1$. (b) Pour $N \simeq N_+(\chi)$, situation intermédiaire. (c) Pour $N > N_+(\chi)$, chaîne dense: $\phi_0 = 1$, $\lambda < R$.

Figure 3.27: Different density profiles for chain N , with indication of the maximum volume fraction ϕ_0 , of the radius of gyration R and of the typical variation length λ of the density profile. (a) For $N < N_+(\chi)$, diffuse chain: $\lambda \simeq R$, $\phi_0 < 1$. (b) For $N \simeq N_+(\chi)$, intermediate situation. (c) For $N > N_+(\chi)$, dense chain: $\phi_0 = 1$, $\lambda < R$.

Ainsi, pour une chaîne longue, c'est-à-dire pour:

$$N \geq N_+(\chi) \equiv \chi^{-3/2}, \quad (3.147)$$

le coût enthalpique (équation 3.145 ci-dessus) l'emporte sur le coût du confinement (équation 3.146) et la chaîne est effondrée sur elle-même:

$$R = aN^{1/3} \quad (N \geq N_+(\chi)) \quad (3.148)$$

Cet argument montre que la chaîne est globalement dense, mais n'indique pas sa structure, notamment à l'interface avec le fondu.

L'interface est en réalité étendue sur une épaisseur

$$\lambda = a\chi^{-1/2} \quad (3.149)$$

comme celle entre deux fondus (équation 3.118). Ici en effet, le terme enthalpique et le terme conformationnel ²⁴ de l'énergie libre sont des termes de surface (équation 3.121 et 3.120) intégrés sur la surface ($\simeq R^2$) du globule:

$$F_{\text{chim}}^1(R = aN^{1/3}) \simeq R^2 \cdot \chi kT \frac{\lambda}{a^3} \quad (3.150)$$

$$F_{\text{conf}}^1(R = aN^{1/3}) = R^2 \cdot \frac{kT}{\lambda a} \quad (3.151)$$

L'épaisseur de l'interface entre le globule et le fondu minimise l'énergie libre totale $F^1 = F_{\text{chim}}^1 + F_{\text{conf}}^1$. Elle est donc donnée par l'équation 3.149 ci-dessus.

²⁴L'expression 3.146 était valable pour $R > aN^{1/3}$; la concentration varie alors de manière significative dans tout le globule (figure 3.27a). Ici, elle ne varie que sur une épaisseur λ (figure 3.27c); l'expression correcte est donc l'équation 3.151.

A la limite $N \simeq N_+(\chi)$, l'interface envahit donc tout le globule:

$$\lambda \simeq a\chi^{-1/2} \simeq aN^{1/3} \simeq R \quad (N \simeq N_+(\chi)) \quad (3.152)$$

Le profil de concentration diminue donc progressivement depuis le centre du globule, où la fraction volumique est voisine de l'unité (figure 3.27b).

Régime d'incompatibilité marginale

Dans les mêmes conditions thermodynamiques, une chaîne plus longue a un rayon de giration au moins égal à celui d'une chaîne plus courte. Considérons donc une chaîne N de longueur intermédiaire ($N_-(\chi) \leq N \leq N_+(\chi)$), toujours dans un fondu de chaînes P suffisamment longues (équation 3.141). Son rayon de giration est:

- au moins égal au rayon de giration d'une chaîne de longueur $N_-(\chi)$ puisque $N \geq N_-(\chi)$,
- et au plus égal à celui d'une chaîne de longueur $N_+(\chi)$ puisque $N \leq N_+(\chi)$.

Ces deux rayons de giration $R(N_-)$ et $R(N_+)$ étant égaux (équation 3.144 et 3.152), le rayon de giration d'une telle chaîne de longueur intermédiaire est également donné par:

$$R = a\chi^{-1/2} \quad (N_-(\chi) \leq N \leq N_+(\chi)) \quad (3.153)$$

Notons que l'extension de la chaîne, dans ce régime, ne dépend que du paramètre d'interaction χ et qu'elle est indépendante de son degré de polymérisation N (régime 6 de la figure 3.26). Nous l'appelons régime d'*incompatibilité marginale*.

Energie de Flory

Dans la présentation qui précède de la chaîne N en fondu P incompatible, nous avons étudié chaque régime séparément, sans introduire une énergie libre dont on aurait pu déduire tous les régimes. En fait, on peut écrire une énergie libre de type Flory:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 \\ &= \frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} + N\chi - \frac{\chi N^2 a^3}{R^3} + \frac{N^2 a^3}{2PR^3} + \frac{N^3 a^6}{6PR^6} \end{aligned} \quad (3.154)$$

Les différents termes sont:

- un terme élastique A_1 (équation 3.40) qui intervient lorsque la chaîne gonfle;
- un terme A_2 de confinement (équation 3.47);
- deux termes enthalpiques qui proviennent de la sommation de l'expression $\chi\phi(1-\phi)$ (équation 3.73): A_3 est constant et donne une indication de l'ampleur de l'effet enthalpique, et A_4 rend compte de la diminution du nombre de contacts entre les monomères de la chaîne et ceux du fondu lorsque celle-ci est confinée et que sa concentration moyenne augmente;

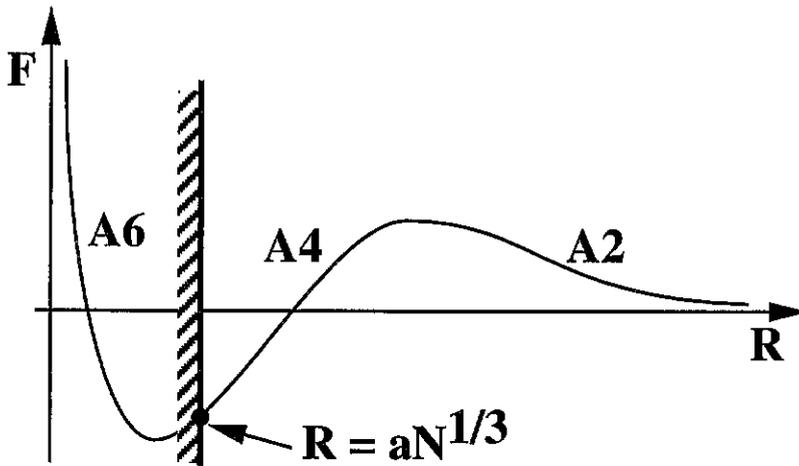


Figure 3.28: En régime de forte incompatibilité ($\chi \geq P^{-1}$) et pour une longue chaîne ($N > N_+(\chi)$), l'énergie libre de Flory indique que le rayon de gyration de la chaîne N devient minimal ($R \simeq aN^{1/3}$) et que le terme dominant A_4 est un terme enthalpique.

Figure 3.28: In the strong incompatibility regime ($\chi \geq P^{-1}$) and for a long chain ($N > N_+(\chi)$), the Flory free energy indicates that the radius of gyration of the N chain has the minimum value $R \simeq aN^{1/3}$ and that the dominant term A_4 is enthalpic.

- enfin, deux termes de volume exclu (deux corps A_5 , équation 3.70, et trois corps A_6 , équation 3.80).

Tous ces termes résultent d'une approche en champ moyen (paragraphe 3.1.4, le champ est la concentration moyenne); ils sont donc valables lorsque le profil de concentration varie de manière modérée (figure 3.27a), c'est-à-dire lorsque le gradient de concentration ne dépasse pas:

$$|\nabla\phi| \leq \frac{\phi_0}{R}, \quad (3.155)$$

où R est le rayon de gyration et où ϕ_0 est la concentration moyenne dans le volume R^3 de la chaîne.

Cette énergie libre fournit les régimes 1 et 2 de la figure 3.26 (chaîne idéale ou gonflée), puisque seuls les termes A_1 , A_2 et A_5 interviennent (paragraphe 3.2.2). Elle fournit aussi le régime 5 (chaîne totalement effondrée). En effet, pour $\chi \geq P^{-1}$ et $N > N_+(\chi) = \chi^{-3/2}$, l'énergie libre (figure 3.28) conduit à un rayon minimal (le rayon dense $R \simeq aN^{1/3}$, équation 3.148). Dans ce cas, le profil de densité est celui de la figure 3.27c, et la méthode du champ moyen n'est plus pertinente; il faut donc écrire une énergie libre correspondant à la surface du globule (équation 3.150 et 3.151).

Notons enfin que l'énergie libre ci-dessus (équation 3.154) ne permet pas d'obtenir le régime 6 (incompatibilité marginale, $R = a\chi^{-1/2}$) par minimisation. Il semble donc que la méthode comparative présentée ci-dessus (équation 3.153) soit la seule à même de prédire l'existence de ce régime, si l'on se restreint aux méthodes de lois d'échelle. L'étude par d'autres méthodes n'a pas été menée.

Test expérimental

Le nouveau régime pourrait être testé par les méthodes classiques en déterminant le rayon de giration des chaînes N en solution diluée (paragraphe 3.1.6). L'avantage de la situation étudiée ci-dessus dans ce paragraphe 3.2.5, est qu'il peut y avoir naturellement du contraste (puisque les chaînes observées sont de nature chimique différente du fondu environnant). Il pourrait donc s'avérer inutile de recourir à des composés deutérés si l'on utilise les neutrons. Cependant, l'utilisation de composés deutérés pourrait être la seule façon d'obtenir des paramètres d'interaction suffisamment faibles pour que le régime soit réellement observable (c'est-à-dire en tant que tel et non comme une transition entre le régime idéal et le régime effondré). A titre d'exemple, Bates et Wignall [36] ont montré que le paramètre de Flory d'un mélange de polystyrènes hydrogéné et deutéré est voisin de:

$$\chi_{PS} = \frac{0,20 \pm 0,01}{T} - (2,9 \pm 0,4)10^{-4} \quad (3.156)$$

Pour une température voisine de 500K, le paramètre χ est de l'ordre de 10^{-4} . S'il est possible d'utiliser des chaînes suffisamment longues, le régime devrait donc être observable.

Conclusion

Le comportement d'une chaîne N dans un fondu P de nature chimique différente peut donc être de plusieurs types:

- Si les chaînes P du fondu sont suffisamment courtes, la chaîne N est insensible à la différence chimique. Elle est donc gaussienne si elle n'est pas trop longue ($N < P^2$, régime 1 de la figure 3.26). Au-delà, elle est gonflée par le fondu (paragraphe 3.2.2, régime 2 de la figure 3.26).
- Si les chaînes du fondu sont longues, la conformation de la chaîne N dépend de sa taille. Ainsi, si elle est courte, elle est là aussi insensible à la différence chimique; elle est donc gaussienne (régime 1 de la figure 3.26, $\chi > P^{-1}$, $N < \chi^{-1}$).
- Si la chaîne N est très longue, elle forme un globule effondré, car l'effet enthalpique de la différence chimique l'emporte sur l'effet entropique du confinement (paragraphe 3.1.3), pourtant défavorable. Le globule présente cependant une interface avec le fondu, d'extension finie, analogue à celle entre deux fondus (paragraphe 3.2.4).
- Un régime d'*incompatibilité marginale* apparaît pour une chaîne N de longueur modérée [5]: le rayon de giration de la chaîne N est alors indépendant de sa longueur (régime 6 de la figure 3.26).

Ce nouveau régime d'*incompatibilité marginale* a un équivalent pour la statique d'une brosse polymère ou d'une étoile en présence d'un fondu de nature chimique différente; nous l'étudierons au paragraphe 4.3.3.

3.3 Dynamique de chaînes non-enchevêtrées

Nous présentons maintenant quelques aspects de la dynamique des chaînes. Celle-ci comprend les mouvements globaux de la chaîne (mouvement du centre de gravité: il s'agit de la *diffusion* de la chaîne), et les mouvements internes des monomères par rapport au centre de gravité de la chaîne (il s'agit de la *relaxation*).

Nous nous restreignons ici à la diffusion des chaînes. Nous considérons successivement la diffusion d'une chaîne en solvant (paragraphe 3.3.1), celle d'une chaîne dans un fondu (paragraphe 3.3.2) et la viscosité résultante d'un fondu (paragraphe 3.3.3). Lorsqu'il s'agit d'un fondu, nous supposons pour l'instant que les chaînes sont courtes et donc non-enchevêtrées (les effets d'enchevêtrement seront traités à la section 3.4).

3.3.1 Dynamique d'une chaîne en solvant

L'ingrédient élémentaire de la dynamique d'une chaîne est le coefficient de friction ζ_0 d'un monomère avec le solvant environnant. La dynamique résultante de la chaîne a été l'objet de nombreux travaux²⁵. En particulier, Zimm a calculé tout un spectre de modes de relaxation, à partir de l'élasticité de la chaîne, de la friction élémentaire et des interactions hydrodynamiques. Nous ne nous intéressons ici qu'à la dynamique globale de la chaîne (diffusion), et non pas à sa dynamique locale (relaxation).

Le mécanisme de diffusion pertinent dans le cas d'une chaîne polymère en solvant est le plus lent des modes de relaxation calculés par Zimm. Si l'on tire la chaîne dans le solvant, la force exercée s'écrit:

$$F_{\text{Stokes}}(V) = \eta R V \quad (3.157)$$

où $\eta \simeq \zeta_0/a$ est la viscosité du solvant. Cette formule, à un facteur numérique près, est la force de friction (formule de Stokes $6\pi\eta R$) exercée par un liquide de viscosité η sur une sphère de rayon R , avec une condition de non glissement à la paroi. C'est pourquoi nous appellerons ce régime de friction *régime de Stokes*, par la suite.

Le coefficient de friction correspondant s'écrit:

$$\zeta_{\text{Stokes}}(N) = \frac{R}{a} \zeta_0 = N^\nu \zeta_0 \quad (3.158)$$

A partir du coefficient de friction, la relation d'Einstein fournit la constante de diffusion de la chaîne:

$$D_{\text{Stokes}}(N) = \frac{kT}{\zeta_{\text{Stokes}}(N)} = \frac{D_0}{N^\nu} \quad (3.159)$$

où $D_0 = kT/\zeta_0$ est la constante de diffusion d'un monomère seul.

Ces quelques formules permettent de décrire la dynamique d'ensemble (diffusion) d'une chaîne en solvant.

²⁵Voir par exemple la revue qui en est faite au chapitre VI de la référence [11].

3.3.2 Dynamique d'une chaîne en fondu non enchevêtré

Nous rappelons quelques résultats sur la dynamique des chaînes en fondu non-enchevêtré (longueur des chaînes inférieure à la masse d'enchevêtrement N_e): dynamique d'une chaîne en fondu dans ce paragraphe, et viscosité d'un fondu au paragraphe 3.3.3 suivant. Nous présentons ici le modèle particulièrement simple de la *dynamique de Rouse* (voir par exemple la référence [11]). Cette description est assez bien vérifiée dans un fondu de masse moléculaire modérée. Nous en faisons ici une présentation brève.

Soit ζ_0 le coefficient de friction d'un monomère avec son environnement (monomères des chaînes voisines). Nous postulons simplement que le coefficient de friction est additif, donc que le coefficient de friction global de la chaîne est proportionnel au nombre de monomères:

$$\zeta_{\text{Rouse}}(N) = N \cdot \zeta_0 \quad (3.160)$$

Cette expression diffère notablement de celle de Stokes pour une chaîne en solvant (équation 3.158). Nous indiquons plus loin (paragraphe 5.4.3) comment s'effectue la transition entre ces deux mécanismes lorsqu'on passe d'un solvant athermal (c'est-à-dire un fondu de longueur $P = 1$) à un fondu plus long.

A partir du coefficient de friction ci-dessus, la relation d'Einstein fournit la constante de diffusion de la chaîne:

$$D_{\text{Rouse}}(N) = \frac{kT}{\zeta_{\text{Rouse}}(N)} = \frac{D_0}{N} \quad (3.161)$$

où $D_0 = kT/\zeta_0$ est la constante de diffusion d'un monomère seul. Le temps caractéristique

$$T_{\text{Rouse}}(N) = \frac{R_0^2}{D_{\text{Rouse}}(N)} = N^2 \cdot \tau_0 \quad (3.162)$$

(où $\tau_0 = a^2\zeta_0/kT$ est un temps microscopique correspondant à un mouvement élémentaire du monomère) est appelé *temps de Rouse*: c'est le temps mis par la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration; c'est donc aussi le temps de relaxation de la conformation de la chaîne, puisque les différentes parties de celle-ci, en se déplaçant d'environ un rayon de giration, ont pu échanger leur position.

Si la chaîne considérée est tirée à travers un fondu à la vitesse V , la force de friction est donnée par:

$$F_{\text{Rouse}}(V) = \zeta V = N\zeta_0 V \quad (3.163)$$

Ces considérations ne sont valables que pour un fondu non enchevêtré (masse moléculaire modérée, $N \leq N_e$). La dynamique des chaînes dans un fondu enchevêtré est traitée dans la section 3.4.

3.3.3 Viscosité d'un fondu non enchevêtré

Comme nous allons le montrer par un raisonnement simple, l'expression de la friction de Rouse pour une chaîne dans un fondu non-enchevêtré (équation 3.160) permet de déduire la variation linéaire de la viscosité en fonction du poids moléculaire dans ce régime (paragraphe 2.1.2):

$$\eta_N \propto N \quad (3.164)$$

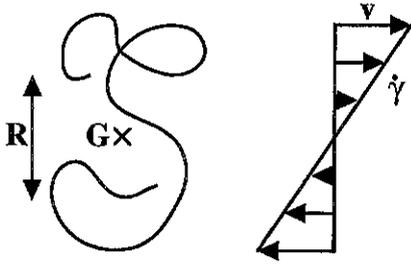


Figure 3.29: Champ de vitesse subi par une chaîne en fondu sous cisaillement. La vitesse typique v du fluide au contact de ses monomères est donnée par le produit de son rayon de giration R et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (équation 3.165).

Figure 3.29: Velocity field acting on a chain in a sheared melt. The typical velocity v of the fluid that is in contact with the chain monomers is the product of the radius of gyration R and the shear rate $\dot{\gamma}$ (equation 3.165).

La figure 3.29 représente une chaîne N dans le fondu, ainsi que le profil de vitesse auquel elle est soumise (la vitesse de son centre de gravité G est prise nulle). Chacune des chaînes avec lesquelles elle est en contact a son centre de gravité situé à une altitude z de l'ordre de son rayon de giration R , positive ou négative, par rapport à G . Chacune de ces chaînes est donc animée d'une vitesse horizontale, vers la droite ou vers la gauche, de l'ordre de:

$$v \simeq R\dot{\gamma} \quad (3.165)$$

où $\dot{\gamma}$ désigne le taux de cisaillement. Cette vitesse v est donc la vitesse typique des monomères qui sont au contact de ceux de la chaîne N considérée. A un facteur géométrique près ²⁶, la dissipation est donc celle due à la friction de Rouse (équation 3.160) d'une chaîne N plongée dans un fondu animé d'une vitesse v donnée par l'équation 3.165:

$$T\dot{S}_{\text{chaîne}} = v \cdot N\zeta_0 v = N\zeta_0 (R\dot{\gamma})^2 = N^2 a^2 \zeta_0 \dot{\gamma}^2 \quad (3.166)$$

Le volume occupé par les N monomères d'une chaîne est Na^3 . Dans le fondu, le nombre de chaînes par unité de volume est donc $1/Na^3$. La dissipation par unité de volume s'écrit donc:

$$T\dot{S} = \frac{1}{Na^3} \cdot N\zeta_0 (R\dot{\gamma})^2 = N \frac{\zeta_0}{a} \dot{\gamma}^2 \quad (3.167)$$

Par ailleurs, la dissipation est liée à la viscosité et au taux de cisaillement par la relation classique:

$$T\dot{S} = \eta_N \dot{\gamma}^2 \quad (3.168)$$

La viscosité du fondu de chaînes N est donc donnée, en fonction de la viscosité $\eta_0 = \zeta_0/a$ d'un liquide de monomères, par l'expression:

$$\eta_N = N\eta_0, \quad (3.169)$$

ce qui démontre la proportionnalité (équation 3.164) indiquée au paragraphe 2.1.2.

²⁶Il s'agit ici d'un écoulement de cisaillement et non d'un champ de vitesse homogène. On peut donc considérer que la vitesse moyenne est réduite d'un facteur 2, et la dissipation d'un facteur 3. Nous négligeons ici ces facteurs.

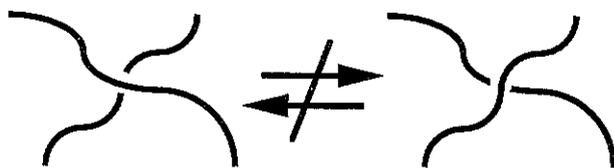


Figure 3.30: Deux brins de chaîne polymère ne peuvent se traverser. Cette propriété est au fondement des effets d'enchevêtrement entre chaînes.

Figure 3.30: Two polymer strands cannot cross. This property is the basis for chain entanglement properties.

3.4 Effets d'enchevêtrement

Dans cette section, nous étudions les propriétés collectives des chaînes qui sont dues aux enchevêtrements. Comme tous les objets filiformes, les chaînes polymères sont en effet sujettes à des enchevêtrements. Mais les polymères sont de dimension suffisamment petite pour que l'agitation thermique joue un rôle très important. Leurs propriétés d'enchevêtrement sont donc plus riches que celles des objets macroscopiques usuels.

3.4.1 Deux types d'enchevêtrements

Les chaînes polymères sont formées de liaisons covalentes; leur intégrité est donc conservée sur de longues périodes dans les conditions usuelles. En particulier, deux chaînes ne peuvent se traverser mutuellement ²⁷ (figure 3.30). Cette propriété est le fondement des effets d'enchevêtrement.

Deux types d'enchevêtrements existent pour les chaînes polymères. Les uns, permanents, sont présents dans les élastomères (ou les gels) et dans les polymères en anneau, où la topologie est figée dans une conformation qui dépend de l'histoire de l'échantillon. Ces enchevêtrements permanents (que nous nommons ici *enchevêtrements distants*, la raison de cette dénomination apparaîtra plus loin) sont semblables à ceux des objets macroscopiques filiformes.

Les autres enchevêtrements, transitoires, sont une conséquence de l'agitation thermique; ils sont présents dans tous les milieux concentrés de chaînes suffisamment longues (y compris dans les élastomères ou les polymères en anneau). Ces enchevêtrements transitoires peuvent être qualifiés de *locaux*, comme nous l'expliquons plus loin. Nous présentons maintenant en détail ces deux types d'enchevêtrement.

Enchevêtrements distants

Le premier type d'enchevêtrements nous est rendu concret par la notion courante de nœuds et par divers casse-tête proposés par les marchands de jeux, constitués par exemple de

²⁷D'autres systèmes, en particulier les solutions de micelles cylindriques de grande longueur, présentent des analogies avec un fondu: il s'agit également de longs objets flexibles occupant tout l'espace. Mais dans ce cas-là, la topologie des objets n'est pas strictement fixée: les micelles peuvent se sectionner, fusionner, se traverser, etc...

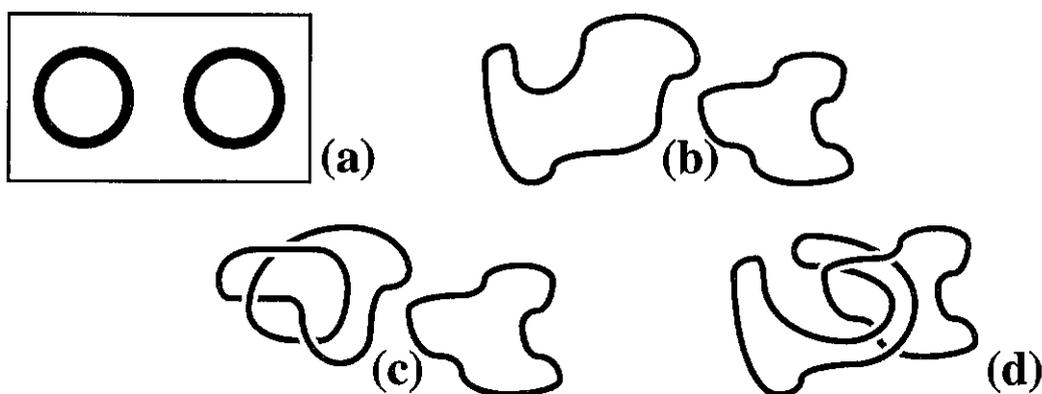


Figure 3.31: Anneaux non-liés.

Figure 3.31: Unlinked rings.

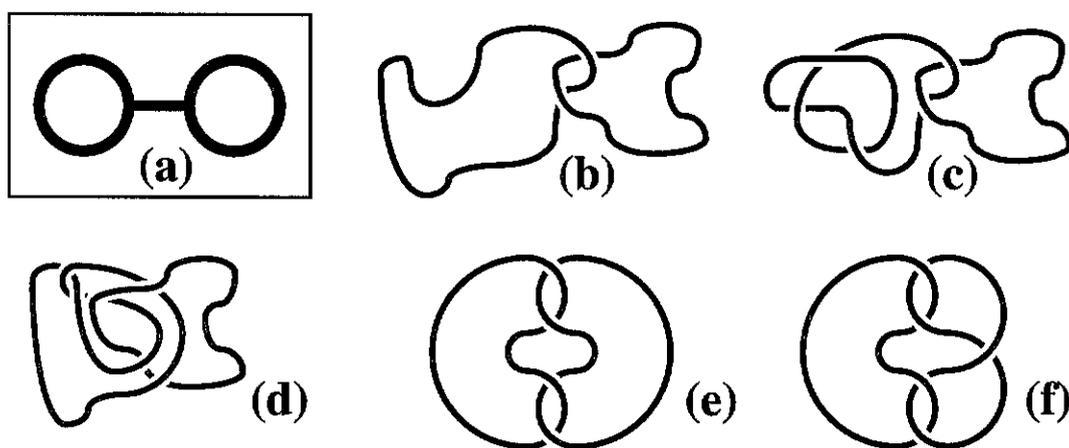


Figure 3.32: Anneaux liés.

Figure 3.32: Linked rings.

fil de fer: deux objets filiformes, d'aspect grossièrement circulaire, peuvent se trouver globalement dans un certain nombre de configurations topologiques permanentes, dont quelques-unes sont représentées sur les figures 3.31 et 3.32. Les unes (figure 3.31b-d) correspondent à des chaînes qui peuvent se séparer; nous les symboliserons de façon générique par le diagramme de la figure 3.31a. Les autres (figure 3.32b-f) correspondent à des anneaux qui ne peuvent pas se séparer (diagramme 3.32a).²⁸

Nous appellerons *enchevêtrement distant* ce type d'interaction entre deux anneaux. Le qualificatif "distant" rend compte du fait que les deux anneaux liés n'ont nullement besoin de se toucher ou de s'approcher à courte distance, d'autres chaînes pouvant très bien constituer entre eux un écran (figure 3.34); il reste qu'ils sont liés: on ne pourrait les séparer à grande distance sans les rompre.

²⁸Nous simplifions quelque peu la discussion à ce niveau, car nous avons pris en compte deux anneaux seulement; or, il existe des configurations, plus rares il est vrai (figure 3.33), où la simple présence d'un troisième anneau empêche toute séparation des deux premiers.

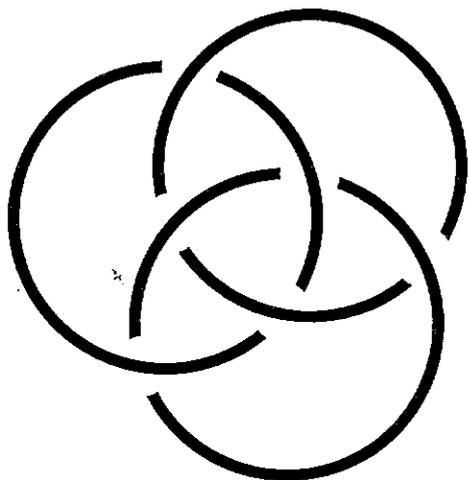


Figure 3.33: Anneaux borroméens. Ils figurent sur les armoiries de la famille italienne des Borromée, et symbolisaient la cohésion des trois branches de la famille: si l'on coupe un des trois anneaux, les deux autres se détachent.

Figure 3.33: Borromean rings. They can be seen on the arms of the Italian Borromee family. They symbolize the cohesion of all three branches of the family: if only one of the rings is cut, the other two are free.

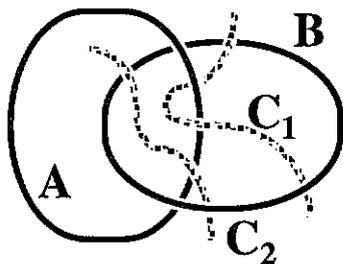


Figure 3.34: Enchevêtrement distant. Les anneaux A et B sont liés, quoiqu'étant distants, indépendamment de la présence éventuelle de brins C_1 ou C_2 plus proches.

Figure 3.34: Distant entanglement. Rings A and B are linked, although they are some distance apart. Their link is independent of the possible presence of other, closer strands C_1 or C_2 .

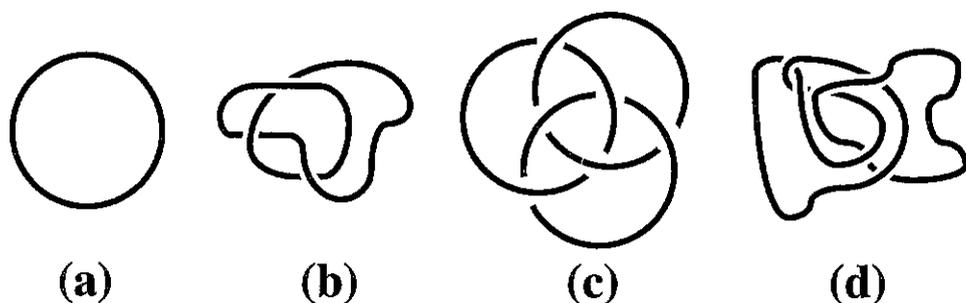


Figure 3.35: Deux nœuds simples (comportant un seul brin): (a) nœud trivial, (b) nœud de trèfle. Deux nœuds emboîtés (comportant deux ou plusieurs brins): (c) anneaux borroméens (voir la figure 3.33), (d) autre nœud emboîté.

Figure 3.35: Two simple knots (they have only one strand): (a) trivial knot, (b) other example. Two knots made of two or several strands: (c) Borromean rings (see figure 3.33), (d) other example.

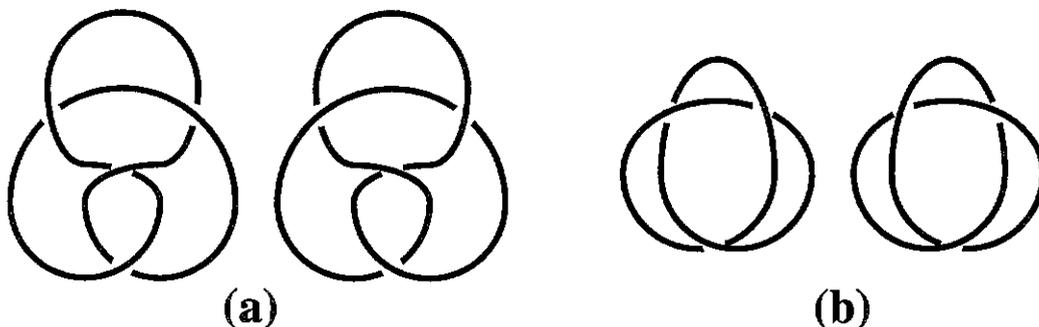


Figure 3.36: (a) Nœud de huit, qui est isotope à son image dans un miroir: il est réflexif. (b) Le nœud de trèfle est non réflexif: les deux images sont non isotopes.

Figure 3.36: Two simple knots (they have only one strand): (a) This knot is isotope to its mirror image: it is said to be reflexive. (b) This knot is non-reflexive: both images are non-isotope.

Éléments de théorie des nœuds

Les enchevêtrements distants que nous venons de décrire sont l'élément essentiel des nœuds que nous connaissons dans la vie courante. D'un point de vue mathématique, un *nœud* est une courbe fermée (nœud simple) ou un ensemble de courbes fermées (nœud emboîté) sans point d'intersection ni entre elles ni avec elles-mêmes²⁹. On représente habituellement un nœud par une projection plane comportant des points de croisement entre au plus deux brins, appelée *diagramme* (figure 3.35). On assimile habituellement entre eux deux nœuds que l'on peut transformer l'un dans l'autre par une déformation continue (sans amener deux brins à se traverser): on dit qu'il sont *isotopes* (par exemple les nœuds refCtFKNub et 3.37A).

Il est difficile, par simple inspection du diagramme de deux nœuds, de dire s'ils sont isotopes. L'objet de la *théorie des nœuds* est la classification des nœuds et l'étude de

²⁹Les éléments présentés ici sont tirés de plusieurs articles récents de vulgarisation [37, 38, 39, 40, 41, 42].

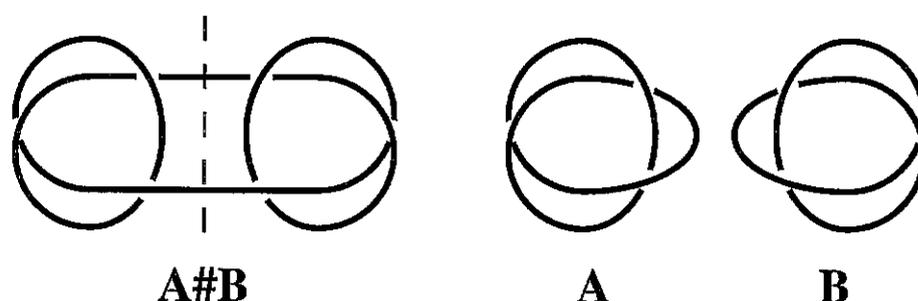


Figure 3.37: Certains nœuds $A\#B$ peuvent être coupés en deux nœuds non triviaux par une ligne qui ne rencontre que deux brins. On peut alors les décomposer en deux nœuds plus simples A et B . Les nœuds qui ne peuvent se décomposer ainsi sont appelés *nœuds premiers* (par analogie avec les nombres premiers).

Figure 3.37: Some knots may be cut into two non-trivial knots by one line that meets only two strands. Such a knot $A\#B$ can be decomposed into two simpler knots A and B . Knots that cannot be decomposed in such a way are known as *prime knots* (similarly to prime numbers).

leurs propriétés³⁰. Par exemple, certains nœuds sont isotopes à leur propre image dans un miroir (comme le nœud de huit de la figure 3.36a) et d'autres non (nœud de trèfle, figure 3.36b). C'est pourquoi on définit, outre l'isotopie, la relation d'*équivalence* de deux nœuds: deux nœuds sont dits équivalents s'ils sont isotopes l'un à l'autre ou l'un à l'image de l'autre dans un miroir (en particulier, un nœud et son image sont équivalents).

La classification des nœuds est simplifiée par le fait que la plupart d'entre eux peuvent se décomposer en nœuds plus simples par la méthode illustrée sur la figure 3.37. Les propriétés des nœuds composés $A\#B$ se déduisent de celles des facteurs A et B . L'étude peut donc se restreindre aux nœuds *premiers* (ceux qui ne peuvent pas se décomposer en deux nœuds non triviaux). Les premières tables de nœuds premiers ont été dressées par Tait et Little à la fin du dix-neuvième siècle, et par W. Alexander et Briggs en 1926.

Afin d'essayer de classifier les nœuds par la simple inspection d'un de leurs diagrammes, on calcule des quantités dont la valeur demeure inchangée par transformation isotope du nœud: ce sont des *invariants* du nœud. Deux nœuds isotopes ont donc des invariants de même valeur. Réciproquement, deux nœuds dont tous les invariants connus sont égaux ne sont pas forcément isotopes. La recherche d'un invariant *complet* (c'est-à-dire qui prendrait une valeur différente sur deux nœuds non isotopes quelconques) est un enjeu essentiel de la théorie des nœuds.

Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, une liste d'invariants connus.

- Le nombre minimal de croisements d'un nœud B , souvent noté $M(B)$, est le minimum du nombre de croisements (à deux brins) de tous les diagrammes représentatifs

³⁰Une ligne unidimensionnelle ne peut être nouée, c'est-à-dire non isotope au nœud trivial (figure 3.35a), que si l'espace environnant est de dimension trois. En effet, en dimension deux, deux brins ne peuvent se croiser sans se rencontrer, et en dimension quatre ou supérieure, tout nœud peut être dénoué. Des conformations "nouées" peuvent cependant être obtenues avec des variétés et un espace de plongement de dimensionnalité plus élevée. Leur étude constitue une branche particulière de la théorie des nœuds.

du nœud considéré.

- L'invariant "gourmand" $G(B)$ est le nombre minimal d'anses non entrelacées qu'il faut ajouter à une sphère pour qu'on puisse dessiner le nœud B à sa surface sans point de croisement.
- Le genre $g(B)$ d'un nœud B est la moitié du nombre minimal d'anses (éventuellement entrelacées) qu'il faut ajouter à une sphère pour qu'on puisse séparer cette surface en deux parties disjointes en traçant le nœud sans point de croisement.
Le genre est un invariant important: il est compatible avec la décomposition des nœuds ($g(A\#B) = g(A) + g(B)$ pour tout A et tout B) et permet donc de prouver qu'il est possible de décomposer tout nœud en un nombre fini de nœuds premiers.
- Le groupe d'un nœud est l'ensemble des classes d'homotopie (déformation continue) de chemins orientés fermés tracés dans le complémentaire du nœud (dans l'espace tridimensionnel de plongement) à partir d'un point quelconque. Cet ensemble a la structure d'un groupe (deux chemins mis bout-à-bout constituent le chemin produit). Le groupe est présenté sous forme d'un ensemble d'éléments (générateurs) et de relations. La branche algébrique de la théorie des nœuds s'attache notamment à trouver des méthodes permettant de déterminer si deux groupes sont égaux.
- Le polynôme d'Alexander (1928), calculable directement à partir d'un diagramme, est incomplet: le nœud de Konishita Terasakaest, qui possède au minimum onze croisements, a un polynôme d'Alexander égal à 1, comme le nœud trivial (1957). De plus, il ne distingue pas un nœud non réflexif et son image.
- Le polynôme de Jones permet de faire cette distinction. C'est un invariant plus précis que celui d'Alexander. Il a été généralisé: polynôme HOMFLY à deux variables, polynôme de Kauffman, théorie des groupes quantiques. On sait qu'ils sont tous incomplets.
- Les invariants de Vassiliev généralisent les précédents. A ce jour, on n'a pas montré qu'ils soient incomplets.

Nombre d'enroulements d'Edwards

En 1967, Edwards a étudié la mécanique statistique d'une chaîne polymère en présence d'un obstacle [43]; il s'agit d'une réduction du problème à deux dimensions (chaîne dans un plan, obstacle ponctuel), qui fait intervenir naturellement le nombre d'enroulements autour de l'obstacle. Nous donnons ici quelques éléments de ce travail.

L'ensemble des conformations possibles d'une chaîne polymère dont les extrémités sont en R_1 et en R_2 , se répartissent en plusieurs classes selon leur situation relativement à un obstacle situé en R (figure 3.38). Nous notons C_n^\pm l'ensemble des conformations telles que le polymère s'enroule n fois autour de l'obstacle dans le sens trigonométrique (+) ou dans le sens horaire (-). Notons dès à présent que l'approche d'Edwards étant strictement bidimensionnelle, elle omet les distinctions liées aux enchevêtrements de la chaîne avec elle-même. Des situations qui seraient physiquement différentes sont ainsi incorporées dans une même classe (figure 3.39).

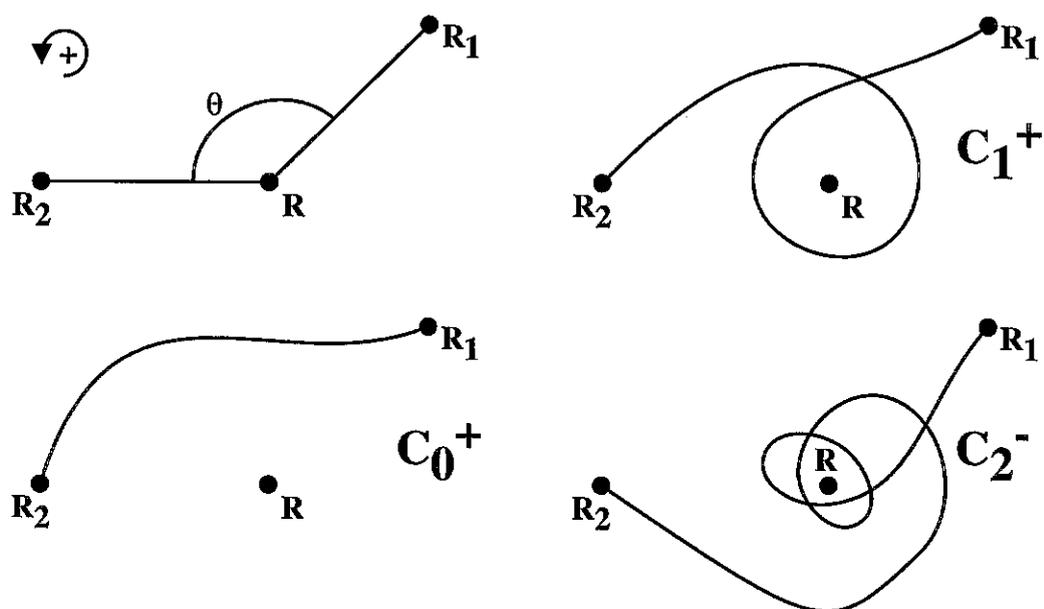


Figure 3.38: A deux dimensions, les conformations d'une chaîne polymère allant de R_1 à R_2 se répartissent en classes selon le nombre et le sens des enroulements autour d'un obstacle ponctuel R .

Figure 3.38: In two dimensions, the conformations of a polymer chain that goes from R_1 to R_2 split up into different classes, depending on the number of times and the direction in which it is wound about a point obstacle R .

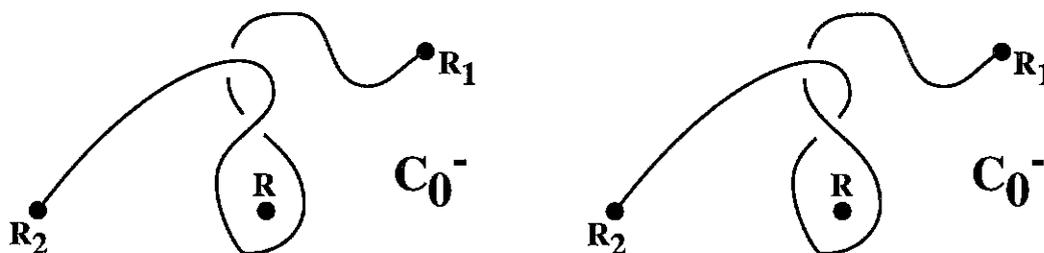


Figure 3.39: L'approche à deux dimensions ne permet pas de distinguer certaines configurations qui seraient pourtant non homotopes pour des chaînes polymères réelles.

Figure 3.39: The two-dimensional approach does not allow for a distinction between conformations that would be non-homotopic for real polymer chains.

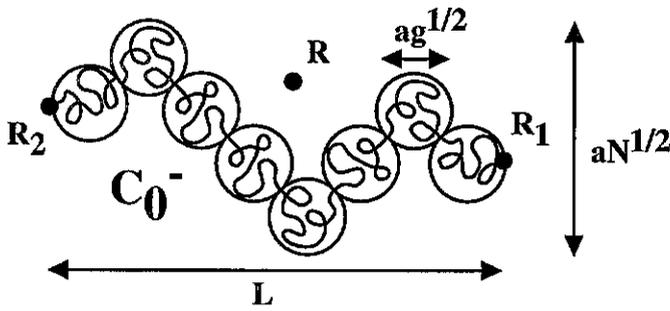


Figure 3.40: Dans le cas d'une chaîne étirée, les conformations de type C_7^+ et C_7^- (aucun enroulement autour de l'obstacle) sont nettement plus fréquentes que les conformations enroulées (C_n^\pm , $n > 0$).

Figure 3.40: In the case of a stretched chain, conformations of the types C_7^+ and C_7^- (no winding around the obstacle) are far more frequent than wound conformations (C_n^\pm , $n > 0$).

Edwards calcule les probabilités q_n^\pm qu'une chaîne qui va de R_1 à R_2 soit dans une conformation de la classe C_n^\pm .

Nous n'entrons pas dans le détail des calculs ni même des résultats. Nous transcrivons seulement les limites asymptotiques suivantes, où L désigne la distance bout-à-bout (figure 3.40) et où l'on a omis des facteurs numériques.

Pour $L \leq aN^{1/2}$,

$$q_0^\pm \cong \frac{1}{2} \quad (3.170)$$

$$q_n^\pm \propto \frac{1}{n^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3.171)$$

Pour $L \gg aN^{1/2}$,

$$q_0^\pm \cong \frac{1}{2} - \frac{aN^{1/2}}{L} = \frac{1}{2} - \frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}} \quad (3.172)$$

$$q_n^\pm \propto \frac{aN^{1/2}}{L} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3.173)$$

Remarquons que la probabilité q_n^\pm qu'une chaîne étirée ($L \geq aN^{1/2}$) soit très enroulée (équation 3.173) est approximativement égale au produit de deux facteurs:

- la probabilité $\frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}}$ que le blob B situé au niveau de l'obstacle R , le contienne effectivement (voir figure 3.40)
- la probabilité, si ce blob contient l'obstacle R , que la chaîne s'enroule autour de lui; elle est donnée par l'équation 3.172, prise dans le cas $N = g$ et $L = ag^{1/2}$.

Ces résultats ³¹ ne sont cependant pas entièrement satisfaisants. Pour une chaîne polymère réelle, en effet, le nombre N de monomères est fini. Puisqu'au moins quelques monomères sont nécessaires pour faire le tour de l'obstacle, un nombre d'enroulements très grand est donc inaccessible: on devrait avoir $q_n^\pm \equiv 0$ pour n grand, disons pour

³¹Ils ont été généralisés par Comtet [44].

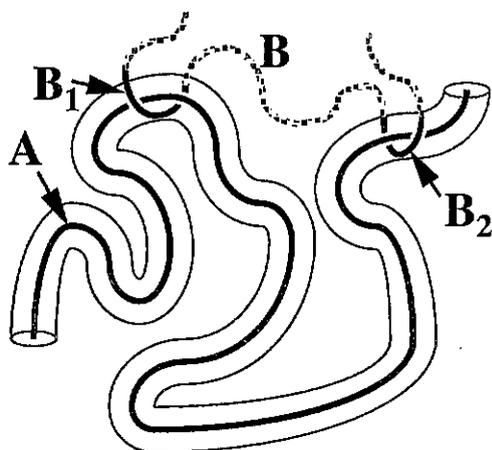


Figure 3.41: Enchevêtrements locaux. La chaîne A subit localement des contraintes topologiques de la part des brins B_1 et B_2 (en noir), qu'ils appartiennent ou non à la même chaîne B (en grisé).

Figure 3.41: Local entanglements. Chain A is locally subjected to topological constraints from strands B_1 and B_2 (depicted in black), whether or not they belong to the same (grey) B chain.

$n \geq N$ (équation 3.171 et 3.173). Nous ne développons pas ce point ici. A titre conjectural, indiquons simplement qu'un raisonnement similaire à celui qui sera développé au paragraphe 7.2.3 (équation 7.35), donnerait:

$$q_n^\pm \cong \frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}} \cdot e^{-n^2 N_0/g} \quad (3.174)$$

Enchevêtrements locaux

En 1967 aussi, pour représenter les contraintes topologiques subies par une molécule donnée dans un milieu polymère concentré, Edwards a introduit la notion de tube [45]. Ce tube virtuel, qui entoure la chaîne considérée, rend compte de l'effet moyen des chaînes environnantes. Localement, une chaîne donnée (figure 3.41, chaîne A) subit des contraintes topologiques de la part d'autres molécules (chaîne B); ces contraintes la confinent dans une sorte de tube qui enveloppe la trajectoire de la chaîne. On peut qualifier ces contraintes topologiques d'*enchevêtrements locaux*, en ce sens que les autres chaînes (B) ne sont considérées qu'au travers de la ou des portions (B_1 et B_2 , figure 3.41) qui interagissent localement avec la chaîne-test (A). Le reste de la conformation des autres chaînes (en pointillés) n'a aucune importance directe pour ces enchevêtrements locaux. Tout au plus le nombre des zones d'interaction (B_1, B_2, \dots) intervient-il dans le décompte des chaînes B qui interagissent de cette manière avec la chaîne A (grandeur X introduite et évaluée au chapitre 5).

L'existence de ces enchevêtrements locaux a une origine entropique. En effet, on pourrait imaginer (et c'est une des premières représentations que l'on se soit faite des polymères fondus) que les chaînes soient ségréguées, qu'elles ne se recouvrent pas (figure 3.42a). Il est clair qu'elles ne seraient alors pas enchevêtrées. Mais dans ce cas, elles seraient en fait confinées dans un volume de taille $aN^{1/3}$ environ. Dans un tel volume, le nombre de conformations de la chaîne est notablement réduit (c'est l'effet de confinement que

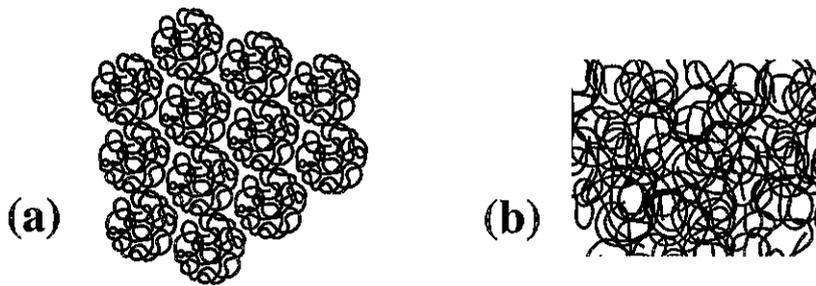


Figure 3.42: Deux représentations envisageables de la conformation typique des chaînes dans un fondu: (a) chaînes ségréguées (mauvaise image pour un fondu réel dans l'espace tridimensionnel), (b) chaînes se recouvrant mutuellement.

Figure 3.42: Two possible representations of typical chain conformations in a melt: (a) segregated chains (wrong picture for a real melt in three-dimensional space), (b) mutually overlapping chains.

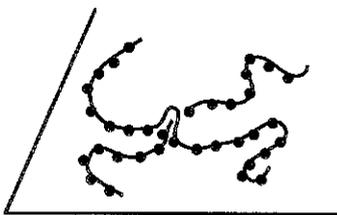


Figure 3.43: Chaînes fortement adsorbées sur une surface solide. Elles peuvent constituer des enchevêtrements par croisement, selon une conformation "en pont".

Figure 3.43: Chains that are strongly adsorbed on a solid surface. They can form "bridge" entanglements.

nous avons décrit au paragraphe 3.1.3). Pour augmenter le nombre de conformations (c'est-à-dire pour maximiser l'entropie), la chaîne a donc tendance à explorer une région plus étendue (d'extension moyenne $R = aN^{1/2}$). De ce fait, les chaînes se recouvrent mutuellement (figure 3.42b) et s'enchevêtrent donc (si elles sont suffisamment longues). L'origine des enchevêtrements locaux spontanés, absents pour des objets macroscopiques, est donc entropique ³².

³²La situation que nous décrivons est bien sûr celle de chaînes polymères dans l'espace à trois dimensions. À deux dimensions, le confinement maximal d'une chaîne conduit à un rayon de giration de l'ordre de $aN^{1/2}$, donc gaussien. Les chaînes en fondu sont donc plutôt ségréguées (figure 3.42a). Dans un environnement strictement bidimensionnel, la notion d'enchevêtrement n'a pas de sens, comme nous l'avons indiqué plus haut. Mais on peut considérer une situation où les chaînes seraient fortement adsorbées sur une surface; elles pourraient tout juste se croiser (en faisant des ponts, voir figure 3.43). Même dans ce cas, du fait de la forte ségrégation des chaînes (figure 3.42a), il n'y aurait d'enchevêtrements que marginalement.

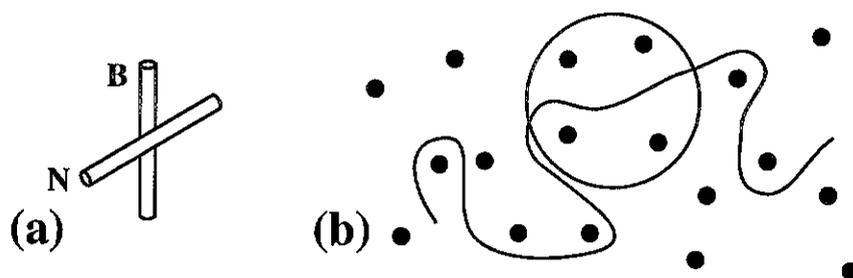


Figure 3.44: (a) L'orientation relative de la chaîne N et du brin B constitue pour la chaîne N une contrainte locale. (b) Toutes les contraintes similaires subies par la chaîne N sont représentées par des points; la région encadrée est représentée plus en détail par la figure 3.46.

Figure 3.44: (a) The relative orientations of chain N and strand B result in a local constraint for chain N . (b) All such constraints felt by chain N are depicted as dots; the region in a circle is detailed on figure 3.46.

3.4.2 Tube et reptation

Du fait des enchevêtrements locaux avec les chaînes environnantes, chaque chaîne est comme confinée dans un tube; sa dynamique en est fortement affectée et son mouvement dominant s'effectue le long de son tube, c'est la *reptation*, un concept introduit par de Gennes [46]. Nous précisons maintenant ces notions et leurs conséquences immédiates.

Tube d'Edwards

Considérons une chaîne N linéaire située dans un élastomère ou dans un fondu enchevêtré. Dans les deux situations, chaque portion de la chaîne est au contact d'autres brins. Bien souvent, l'orientation relative de la chaîne N et des brins B (figure 3.44a) conduit à une gêne réciproque, qui limite la liberté de translation. Qu'il s'agisse d'un élastomère ou d'un fondu, on est donc dans une situation où la chaîne N est comme environnée d'un réseau d'obstacles (figure 3.44b). C'est vrai en tout cas aux temps courts (aux temps longs, les chaînes du fondu renouvellent leur conformation et le réseau d'obstacles est modifié).

La notion de tube a émergé avec Edwards [29]. Nous en donnons deux présentations. D'une part, le tube reprend l'essentiel de la conformation de la chaîne N , compte tenu des enchevêtrements. De ce point de vue, la notion de *chemin primordial* (*primitive path*) est une bonne définition du tube. Chaque chaîne a une conformation très fluctuante. Supposons que, simultanément, nous rembobinons chaque chaîne (figure 3.45a) depuis ses extrémités (ou depuis les points de réticulation dans le cas de l'élastomère), en prenant garde de ne pas trop déplacer les points de contact entre chaînes. La conformation obtenue (figure 3.45b), qui matérialise le chemin primordial, est une représentation des caractéristiques essentielles de la conformation de la chaîne soumise à ces enchevêtrements.

Le tube peut aussi être considéré [47] comme le volume balayé par la chaîne lors de ses mouvements aux temps courts. En effet, examinons une portion de la chaîne représentée sur la figure 3.44b. La chaîne N est environnée de quelques obstacles (figure 3.46a). Si l'on a accès à la densité de présence moyenne au cours du temps, des monomères de la chaîne N dans cette région de l'espace, on constate (figure 3.46b) qu'elle est très nettement

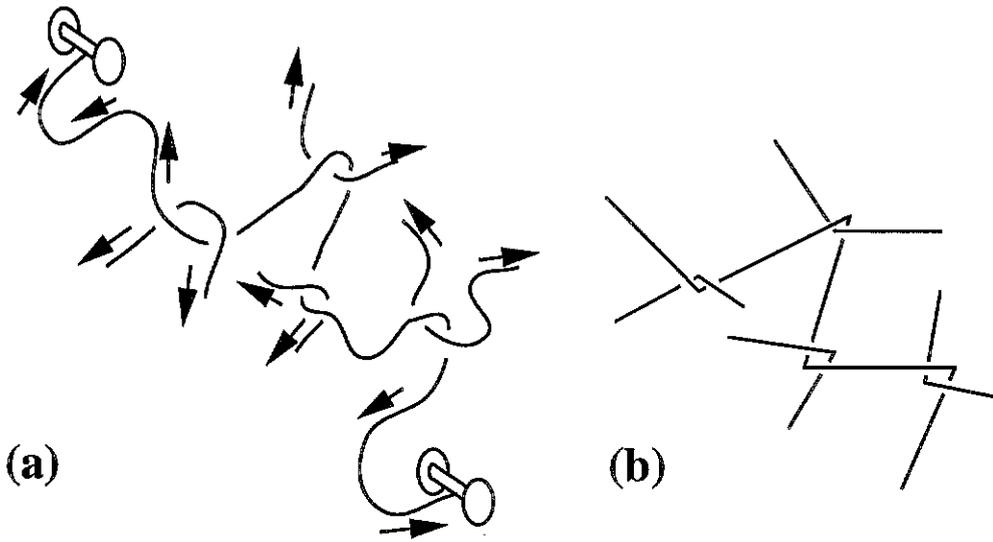


Figure 3.45: Notion de chemin primordial (due à Edwards). (a) On "rembobine" chaque chaîne depuis ses extrémités. (b) Les points de rencontre des chemins primordiaux suivis par les différentes chaînes après cette opération sont une bonne représentation des enchevêtrements locaux qui existent dans le milieu.

Figure 3.45: Primitive path (a concept due to Edwards). (a) Each chain is "wound up" from its ends. (b) After this operation is completed, the chains define primitive paths, whose intersection points are a good representation of the local entanglements that exist in the melt.

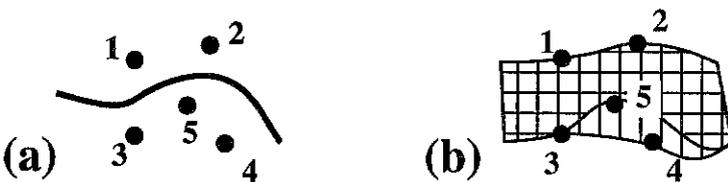


Figure 3.46: Détail de la figure 3.44b. (a) Chaîne N environnée localement de quelques obstacles. (b) La chaîne constituant l'obstacle 5 s'est dégagée; de ce fait, la région initialement balayée par la chaîne N (hachurée deux fois) s'est étendue à la région située de l'autre côté de l'obstacle (simplement hachurée). Le processus inverse est également possible, par introduction d'une chaîne.

Figure 3.46: Detail of figure 3.44b. (a) Chain N with a few local obstacles. (b) The chain corresponding to obstacle 5 went away; hence, the region intially pervaded by the N chain (hatched twice) is now extended to the other side of the obstacle (hatched once). The converse process is also possible, when a chain is introduced into the tube as an obstacle.

localisée dans une zone située entre les obstacles.

La figure 3.46 présente au passage un autre mécanisme que nous étudierons plus loin: le *renouvellement du tube* dans un fondu. Au cours du mouvement de la chaîne N entre les obstacles 1 à 5, l'obstacle (5) a disparu (dans le fondu, la chaîne correspondante est partie). La zone explorée par la chaîne N , initialement située en-dessous de l'obstacle 5, s'est étendue au-dessus (figure 3.46b). Réciproquement, il arrive qu'un obstacle apparaisse et s'insère dans la zone balayée; il confine alors la chaîne N dans une zone plus étroite à cet endroit. Ce mécanisme sera étudié plus en détail au paragraphe 5.5.2.

Diamètre du tube

Le tube que nous avons présenté ci-dessus a pour dimension une sorte de distance moyenne entre obstacles subis par la chaîne (figure 3.46b). Nous indiquons plus loin (paragraphe 3.4.5) quelques éléments des tentatives de calcul a priori de cette dimension Λ_e du tube. Notons ici simplement qu'elle correspond au rayon de giration d'une portion de la chaîne, dont la masse est appelée *masse d'enchevêtrement*, ou de façon équivalente à un certain nombre N_e de monomères le long de la chaîne:

$$\Lambda_e = aN_e^{1/2} \quad (3.175)$$

Nous utiliserons cette grandeur N_e comme paramètre tout au long de ce travail. Notamment, nous ne faisons pas la distinction entre les valeurs obtenues par des méthodes distinctes: module élastique plateau, transition du régime de viscosité, transition du régime d'auto-diffusion.

Le confinement de chaque chaîne dans un tube détermine une dynamique très particulière, que nous étudions maintenant.

Reptation: description qualitative

Si l'on met à part les fluctuations latérales de la chaîne aux temps courts (que nous évoquons ci-dessus), la dynamique globale de la chaîne est très fortement déterminée par la présence des obstacles, autrement dit par le confinement de la chaîne dans le tube. Ainsi, de Gennes [46] a mis en lumière le fait que le seul mouvement d'ensemble possible pour la chaîne est un mouvement le long de son propre tube, à la manière d'un reptile, donc baptisé *reptation*.

Puisque les seuls mouvements transversaux de la chaîne sont de faible amplitude (ils ne vont pas au-delà des obstacles qui constituent le tube), le mouvement principal s'effectue le long du tube. A partir d'une conformation initiale I_0J_0 (figure 3.47a), la chaîne IJ rampe dans son tube AB et constitue une nouvelle portion de tube BD lorsqu'elle atteint la position I_1J_1 ; la section AC du tube n'a plus d'existence (figure 3.47b). La chaîne peut ensuite évoluer dans l'autre sens (figure 3.47c): une nouvelle portion de tube EC est apparue, et la section FD a disparu, lorsque la chaîne atteint la position I_2J_2 .

Le mouvement de la chaîne dans son tube est une forme de diffusion. De Gennes l'a initialement présenté [46] comme résultant de la migration le long de la chaîne de quanta de longueur disponible (de "mou", en langage imagé), appelés aujourd'hui *reptons*

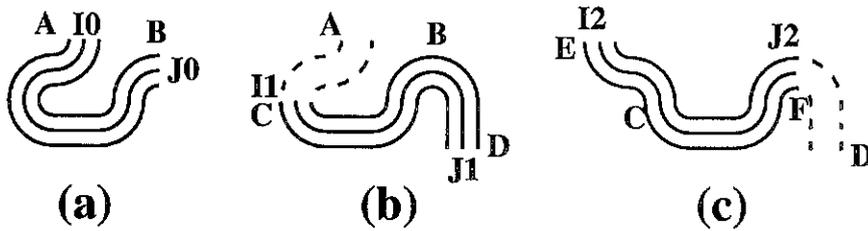


Figure 3.47: Mouvement de reptation. (a) Configuration initiale de la chaîne I_0J_0 dans son tube AB . (b) Par un mouvement curviligne le long de son tube (reptation), la chaîne a pris une nouvelle conformation I_1J_1 , en abandonnant la section AC de son tube et en créant une nouvelle portion BD de tube. (c) La reptation est un mouvement diffusif; la nouvelle portion de tube (BD) peut très bien être abandonnée à son tour lorsque la chaîne atteint une nouvelle conformation I_2J_2 .

Figure 3.47: Reptation movement. (a) Initial configuration I_0J_0 of the chain in its tube AB . (b) By curvilinear movement along its own tube (reptation), the chain adopted a new conformation I_1J_1 , leaving a section AC of the tube and creating a new tube portion BD . (c) Reptation is a diffusive process; the new tube portion (BD) may be left in turn, as the chain adopts a new conformation I_2J_2 .



Figure 3.48: La migration de portions de longueur supplémentaire (*défauts* ou *reptons*) conduit globalement à un mouvement curviligne de la chaîne dans son tube: la *reptation*.

Figure 3.48: The diffusion of additional length segments (*defects* or *reptons*) globally leads to a curvilinear motion of the chain in its tube, named *reptation*.

³³ (figure 3.48).

Nous donnons ci-dessous une autre présentation [11]. Le mouvement le long du tube est analogue à une diffusion unidimensionnelle (position donnée par une abscisse curviligne $l(t)$). La mobilité de l'ensemble de la chaîne dans son tube est inversement proportionnelle à sa longueur; il en est donc de même de sa constante de diffusion:

$$\mu_{\text{tube}} \propto \frac{1}{N} \quad (3.176)$$

$$D_{\text{tube}} = kT\mu_{\text{tube}} \propto \frac{1}{N} \quad (3.177)$$

Le *temps de reptation* de la chaîne est défini comme le temps typique au bout duquel la chaîne a complètement renouvelé son tube, c'est-à-dire qu'elle s'est déplacée d'une longueur égale à celle du tube, $l(t = T_{\text{rep}}) \simeq L$. La longueur L_{tube} du tube est elle-même proportionnelle à l'indice de polymérisation de la chaîne. Le temps de reptation est donc proportionnel à son cube:

$$T_{\text{rep}}(N) \simeq \frac{L_{\text{tube}}^2}{D_{\text{tube}}} \propto N^3 \quad (3.178)$$

Cette seule particularité indique que les processus impliquant des polymères enchevêtrés peuvent avoir des temps caractéristiques (de relaxation notamment) très longs. Nous y reviendrons.

Aux échelles de temps plus grandes que le temps de reptation, la chaîne est animée d'un mouvement classique de diffusion dans l'espace. Puisqu'elle diffuse de sa propre taille $R_0 = aN^{1/2}$ pendant un temps de reptation, sa constante de diffusion est donnée par:

$$D(N) \cong \frac{R_0^2}{T_{\text{rep}}(N)} \propto \frac{1}{N^2} \quad (3.179)$$

Aux échelles de temps plus courtes, la longueur de tube $l(t)$ créée (figure 3.49) est le fait d'une diffusion:

$$\begin{aligned} l(t) &= L \cdot \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}(N)} \right)^{1/2} \\ &\propto t^{1/2} \quad (t \leq T_{\text{rep}}(N)) \end{aligned} \quad (3.180)$$

Le tube créé ayant lui-même une conformation de marche aléatoire idéale, la distance spatiale $r_{\text{ext}}(t)$ parcourue par une extrémité (figure 3.49), varie comme:

$$r_{\text{ext}}(t) \propto [l(t)]^{1/2} \propto t^{1/4} \quad (t \leq T_{\text{rep}}(N)) \quad (3.181)$$

Cette propriété est importante notamment pour la dynamique d'interpénétration de deux polymères aux temps courts ³⁴. Alors que l'extrémité de la chaîne a un mouvement sous-diffusif (équation 3.181 ci-dessus), le centre de gravité de la chaîne a un mouvement diffusif

³³De Gennes avait présenté le phénomène comme la diffusion d'un gaz de défauts; le mot *repton* est apparu à propos de simulations numériques ultérieures.

³⁴Lorsque deux polymères identiques sont mis en contact, les chaînes qui traversent l'interface sont de plus en plus nombreuses; un régime stationnaire est atteint au bout d'un temps de l'ordre du temps de reptation.

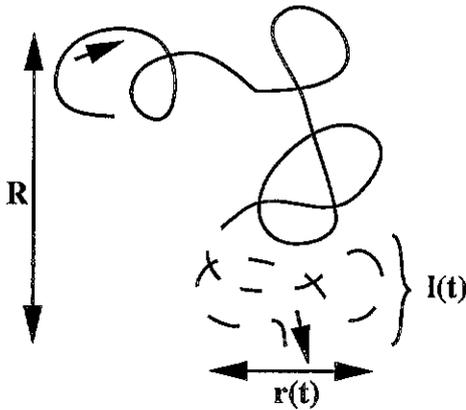


Figure 3.49: Mouvement d'une extrémité de la chaîne pendant la reptation, aux temps courts $t < T_{\text{rep}}$. La distance curviligne dont la chaîne a coulé dans son tube est notée $l(t)$. L'extrémité s'est déplacée de la distance $r(t)$ pendant le même temps t .

Figure 3.49: Short time ($t < T_{\text{rep}}$) movement of one chain end during reptation. The chain slides over a curvilinear distance $l(t)$. The chain end moved a distance $r(t)$ during the same time interval t .

classique. En effet, au bout du temps t , une masse proportionnelle à $l(t)$ s'est déplacée *grosso modo* d'une extrémité à l'autre du tube initial, soit sur une distance $R_0 = aN^{1/2}$. Le centre de gravité s'est donc déplacé de:

$$r_{\text{cdg}}(t) = R_0 \cdot \frac{l(t)}{L} = R_0 \cdot \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}(N)} \right)^{1/2} = [D(N)t]^{1/2} \quad (3.182)$$

La constante de diffusion énoncée précédemment (équation 3.179) est donc valable à toutes les échelles de temps, si l'on convient qu'elle rend compte de la diffusion du centre de gravité de la chaîne.

Reptation: expressions quantitatives

Revenons à l'expression de la constante de diffusion de la chaîne dans le tube (équation 3.177). Nous connaissons en fait le préfacteur, puisque dans le cas où la chaîne est non enchevêtrée ($N \leq N_e$), la diffusion est de type Rouse (équation 3.161). Ainsi, la constante de diffusion pour une chaîne courte ($N \leq N_e$) est donnée par $D(N) = D_0/N$, où D_0 est la constante de diffusion d'un monomère seul. En particulier, pour un blob de taille $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ comportant N_e monomères, elle s'écrit:

$$D_e \equiv D(N_e) = \frac{D_0}{N_e} \quad (3.183)$$

Par conséquent, la constante de diffusion de la chaîne entière ($N \geq N_e$) dans son tube est inversement proportionnelle au nombre de blobs de N_e monomères:

$$D_{\text{tube}} = \frac{N_e}{N} D_e = \frac{D_0}{N} \quad (3.184)$$

Quant à la longueur du tube, elle s'écrit précisément:

$$L_{\text{tube}} = \frac{N}{N_e} \Lambda_e = a \frac{N}{N_e^{1/2}} \quad (3.185)$$

D'après l'équation 3.178, le temps de reptation s'écrit donc:

$$T_{\text{rep}}(N) \simeq \frac{L_{\text{tube}}^2}{D_{\text{tube}}} = \frac{N^3}{N_e} \tau_0 \quad (3.186)$$

où $\tau_0 = a^2/D_0$ est un temps microscopique typique de mouvement d'un monomère.

Le temps de reptation obtenu ci-dessus (équation 3.186) est proportionnel au cube du nombre de monomères de la chaîne (exposant 3). Cette valeur 3 de l'exposant est une excellente première approche de certaines valeurs obtenues par des mesures rhéologiques, plutôt voisins de 3, 3 ou de 3, 4 (introduits au paragraphe 2.1.2). De nombreuses tentatives d'explication de cette divergence ont été proposées. L'une d'elle consiste à prendre en compte les fluctuations de longueur de la chaîne dans son tube. Nous l'évoquons plus bas, au paragraphe 3.4.4.

Structure locale de l'espace de configuration

Les considérations qui précèdent permettent de construire une représentation simplifiée de la structure locale assez particulière de l'espace de configuration du fondu ³⁵.

L'espace de configuration est l'ensemble (abstrait) de tous les microétats du fondu (c'est en quelque sorte l'ensemble microcanonique du système). La situation initiale du fondu est représentée par un point dans cet espace: les coordonnées de ce point contiennent toute l'information sur la conformation de chacune des molécules du fondu. L'évolution de l'échantillon correspond à une trajectoire dans l'espace de configuration.

L'espace de configuration est doté d'une topologie: certaines configurations du système sont voisines (le fondu est susceptible d'évoluer rapidement de l'une à l'autre), d'autres sont plus éloignées. La topologie globale de cet espace est très complexe, mais sa structure locale est accessible qualitativement à partir des éléments présentés plus haut.

Considérons en effet un microétat particulier du fondu, représenté par le point central de la figure 3.50; chaque chaîne a une conformation définie (figure 3.51a). Aux temps courts, inférieurs à un temps de Rouse pour chaque blob de N_e monomères, chaque chaîne explore des conformations très voisines, principalement celles qui constituent le volume intérieur de leur tube (figure 3.51b). Ces microétats voisins sont schématisés par la région 1 de l'espace de configuration autour du point A initial (figure 3.50).

Aux temps un peu plus longs, compris entre $T_{\text{Rouse}}(N_e)$ et $T_{\text{rep}}(N)$, le système explore d'autres *types* de microétats (la "typologie" s'entend par comparaison avec le microétat initial): les chaînes ont partiellement rampé hors de leur tube initial (figure 3.51c). L'ensemble de ces états est schématisé par la région 2 de la figure 3.50.

Aux temps longs (supérieurs au temps de reptation $T_{\text{rep}}(N)$), les chaînes ont entièrement quitté leur tube initial (figure 3.51d, région 3 de la figure 3.50).

³⁵La discussion que nous en donnons n'est cependant pas essentielle pour la suite.

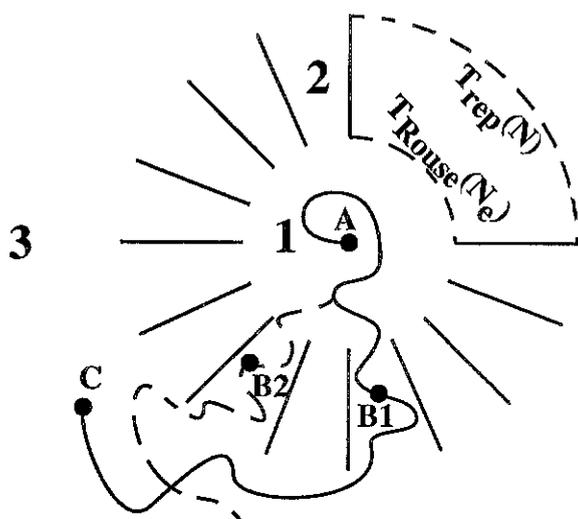


Figure 3.50: Structure locale de l'espace de configuration du fondu au voisinage d'une configuration donnée A . La région 1 est explorée en un temps $T_{\text{Rouse}}(N_e)$. Un "couloir" de la région 2 est exploré pendant le temps de reptation $T_{\text{rep}}(N)$. Au-delà, le système explore la région 3.

Figure 3.50: Local structure of the melt configuration space in the vicinity of configuration A . Region 1 is explored within time $T_{\text{Rouse}}(N_e)$. A "corridor" of region 2 is explored during the reptation time $T_{\text{rep}}(N)$. Later on, the system explores region 3.

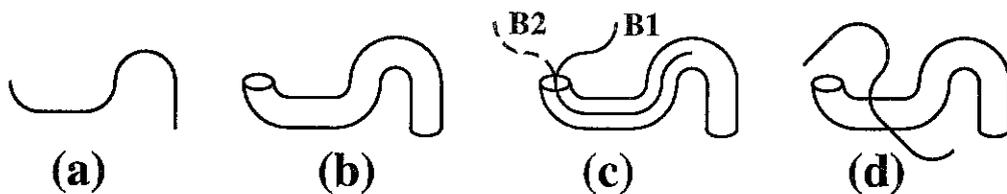


Figure 3.51: Conformations typiques d'une chaîne lorsque le fondu évolue dans l'espace de configuration (figure 3.50). (a) Conformation de la chaîne à $t = 0$. (b) Son tube. (c) Deux conformations différentes de la chaîne, dans la région 2 de la figure 3.50; elles sont dans deux "couloirs" différents. (d) Au-delà de T_{rep} (région 3), la chaîne est totalement sortie de son tube initial.

Figure 3.51: Typical chain conformations as the melt evolves in the configuration space (figure 3.50). (a) Chain conformation at $t = 0$. (b) Its initial tube. (c) Two different chain conformations in region 2 of figure 3.50; they are located in two different "corridors". (d) Beyond T_{rep} (region 3), the chain has left its original tube completely.

La distinction entre ces différentes régions de l'espace de configuration autour de l'état initial est importante: elle correspond à une différence de topologie de l'espace de configuration entre ces différentes échelles de temps, différence symbolisée par les stries de la région 2. En effet, la structure de la région 1 est tout-à-fait continue: à partir de chaque point, les chaînes relaxent leur conformation par un mécanisme de Rouse, d'abord à l'échelle de quelques monomères, puis progressivement à des échelles plus grandes jusqu'à celle du diamètre du tube aux temps voisins de $T_{\text{Rouse}}(N_e)$. En d'autres termes, même si la représentation bidimensionnelle de la figure 3.50 est fort simplifiée, il demeure vrai que l'état initial n'est pas un point particulier de cette région.

Il n'en est pas de même de la région 2, car deux points de cette région sont le plus souvent très éloignés l'un de l'autre (au sens de l'évolution possible du système de l'un à l'autre): le chemin le plus court passe le plus souvent par la région 1. Pour le comprendre, considérons la conformation de la chaîne en trait plein de la figure 3.51c, et celle en pointillés. Elles correspondent chacune à un point de la région 2 (points B_1 et B_2). Mais il est manifeste qu'elles sont plus proches de la région 1 (figure 3.51b) qu'elles ne le sont l'une de l'autre. En d'autres termes, la structure de la région 2 ressemblerait à d'innombrables couloirs parallèles entre la région 1 et la région 3 (figure 3.50) et l'évolution typique du fondu est celle représentée par la trajectoire AC .

A l'inverse, la région 3 est, comme la région 1, une région de l'espace de configuration sans points ni directions particuliers: chaque chaîne ayant en quelque sorte perdu la mémoire de sa conformation initiale dès lors qu'elle est sortie de son tube (figure 3.51d), il ne s'agit plus que d'une simple diffusion pour chacune. La seule information conservée aux temps longs est une trace de la position initiale du centre de gravité de chaque chaîne, puisque chacune ne s'en est éloignée que de quelques rayons de giration, selon la loi de diffusion (équation 3.183).

Précisons que la structure de l'espace de configuration que nous venons de décrire est locale, en ce sens qu'il faut la considérer par rapport au point initial A . La structure est évidemment similaire autour de chaque point, mais on ne peut en général comparer, ni *a fortiori* assimiler les unes aux autres, les régions 1, 2 et 3 (figure 3.50) associées à deux points différents de l'espace de configuration.

3.4.3 Prédications de la masse d'enchevêtrement

Dans un milieu polymère enchevêtré donné (fondu, de fraction volumique $\phi = 1$, ou solution semi-diluée, de fraction volumique $\phi < 1$), il est vite apparu que le diamètre du tube d'Edwards est nettement supérieur à la taille d'un monomère. Il correspond donc au rayon de giration d'une portion de chaîne dont la masse molaire est la masse d'enchevêtrement. Celle-ci s'extrait par exemple de la mesure du module élastique plateau, qui est le produit de l'énergie thermique kT et d'une sorte de concentration d'enchevêtrements:

$$G_N^0 \equiv K \cdot kT \cdot \frac{c}{n_e} \quad (3.187)$$

où c est la concentration en monomères et où n_e est le nombre de monomères par enchevêtrement; le coefficient K , voisin de l'unité, est choisi par convention. C'est ainsi qu'on détermine la masse d'enchevêtrement

$$M_e = n_e m, \quad (3.188)$$

où m est la masse molaire du monomère.

Le premier essai d'explication du lien entre les caractéristiques moléculaires du polymère (longueur de persistance, concentration) et les valeurs obtenues pour le module élastique (ou pour la masse d'enchevêtrement) est dû à Graessley et Edwards [48]. Nous présentons ci-dessous leur approche, qui conduit à une formulation générique dans laquelle la valeur d'un exposant est fixée par ajustement avec les données expérimentales; nous indiquons ensuite d'autres contributions visant à spécifier la valeur de cet exposant. Nous ne considérons ici que des situations où les chaînes sont gaussiennes à toutes les échelles: fondu ($\phi = 1$), et solutions semi-diluées ($\phi < 1$) en solvant θ .

Dans tout ce paragraphe, nous reprenons les notations du paragraphe 3.1.2 qui tiennent compte de la longueur de persistance. Ainsi, si l est la longueur d'un monomère, la longueur de Kuhn (longueur de persistance) est donnée par:

$$b = C_{\infty} l \quad (3.189)$$

La longueur totale de la chaîne s'écrit:

$$L = nl = Nb, \quad (3.190)$$

où $N = n/C_{\infty}$ est le nombre de segments de Kuhn que comporte la chaîne. Si, de façon similaire, $N_e = n_e/C_{\infty}$ désigne le nombre de segments de Kuhn correspondant à la masse d'enchevêtrement, le diamètre du tube (équation 3.175) est donné par:

$$\Lambda_e = bN_e^{1/2} = l(C_{\infty}n_e)^{1/2} \quad (3.191)$$

Nous notons v_0 le volume par monomère à l'état fondu. Ce volume s'exprime en fonction de la masse volumique ρ du fondu:

$$v_0 = \frac{m}{\rho N_A} \quad (3.192)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. Avec ces notations, la concentration c en monomères, introduite plus haut, s'écrit:

$$c = \frac{\phi}{v_0} \quad (3.193)$$

Enfin, nous notons

$$x_e = \frac{\phi \Lambda_e^3}{n_e v_0} \quad (3.194)$$

le nombre de brins présents dans un volume d'enchevêtrement.

Loi d'échelle générique de Graessley et Edwards

Si l'on suppose que le module élastique de plateau de la solution polymérique résulte des seules interactions topologiques entre chaînes, on peut l'écrire comme une fonction des caractéristiques de chaque chaîne (parmi lesquelles on conserve seulement le nombre et la longueur des monomères, et le rapport caractéristique C_{∞} , défini par l'équation 3.13) et de la solution (température, concentration en monomères):

$$G_N^0 = G_N^0(n, l, C_{\infty}, kT, c) \quad (3.195)$$

Supposant que l'on change la convention de description de la chaîne (paragraphe 3.1.1), en choisissant comme motif élémentaire l'unité répétitive, ou bien deux unités répétitives consécutives, au lieu du monomère. Cela revient à effectuer la transformation:

$$\begin{cases} l & \longrightarrow & l' = \mu l \\ n & \longrightarrow & n' = n/\mu \\ C_\infty & \longrightarrow & C'_\infty = C_\infty/\mu \\ c & \longrightarrow & c' = c/\mu \end{cases} \quad (3.196)$$

Le choix du coefficient réel μ étant purement conventionnel (il s'agit d'une *description* de la macromolécule), l'expression du module élastique (équation 3.195) doit être inchangée sous cette transformation:

$$G_N^0(n, l, C_\infty, kT, c) = G_N^0(n', l', C'_\infty, kT, c') \quad (3.197)$$

Après un changement de variables, l'expression initiale peut s'écrire aussi bien: $G_N^0 = G_N^0(nl, C_\infty l, C_\infty, kT, cl)$. Puisque $nl = n'l'$, $C_\infty l = C'_\infty l'$ et $cl = c'l'$ (équation 3.196), l'égalité 3.197, s'écrit alors $G_N^0(nl, C_\infty l, C_\infty, kT, cl) = G_N^0(nl, C_\infty l, C'_\infty, kT, cl)$, et montre que cette expression de G_N^0 ne dépend pas de sa troisième variable C_∞ . En supprimant cette variable, le module élastique s'écrit:

$$G_N^0 = G_N^0(L, b, kT, cl) \quad (3.198)$$

où $L = nl$ est la longueur totale de la chaîne (équation 3.190), b la longueur de persistance (équation 3.189), et cl la *concentration de contour* introduite par Graessley et Edwards (longueur de chaîne par unité de volume).

Expérimentalement, à fraction volumique donnée, le module élastique de plateau est indépendant de la longueur des chaînes (seule l'extension du plateau varie: celui-ci disparaît pour une masse molaire de l'ordre de la masse d'enchevêtrement). On peut donc encore simplifier l'équation 3.198 en supprimant la variable correspondante:

$$G_N^0 = G_N^0(b, kT, cl) \quad (3.199)$$

Le module élastique a la dimension du rapport d'une énergie et d'un volume. Il peut donc s'écrire:

$$G_N^0 = \frac{kT}{b^3} g(clb^2) \quad (3.200)$$

(théorème II de Vaschy-Buckingham³⁶), où la fonction g du paramètre adimensionnel clb^2 est *universelle* (dans la mesure où les paramètres n , l et C_∞ sont suffisants pour décrire les chaînes). Si l'on suppose que cette fonction universelle est une loi de puissance $g(x) = K_1 x^\alpha$, on obtient l'expression:

$$G_N^0 = K_1 \frac{kT}{b^3} (clb^2)^\alpha = K_1 kT c^\alpha l^{3(\alpha-1)} C_\infty^{2\alpha-3} \quad (3.201)$$

Le nombre de monomères par enchevêtrement (équation 3.187) s'écrit:

$$n_e = K K_1^{-1} c^{1-\alpha} l^{3(1-\alpha)} C_\infty^{3-2\alpha} \quad (3.202)$$

³⁶Le choix de $1/b^3$, plutôt que $(cl)^{3/2}$ ou qu'une autre combinaison $(cl)^{3\omega/2}(1/b^3)^{1-\omega}$ de ces deux expressions, est sans conséquence: la fonction $g(x)$ serait remplacée par $g_\omega(x) = x^{3\omega/2}g(x)$.

Le nombre de brins présents dans un volume Λ_e^3 (équation 3.194) s'écrit:

$$x_e = c l^3 C_\infty^{3/2} n_e^{1/2} = K^{1/2} K_1^{-1/2} (c l^3 C_\infty^2)^{(3-\alpha)/2} \quad (3.203)$$

où le facteur $c l^3 C_\infty^2$ n'est autre que le facteur adimensionnel de Graessley et Edwards (équation 3.200).

Toutes ces quantités sont ainsi écrites en fonction des paramètres décrivant le polymère. L'exposant α n'est pas déterminé par ce seul raisonnement. Graessley et Edwards, à partir de données expérimentales sur un certain nombre de polymères, ont indiqué qu'il devait se situer dans la gamme:

$$2 \leq \alpha \leq 2,3 \quad (3.204)$$

D'autres auteurs ont fait des hypothèses plus restrictives sur la nature des enchevêtrements, qui conduisent à assigner à l'exposant α une valeur définie. Nous présentons maintenant ces approches.

Modèles plus spécifiques

Comme l'ont montré Colby, Rubinstein et Viovy [49], un certain nombre de modélisations des enchevêtrements sont des spécifications particulières du modèle de Graessley et Edwards présenté ci-dessus. Les hypothèses supplémentaires introduites conduisent chaque fois à une valeur particulière de l'exposant α (équation 3.201).

Kavassalis et Noolandi [50, 51, 52] et Lin [53] ont suggéré qu'un enchevêtrement était caractérisé par un nombre fixe de brins présents dans un volume Λ_e^3 (équation 3.194):

$$x_e \equiv x_e^0 \quad (3.205)$$

Cette hypothèse supplémentaire fixe la valeur de l'exposant $\alpha = 3$ et celle de la constante $K_1 = K/(x_e^0)^2$.

Dans une autre direction, plusieurs auteurs [45, 54, 55, 56] ont émis l'hypothèse qu'un enchevêtrement subi par une chaîne était dû à un nombre fixé n_c de contacts avec d'autres brins de chaîne. Le nombre de segments de Kuhn le long d'un brin est $N_e = n_e/C_\infty$; le nombre de contacts binaires avec d'autres segments de Kuhn est proportionnel à la fraction volumique $\phi = cv_0$:

$$N_e cv_0 \equiv n_c \quad (3.206)$$

Cette condition correspond ³⁷ à un exposant $\alpha = 2$ et à une constante $K_1 = K v_0 / (n_c l^3 C_\infty^2)$.

Enfin, Colby et Rubinstein [57] ont fait l'hypothèse qu'un enchevêtrement était déterminé par un nombre fixe de contacts binaires dans un volume Λ_e^3 :

$$x_e N_e cv_0 \equiv n_c \quad (3.207)$$

Cette hypothèse conduit à un exposant $\alpha = 7/3$ et à une constante $K_1 = K [v_0 / (l^3 C_\infty^2 n_c)]^{2/3}$.

³⁷Cette valeur de α avait été envisagée par Graessley et Edwards [48].

Validité des modèles

Les mesures rhéologiques sur ce sujet ³⁸ ne fournissent pas une indication claire de l'exposant réel α . En fait, les lois d'échelles sont sans doute insuffisantes pour traiter ce problème. Comme l'a indiqué Helfand ³⁹, il y a en effet deux longueurs caractéristiques, la longueur de Kuhn b et la distance typique $(cl)^{-1/2}$ entre brins de chaîne: les lois d'échelle fournissent la forme de l'équation 3.200, mais ne renseignent pas sur la forme de la fonction g (la forme en loi de puissance constitue une hypothèse supplémentaire). Les autres caractéristiques des chaînes doivent peut-être aussi être prises en compte.

3.4.4 Prédictions des modèles de reptation

Le concept de reptation a permis de donner une première interprétation de plusieurs résultats de rhéologie des polymères fondus. Certaines variantes ont également été proposées. Nous présentons ici certaines prédictions de ce que l'on peut appeler collectivement les modèles de reptation.

Temps de relaxation d'un fondu enchevêtré

Les modèles de reptation assimilent le temps de relaxation d'un fondu au temps de reptation des chaînes (équation 3.186):

$$\tau_{\text{relax}} = T_{\text{rep}} \propto N^3 \quad (3.208)$$

En réalité, la dépendance vis-à-vis de la longueur des chaînes est un peu plus élevée (paragraphe 2.1.2):

$$\tau_{\text{relax}} \propto N^{3,4} \quad (3.209)$$

Viscosité d'un fondu enchevêtré

Le modèle de reptation le plus simple permet de prédire une variation de la viscosité du fondu comme le cube de la longueur N des chaînes, dès lors que $N \geq N_e$ (au lieu de l'exposant 3,4 attendu, voir paragraphe 2.1.2):

$$\eta_N \propto N^3 \quad (3.210)$$

Il y a quelques années encore, on présentait la viscosité comme le produit d'un module élastique proportionnel à la concentration en points d'enchevêtrement, et du temps de reptation (équation 2.16):

$$\eta_N = G \cdot T_{\text{rep}}(N) \simeq \frac{kT}{N_e a^3} \cdot \tau_0 \frac{N^3}{N_e} \quad (3.211)$$

En 1991, de Gennes a présenté un calcul direct de la viscosité [59]. Nous présentons ici brièvement ce raisonnement. La figure 3.52 représente une chaîne N dans le fondu, son centre de gravité G (l'origine de l'axe z est choisie en G) et le profil de vitesse au voisinage

³⁸On pourra se référer à la revue [58] et aux références citées.

³⁹Helfand 1986, cité par Colby et Rubinstein [49].

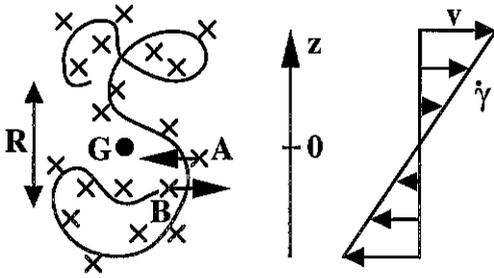


Figure 3.52: Chaîne dans un fondu enchevêtré en cisaillement (centre de gravité placé à l'origine). Le profil de vitesse est indiqué. C'est la vitesse typique du centre de gravité des chaînes qui sont au contact de la molécule considérée.

Figure 3.52: A chain in an sheared, entangled melt (its centre of gravity is located at the origin), with indicated velocity profile. The fluid velocity corresponds to the typical velocity of those chains that are in contact with the test molecule.

de la chaîne (taux de cisaillement $\dot{\gamma}$); les croix sont les obstacles qui constituent son tube (autres chaînes du fondu). Chacune des chaînes qui constituent un obstacle pour la chaîne N , a son centre de gravité à une altitude z , positive ou négative, de l'ordre de son rayon de giration R . Chacune de ces chaînes est donc animée d'une vitesse horizontale, vers la droite ou vers la gauche, de l'ordre de:

$$v \simeq R\dot{\gamma} \quad (3.212)$$

La vitesse relative de deux obstacles consécutifs A et B de la chaîne N est donc de l'ordre de v . Le mouvement de ces obstacles a un effet dramatique sur le tube de la chaîne N : il est en quelque sorte *pincé* par leur mouvement antagoniste. La chaîne N est donc contrainte de coulisser dans son tube pour éviter ce pincement. Le temps t_s imparti pour ce mouvement est celui que mettent les obstacles ($A, B, \text{etc.}$) pour parcourir un diamètre de tube $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ (équation 3.175):

$$t_s = \frac{aN_e^{1/2}}{v} \quad (3.213)$$

Pendant ce temps, la chaîne N coulissera à une vitesse curviligne V_{tube} sur toute la longueur $L_{\text{tube}} = \frac{N}{N_e}aN_e^{1/2}$ de son tube (équation 3.185):

$$t_s = \frac{L_{\text{tube}}}{V_{\text{tube}}} = \frac{N}{N_e} \cdot \frac{aN_e^{1/2}}{V_{\text{tube}}} \quad (3.214)$$

Ce mouvement curviligne à grande vitesse,

$$V_{\text{tube}} = \frac{N}{N_e}v, \quad (3.215)$$

donne lieu à une dissipation:

$$T\dot{S}_{\text{chaîne}} = N\zeta_0 V_{\text{tube}}^2 \quad (3.216)$$

Le nombre de chaînes par unité de volume est $1/(Na^3)$; la dissipation par unité de volume s'écrit donc:

$$T\dot{S} = \frac{1}{Na^3} \cdot N\zeta_0 V_{\text{tube}}^2 = \frac{\zeta_0}{a^3} \cdot \left(\frac{N \cdot (aN^{1/2}\dot{\gamma})}{N_e} \right)^2 \quad (3.217)$$

Par ailleurs, la dissipation est reliée au taux de cisaillement et à la viscosité par la relation classique:

$$T\dot{S} = \eta_N \dot{\gamma}^2 \quad (3.218)$$

La viscosité du fondu est donc donnée, en fonction de la viscosité $\eta_0 = \zeta_0/a$ d'un liquide de monomères, par l'expression:

$$\eta_N = \frac{N^3}{N_e^2} \eta_0 \quad (3.219)$$

Le temps t_s mis par la chaîne N pour coulisser est en réalité supérieur à son temps de reptation, du moins pour de faibles taux de cisaillement. Le mécanisme décrit ci-dessus doit donc être compris comme un processus moyen qui se superpose comme une dérive au mouvement diffusif de reptation. Cette distinction sera présentée plus en détail dans le chapitre 5 consacré au glissement. En effet, la force f_V exercée sur une chaîne greffée par chaque molécule coulissante s'évalue selon un calcul tout-à-fait similaire à celui présenté ci-dessus (paragraphe 5.3.1).

Fluctuations de longueur du tube

La critique principale adressée au modèle simple de reptation concerne le temps de relaxation du fondu. Le modèle de reptation prédit un exposant 3 (équation 3.208), alors que les mesures fournissent un exposant plus élevé, voisin de 3,4 (équation 3.209 et paragraphe 2.1.2).

Aujourd'hui, l'interprétation dominante est que la valeur augmentée de l'exposant provient d'un effet de taille finie dû aux fluctuations de longueur de la chaîne dans son tube.

En effet, ces fluctuations ne sont pas prises en compte dans le modèle initial: la longueur du tube, donnée par l'équation 3.185, est exactement proportionnelle à la longueur de la chaîne, constituée de N/N_e blobs de taille Λ_e . Dans une approche plus précise, la longueur du tube fluctue typiquement d'une quantité voisine du rayon de giration de la chaîne:

$$|L - \langle L \rangle| \simeq R_0 = aN^{1/2} \quad (3.220)$$

Puisque la longueur L du tube est linéaire en N , les fluctuations décroissent en valeur relative, comme $1/N^{1/2}$. Des simulations numériques [60, 61, 62, 63] prenant en compte les fluctuations du tube ont mis en évidence un exposant 3,4. Pour un tel problème à une chaîne, la valeur asymptotique de 3 ne pourrait être obtenue que pour des longueurs de chaîne astronomiques.

La prise en compte des fluctuations de longueur du tube permet donc de prédire une variation du temps de reptation comme:

$$T_{\text{rep}}^{\text{fluct}}(N) \propto N^{3+\beta} \quad (3.221)$$

où la correction β est de l'ordre de 0,4. Corrélativement, la constante de diffusion est modifiée:

$$D^{\text{fluct}} = \frac{R_0^2}{T_{\text{rep}}^{\text{fluct}}} \propto N^{-2-\beta} \quad (3.222)$$

Ce second résultat (équation 3.222) diffère des résultats expérimentaux concernant les fondus:

$$\tau_{\text{fondu}} \propto N^{3+\beta} \quad (3.223)$$

$$D_{\text{fondu}} \propto N^{-2} \quad (3.224)$$

Un essai d'explication de la différence entre les équations 3.222 et 3.224 a été proposé par Rubinstein et Obukhov [64]. Il consiste à distinguer temps de reptation et temps de relaxation des contraintes dans le fondu. Nous en donnons un aperçu ci-dessous.

Effets de mémoire

Les propriétés mentionnées ci-dessus concernant le temps de relaxation d'un fondu et la constante de diffusion d'une chaîne (équation 3.223 et 3.224) font apparaître que la distance typique Δr parcourue par une chaîne pendant le temps de relaxation est bien supérieure à son rayon de giration:

$$\Delta r^2 = \tau_{\text{fondu}} D_{\text{fondu}} \propto N^\beta \cdot R_0^2 \quad (\beta \simeq 0,4) \quad (3.225)$$

En d'autres termes, la chaîne diffuse sur plusieurs fois sa propre taille, sans pour autant que la contrainte soit relaxée dans le fondu. Il faut donc supposer [64] que la mémoire de la conformation de la chaîne demeure présente même lorsqu'elle a quitté une région.

En revanche, si l'on considère une solution enchevêtrée de polymère, on constate que le temps de relaxation de la solution et la constante de diffusion d'une chaîne varient avec N de manière différente ⁴⁰:

$$\tau_{\text{sol}} \propto N^{3+\beta} \quad (3.226)$$

$$D_{\text{sol}} \propto N^{-2-\beta} \quad (3.227)$$

où $\beta \simeq 0,5$. Le modèle de reptation à une chaîne, compte tenu des fluctuations de longueur du tube (équation 3.221 et 3.222), rend donc compte des résultats expérimentaux (ci-dessus) concernant les solutions enchevêtrées, puisqu'en particulier la relation 3.225 est vérifiée. L'effet de mémoire est donc plus important dans le polymère fondu: il doit être lié à l'incompressibilité.

Fondée sur ce constat, l'idée principale du modèle de Rubinstein et Obukhov [64] est la suivante. Lors de la reptation d'une chaîne, un transfert de masse (et de volume) s'effectue entre l'une et l'autre extrémités du tube. Dans le fondu, incompressible, cette variation de volume est absorbée très rapidement (à la vitesse du son) par de petits mouvements des brins de chaîne environnants. Ce faisant, le réseau d'enchevêtrements du fondu est distordu dans cette région. L'idée de Rubinstein et Obukhov est que les autres chaînes en reptation viennent s'adsorber sur la trace ainsi laissée sous forme d'une distorsion du

⁴⁰Voir [64] et les références 28, 29 et 30 de cet article.

réseau, et qu'elles perpétuent ainsi une mémoire de la conformation initiale de la chaîne. Il s'ensuit que le temps τ_{relax} de relaxation des contraintes est supérieur au temps T_{rep} de diffusion des chaînes.

Nous présentons ci-dessous leurs calculs et formulons ensuite une critique. Lorsque la chaîne considérée repte d'environ un blob Λ_e , elle libère un volume exclu:

$$V_e = N_e a^3 \quad (3.228)$$

Si l'on suppose possible un traitement continu, le champ de déplacement du réseau s'écrit

$$\delta r \simeq V_e / (4\pi r^2), \quad (3.229)$$

où r est la distance à l'extrémité du tube. Le champ de déformation s'obtient par différentiation:

$$\epsilon = \frac{\partial \delta r}{\partial r} \simeq -\frac{V_e}{2\pi r^3} \quad (3.230)$$

Le module élastique du réseau est donné par:

$$G \simeq \frac{kT}{N_e a^3} \quad (3.231)$$

L'énergie élastique de déformation du réseau s'écrit donc:

$$E(N_e) = \int \{G\epsilon^2/2\} d^3r \simeq \frac{kT}{N_e^{1/2}} \quad (3.232)$$

Dans cette expression, on a effectué l'intégration en dehors du blob extrême du tube, de taille $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ (équation 3.175), car le module élastique n'a de sens qu'aux échelles plus grandes que Λ_e . Si la chaîne rampe plus loin (S monomères au lieu de N_e), l'énergie de déformation du réseau est additive:

$$E(S) = \frac{S}{N_e} E(N_e) = kT \frac{S}{N_e^{3/2}} \quad (3.233)$$

La mémoire de la conformation initiale est conservée par l'adsorption d'une autre chaîne B en reptation sur la trace laissée par la chaîne A considérée (figure 3.53). L'extrémité la plus proche d'une autre chaîne se situe en moyenne à la distance:

$$d = (Na^3)^{1/3} = aN^{1/3} \quad (3.234)$$

Dans un premier temps donc, la chaîne B dont l'extrémité est la plus proche va ramper au voisinage de l'ancien tube laissé vacant, pour soulager la déformation élastique du réseau, et ceci sur une distance de l'ordre de d (au-delà, une autre chaîne C prend en général la relève, figure 3.53). La précision avec laquelle la nouvelle chaîne B suit la trace (emprunte l'ancien tube) de la chaîne A est donnée par une distance d_{tr} , équivalente à une taille de blob dans une situation d'adsorption faible sur une surface (puisque le tube est une marche aléatoire idéale, de dimension fractale égale à 2, voir la référence [65]), avec une énergie d'adsorption par site (de taille Λ_e) égale à $E(N_e)$ (équation 3.232). Ainsi,

$$d_{\text{tr}} \simeq \frac{\Lambda_e kT}{E(N_e)} \simeq N_e^{1/2} \Lambda_e = aN_e \quad (3.235)$$

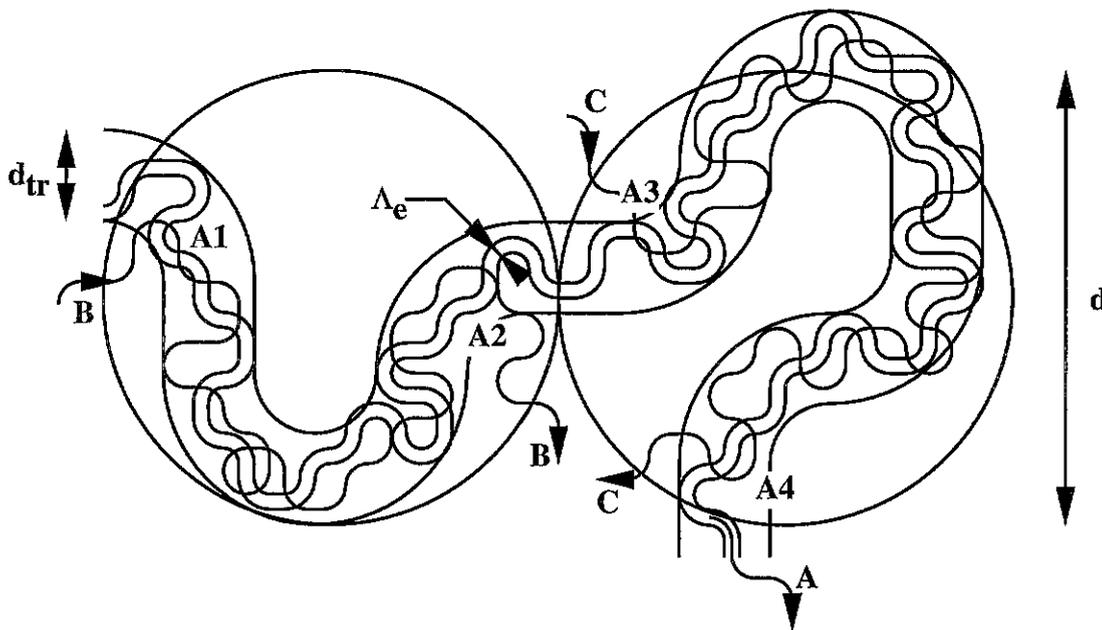


Figure 3.53: Le réseau est distordu au voisinage du tube de la chaîne A lorsqu'elle diffuse au loin. L'extrémité de chaîne la plus proche est située à la distance $d \simeq aN^{1/3}$. La reptation des chaînes voisines B et C les conduit à s'adsorber, avec la précision d_{tr} , sur la trace laissée par la chaîne A .

Figure 3.53: The transient network is distorted in the vicinity of the tube of chain A as it diffuses away. The closest chain end is located at a distance $d \simeq aN^{1/3}$. During their reptation, neighbouring chains B and C adsorb (with precision d_{tr}) on the trail of chain A .

Ainsi, la chaîne B se substitue (à la précision d_{tr}) à la chaîne A , dans le tronçon A_1A_2 de son tube (figure 3.53); plus loin, la chaîne C intervient dans le tronçon A_3A_4 . On peut donc estimer que la mémoire du tube initial est conservée sur ces tronçons A_1A_2 et A_3A_4 , mais qu'elle est perdue sur les tronçons du type A_2A_3 . Lors d'une reptation complète de la chaîne A , le nombre d'événements de relaxation complète de type A_2A_3 est le nombre d'excursions de longueur d (équation 3.234). Une telle excursion correspond à $d^2/a^2 = N^{2/3}$ monomères; au cours d'une reptation complète (durée $T_{rep}(N)$), les excursions de cette échelle sont donc au nombre de:

$$n(d) = \left(\frac{N}{N^{2/3}} \right)^2 = N^{2/3} \quad (3.236)$$

La longueur totale des tronçons de type A_2A_3 totalement relaxés pendant le temps $T_{rep}(N)$ est donc proportionnel à $n(d) = N^{2/3}$, alors que la longueur totale du tube est proportionnelle à N (équation 3.185). Le nombre de reptations complètes nécessaires pour que la trace initiale soit entièrement relaxée est donc proportionnel à:

$$\frac{\tau_{relax}}{T_{rep}} \simeq \frac{L_{tube}}{n(d) \cdot d_{tr}} \propto N^{1/3} \quad (3.237)$$

Ainsi, le temps τ_{relax} de relaxation du fondu est supérieur au temps T_{rep} de diffusion des chaînes. D'une part, on a donc bien un temps caractéristique du fondu dont la variation avec la longueur des chaînes est donnée par:

$$\tau_{relax} \propto N^{3+1/3}, \quad (3.238)$$

en accord avec l'équation 3.223. D'autre part, la constante de diffusion des chaînes est inchangée par rapport au modèle de reptation:

$$D = \frac{R_0^2}{T_{rep}} \propto N^{-2}, \quad (3.239)$$

en accord avec l'équation 3.224.

L'approche de Rubinstein et Obukhov [64], que nous avons présentée ci-dessus, n'est cependant pas entièrement satisfaisante. Nous formulons maintenant quelques critiques, sans toutefois être en mesure de proposer une description alternative du phénomène.

Tout d'abord, l'approche Rubinstein-Obukhov décrit un schéma qui s'appuie sur une hiérarchie d'échelles spatiales. Le rayon de giration R_0 des molécules est supérieur à la distance d (équation 3.234) entre extrémités de chaînes, elle-même supérieure à la précision d_{tr} avec laquelle la trace de la première chaîne est suivie par les autres (équation 3.235), elle-même supérieure au diamètre Λ_e du tube (équation 3.175). Cette hiérarchie d'échelles s'écrit:

$$aN^{1/2} \geq aN^{1/3} \geq aN_e \geq aN_e^{1/2} \quad (3.240)$$

La première et la dernière inégalités sont toujours vérifiées. En revanche, la deuxième s'écrit:

$$N \geq N_e^3 \quad (3.241)$$

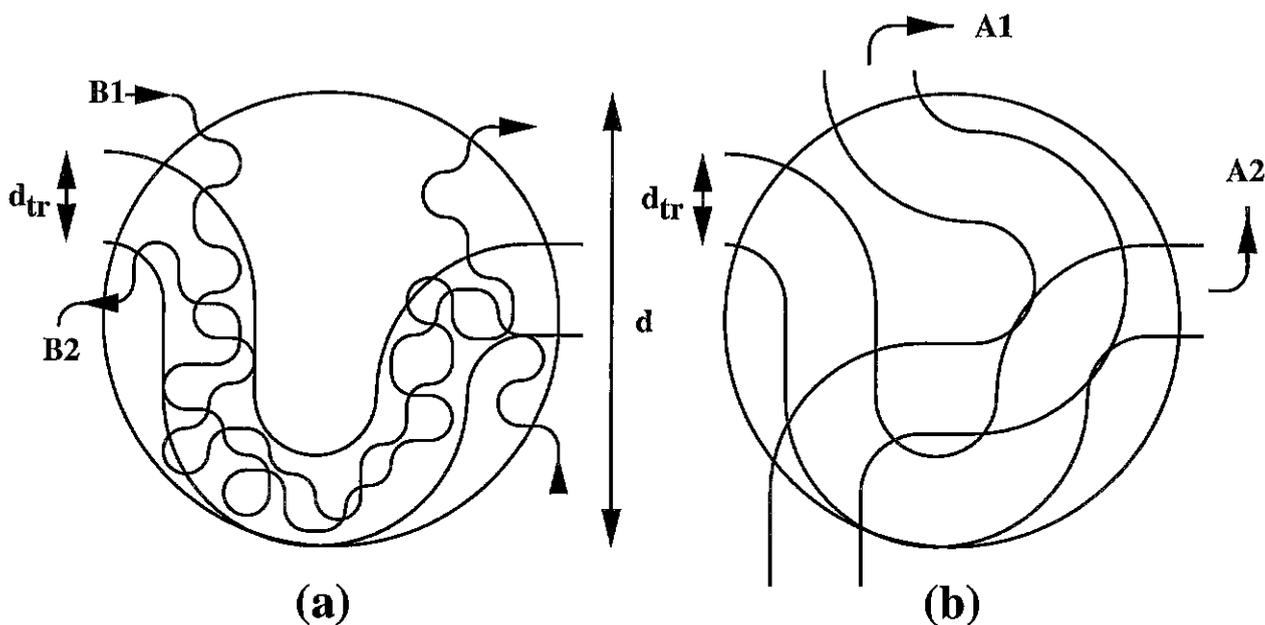


Figure 3.54: Critique du modèle de Rubinstein et Obukhov [64]. (a) Dans une même zone de taille $d \simeq aN^{1/3}$, rien n'empêche plusieurs chaînes (B , B_2 , etc) de s'adsorber successivement sur la trace de la chaîne A . (b) Mais pendant ce temps, d'autres chaînes (A_2 par exemple) laissent également une trace dans la zone de taille d ; dès lors, il ne peut plus y avoir adsorption préférentielle sur la trace de l'une d'elles seulement.

Figure 3.54: Critics on the model by Rubinstein and Obukhov [64]. (a) In one zone of size $d \simeq aN^{1/3}$, several chains (B , B_2 , etc) may adsorb in turn on the trail of chain A . (b) Meanwhile, other chains (for instance, A_2) also leave a trail in the zone of size d ; hence, no preferential adsorption on one of their respective trails is possible.

La description proposée par Rubinstein et Obukhov s'applique donc, implicitement, seulement aux fondus de chaînes très longues, très difficiles à obtenir en pratique ⁴¹. Pourtant, les écarts d'exposant par rapport au modèle simple de reptation existent dès les petites masses moléculaires, juste au-dessus de la masse d'enchevêtrement. Le modèle proposé n'est donc pas satisfaisant sur ce point.

Une deuxième critique concerne la façon d'évaluer le degré de mémorisation de la conformation initiale. S'il est vrai qu'aucune chaîne n'est venue relaxer le tronçon A_2A_3 du tube initial (figure 3.53), il est non moins vrai que la chaîne B , par exemple, n'a soulagé la contrainte du réseau le long du tube initial qu'en quelques endroits (1, 2,...) du tronçon A_1A_2 . La partie relaxée du tube initial, supposée constituée des seuls tronçons de type A_2A_3 , est donc largement sous-estimée.

Une troisième critique s'inspire de la précédente. Puisque la chaîne B n'a relaxé le tube initial qu'en quelques endroits du tronçon A_1A_2 , une chaîne B_2 traversant ultérieurement cette région devrait avoir tendance, elle aussi, à s'adsorber sur la trace de la chaîne A ,

⁴¹Nous verrons plus loin (paragraphe 5.4.6) une liste des poids moléculaires réels correspondant à la formule $N = N_e^2$: ils sont déjà hors de portée pour la plupart des polymères usuels.

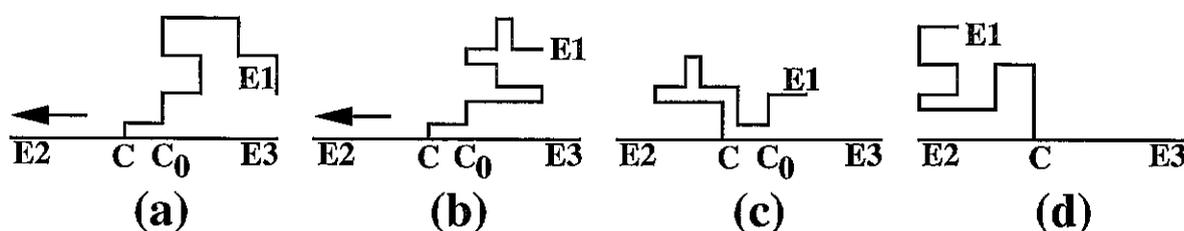


Figure 3.55: Conformations successives d'un polymère branché dans un réseau. Pour que le point de branchement puisse aller de C_0 à C sans perte d'entropie pour le polymère (segment C_0C en double brin), le bras $E1$ se rétracte, en passant par des conformations en *cactus*, avant de reprendre une conformation typique.

Figure 3.55: Successive conformations of a branched polymer in a network. For branching point C_0 to move to point C without any entropy loss (double strand in segment C_0C) for the molecule, arm $E1$ has to retract, adopting *cactus* shaped conformations, before it takes a more typical conformation again.

dont une faible fraction seulement a été relaxée (figure 3.54a). Mais un tel schéma souffre d'incohérence: si plusieurs chaînes s'adsorbent successivement sur la trace de la chaîne A , cela signifie *a contrario* que plusieurs chaînes (A_2, \dots) ont laissé une trace comme la chaîne A , pendant le même temps (figure 3.54b). Dès lors, pourquoi les chaînes qui s'introduisent dans la région (B, B_2, \dots) s'adsorbent-elles préférentiellement sur la seule trace de la chaîne A ?

On le voit, même si le mécanisme proposé est très séduisant, il serait nécessaire de l'adapter pour pallier les incohérences indiquées ci-dessus.

3.4.5 Reptation et polymères branchés

Quelques aspects de la reptation des molécules linéaires ont été présentés dans les paragraphes précédents. Le mouvement des polymères branchés est très différent. En 1975, de Gennes a montré [66] que la relaxation d'un polymère branché dans un réseau fixe s'effectue beaucoup plus lentement que celle d'une chaîne linéaire. Depuis, de nombreux auteurs ont précisé et généralisé ce résultat. Nous donnons ici quelques éléments de ces travaux.

Un polymère branché peut relaxer sa conformation de deux manières:

- Chacun des bras de l'objet peut se rétracter et choisir une autre conformation (figure 3.55).
- Le milieu peut relaxer autour de lui: les chaînes environnantes qui constituent le tube de chacun des bras peuvent se renouveler et constituer peu à peu un tube ayant une conformation renouvelée (figure 3.56).

Le premier mécanisme est celui décrit par de Gennes dans son article original [66]. Il est dominant si le milieu est un fondu linéaire de très haut poids moléculaire, ou bien un réseau réticulé. En revanche, si la reptation des chaînes linéaires environnantes est suffisamment rapide, le second mécanisme, appelé *renouvellement du tube*, peut devenir

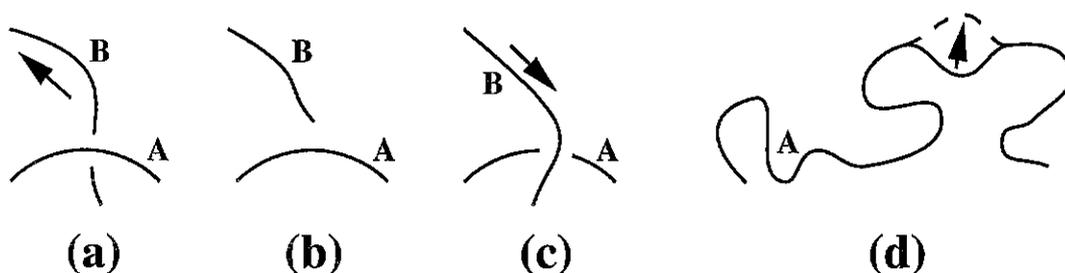


Figure 3.56: Renouveau du tube. (a, b, c) Au voisinage d'une portion de la chaîne A, la reptation de la chaîne B donne lieu à une inversion de contrainte topologique entre ces deux chaînes à cet endroit. (d) De tels mécanismes répétés sont à l'origine d'une fluctuation latérale du tube de la chaîne A.

Figure 3.56: Tube renewal. (a, b, c) In the vicinity of a section of chain A, the reptation of chain B leads to the inversion of the local topological constraint between these two chains. (d) Such repeated processes result in lateral fluctuations of the tube of chain A.

prépondérant; il fait l'objet d'un développement ultérieur (paragraphe 5.5.2). Nous nous intéressons ici seulement au premier mécanisme.

Considérons tout d'abord une étoile à trois branches. Dès lors que la longueur des bras est plusieurs fois supérieure à la masse d'enchevêtrement, un mouvement de simple reptation est impossible. En effet (figure 3.55a), un tel mouvement imposerait une conformation en double brin (segment C_0C) fortement défavorable du point de vue entropique. Au lieu de cela, chaque brin relaxe sa conformation en repassant par le point de branchement, en passant par des conformations qui comportent des *cactus*, doubles brins ramifiés (figure 3.55b et c), avant d'atteindre une autre conformation typique (figure 3.55d) dans laquelle le point de branchement a pu bouger d'environ une maille du réseau depuis la configuration initiale (de C_0 à C).

Ce type de relaxation est très lent, notamment du fait que les conformations intermédiaires, qui comportent des tronçons en double brin (tels que C_0C), sont entropiquement défavorables, c'est-à-dire moins nombreuses. Il est établi que le temps de relaxation varie de façon exponentielle avec la longueur des bras:

$$\tau_{\text{br}} \simeq \tau(N) \exp\{-\beta N\} \quad (3.242)$$

Le préfacteur $\tau(N)$ est de l'ordre d'une puissance de N ; sa variation est donc négligeable devant celle de l'exponentielle. Le préfacteur numérique β , dans l'exponentielle, n'est pas connu avec certitude. Retenons en tout cas que le temps de relaxation d'un polymère branché par réarrangement des bras est beaucoup plus long que le temps de reptation d'une chaîne linéaire de masse comparable:

$$\tau_{\text{br}}(N) \gg T_{\text{rep}}(N) \quad (3.243)$$

Les considérations qui précèdent, concernant un polymère branché, peuvent s'appliquer à une chaîne linéaire greffée à une paroi solide. Afin de démontrer l'analogie indiquée, remarquons que le bras d'une étoile entraînée à la vitesse V à travers un réseau d'obstacles (fondu de longues chaînes par exemple, figure 3.57a) est dans la même situation qu'une

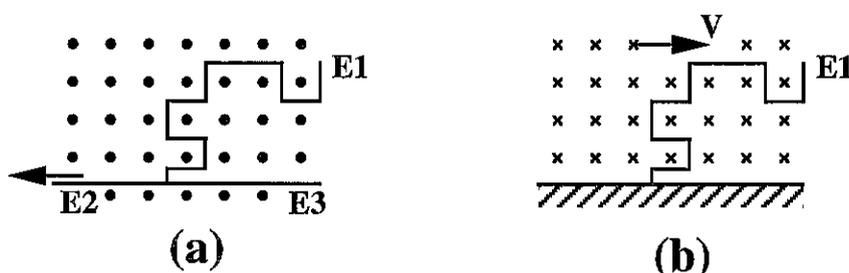


Figure 3.57: Deux situations analogues pour la dynamique de l'extrémité E_1 . (a) E_1 est le bras d'une étoile tirée à travers un fondu par un autre bras E_2 . (b) E_1 est une chaîne greffée soumise à un écoulement de fondu.

Figure 3.57: Two similar situations for the dynamics of end E_1 . (a) E_1 is one arm of a polymer star whose arm E_2 is being pulled through a melt. (b) E_1 is a grafted chain subjected to melt flow.

chaîne greffée soumise à l'écoulement d'un fondu (figure 3.57b). Le temps de relaxation d'une chaîne greffée par ce seul mécanisme de réarrangement est donc exponentiellement long, comme pour un polymère branché (équation 3.242 ci-dessus) ⁴².

Le mécanisme de réarrangement des bras d'un polymère branché ou de chaînes linéaires greffées est très long (équation 3.243). Le mécanisme de renouvellement du tube, dû à la reptation des chaînes environnantes, est bien souvent plus rapide et donc prépondérant lorsque celles-ci sont linéaires ⁴³. En revanche, dans un fondu de polymères branchés, les molécules environnantes ne peuvent pas relaxer plus vite, puisqu'elles-mêmes sont branchées. La relaxation se fait alors progressivement, depuis les extrémités de chaînes jusqu'au plus près des points de branchement, dans une hiérarchie bien précise de mécanismes assez bien séparés temporellement (puisque les temps sont exponentiellement longs, équation 3.242). Ces relaxations successives donnent lieu à un élargissement progressif du diamètre effectif de tube au cours du temps (puisque les extrémités libres ne jouent plus aucun rôle d'enchevêtrement aux échelles de temps suffisamment longues, du fait de leur propre relaxation). Une étude détaillée de ces mécanismes dépasserait le cadre de cette présentation; on pourra consulter la référence [67] et les travaux qui y sont cités.

⁴²Ce résultat nous servira dans l'étude du glissement d'un fondu sur une surface greffée, au chapitre 5.

⁴³Le mécanisme de renouvellement du tube fait l'objet du paragraphe 5.5.2.