

Thermodynamique des solutions de polymères

par G. WEILL,

Centre de recherches sur les macromolécules
6, rue Boussingault - 67083 Strasbourg Cedex.

Ce chapitre est abordé avec le souci de montrer comment une modélisation simple des solutions de polymères conduit à une théorie à deux paramètres, permettant en particulier de prévoir les conditions de solubilité d'un couple polymère-solvant.

1) ASPECT THERMODYNAMIQUE GENERAL DE LA SOLUBILITE ET DE LA SEPARATION DE PHASE.

L'enthalpie libre d'un mélange de deux constituants peut s'écrire :

$$G = N_1 G_1^0 + N_2 G_2^0 + \Delta G_m \quad (1)$$

où N_i est le nombre de molécules du constituant i , d'enthalpie libre à l'état pur G_i^0 . ΔG_m est l'enthalpie libre du mélange :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m. \quad (2)$$

Les propriétés de solubilité ou de démixtion du mélange peuvent se déduire de la variation de ΔG_m avec la température et la fraction molaire $x_2 = N_2/(N_2 + N_1)$ du « soluté » 2 dans le « solvant » 1, ou de celle du potentiel chimique d'excès :

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} \quad (3)$$

Plusieurs variations possibles de G et de μ_1 en fonction de x_2 sont données schématiquement sur la fig. 1 :

— Si l'enthalpie libre de mélange $\Delta G_m = f(x_2)$ présente un seul minimum, le mélange est miscible en toutes proportions. Il y correspond une décroissance monotone de μ_1 en fonction de x_2 .

— Si l'enthalpie libre de mélange présente en fonction de x_2 deux minimums (et donc un maximum et deux points d'inflexion intermédiaires), μ_1 n'est plus une fonction décroissante monotone de x_2 . Pour une composition x comprise entre x_1 et x_2 , le système abaissera son enthalpie libre en se séparant en deux

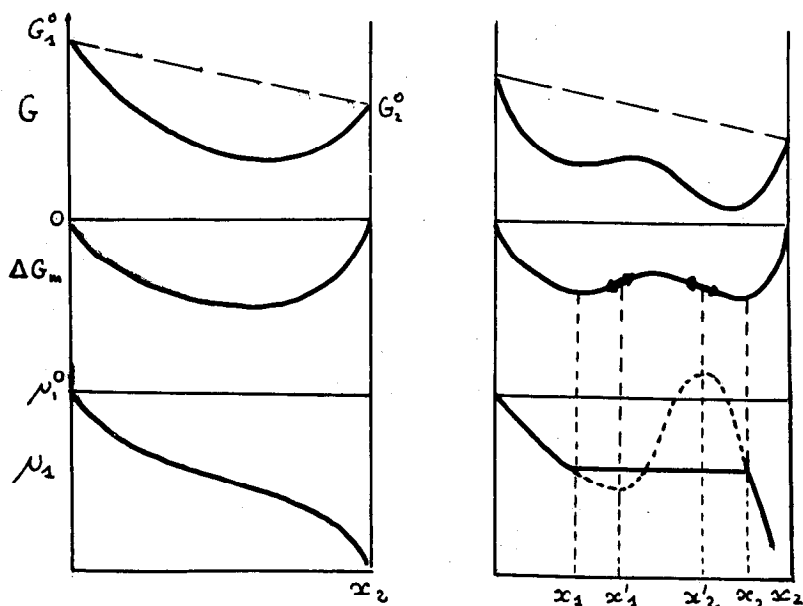


Fig. 1

phases de composition x_1 et x_2 . Le phénomène de démixtion est métastable pour les compositions comprises entre x_1 et x'_1 , x'_2 et x_2 , stable entre x'_1 et x'_2 .

L'évolution de la solubilité avec la température dépend de $\Delta G_m(x)$ avec la température. On utilise un diagramme donnant la position de x_1 et x_2 (éventuellement x'_1 et x'_2) en fonction de la température. On peut rencontrer différents types de diagrammes comme indiqué sur la fig. 2 :

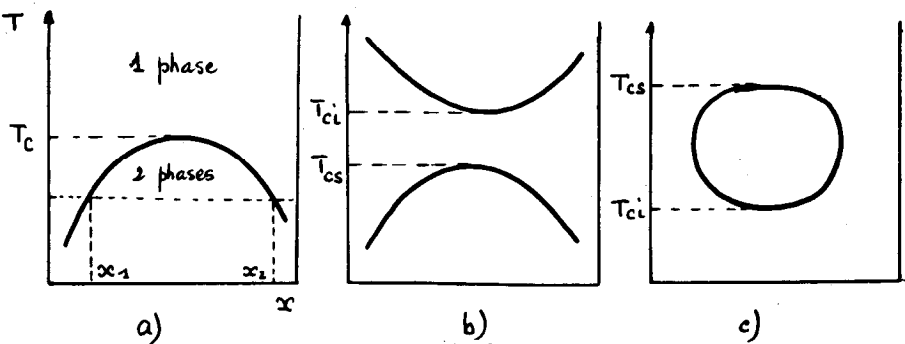


Fig. 2

a) est le cas le plus fréquent : le système devient miscible en toutes proportions aux températures supérieures à la température critique T_c . Celle-ci est définie par la coalescence des deux minimums, du maximum et des deux points d'inflexion de la courbe $\Delta G_m(x)$. La condition mathématique donnant T_c s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x}\right)_{T_c, x_c} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 x}\right)_{T_c, x_c} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x^3}\right)_{T_c, x_c} = 0$$

ou :

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial x}\right)_{T_c, x_c} = \left(\frac{\partial^2 \Delta \mu}{\partial x^2}\right)_{T_c, x_c} = 0 \quad (4)$$

b) Dans certains cas (en particulier pour les polymères), le système miscible en toutes proportions au-dessus d'une première température critique « supérieure » T_{cs} , démixte à nouveau au-dessus d'une nouvelle température critique « inférieure » T_{ci} .

c) Dans d'autres cas enfin, la courbe de démixtion est une courbe fermée, le système étant miscible en toutes proportions aux températures inférieures à T_{ci} ou supérieures à T_{cs} ($T_{ci} < T_{cs}$).

La prévision de la solubilité d'un système à deux constituants repose donc sur l'élaboration d'un modèle permettant le calcul de ΔG_m , c'est-à-dire de ΔS_m et ΔH_m .

2) LE MODELE DU RESEAU POUR DEUX COMPOSANTS MICRO-MOLECULAIRES.

a) Solutions athermiques.

On suppose l'enthalpie de mélange nulle ($\Delta H_m = 0$) et le volume du mélange égal à la somme de celui des constituants ($\Delta V_m = 0$). L'approximation la plus simple au calcul de l'entropie de mélange consiste alors à considérer les molécules comme occupant les cases toutes identiques d'un réseau régulier et d'écrire le nombre de manières Ω_m , de répartir N_1 molécules de solvant et N_2 de soluté dans les $(N_1 + N_2)$ cases.

L'analyse combinatoire fournit directement :

$$\Omega_m = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

$$\Delta S_m = k \text{ Log } \Omega$$

puisque, pour les constituants purs, $\Omega = 1$ et $\text{Log } \Omega = 0$.

En utilisant pour $\text{Log } \Omega_m$ la formule de Stirling :

$$\Delta S_m = k [(N_1 + N_2) \text{ Log } (N_1 + N_2) - N_1 - N_2 - N_1 \text{ Log } N_1 \dots \\ \dots + N_1 - N_2 \text{ Log } N_2 + N_2]$$

$$\begin{aligned}
 &= -k \left[N_1 \log \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \log \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right] \\
 &= -k [N_1 \log (1 - x_2) + N_2 \log x_2].
 \end{aligned}$$

En ramenant à une mole de solution ($N_1 + N_2 = \mathcal{N}$) :

$$\Delta S_m = -R [(1 - x_2) \log (1 - x_2) + x_2 \log x_2] \quad (5)$$

$$\Delta G_m = +RT [(1 - x_2) \log (1 - x_2) + x_2 \log x_2] \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \mu_1 &= RT \left[\log (1 - x_2) + \frac{N_1}{1 - x_2} \frac{\partial (1 - x_2)}{\partial N_1} + \frac{N_2}{x_2} \frac{\partial x_2}{\partial N_1} \right] \\
 &= RT \log (1 - x_2) \quad (7)
 \end{aligned}$$

ΔG_m est bien négatif et $\Delta \mu_1$ est une fonction continûment décroissante de x_2 . Il y a miscibilité totale à toute température. Pour x_2 petit :

$$\Delta \mu_1 = -RT x_2 \left[1 - \frac{1}{2} x_2 + \dots \right]. \quad (8)$$

Il existe dans le développement de $\Delta \mu_1$ un deuxième coefficient du viriel lié au fait que, dans le modèle, une case déjà occupée ne peut plus l'être par une autre molécule (volume exclu).

b) Solutions régulières.

On conserve $\Delta V_m = 0$ mais l'on introduit $\Delta H_m \neq 0$. Bien que l'existence d'une enthalpie de mélange implique des interactions w_{ij} différentes entre les couples de molécule 11, 22 et 12, et donc une probabilité de distribution des molécules dans les cases du réseau, pondérée par des facteurs de Boltzmann $\exp - (w_{ij}/kT)$, on suppose leurs différences assez faibles pour pouvoir conserver pour l'entropie de mélange la valeur calculée pour une solution athermique. On peut alors ainsi exprimer l'enthalpie de mélange à partir du nombre moyen de contacts entre molécules de chaque type. Si chaque case possède Z voisines,

l'énergie de contact pour les constituants purs s'écrit $\frac{N_i Z}{2} w_{ii}$.

Pour le mélange, elle devient :

$$\frac{N_1 Z}{2} \left[\frac{N_1}{N_1 + N_2} w_{11} + \frac{N_2}{N_1 + N_2} w_{12} \right] + \frac{N_2 Z}{2} \left[\frac{N_2}{N_1 + N_2} w_{22} + \frac{N_1}{N_1 + N_2} w_{12} \right]$$

Par différence (mélange — 2 corps purs) :

$$\Delta H_m = Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \left[w_{12} - \frac{w_{11}}{2} - \frac{w_{22}}{2} \right]$$

et pour une mole de mélange :

$$\Delta H_m = \mathfrak{N} Z x_2 (1 - x_2) [Z \Delta w]. \quad (9)$$

Dans le cas de molécules peu polaires, la contribution essentielle à l'énergie d'interaction vient des forces attractives de dispersion, résultant de l'interaction entre dipôle fluctuant d'une molécule et polarisabilité α de l'autre.

w_{ij} est alors négatif et proportionnel à $\alpha_i \alpha_j$ de sorte que :

$$w_{12} \simeq (w_{11} \cdot w_{22})^{1/2}$$

$$\text{et} \quad \Delta w = [|w_{11}|^{1/2} - |w_{22}|^{1/2}]^2 \geq 0. \quad (10)$$

Le mélange est endothermique ($\Delta H_m > 0$). Une enthalpie de mélange négative (mélange exothermique) reflète généralement l'existence d'interactions spécifiques (forts moments dipolaires permanents, liaisons hydrogène).

En introduisant (5) et (9) dans (2) :

$$\Delta G_m = RT [(1 - x_2) \text{Log} (1 - x_2) + x_2 \text{Log} x_2] \dots \\ \dots + x_2 (1 - x_2) Z \Delta w. \quad (11)$$

On en tire les conditions critiques de miscibilité déduites de 4 :

$$\frac{Z \Delta w}{RT_c} = 2 \quad x_c = \frac{1}{2}. \quad (12)$$

Si $\frac{Z \Delta w}{RT} < 2$, le système est miscible en toutes proportions.

La variation du potentiel chimique du solvant devient :

$$\Delta \mu_1 = RT \text{Log} (1 - x_2) + x_2^2 Z \Delta w. \quad (13)$$

Aux faibles valeurs de x_2 :

$$\Delta \mu_1 = -RT x_2 + \left(Z \Delta w - \frac{RT}{2} \right) x_2^2. \quad (14)$$

En exprimant x_2 en terme de concentration en masse par unité de volume du soluté de masse moléculaire M (14) devient, $\bar{v}_1$ étant le volume spécifique partiel du solvant :

$$\Delta \mu_1 = \frac{RT}{M} \bar{v}_1 C + \left(Z \Delta w - \frac{RT}{2} \right) \left(\frac{\bar{v}_1}{M} \right)^2 C^2. \quad (15)$$

On voit que la mesure de $\Delta \mu_1$ en fonction de C et l'extrapolation de $\Delta \mu_1 / C$ à $C = 0$ fournit la masse moléculaire et le second coefficient du viriel. $\Delta \mu_1$ est lié de manière simple à la variation de la pression de vapeur du solvant au-dessus de la solution (tonométrie, ébulliométrie) ou à la variation de la température

de fusion (cryoscopie). La sensibilité de ces méthodes décroît avec la masse. Même avec la sensibilité des appareillages modernes, on ne peut guère les utiliser que jusqu'à des masses de l'ordre de 10 000.

3) LE MODELE DU RESEAU POUR UNE SOLUTION DE MACROMOLECULES EN CHAÎNE.

On peut effectuer un calcul relativement simple de l'entropie et de l'enthalpie de mélange en subdivisant la macromolécule en r segments librement articulés de volume comparable à celui du solvant. r est proportionnel au degré de polymérisation. La forme des résultats obtenus est en première approximation conforme à l'expérience et les paramètres qu'ils contiennent peuvent être réinterprétés pour tenir compte d'écarts liés à la sursimplification du modèle.

a) Calcul de l'entropie de mélange.

On l'effectue comme précédemment dans l'hypothèse : $\Delta H_m = 0$ $\Delta V_m = 0$. On raisonne sur N_1 molécules de solvant et N_2 molécules occupant $N_2 r$ cases du réseau. On doit tenir compte de la continuité de la chaîne qui impose qu'après avoir placé dans une case un segment d'une chaîne, on place dans deux des Z cases voisines, les segments adjacents le long de la chaîne. Ceci réduit de manière évidente le nombre de combinaisons par rapport à un mélange de $N_0 = N_1 + N_2 r$ micromolécules.

Supposons que i molécules en chaîne aient déjà été placées dans le réseau. On place le premier segment de la $(i + 1)^{\text{me}}$, ce que l'on peut faire de $(N_0 - r_i)$ manières. Le deuxième chaînon devra être placé dans l'une des Z cases voisines mais celles-ci ont déjà une probabilité f_i d'être occupées par l'un des segments des i premières chaînes. Le troisième segment ne pourra occuper que l'une des $(Z - 1)$ cases adjacentes, l'une étant occupée par le premier. Le nombre de manières de placer la $(i + 1)^{\text{me}}$ chaîne s'écrit alors :

$$\begin{aligned} v_{i+1} &= (N_0 - r_i) Z (1 - f_i) (Z - 1) (1 - f_i) \dots \\ &= (N_0 - r_i) Z (Z - 1)^{r-2} (1 - f_i)^{r-1}. \end{aligned}$$

Cette expression contient déjà, en fait, plusieurs approximations :

- on a supposé F_i uniforme alors que les segments appartenant à une même chaîne sont corrélés en position et que la densité en chaînons fluctue fortement en solution diluée. L'approximation est donc valable pour une solution semi-diluée où la densité en segment devient pratiquement uniforme,
- on a négligé l'existence de conformation de la chaîne présentant des boucles revenant sur elles-mêmes.

Aller au-delà de ces approximations implique des calculs beaucoup plus compliqués et dans la logique de ce qui a été dit on privilégie ici, la simplicité du modèle et du calcul, quitte à réinterpréter les paramètres. On peut alors remplacer $Z(Z-1)^{r-2}$ par $(Z-1)^{r-1}$ et prendre pour f_i la valeur correspondant à une distribution uniforme $f_i = r_i/N_0$. On a alors :

$$\begin{aligned} v_{i+1} &= (N_0 - r_i)(Z-1)^{r-1} \left(1 - \frac{r_i}{N_0}\right)^{r-1} \\ &= (N_0 - r_i)^r \left(\frac{Z-1}{N_0}\right)^{r-1} \\ \Omega &= \frac{1}{N_2!} \prod_{i=0}^{N_2-1} v_{i+1} \end{aligned}$$

La première factorielle tient compte de l'indiscernabilité des différentes chaînes. On calcule alors à l'aide de la formule de Stirling :

$$\begin{aligned} \text{Log } \Omega &= N_2 - N_2 \text{Log } N_2 + \sum_{i=0}^{N_2-1} r \text{Log } (N_0 - r_i) \dots \\ &\dots + N_2(r-1) [\text{Log } (Z-1) - \text{Log } N_0] \end{aligned}$$

En remplaçant la somme par une intégrale et après deux changements de variable ($N_0 - r_i = v$; $\text{Log } v = v$), on obtient :

$$\text{Log } \Omega = N_2(r-1) \text{Log } \frac{Z-1}{e} - N_1 \text{Log } \frac{N_1}{N_0} - N_2 \text{Log } \frac{N_2}{N_0}.$$

Le cas $N_2 = 0$ correspond au solvant pur $\text{Log } \Omega_1 = 0$.

Le cas $N_1 = 0$ correspond au polymère fondu :

$$\text{Log } \Omega_2 = N_2(r-1) \text{Log } \frac{Z-1}{e} - N_2 \text{Log } r.$$

L'entropie de mélange devient :

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= k [\text{Log } \Omega - \text{Log } \Omega_1 - \text{Log } \Omega_2] \\ &= -k \left[N_1 \text{Log } \frac{N_1}{N_0} + N_2 \text{Log } \frac{N_2 r}{N_0} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

En introduisant la fraction de volume $\phi_2 = \frac{N_2 r}{N_1 + N_2 r}$ du soluté :

$$\Delta S_m = -k [N_1 \text{Log } (1 - \phi_2) + N_2 \text{Log } \phi_2] \quad (17)$$

En comparant à une solution de petites molécules, on remarque que x_2 a été remplacé par ϕ_2 et que l'entropie de mélange est comme prévu plus faible.

b) Calcul de l'enthalpie de mélange.

En remarquant que chaque segment (sauf aux extrémités) a obligatoirement deux voisins de même nature, on transforme facilement la relation (9) en remplaçant Z par $Z-2$ et N_2 par $N_2 r$.

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= N_1 (Z-2) \frac{N_2 r}{N_1 + N_2 r} \Delta w \\ &= N_1 \phi_2 kT X_{12} = N_0 \phi_2 (1 - \phi_2) kT X_{12}\end{aligned}\quad (18)$$

X_{12} est le paramètre d'interaction thermodynamique du couple solvant soluté. Dans le cas où Δw est de la forme donnée en (10), on peut écrire, V étant le volume de la solution et V_i^o le volume molaire partiel du constituant i :

$$\Delta H_m = V \phi_2 (1 - \phi_2) (\delta_1 - \delta_2)^2$$

où :

$$\delta_i = \left[\frac{w_{ii} (Z-2)}{2 V_i^o} \right]^{1/2}$$

est un paramètre de solubilité qui peut être déduit pour chaque groupe d'atomes de la chaleur de vaporisation de liquides simples. On peut ainsi calculer pour un polymère donné δ_2 en additionnant les valeurs des groupes chimiques constitutifs et la comparer à la valeur de δ_1 pour le solvant envisagé et en déduire :

$$X_{12} = \frac{V_i^o}{RT} (\delta_1 - \delta_2).$$

c) Potentiel chimique des solutions diluées.

En introduisant dans (2) les expressions (17) et (18), on obtient :

$$\Delta G_m = kT [N_1 \text{Log} (1 - \phi_2) + N_2 \text{Log} \phi_2 + X_{12} N_1 \phi] \quad (19)$$

$$\begin{aligned}\Delta \mu_1 &= kT \left[\text{Log} (1 - \phi_2) - \frac{N_1}{1 - \phi_2} \frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} + \frac{N_2}{\phi_2} \frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + X_{12} \phi_2 + X_{12} N_1 \frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} \right].\end{aligned}$$

Comme

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} = - \frac{\phi}{N_0}$$

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1 &= kT \left[\text{Log}(1-\phi) + \frac{\phi}{1-\phi} \frac{N_1}{N_0} - \frac{N_2}{N_0} + X_{12} \phi \left(1 - \frac{N_1}{N_0} \right) \right] \\ &= kT \left[\text{Log}(1-\phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) + X_{12} \phi^2 \right] \quad (20)\end{aligned}$$

Pour de faibles valeurs de ϕ_2 :

$$\Delta\mu_1 = -kT \left[\frac{\phi}{r} + \phi^2 \left(\frac{1}{2} - X_{12} \right) + \dots \right] \quad (21)$$

En exprimant ϕ en fonction de la concentration et du volume

molaire partiel du soluté $\bar{v}_2$: $\phi = \frac{c\bar{v}_2}{M}$ $r = \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}$ et pour

une mole, on a :

$$\Delta\mu_1 = -RT \left[\frac{c\bar{v}_1}{M} + \left(\frac{\bar{v}_2}{M} \right)^2 \left(\frac{1}{2} - X_{12} \right) c^2 \right] \quad (22)$$

La quantité $\Delta\mu_1$ est directement liée à des grandeurs expérimentales comme l'abaissement du point de fusion, la différence des pressions de vapeur et des températures d'ébullition, la pression osmotique. L'étude de ces grandeurs conduit donc à la détermination de M et de X_{12} . Considérons par exemple la pression osmotique :

$$\pi = - \frac{\Delta\mu_1}{\bar{v}_1} \quad (23)$$

On obtient, en utilisant la relation (22) :

$$\begin{aligned}\pi &= RT \left[\frac{c}{M} + \left(\frac{\bar{v}_2}{M} \right)^2 \frac{1}{\bar{v}_1} \left(\frac{1}{2} - X_{12} \right) c^2 + \dots \right] \quad (24) \\ \frac{\pi}{c} &= RT \left[\frac{1}{M} + A_2 c + \dots \right].\end{aligned}$$

Une mesure de pression osmotique fournit simultanément la masse moléculaire et le deuxième coefficient du viriel A_2 . Les appareils actuels permettent des mesures de masse jusqu'à des valeurs de près de 100 000. Il est intéressant de noter que la masse moyenne obtenue est comme pour toute mesure tonométrique la masse moyenne en nombre. En effet s'il entre un mélange d'espèces de concentration c_i et de masse M_i :

$$\pi_{c \rightarrow 0} = RT \sum_i \frac{c_i}{M_i} = RT \sum \frac{N_i M_i}{M_i}$$

$$\frac{\pi}{c} = RT \frac{\sum N_i}{\sum N_i M_i} = RT \frac{1}{\sum N_i M_i / \sum N_i} = \frac{RT}{M_n}$$

d) Relation entre la valeur de X_{12} et la solubilité.

En écrivant les conditions critiques de miscibilité à partir de (20) :

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \phi_2} \right)_{\phi_2 c, T_c} = \left(\frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right)_{\phi_2 c, T_c} = 0.$$

On obtient :

$$\frac{1}{1 - \phi_c} - \left(1 - \frac{1}{r} \right) - 2 X_{12 c} \phi_c = 0$$

$$-\frac{1}{(1 - \phi_c)^2} + 2 X_{12 c} = 0$$

$$\text{d'où : } \phi_c = \frac{1}{1 + \sqrt{r}}; \quad X_{12 c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r}} \right)^2$$

r étant généralement grand, on aura :

$$\phi_{2c} \ll 1/2; \quad \frac{1}{2} - X_{12} \sim \frac{1}{\sqrt{r}}. \quad (25)$$

On voit que le maximum de la courbe de solubilité (fig. 3) correspond à une composition voisine du solvant pur. La courbe

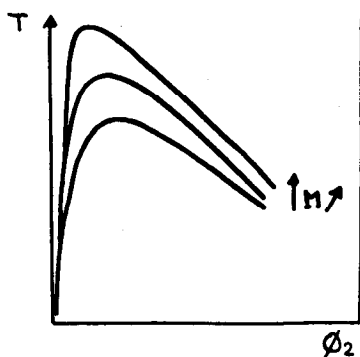


Fig. 3

de démixtion est très dissymétrique. Lorsqu'on abaisse la température pour augmenter la valeur de X_{12} , il y aura séparation d'une phase concentrée en polymère (coacervat) et d'une phase très diluée en polymère. Il ne s'agit pas vraiment d'une précipitation du polymère.

La température critique est une fonction de la masse et décroît lorsque la masse diminue.

L'expérience montre que le paramètre X_{12} n'est pas simplement proportionnel à T^{-1} . Il incorpore en fait toutes les insuffisances du modèle. On peut alors donner à X_{12} la signification d'une enthalpie libre :

$$X_{12}T = a - bT$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} - X_{12} &= \frac{1}{2} + b - \frac{a}{T} \dots \\ &= \left(\frac{1}{2} + b \right) \left(1 - \frac{a}{\frac{1}{2} + b} \cdot \frac{1}{T} \right) \\ &= \psi \left(1 - \frac{\vartheta}{T} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

ϑ a les dimensions d'une température. C'est, suivant les relations (24) et (25) :

- la température à laquelle le deuxième coefficient du viriel devient nul,
- la température critique de démixtion d'une solution de polymère de masse infinie.

Pour des masses plus faibles, la température critique de démixtion devient : $T_c = \vartheta \left(1 - \frac{1}{\sqrt{r}} \right)$. En assimilant r au degré

de polymérisation, on prévoit par exemple pour le mélange polystyrène-cyclohexane $\vartheta = 307,5^\circ\text{K}$ qu'un polymère de masse 10^6 aura une température critique inférieure d'environ 3° à la température ϑ . On voit que dans un mélange de polymères de masse différente en solution diluée, un abaissement de température et l'addition simultanée d'un non solvant peuvent être réglés de manière à faire augmenter par étape X_{12} . On sépare à chaque palier un coacervat enrichi en masses moléculaires les plus élevées. C'est le principe du fractionnement des polymères.

Nous avons signalé précédemment l'existence de diagrammes de solubilité présentant une température critique supérieure. On ne peut rencontrer deux températures critiques que si X_{12} est une fonction non monotone de la température, de telle sorte que

$\frac{1}{2} - X_{12}$ passe deux fois par la valeur $r^{-1/2} \sim 0$. Ceci impose

par exemple que b soit une fonction croissante de la température. C'est effectivement ce que l'on trouve lorsque l'on tient compte du changement de volume de la solution ($\Delta V_m \neq 0$). On doit alors tenir compte de la partie non combinatoire de l'entropie que l'on peut associer aux degrés de liberté de la molécule dans une case du réseau dont la taille change lors du mélange et de la dilatation thermique. La variation de distance moyenne entre les particules rend également Δw dépendant de la température. Des modèles basés sur la prise en compte de tels effets ont été développés.

4) PARAMETRE D'INTERACTION THERMODYNAMIQUE ET EFFET DE VOLUME EXCLU.

Le développement du potentiel chimique d'excès Δu_1 en fonction de la concentration est tout à fait analogue au développement de la pression d'un gaz réel en fonction du volume aux faibles pressions :

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \dots \right)$$

où B est le second coefficient du viriel. La thermodynamique statistique lie B à l'existence d'un potentiel d'interaction $v(r)$ entre molécules :

$$B = \frac{N}{2} \int_0^\infty \left[1 - \exp \left(-\frac{v(r)}{kT} \right) \right] 4\pi r^2 dr$$

$v(r)$ est répulsif à courte distance (impénétrabilité) et attractif aux grandes distances (forces de dispersion). Il existe une valeur de la pression et de la température (point de Boyle-Mariotte) où B s'annule par compensation des effets à courte et longue distances.

De manière absolument analogue, l'existence d'un second coefficient du viriel en solution résulte des interactions entre molécules de soluté. La partie répulsive est donnée par le modèle du réseau (impossibilité d'occuper une case déjà remplie par une autre molécule), la partie attractive par l'existence du terme X_{12} et d'une enthalpie de mélange. Elle reflète la balance des interactions des molécules de soluté entre elles, de solvant entre elles et de solvant et de soluté. Mais dans une solution diluée de polymères, l'interaction résultante, caractérisée par le signe de $\left(\frac{1}{2} - X_{12} \right)$ ou de la différence de température $T - \theta$, a un double effet :

- sur les corrélations entre segments d'une même chaîne,
- sur les corrélations entre segments appartenant à des chaînes différentes.

Ces deux effets sont généralement rassemblés sous le terme d' « effets de volume exclu ». Ils se traduisent, par exemple dans le cas d'un bon solvant ($X < 1/2$) par :

- une répulsion entre les chaînons d'une même chaîne, qui perturbe la statistique gaussienne et augmente les dimensions moyennes,
- une répulsion entre pelotes, le recouvrement des densités locales de segment qui les constituent étant thermodynamiquement défavorable.

Dans un mauvais solvant, entre la température θ et la température de démixtion pour la concentration considérée, les chaînes auront tendance à se contracter sur elles-mêmes et à s'attirer entre elles.

On conçoit donc que la mesure du second coefficient du viriel fournisse les paramètres thermodynamiques ψ et θ nécessaires pour calculer les dimensions d'une chaîne dans un solvant à une température différente du point θ (celui-ci peut d'ailleurs correspondre à une température virtuelle, le solvant ayant cristallisé à cette température).

On désigne par α , coefficient de gonflement, le rapport des dimensions à la température T à celles que l'on mesurerait au point θ . La forme de la variation de α avec la masse moléculaire au voisinage du point θ , et très loin du point θ , peut être obtenue à l'aide de deux raisonnements simples :

a) au voisinage du point θ , la dilatation de la chaîne varie avec le nombre de contacts entre chaînons. En négligeant toute fluctuation dans la distribution des segments (hypothèse de champ moyen), ce nombre est égal au produit du nombre de segments N par la probabilité de contact, proportionnelle à la densité N/V . Le volume V d'une chaîne étant proportionnel à la dimension moyenne R^3 , et R étant au point θ proportionnel à $N^{1/2}$ le nombre de contacts est proportionnel à $N^{1/2}$ et $\alpha = 1 + a M^{1/2}$;

b) loin du point θ , on ne peut plus supposer que la statistique est celle au point θ . On peut supposer que R suit une autre loi de puissance $R \propto N^\nu$. On peut alors interpréter le gonflement comme résultant de l'équilibre entre deux effets antagonistes :

- l'énergie de répulsion, proportionnelle comme précédemment à N^2/R^3 , avec $R \propto N^\nu$,
- une énergie de rappel élastique liée à la variation d'entropie associée à une dilatation des dimensions (voir élasticité du caoutchouc) :

$$\Delta G_{\text{elast}} = -T \Delta S_{\text{elast}} \propto \frac{3 h^2}{2 \langle h^2 \rangle} \propto \frac{R^2}{R^2 \theta} \propto \frac{R^2}{N}.$$

A l'équilibre, la somme des forces obtenues en décrivant les deux énergies par rapport à R est nulle, ce qui impose :

$$\begin{aligned} N^2 (-3 R^{-4}) &\propto 2 R N^{-1} \\ R^5 &\propto N^3 \\ \nu &= 3/5. \end{aligned} \quad (27)$$

Ce résultat coïncide avec celui de théories plus élaborées qui tiennent compte des fluctuations. Celles-ci sont particulièrement importantes dans les solutions de polymères, comme le montre la loi de probabilité gaussienne pour l'écart entre les extrémités de la chaîne dont la moyenne est égale à l'écart-type. Cette situation est celle que l'on rencontre au voisinage des points critiques et les théories modernes établissent une parenté étroite entre le comportement des polymères et celui, par exemple, de composés ferromagnétiques au voisinage du point de Curie, en utilisant un formalisme valable pour tous les phénomènes critiques (groupe de renormalisation).

Un calcul détaillé fournit les coefficients numériques où n'apparaissent que deux grandeurs caractéristiques du système :

- l'écart quadratique Nb^2 entre les extrémités de la chaîne en l'absence de volume exclu,
- un paramètre thermodynamique :

$$2 N^2 \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{V_s^2}{V_o}$$

où V_s et V_o sont les volumes respectifs d'un segment et d'une molécule du solvant.

5) MELANGES BINAIRES DE POLYMERES A L'ETAT SOLIDE.

On peut facilement généraliser l'expression de l'énergie libre de mélange (19) au cas d'une solution d'un polymère 2 dans un autre polymère 3. Si N_i et r_i sont le nombre et le degré de polymérisation du polymère i , le nombre de molécules de solvant 1 étant nul :

$$\Delta G_m = kT [N_1 \text{Log } \phi_2 + N_3 \text{Log } \phi_3 + (N_2 r_2 + N_3 r_3) X_{23} \phi_2 \phi_3] \quad (28)$$

En se ramenant à une mole en segments de type 2 et 3, on a :

$$\Delta G_m = RT \left[\frac{\phi_2}{r_2} \text{Log } \phi_2 + \frac{\phi_3}{r_3} \text{Log } \phi_3 + X_{23} \phi_2 \phi_3 \right] \quad (29)$$

Le terme d'entropie de mélange est beaucoup plus petit que dans le cas où l'un des constituants est une petite molécule. Il

ne compense généralement plus le terme enthalpique et l'enthalpie libre de mélange devient positive. Ceci explique que les polymères soient, dans la plupart des cas, essentiellement non miscibles.

La précipitation d'une microphase d'un polymère dont la température de transition vitreuse T_g est inférieure à la température ordinaire dans une matrice d'un autre polymère dont T_g est supérieur à la température ordinaire est utilisée pour l'obtention d'un matériau « choc ». La propagation d'une fracture dans la matrice vitreuse est stoppée dans la phase caoutchoutique. La recherche d'« alliages » homogènes, pouvant présenter des propriétés mécaniques nouvelles pousse à la recherche de couples de polymères pour lesquels X_{23} soit anormalement bas en raison d'une forte polarité ou d'interactions spécifiques.
