

Viscosité des solutions de polymères

par G. WEILL,

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

La viscosité particulièrement élevée de leurs solutions, même relativement diluées constitue l'une des propriétés les plus caractéristiques des macromolécules en chaîne, qui a historiquement conduit à démontrer leur caractère covalent. Elle joue un rôle dans de nombreux phénomènes — comme par exemple la cinétique de polymérisation où la viscosité du milieu croît rapidement avec le degré de conversion — et applications technologiques — comme l'utilisation de solutions aqueuses de polymères de grande masse en récupération secondaire du pétrole. Mais c'est aussi l'une des plus simples méthodes de caractérisation des polymères. Dépendant à la fois de la masse et des dimensions des molécules, elle peut être combinée à d'autres mesures hydrodynamiques, comme la diffusion brownienne et la vitesse de sédimentation, pour fournir une valeur absolue de la masse moléculaire.

1) VISCOSITE INTRINSEQUE.

La grande viscosité de leurs solutions constitue l'une des premières propriétés qui ont historiquement conduit à démontrer le caractère covalent des enchaînements d'atomes constituant les macromolécules.

On caractérise la viscosité η d'une solution de concentration c dans un solvant de viscosité η_0 à l'aide de la viscosité intrinsèque $[\eta]$:

$$[\eta] = \eta_0 [1 + [\eta]c + Ac^2 + \dots] \quad (1)$$

On mesure donc $[\eta]$ par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite : $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$. On définit également la viscosité

relative : η/η_0 , la viscosité spécifique : $[(\eta/\eta_0) - 1]$ et la viscosité inhérente : $\text{Ln } \eta/\eta_0 c$.

$[\eta]$ a les dimensions de l'inverse d'une concentration. On fera attention à ce que les données numériques généralement exprimées en cm^3/g sont parfois données en décilitre/g.

En 1930, STAUDINGER proposait une relation empirique :

$$[\eta]^\infty M.$$

Les mesures absolues de masse ont montré que l'on devait écrire plus généralement :

$$[\eta] = KM^a \quad (2)$$

relation de MARK-HOUWINK.

Les valeurs de a pour les molécules en forme de pelote sont comprises entre 0,5 et 0,8 ; a vaut 1,8 pour un bâtonnet rigide.

Nous discuterons ici de l'origine de la viscosité d'un fluide et de l'augmentation de viscosité d'une solution ou suspension de particules, de la mesure de la viscosité et des théories permettant de relier les valeurs des paramètres K et a aux grandeurs moléculaires, de l'utilisation de la viscosité intrinsèque pour l'obtention des dimensions non perturbées, enfin des problèmes posés par les effets non newtoniens.

1.1. Viscosité et dissipation d'énergie.

La viscosité d'un fluide peut être caractérisée par la force nécessaire pour déplacer l'une par rapport à l'autre deux couches de liquides.

NAVIER-STOKES :

$$f = \eta \frac{du}{dy} A \quad (3)$$

$$\frac{du}{dy} \text{ gradient de vitesse.}$$

Dans un écoulement à gradient de vitesse constante, on prendra :

$$u = u_x = gy.$$

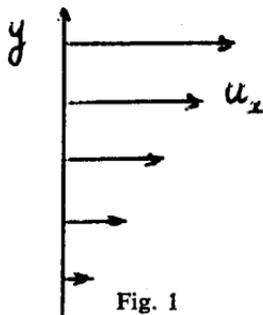


Fig. 1

En calculant le travail de la force par unité de temps et en intégrant sur toute l'épaisseur h du liquide :

$$\int \vec{f} \cdot \vec{du} = \eta g A \int g dy = \eta g^2 Ah$$

$$\rightarrow \eta = \frac{\text{énergie dissipée/unité temps} \times \text{unité volume}}{(\text{gradient de vitesse})^2} \quad (4)$$

dimension : $ML^{-1}T^{-1}$.

Si η est indépendant de g , le fluide est dit newtonien.

1.2. Viscosité intrinsèque de solutions de particules rigides.

L'introduction de particules dans la solution,

- crée des forces de dissipation supplémentaires,
- modifie le champ de vitesse.

Considérons une sphère entraînée par un liquide (fig. 2); la vitesse relative de son centre O par rapport au liquide est nulle.

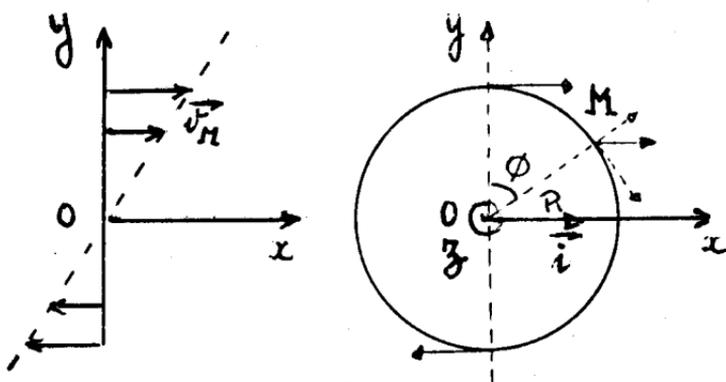


Fig. 2

Soit $R(Oxyz)$ un repère en translation. La vitesse d'un point du liquide par rapport à (R) est :

$$\vec{v}_M = g y \cdot \vec{i}$$

(en admettant que le champ des vitesses du liquide n'est pas perturbé par la présence de la sphère).

En raison des dimensions de la particule, celle-ci sera soumise à un couple, ce qui entraîne un mouvement de rotation de la sphère autour de l'axe Oz (fig. 2). On montre alors, qu'en régime stationnaire, la vitesse angulaire vaut :

$$\omega = \langle g \cos^2 \phi \rangle = \frac{g}{2}.$$

La dissipation d'énergie est essentiellement due à la rotation. Le calcul exact impose de résoudre les équations de l'hydrodynamique en tout point du liquide en respectant les conditions

aux limites à la surface de la particule (vitesse relative 0). C'est le calcul classique d'EINSTEIN qui donne pour une sphère :

$$[\eta] = 2,5 \frac{V}{M} \quad (5)$$

Si la densité est uniforme $[\eta] = 2,5$ quelle que soit la taille. Pour les ellipsoïdes de rapport d'axe p , on aura de même :

$$[\eta] = \frac{V}{M} \lambda(p) \quad (6)$$

où les valeurs de $\lambda(p)$ ont été tabulées pour les valeurs de $p >$ ou < 1 (ellipsoïdes allongés ou aplatis).

On peut interpréter l'effet d'une particule rigide dans l'écoulement en terme :

— d'une force \vec{F} proportionnelle à la vitesse du fluide non perturbé et à un coefficient de friction ζ proportionnel au rayon de la sphère (STOKES) :

$$\zeta = 6 \pi \eta_0 r \quad (7)$$

— d'une perturbation du champ de vitesse en un point situé à la distance r de la particule donnée par :

$$\vec{V}' = T \vec{F}$$

où T est le tenseur d'interaction hydrodynamique d'OSEEN proportionnel à r^{-1} .

1.3. Viscosité intrinsèque de solutions de particules flexibles.

Dans le cas d'une molécule en chaîne, on peut remplacer la chaîne par un ensemble de points de friction. Nous ne traiterons ici que des chaînes flexibles pour lesquelles on peut envisager deux situations extrêmes.

1.3.1. *On assimile la pelote à une sphère qui serait totalement imperméable au solvant.*

On peut alors appliquer le résultat d'EINSTEIN :

$$[\eta] \propto \frac{V}{M} \propto \frac{< \sigma^2 >^{3/2}}{M} \quad (8)$$

$$\propto M^{1/2} \quad \text{pour une pelote sans volume exclu,}$$

$$\propto M^3 v^{-1} \quad \text{pour une pelote avec volume exclu.}$$

1.3.2. *On assimile la pelote à un ensemble de points de friction et l'on néglige la perturbation du champ de vitesse due au terme d'OSEEN qui fait que chaque point de friction modifie*

le gradient de vitesse auxquelles sont soumis les autres (drainage libre).

La vitesse sur un segment placé en (x, y) du centre de masse est :

$$v = \frac{g}{2} (x^2 + y^2)^{1/2}$$

l'énergie dissipée par unité de temps est :

$$w = \zeta v \cdot v = \zeta g^2/4 (x^2 + y^2).$$

Pour toute la molécule en moyennant sur les conformations :

$$\langle w \rangle = N\zeta \frac{g^2}{4} \langle x^2 + y^2 \rangle = N\zeta \frac{g^2}{4} \frac{2}{3} \langle \varrho^2 \rangle = N\zeta g^2 \frac{\langle \varrho^2 \rangle}{6}.$$

Pour n molécules par unité de volume :

$$\langle w \rangle \propto nN \langle \varrho^2 \rangle.$$

En se reportant à la définition de la viscosité intrinsèque et à la formule (4), on établit ainsi, nN étant proportionnel à c , que :

$$\begin{aligned} [\eta] &\propto \langle \varrho^2 \rangle & (9) \\ &\propto M \text{ sans volume exclu,} \\ &\propto M^{2\nu} \text{ avec volume exclu.} \end{aligned}$$

Avec $\nu = 3/5$, on voit que la fourchette des prévisions théoriques est $0,5 < a < 1,2$. Il est important de savoir si les valeurs de a trouvées expérimentalement dans cette fourchette sont dues :

- à la rigidité des molécules non gaussiennes,
- à une perméabilité partielle au solvant,
- à des effets de volume exclu.

1.3.3. Théorie de Kirkwood et Risemann.

Cette théorie permet de calculer le supplément d'énergie dissipée par la présence des N chaînons de longueur l d'une chaîne flexible en les assimilant à des points de frictions sphériques et en incorporant la perturbation du champ de vitesse sur le chaînon i causée par la présence de $N-1$ autres chaînons.

Le résultat final s'écrit :

$$[\eta] = \frac{9\zeta \xi N^2 l^2}{36 \eta_0 M} F(x) \quad (10)$$

$x \propto N^{1/2} \xi \eta_0^{-1} l^{-1}$ mesure l'importance de l'interaction hydrodynamique et nous nous intéresserons aux deux cas limites :

$$x \rightarrow 0 \quad F(x) \rightarrow 1 \quad [\eta] = \frac{9 \zeta N}{6 \eta_0 M} \langle g_0^2 \rangle \propto M \quad (11)$$

résultat en accord avec celui du paragraphe précédent :

$$x \rightarrow \infty \quad F(x) \rightarrow \frac{1,259}{x} \quad [\eta] = 42,18 \cdot 10^{23} \frac{\langle g^2 \rangle^{3/2}}{M} \propto M^{1/2} \quad (12)$$

L'introduction de valeurs numériques montre que l'on est en général à des valeurs de x élevées, ce qui justifie l'hypothèse d'une sphère imperméable.

1.3.4. Effets de volume exclu (formule de Flory-Fox).

FLORY et FOX ont suggéré d'étendre de manière semi-empirique les résultats obtenus par KIRKWOOD et RIESEMANN pour une chaîne gaussienne et d'écrire :

$$[\eta] = \phi' \frac{\langle \varrho^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (13)$$

où $\langle \varrho^2 \rangle$ est le rayon de giration de la chaîne avec volume exclu. Cette formule donne des résultats assez satisfaisants au premier ordre. Cependant, si l'on mesure $\langle \varrho^2 \rangle$ par diffusion de la lumière :

$$\langle \varrho^2 \rangle \propto M^{\nu}$$

on s'aperçoit :

- 1) que la relation attendue entre les exposants des lois de puissance pour η et $\langle \varrho^2 \rangle$: $a = 3\nu - 1$ n'est pas bien vérifiée,
- 2) que la constante varie néanmoins assez largement d'un système à un autre.

On peut trouver l'origine de ce désaccord dans le fait que dans le calcul de la formule (10) interviennent deux moments de la distribution gaussienne des distances entre paires de segments. Pour une chaîne à volume exclu, la distribution n'est plus gaussienne et ce rapport est lui-même une fonction de N jusqu'à des valeurs élevées.

Une application : Additifs pour huiles viscostatiques.

Il peut être intéressant d'indiquer que l'augmentation de viscosité intrinsèque résultant d'une augmentation des effets de volume exclu liés à une élévation de température est mise à profit dans les huiles viscostatiques. On compense ainsi la diminution de la viscosité de l'huile avec la température à l'aide d'additifs macromoléculaires.

Remarque.

Dans la mesure où la relation (12) est approximativement vérifiée, on remarquera que le produit $[\eta] M$ est proportionnel au

volume hydrodynamique de la particule. Cette remarque trouvera son application dans la deuxième partie de ce chapitre.

1.4. Obtention des dimensions en solvant θ à partir de mesures en bon solvant.

Si l'on admet la relation entre $[\eta]$ et le rayon de giration que nous venons d'établir, il existe entre la viscosité intrinsèque dans un bon solvant et un solvant θ une relation :

$$[\eta] = [\eta]_{\theta} \alpha^3 = \phi' \frac{\langle \varrho^2_{\theta} \rangle^{3/2}}{M} \alpha^3 \quad (14)$$

où α est le facteur de gonflement défini au chapitre thermodynamique des solutions.

Si les effets de volume exclu ne sont pas trop grands (température pas trop éloignée de la température θ — N pas trop grand), on aura :

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 + a M^{1/2} \\ \alpha^m &= 1 + ma M^{1/2}. \end{aligned}$$

On en tire :

$$[\eta] = \phi'_0 \frac{\langle \varrho^2_{\theta} \rangle^2}{M} (1 + ma M^{1/2}) \quad (15)$$

et par exemple :

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = \phi'_0 \left[\frac{\langle \varrho^2_{\theta} \rangle}{M} \right]^{3/2} (1 + ma M^{1/2}) \quad (16)$$

Une extrapolation (STOCKMAYER-FIXMAN) de $\frac{[\eta]}{M^{1/2}}$ en $f(M^{1/2})$ à

$M = 0$ est :

— linéaire,

— l'ordonnée à l'origine $\rightarrow \phi' \frac{\langle \varrho^2_{\theta} \rangle^{3/2}}{M} \rightarrow$ permet de calculer

$\langle \varrho^2_{\theta} \rangle / M$ c'est-à-dire les dimensions de la chaîne en solvant θ .

L'accord est généralement assez bon dans les cas où la température θ est simultanément accessible et indique que l'énergie conformationnelle est assez peu sensible aux effets de solvant.

1.5. Effets de concentration.

Nous pouvons revenir maintenant sur la forme (1) de la dépendance en concentration de la viscosité relative. Les termes en c^2 traduisent en particulier les perturbations apportées au champ de vitesse vu par une pelote par la présence des autres pelotes.

On montre alors qu'il faut réécrire :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta] c + k' [\eta]^2 c^2 + \dots \quad (17)$$

Le calcul de k' (constante de HUGGINS) pose de grandes difficultés hydrodynamiques. Sur le plan expérimental, k' vaut de l'ordre de 0,5 à 0,7 en solvant θ et décroît de manière monotone jusqu'à 0,3 lorsque la qualité du solvant et donc les effets de volume exclu augmentent.

1.6. Viscosité non newtonienne.

L'étude de $[\eta]$ en fonction du gradient de vitesse g montre

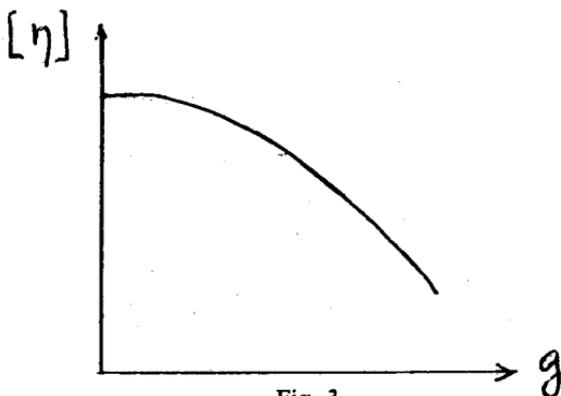


Fig. 3

que pour des valeurs élevées de N et g , $[\eta]$ est une fonction décroissante de g . Ce fait est expérimentalement important lorsqu'on travaille avec un viscosimètre capillaire : g est généralement assez grand à la paroi et les résultats peuvent être faussés pour les grandes masses (d'où des valeurs de a inexactes).

Sur le plan théorique, la viscosité non newtonienne — qui apparaît comme une conséquence de l'orientation pour des macromolécules rigides allongées — résulte de la déformabilité de la molécule. On a vu qu'une sphère rigide tournait avec une vitesse angulaire $g/2$ (sec^{-1}). Si le temps d'une rotation est long devant la vitesse de renouvellement des conformations, $[\eta]$ ne dépend pas de g . Mais si g est grand, le temps de rotation est court et peut devenir $<$ temps de renouvellement des conformations. On retrouve alors l'effet connu pour les particules rigides allongées. Cette explication simpliste montre néanmoins que le comportement non newtonien est lié à la dynamique interne de la chaîne, c'est-à-dire à la vitesse avec laquelle elle passe d'une conformation à une autre.

Le problème est compliqué car il suppose de :

- calculer les modes de relaxation d'une chaîne,
- de tenir compte de la variation de l'interaction hydrodynamique dans les configurations étirées.

1.7. Autres mesures hydrodynamiques.

Il est possible d'utiliser d'autres grandeurs hydrodynamiques pour caractériser les dimensions d'une macromolécule en solution. En particulier :

- la diffusion de translation,
- la sédimentation.

On peut considérer comme on l'a vu pour $[\eta]$ que la pelote macromoléculaire est une particule imperméable.

1.7.1. Autodiffusion de translation.

Le mouvement brownien de translation résulte des chocs aléatoires des molécules de solvant sur la particule. On comprend aisément, par analogie avec ce qui a été vu en statistique des chaînes que la distance quadratique moyenne $\langle l^2 \rangle$ parcourue par une particule est proportionnelle au nombre de chocs et donc au temps t . On pose :

$$\overline{l^2} = 2Dt.$$

On relie simplement D au coefficient de frottement ζ' d'une particule par la relation :

$$D = \frac{kT}{\zeta'} \quad (18)$$

Ecrivons en effet l'équation du mouvement d'une particule en présence d'une force $F(t)$ aléatoire (équation de LANGEVIN) :

$$m \frac{du}{dt} = -\zeta' u + F(t).$$

Raisonnons par simplicité à une dimension :

$$m \frac{d\dot{x}}{dt} = -\zeta' \dot{x} + F(t).$$

En multipliant par x :

$$\begin{aligned} mx \frac{d\dot{x}}{dt} &= -\zeta' x \dot{x} + x F(t) \\ &= m \left[\frac{d}{dt} (x \dot{x}) - \dot{x}^2 \right]. \end{aligned}$$

Prenons une moyenne sur l'ensemble des particules. L'équipartition de l'énergie donne $\langle m \dot{x}^2 \rangle = kT$. L'absence de corrélation entre la grandeur de la force aléatoire, son orientation et la position de la particule implique $\langle x F(t) \rangle = 0$. On a alors : en prenant la moyenne d'ensemble :

$$\langle m \dot{x}^2 \rangle = kT$$

$$\langle x F(t) \rangle = 0$$

$$m \frac{d}{dt} \langle x \dot{x} \rangle = kT - \zeta' \langle x \dot{x} \rangle$$

$$\langle x \dot{x} \rangle = \frac{kT}{\zeta'} \left(1 - e^{-\frac{\zeta}{m} t} \right) = \frac{1}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\zeta'} \left[t - \frac{1}{\zeta/m} \left(1 - e^{-\frac{\zeta}{m} t} \right) \right]$$

$$\text{pour } t > \frac{1}{\zeta'/m} \quad \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\zeta'} t = 2Dt.$$

Un raisonnement analogue peut être fait dans le cas du mouvement brownien de rotation. La valeur quadratique moyenne $\langle \theta^2 \rangle$ de l'angle dont a tourné une particule est une fonction linéaire du temps que l'on écrit :

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{t}{\tau_R} = 6D_R t$$

où τ_R est le temps de corrélation de rotation et D_R la constante de diffusion de rotation.

On peut calculer ζ' pour l'ensemble des chaînons à l'aide de la théorie de KIRKWOOD et RIESEMANN pour les chaînes gaussiennes.

$$\zeta' = \frac{N\zeta}{1 + \frac{8}{3}x}$$

Dans la limite de la pelote imperméable :

$$D = \frac{0,196}{6^{3/2}} \frac{kT}{\eta_0 \langle \theta^2 \rangle^{1/2}} \quad (19)$$

Pour une chaîne avec volume exclu, on notera que :

$$D \propto \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle \quad (20)$$

avec les restrictions apportées précédemment sur la proportionnalité entre $\langle \varrho^2 \rangle^{1/2}$ et $1/\langle \frac{1}{R} \rangle$. On comprend que si dans la limite asymptotique :

$$D \propto M^{-\nu} = M^{-0,6}$$

on trouve expérimentalement des exposants compris entre $-0,5$ et $-0,6$. D peut être mesuré par différentes techniques (traceurs, diffusion quasi élastique de la lumière, RMN, ultracentrifugation).

1.7.2. Sédimentation.

La molécule de masse m est soumise à une accélération centrifuge $\omega^2 r$. L'équation du mouvement s'obtient en écrivant l'équilibre entre la force centrifuge et la force de frottement :

$$m\omega^2 r(1 - \bar{\nu}\varrho) = \zeta' \frac{dr}{dt} \quad (21)$$

— $\bar{\nu}$: vol spécifique partiel du soluté,

— ϱ : densité du solvant.

On définit :

$$S = \frac{1}{\omega^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{m(1 - \bar{\nu}\varrho)}{\zeta'} \quad (22)$$

En remplaçant ζ' par sa valeur :

$$S = \frac{m(1 - \bar{\nu}\varrho)}{\eta_0 \langle \varrho^2 \rangle^{1/2}} \frac{0,196}{6^{3/2}} \quad (23)$$

On prévoit donc :

$$S \propto M^{1-\nu} \propto M^{0,4-0,5}$$

On mesure S en observant par des méthodes optiques (interférométrie, contraste de phase ou absorption) l'évolution du profil des concentrations dans une cellule fermée par des fenêtres transparentes, placée dans un rotor tournant à plusieurs dizaines de milliers de tours par minute.

L'existence d'un gradient de concentration introduit une force antagoniste à la force centrifuge. On peut ainsi atteindre un état d'équilibre. Alors que pour de très grandes vitesses de rotation, la distribution de concentration à l'équilibre est telle que les molécules ont toutes sédimenté dans une région de très faible épaisseur, à des vitesses plus faibles, la distribution des concentrations à l'équilibre s'étale encore sur toute la cellule. L'étude de cet équilibre de sédimentation permet d'obtenir directement la masse moléculaire. Le rôle joué par la diffusion sous l'effet du gradient

de concentration permet également de comprendre qu'il existe des techniques de mesure de D par ultracentrifugation.

1.7.3. Combinaison des grandeurs hydrodynamiques - Polydispersité.

En éliminant le coefficient de frottement entre les expressions de D et S (extrapolées à concentration nulle), on a :

$$S = \frac{\eta(1 - \bar{v}_Q) D}{kT}$$

et :

$$M = \frac{RT}{(1 - \bar{v}_Q)} \frac{S}{D} \quad (24)$$

Dans un système polydispersé, le type de moyenne obtenu sur M n'est pas facile à établir et peut dépendre de la méthode expérimentale.

De même, l'examen des relations (11) et (19) indique que le produit $[\eta] OM$ fournit les dimensions moléculaires.

Le type de masse moléculaire obtenu par mesure de $[\eta]$ (l'étalonnage étant fait pour des fractions étroites), dépend de l'exposant a . En effet, pour une distribution de tailles, on mesure :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \Sigma [\eta]_i c_i = [\eta] \Sigma c_i$$

$$[\eta] = K \frac{\Sigma M^a c_i}{\Sigma c_i}$$

La masse moyenne viscosimétrique s'écrit :

$$M_v = \left[\frac{\Sigma c_i M_i^a}{\Sigma c_i} \right]^{1/a} \quad (25)$$

Elle est comprise entre M_n et M_p .