

Polydispersité dans un système de polymères "vivants"

DEA de physique statistique et phénomènes non linéaires

Cours de physique de la matière condensée

Les "polymères vivants" sont des macromolécules linéaires dans lesquelles les énergies de liaison entre les éléments consécutifs le long de la chaîne (monomères) sont suffisamment faibles pour que, à température ambiante, les chaînes puissent continuellement se casser et se reformer. Dans de tels systèmes, la distribution des tailles de chaînes dans l'échantillon n'est donc pas, comme dans les polymères ordinaires, une variable figée imposée par les conditions extérieures. Elle sera au contraire une variable interne du système, susceptible d'évoluer de manière à réaliser l'équilibre thermodynamique.

1) Donner un ordre de grandeur de l'énergie de liaison E ($E > 0$) entre monomères dans un système de polymères vivants. Comparer à l'énergie d'une liaison chimique ordinaire.

2) On considère un échantillon concentré dans lequel le nombre de monomères par unité de volume est Φ . Ces monomères forment des chaînes de polymères vivants. On définit la distribution de taille $c(N)$ des chaînes par:

$c(N)dN$ = nombre de chaînes de longueur comprise entre N et $N + dN$, par unité de volume

(On se place, ici et dans la suite du problème, dans l'approximation où la variable N est considérée comme continue).

Ecrire la condition de normalisation qui relie $c(N)$ à Φ . Dans la suite, on désignera par (I) l'équation correspondante.

Exprimer le nombre Φ_c de chaînes par unité de volume en fonction de $c(N)$.

3) Pour une distribution de tailles $c(N)$ donnée on écrit l'énergie libre par unité de volume du système sous la forme:

$$F[c(N)] = k_B T \int_0^\infty dN c(N) (\log(c(N)b^3) - 1) + E \int_0^\infty dN c(N) + \text{constante} \quad (1)$$

où b est une longueur microscopique.

Interpréter les différentes contributions à l'énergie libre.

4) Rappeler le principe de thermodynamique qui conduit à minimiser $F[c(N)]$ par rapport à $c(N)$. Montrer que la minimisation de l'énergie libre (1) sous la contrainte (I) conduit à une distribution de tailles à l'équilibre thermodynamique de la forme:

$$c_{eq}(N) = \frac{\Phi}{N_0^2} \exp\left(\frac{-N}{N_0}\right) \quad (2)$$

Déterminer le paramètre N_0 qui apparaît dans (2).

(NB: On pourra éventuellement remplacer les intégrales par des sommes discrètes pour effectuer la minimisation).

5) Cette question permet de déterminer N_0 même si on n'a pas su effectuer la minimisation qui conduit à (2).

On admet que la distribution d'équilibre à la forme fonctionnelle (2). Vérifier que cette fonction vérifie les contraintes du problème. Calculer l'énergie libre associée et en déduire le paramètre N_0 .

6) Utiliser la distribution (2) pour calculer les valeurs moyennes M_W et M_N de l'échantillon, et sa polydispersité δ .

7) On s'intéresse maintenant aux équations qui gouvernent la relaxation vers l'équilibre d'une distribution de taille différente de (2). Les processus qui gouvernent cette évolution sont la cassure de liaisons à l'intérieur d'une chaîne et la création de nouvelles liaisons entre deux extrémités libres.

Faire la liste des 4 mécanismes qui contribuent à la création et à la destruction des chaînes de longueur N .

8) Soient, à l'instant t , $c_e(t)$ le nombre d'extrémités de chaînes par unité de volume, et $c_\ell(t)$ le nombre de liaisons entre monomères par unité de volume.

Justifier l'équation:

$$\frac{dc_e(t)}{dt} = -K_1 b^3 c_e(t)^2 + 2K_2 c_\ell(t) \quad (3)$$

Quelles sont les dimensions des constantes $K_1 b^3$ et K_2 ? Donner leur interprétation physique.

Exprimer le rapport K_2/K_1 en fonction de quantités d'équilibre du système.

9) Relier $c_e(t)$ et $c_\ell(t)$ à la distribution de tailles $c(N, t)$. En déduire le rapport K_2/K_1 en fonction des paramètres Φ , E et T . Interpréter le résultat. On se placera dans l'approximation où $\Phi \gg \Phi_c$.

10) Justifier l'équation bilan suivante pour $c(N, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dc(N, t)}{dt} = & -K_2 N c(N, t) - 4K_1 b^3 c(N, t) \int_0^\infty dN' c(N', t) \\ & + 2K_2 \int_N^\infty dN' c(N', t) + 2K_1 b^3 \int_0^N dN' c(N', t) c(N - N', t) . \end{aligned} \quad (4)$$

Vérifier que cette équation est compatible avec l'équation (3). (On se placera toujours dans l'approximation $\Phi \gg \Phi_c$). A quelle condition est elle compatible avec le résultat des questions 4-5 ?

11) Etablir l'équation bilan pour une *petite fluctuation* $\delta c(N, t)$ autour de l'équilibre thermodynamique. Montrer qu'on peut transformer l'équation obtenue en un système d'équations différentielles en introduisant la transformée de Laplace de $\delta c(N, t)$ par rapport à N .