

## **THESE**

présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg 1

Discipline : Physique

par David Rousseau

# **QUELQUES PROPRIETES INATTENDUES DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES, DES GELS PHYSIQUES ET DES POLYMERES CHARGES PAR DES PARTICULES SOLIDES**

Soutenue le 21 novembre 2002

### **Membres de la commission d'examen :**

Directeur de Thèse :	M. Philippe Martinoty	Directeur de Recherche, Strasbourg
Rapporteur Interne :	M. René Muller	Professeur, Strasbourg
Rapporteur Externe :	M. Lucien Benguigui	Professeur, Haïfa
Rapporteur Externe :	M. Günter Reiter	Directeur de Recherche, Mulhouse
Examineur :	Mme Laurence Noirez	Chargée de Recherche, Saclay
Examineur :	M. Dominique Collin	Chargé de Recherche, Strasbourg



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg 1). Je remercie M. D. Chatenay de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer mes recherches dans de bonnes conditions.

Cette thèse a été dirigée avec patience et efficacité par M. P. Martinoty. Je tiens à lui adresser mes plus vifs remerciements pour m'avoir permis de progresser en me faisant profiter de sa grande rigueur et de ses vastes connaissances scientifiques.

Je suis très reconnaissant envers MM. R. Muller, L. Benguigui, G. Reiter, Mme L. Noirez et M. D. Collin de m'avoir fait bénéficier de leurs jugements sur mon travail en me faisant l'honneur de participer à mon jury. Je remercie en particulier MM. R. Muller, L. Benguigui et G. Reiter d'avoir accepté la charge de rapporteur.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide de D. Collin et D. Rogez. Je leur suis redevable d'innombrables conseils et de soutiens constants, tant scientifiques qu'humains : qu'ils en soient ici sincèrement remerciés.

Je remercie Mme M. Mauzac et M. J.-D. Marty du LIMRCP, à Toulouse, d'avoir synthétisé les polymères cristaux liquides étudiés dans le Chapitre 3 et M. J.-M. Guenet de l'ICS, à Strasbourg, de m'avoir initié avec patience à la technique de la diffusion de neutrons aux petits angles. L'analyse des données des expériences de diffusion de neutrons a donné lieu à de nombreuses discussions animées, qui ont été pour moi la source de précieux enseignements. Je remercie tout particulièrement Mme L. Noirez d'y avoir pris part et de m'avoir fait profiter, avec gentillesse et disponibilité, de ses commentaires et de ses conseils avisés.

Une partie de cette thèse a bénéficié du soutien de l'action concentrée Franco-Allemande PROCOPE, qui m'a permis de profiter de nombreux contacts avec le groupe de M. H.R. Brand, à Bayreuth. Je tiens à adresser ici mes plus vifs remerciements à M. H.R. Brand, ainsi qu'à M. G. Auernhammer, pour les commentaires et les conseils utiles qu'ils ont su me prodiguer au cours de nos nombreuses discussions.

Mes remerciements vont aussi à M. M. Basler, qui a mis au point les éléments électroniques de la chaîne d'acquisition du piézorhéomètre, à M. P. Allgayer, qui a réalisé les cellules de mesure, à M. C. Fersing pour ses conseils en informatique, à Mme J. Haccoun pour toute son aide et sa gentillesse, et à Mmes O. Gavat et S. Riché pour leurs conseils en chimie.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du laboratoire pour toutes les discussions sympathiques qui ont tant fait pour le moral. Merci à vous Nathalie, Claude, Deniz, Morvan, Alain, Sandrine, Grégory, Stéphane, Ourides, Angela, Marc, Patrick, Christophe, Odile, Stéphanie, Josiane, Bernard, Roger, Pierre, Gilles, Eduardo, ...

Je remercie enfin profondément mes parents et tous mes amis pour le soutien indispensable qu'ils ont su m'apporter pendant ces trois années.

# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Quelques rappels sur les polymères : propriétés statiques et rhéologiques</b>	<b>5</b>
1.1 Définition et propriétés statiques . . . . .	7
1.1.1 Généralités . . . . .	7
1.1.2 La tacticité . . . . .	9
1.1.3 Les changements d'état . . . . .	10
1.2 Rhéologie des polymères . . . . .	11
1.2.1 Méthodes expérimentales . . . . .	11
1.2.2 La réponse des polymères en cisaillement dynamique . . . . .	13
<b>Chapitre 2 Le piézorhéomètre</b>	<b>23</b>
2.1 L'effet piézoélectrique . . . . .	25
2.2 Description et mise en œuvre de la chaîne de mesure . . . . .	27
2.2.1 Description du piézorhéomètre . . . . .	27
2.2.2 Calcul du module de cisaillement dynamique $G^*(\omega)$ . . . . .	28
2.2.3 Etalonnage de la chaîne de mesure . . . . .	28
2.2.4 Correction du signal rayonné . . . . .	30
<b>Chapitre 3 Conformation en solution diluée de polymères cristaux liquides à chaînes latérales en fonction du taux de mésogènes greffés</b>	<b>33</b>
3.1 Introduction . . . . .	36
3.1.1 Les polymères cristaux liquides à chaînes latérales . . . . .	36
3.1.2 Le problème de la longueur de persistance . . . . .	42
3.2 Synthèse et caractérisation des composés étudiés . . . . .	47
3.2.1 Synthèse . . . . .	47
3.2.2 Caractérisation . . . . .	47
3.3 Principe de la DNPA sur une solution de polymères et mode opératoire . . . . .	50
3.3.1 Diffusion des neutrons par des polymères en solution . . . . .	50
3.3.2 Préparation des échantillons . . . . .	54

3.3.3	Dépouillement des données brutes . . . . .	55
3.3.4	Analyse de Zimm . . . . .	57
3.4	Conformation des chaînes en fonction du taux de mésogènes greffés . . . . .	60
3.4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	60
3.4.2	Discussion . . . . .	63
3.5	Résultat de modélisation moléculaire . . . . .	72
3.6	Conclusion . . . . .	74
3.7	Annexe : Rayon de giration d'un système de chaînes avec des groupes latéraux pendants . . . . .	75

## **Chapitre 4 Propriétés mécaniques d'un gel physique polymère :**

### **équivalence vieillissement-confinement 79**

4.1	Rappels sur les gels polymères et la transition sol-gel . . . . .	82
4.1.1	Les gels polymères . . . . .	82
4.1.2	La dynamique de la transition sol-gel du point de vue théorique . . . . .	85
4.1.3	La dynamique de la transition sol-gel des gels polymères du point de vue expérimental . . . . .	94
4.2	Mode opératoire . . . . .	98
4.2.1	Introduction . . . . .	98
4.2.2	Composés utilisés . . . . .	98
4.2.3	Protocole de mesure . . . . .	99
4.3	Résultats . . . . .	102
4.3.1	Transition sol-gel . . . . .	102
4.3.2	Vieillissement des gels . . . . .	105
4.3.3	Confinement des gels . . . . .	107
4.3.4	Comparaison des résultats obtenus aux données de la littérature . . . . .	114
4.3.5	Conclusions . . . . .	116
4.4	Discussion . . . . .	117
4.4.1	Comparaison des résultats aux prévisions du modèle de percolation . . . . .	117
4.4.2	Comportement au point de gélification . . . . .	119
4.4.3	Equivalence vieillissement-confinement . . . . .	121
4.5	Conclusion . . . . .	125

## **Chapitre 5 Propriétés mécaniques d'un polymère chargé**

### **par des particules solides 127**

5.1	Introduction et motivations . . . . .	130
5.1.1	Silicones et silice . . . . .	130
5.1.2	Rappel des études effectuées sur les composés silicone/silice . . . . .	134

5.1.3	L'influence de la transition vitreuse sur les propriétés rhéologiques des fondus de polymère . . . . .	139
5.1.4	Motivations de notre étude . . . . .	142
5.2	Mode opératoire . . . . .	143
5.2.1	Réalisation des composés étudiés . . . . .	143
5.2.2	Préparation de l'état de surface des lames porte-échantillon . . . . .	145
5.2.3	Protocole expérimental . . . . .	146
5.3	Résultats et discussion . . . . .	149
5.3.1	Dispersion de particules de silice dans la trans-décaline . . . . .	149
5.3.2	PDMS seul . . . . .	150
5.3.3	PDMS chargés . . . . .	153
5.4	Conclusion et perspectives . . . . .	162

**Conclusion**



# Introduction



Cette thèse regroupe trois sujets distincts, mais qui portent tous sur les propriétés physiques de systèmes polymères.

Le premier est une étude de la conformation de polymères cristaux liquides à chaînes latérales de type «peigne» (PCLP), centrée sur la question de leur longueur de persistance  $l_p$ . Une étude expérimentale déjà menée sur cette question a conclu que la longueur de persistance d'un PCLP à l'état de fondu est quasiment identique à celle du polymère «nu» correspondant. Ceci signifie que la rigidité des chaînes n'est pas modifiée par la présence de groupes latéraux. L'objectif de notre étude est de déterminer si ce résultat surprenant reste valable dans le cas de chaînes isolées. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions diluées de polysiloxanes présentant différents taux de groupes latéraux greffés. Nous verrons que les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation significative de  $l_p$  entre le cas de la chaîne nue (0% de groupes latéraux greffés) et celui de la chaîne totalement substituée (100% de groupes latéraux greffés).

Les deux autres sujets concernent les propriétés dynamiques de systèmes polymères. Les expériences ont été réalisées à l'aide du piézorhéomètre précédemment mis au point au laboratoire. Ce dispositif expérimental particulier autorise des expériences en fonction du confinement imposé à l'échantillon. Il nous a permis de mettre en évidence des propriétés inattendues d'un gel physique polymère et d'un fondu de polymère chargé par des particules solides.

Le but de l'étude sur le gel physique polymère est d'amener à une meilleure compréhension des mécanismes de formation et de vieillissement de ce type de systèmes. Les expériences ont été réalisées sur des gels de polychlorure de vinyle (PVC), en fonction du temps et de l'épaisseur des échantillons. Nous avons cherché à interpréter les résultats obtenus dans le cadre du modèle de percolation en géométrie confinée, développé pour des gels chimiques. Nous verrons que les prédictions de ce modèle ne sont pas vérifiées pour nos gels physiques, et qu'au contraire, les résultats mettent en évidence une équivalence entre le vieillissement et le confinement des gels.

L'étude sur le polymère chargé se place à la fois dans le contexte du renforcement des propriétés mécaniques des polymères par des charges solides, et dans celui de l'étude des effets pré-vitreux récemment mis en évidence au laboratoire sur le polystyrène. Les expériences ont été effectuées sur des dispersions de particules de silice dans un fondu de polydiméthylsiloxane (PDMS), en fonction de la concentration en silice, de la température, et de l'épaisseur des échantillons. Nous verrons que les résultats obtenus permettent de déterminer précisément les conditions de nouvelles études, qui concerneront spécifiquement, soit les effets pré-vitreux, soit la formation en géométrie confinée du gel résultant des interactions entre le polymère et les particules de silice.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Le Chapitre 1 rappelle quelques propriétés générales des polymères, ainsi que les notions de rhéologie utiles dans le cadre de ce travail.
- Le Chapitre 2 est consacré à la description du piézorhéomètre.
- Le Chapitre 3 concerne l'ensemble de l'étude sur la conformation des polysiloxanes à chaînes latérales. Avant de présenter et de discuter les résultats, nous donnons quelques rappels généraux sur les PCLP, sur la notion de longueur de persistance, et sur la mise en œuvre d'une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles.
- Le Chapitre 4 porte sur l'étude de rhéologie effectuée sur le gel physique de PVC. Nous présentons d'abord des rappels généraux sur les gels polymères, en examinant en particulier le cas des gels physiques de PVC. Nous décrivons ensuite brièvement les principaux modèles théoriques se rapportant aux gels polymères, et nous en venons enfin à la description des expériences réalisées, puis à la présentation et à la discussion des résultats.
- Le Chapitre 5 présente l'étude de rhéologie effectuée sur les PDMS chargés par des particules de silice. Nous commençons par quelques rappels sur les propriétés des silicones, de la silice, des systèmes silicones/silice, et de la transition vitreuse. Nous décrivons ensuite les expériences, puis nous présentons et discutons les résultats obtenus.

# 1.

## Quelques rappels sur les polymères : propriétés statiques et rhéologiques

<b>1.1</b>	<b>Définition et propriétés statiques</b>	<b>7</b>
1.1.1	Généralités	7
	Masse Molaire	7
	Rayon de giration	8
1.1.2	La tacticité	9
1.1.3	Les changements d'état	10
<b>1.2</b>	<b>Rhéologie des polymères</b>	<b>11</b>
1.2.1	Méthodes expérimentales	11
	Relaxation de contrainte	11
	Régime dynamique	12
1.2.2	La réponse des polymères en cisaillement dynamique	13
	Solide élastique, liquide newtonien et réponse viscoélastique	13
	Réponse des fondus de polymère	16
	Principe de superposition temps-température	20



Ce Chapitre est consacré à quelques rappels généraux sur les propriétés des polymères. Il est divisé en deux parties. La première, qui concerne les propriétés statiques, sera complétée dans le Chapitre 3 par des notions plus spécifiques sur la conformation des chaînes. La deuxième partie, qui concerne les propriétés dynamiques, est l'occasion de présenter les notions de rhéologie qui seront utilisées par la suite. Les rappels concernant plus particulièrement les propriétés des gels physiques et des polymères chargés seront effectués dans les Chapitres 4 et 5.

Des informations détaillées sur l'ensemble des sujets abordés dans ce Chapitre pourront être trouvées dans les références essentielles que sont les ouvrages de de Gennes [1], Ferry [2], Doi et Edwards [3], Strobl [4] et Larson [5].

## 1.1 Définition et propriétés statiques

### 1.1.1 Généralités

Les polymères sont des molécules caractérisées par la répétition d'un ou de plusieurs types de motifs élémentaires, appelés monomères. On distingue les polymères naturels, comme la cellulose ou l'ADN, des polymères artificiels, dont les premières synthèses datent d'environ un siècle. Les "matières plastiques", c'est-à-dire les matériaux à base de polymères synthétiques, sont produites à l'échelle industrielle, et occupent une place importante dans la vie courante : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), sont des exemples des polymères les plus indispensables à notre confort.

Nous nous intéressons dans ce travail à des polymères synthétiques, linéaires, flexibles, et avec un seul type de motif élémentaire, c'est-à-dire à des objets se présentant sous la forme de chaînes constituées de  $N$  éléments répétitifs,  $N$  étant appelé le degré de polymérisation.

#### Masse Molaire

Si  $m$  est la masse molaire d'un monomère, la masse molaire de la chaîne est  $M = Nm$ . Un échantillon macroscopique de polymères étant en général constitué de chaînes de degrés de polymérisation différents, on caractérise la masse molaire de l'échantillon par deux grandeurs, la masse molaire en nombre  $M_n$  et la masse molaire en poids  $M_w$ , définies par :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{et} \quad M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (1.1)$$

où  $n_i$  est le nombre de chaînes de masse  $M_i$ . L'importance des écarts de masse entre les chaînes de l'échantillon est alors représentée par la polydispersité  $I = M_w/M_n$ . Lorsque  $I = 1$ , l'échantillon est dit monodisperse.

## Rayon de giration

Puisque les liaisons covalentes entre les monomères n'imposent généralement qu'un angle de valence, l'ordre orientationnel n'est pas conservé entre les éléments d'une chaîne. Pour cette raison, la plupart des polymères sont "flexibles". Il en résulte qu'un polymère peut adopter un grand nombre de conformations différentes. La conformation d'une chaîne peut être considérée comme le résultat d'une marche aléatoire, limitée par les interactions entre les monomères situés en des endroits différents de la chaîne, ainsi que par les interactions entre la chaîne et les molécules voisines (de solvant, par exemple).

Différentes grandeurs microscopiques permettent de caractériser la conformation d'une chaîne. La plus communément utilisée est le rayon de giration, noté  $R_g$ , qui apparaît naturellement dans le calcul de la fonction de diffusion par un polymère (voir Chapitre 3). Le carré du rayon de giration est la distance quadratique moyenne entre les éléments de la chaîne et son centre de gravité. La Figure 1.1 illustre cette définition : l'origine des vecteurs position est notée "O", le centre de gravité de la chaîne "C", et les éléments notés  $1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N$ , correspondent aux points anguleux du schéma de la chaîne.  $R_g$  est donné par

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c|^2 \rangle \quad (1.2)$$

où  $\mathbf{r}_c$  et  $\mathbf{r}_i$  sont respectivement les vecteurs position du centre de gravité et celui de l'élément  $i$ . On montre facilement que  $R_g$  peut également s'écrire

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 \rangle \quad (1.3)$$

où  $\mathbf{r}_j$  est le vecteur position de l'élément  $j$ .

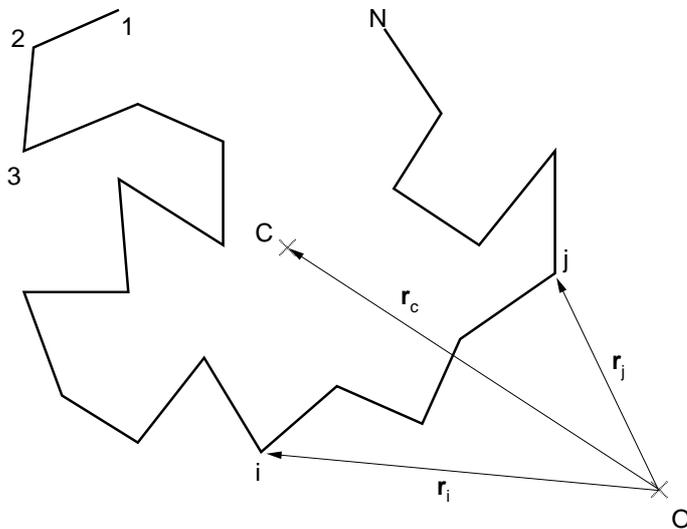


FIG. 1.1 – Représentation schématique d'une chaîne polymère de  $N$  éléments, illustrant la définition du rayon de giration.

Le rayon de giration d'une chaîne constituée de  $N$  éléments peut être évalué en modélisant la chaîne par des segments de longueur  $a$ , tels que ceux représentés sur la Figure 1.1. Selon le degré de complexité du modèle choisi, différentes expressions de  $R_g$  peuvent être obtenues.

La méthode la plus simple suppose que les segments s'associent en suivant une marche aléatoire sans contrainte, de telle manière que l'orientation d'un segment donné ne dépende pas de celle du précédent. Le rayon de giration s'exprime alors par

$$R_g \propto aN^{1/2} \quad (1.4)$$

et l'on parle de chaîne idéale, ou encore de chaîne gaussienne.

La prise en compte des "interactions de volume exclu", c'est-à-dire du fait que deux portions de chaînes ne peuvent pas se trouver au même endroit, amène à assimiler la construction d'une chaîne à une marche aléatoire auto-évitante et conduit à une dépendance différente de  $R_g$  avec  $N$ . Le rayon de giration est alors appelé "rayon de Flory" et s'écrit

$$R_g \propto aN^\nu \quad (1.5)$$

où  $\nu \simeq 0,6$ .

En pratique, les effets d'interactions autres que stériques entre monomères et, dans le cas de chaînes en solution, entre les monomères et le solvant, sont assimilés à des effets de volume exclu. Selon la nature répulsive ou attractive des interactions, les chaînes sont dites "gonflées" ou "condensées", par rapport à la conformation de chaîne idéale.

Il a été observé que les chaînes peuvent être considérées comme idéales lorsqu'elles se trouvent dans un fondu, c'est-à-dire lorsqu'elles forment un système constitué uniquement de chaînes polymères et ayant les propriétés d'un fluide. Dans le cas des polymères en solution, les chaînes sont idéales lorsque les effets de volumes exclu s'annulent, il s'agit de la configuration de solvant  $\theta$ . Nous reviendrons sur ce point dans le Chapitre 3.

### 1.1.2 La tacticité

La tacticité concerne les chaînes dont les monomères présentent des groupes secondaires latéraux. C'est par exemple le cas du polystyrène, dont les groupes latéraux sont des groupes phényle, et du polychlorure de vinyle, dont il sera question dans le Chapitre 4. La tacticité représente la façon dont les groupes latéraux sont disposés le long de la chaîne principale. On distingue quatre cas, représentés schématiquement sur la Figure 1.2, dans l'exemple d'une chaîne hydrocarbonée avec des groupes latéraux notés "**R**" (les atomes de carbone et d'hydrogène ne sont pas représentés). Dans le cas (a), les groupes latéraux sont tous du même côté de la chaîne, la séquence est dite isotactique ; dans le cas (b), les groupes latéraux se situent alternativement

d'un côté ou de l'autre de la chaîne, et la séquence est dite syndiotactique. Dans le cas (c), les monomères sont associés par paires, les paires étant successivement de nature isotactique et syndiotactique : la séquence est dite hétérotactique. Dans le cas (d), enfin, les groupes latéraux sont disposés au hasard, et la séquence est atactique.

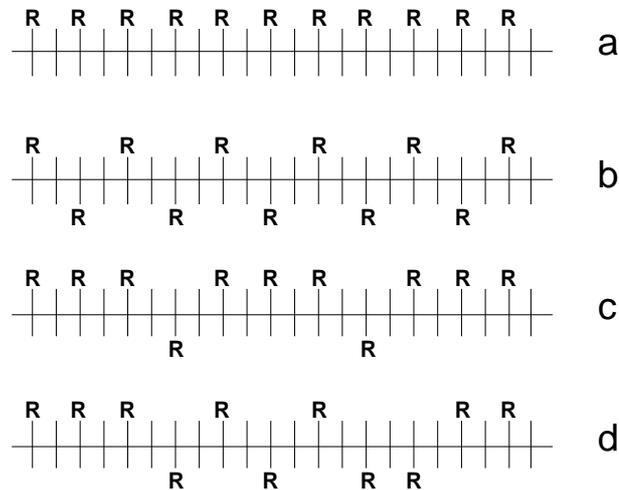


FIG. 1.2 – Illustration de la notion de tacticité. Les séquences (a), (b), (c) et (d) sont respectivement isotactique, syndiotactique, hétérotactique et atactique (voir texte).

### 1.1.3 Les changements d'état

Dans le domaine des polymères en solution plus ou moins diluée, les changements d'état sont gouvernés, ou du moins fortement influencés, par les propriétés du solvant. Dans le cas des systèmes constitués uniquement de chaînes polymère libres, en revanche, les différents états possibles sont bien déterminés. De tels systèmes sont en effet des fondus à haute température, et peuvent être des verres ou des cristaux à plus basse température. La phase cristalline existe seulement si les paramètres moléculaires sont compatibles avec une structure ordonnée.

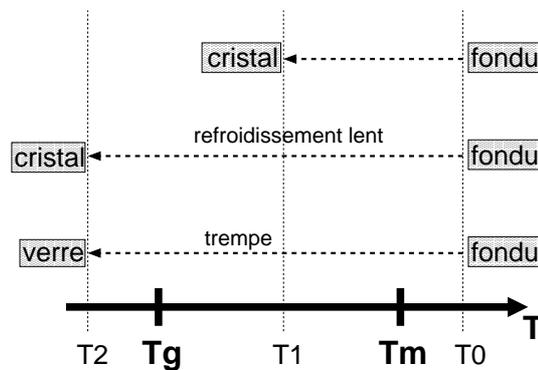


FIG. 1.3 – Illustration de l'influence de l'histoire thermique sur les changements d'état d'un polymère.  $T_m$  et  $T_g$  sont respectivement la température de fusion et la température de transition vitreuse (voir texte).

L'histoire thermique joue un rôle très important dans la formation d'un verre ou d'un

cristal. La Figure 1.3 illustre le cas d'un système qui peut cristalliser à une température  $T_m$ , et dont la température de transition vitreuse est  $T_g$ . Le passage de la température  $T_0$ , à laquelle le système est à l'état de fondu, à la température  $T_1$  ( $T_g < T_1 < T_m$ ), conduit à la formation d'un cristal quelle que soit la vitesse de refroidissement. Par contre, le passage de la température  $T_0$  à la température  $T_2$  ( $T_2 < T_g$ ) conduit à un état vitreux seulement si le refroidissement est une trempe, c'est-à-dire s'il est très rapide. Dans le cas d'une trempe, en effet, les molécules n'ont pas le temps de s'ordonner pour former la phase cristalline avant que la diminution de leur agitation thermique n'entraîne la formation de la phase vitreuse.

## 1.2 Rhéologie des polymères

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière. La détermination des propriétés rhéologiques des matériaux polymères est essentielle non seulement en termes d'applications directes concernant les performances mécaniques, mais aussi parce qu'elle contribue à la compréhension globale de la physique de ces systèmes.

### 1.2.1 Méthodes expérimentales

Une expérience de rhéologie consiste, soit à appliquer une contrainte à un échantillon et à mesurer sa déformation, soit à appliquer une déformation à l'échantillon et à mesurer la contrainte qui en résulte. Nous nous intéressons dans ce travail aux cas où la déformation est l'excitation imposée, et où la contrainte est la réponse mesurée.

De plus, nous ne considérons que les situations dans lesquelles la réponse des échantillons est linéaire, c'est-à-dire les cas dans lesquels les différents modules élastiques que nous allons définir ne dépendent pas de l'amplitude de la déformation imposée.

Enfin, parmi tous les types de sollicitations qu'il est possible d'appliquer à un matériau, nous exploitons dans ce travail uniquement la géométrie de cisaillement simple, qui est illustrée sur la Figure 1.4. Sur cette Figure, l'échantillon d'épaisseur  $L$  est placé entre deux plaques. La plaque supérieure, "P1", se déplace et impose la déformation, et une force  $\mathbf{F}$  est appliquée par l'échantillon sur la plaque inférieure "P2". Si l'on note  $\delta l$  la distance sur laquelle se déplace la plaque "P1", la déformation  $\epsilon$  est définie par :  $\epsilon = \delta l / L$ . La contrainte  $\sigma$  est définie par  $\sigma = F / S$ , où  $S$  est la surface d'échantillon en contact avec la plaque P2.

Nous allons maintenant décrire deux des méthodes expérimentales les plus courantes.

#### Relaxation de contrainte

Une expérience de relaxation de contrainte consiste à appliquer au matériau une déformation  $\epsilon$  pendant un temps  $t$ , et à mesurer en fonction du temps la contrainte  $\sigma$ . Dans le cas du cisaillement simple, la grandeur reliant  $\epsilon$  et  $\sigma$  le plus souvent utilisée est le module de relaxation

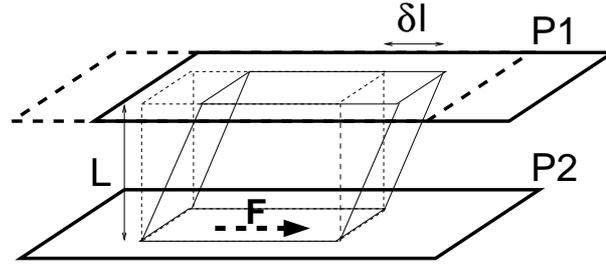


FIG. 1.4 – Géométrie de cisaillement simple (voir texte).

de contrainte en cisaillement, noté  $G(t)$ . Pour des déformations et des vitesses de déformation suffisamment faibles, l'équation constitutive est obtenue en supposant que les effets des déformations élémentaires sont additifs (il s'agit du principe de superposition de Boltzman), elle s'écrit :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\epsilon}(t')dt' \quad (1.6)$$

Notons que  $G(t)$  reflète les propriétés rhéologiques du matériau.

### Régime dynamique

Dans une expérience en régime dynamique, la déformation appliquée est oscillatoire. La contrainte en résultant est donc également oscillatoire, mais est déphasée par rapport à la déformation. La réponse peut se décomposer en deux parties : une partie en phase, qui est de nature élastique (conservative) et une partie en quadrature de phase, qui est de nature visqueuse (dissipative). Contrairement au cas d'une expérience de relaxation de contrainte, on s'intéresse ici à la réponse en régime permanent. Le formalisme complexe permet d'écrire respectivement la déformation et la contrainte de la manière suivante

$$\epsilon^*(\omega, t) = \epsilon e^{i\omega t} \quad \text{et} \quad \sigma^*(\omega, t) = \sigma(\omega) e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (1.7)$$

où  $\omega$  est la fréquence de l'excitation et  $\varphi$  le déphasage de la réponse. On définit alors le module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$  par :

$$\sigma^*(\omega, t) = G^*(\omega)\epsilon^*(\omega, t) \quad (1.8)$$

c'est-à-dire

$$G'(\omega) = G(\omega) \cos \varphi \quad \text{et} \quad G''(\omega) = G(\omega) \sin \varphi \quad (1.9)$$

où l'on a posé  $G(\omega) = \sigma(\omega)/\epsilon$ .

Notons que  $G(t)$  et  $G^*(\omega)$  sont reliés par :

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t)e^{-i\omega t}dt \quad (1.10)$$

Nous avons choisi  $G^*(\omega)$  comme grandeur reflétant les propriétés rhéologiques du matériau. Selon les cas, on peut toutefois préférer utiliser la complaisance complexe

$$J^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega, t)}{\sigma^*(\omega, t)} = \frac{1}{G^*(\omega)} \quad (1.11)$$

ou encore la viscosité complexe :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{i\omega\epsilon^*(\omega, t)} = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad (1.12)$$

### 1.2.2 La réponse des polymères en cisaillement dynamique

Nous présentons dans ce paragraphe quelques rappels concernant la rhéologie des polymères dans le cas d'expériences de cisaillement simple, en régime dynamique. Nous commençons par examiner la réponse de systèmes élémentaires, puis nous en venons à la modélisation de la réponse d'un fondu de polymère.

#### Solide élastique, liquide newtonien et réponse viscoélastique

Le solide élastique et le liquide newtonien constituent deux cas limites. Dans le cas du solide élastique, ou solide de Hooke, la contrainte est directement proportionnelle à la déformation. Le module de cisaillement complexe ne dépend donc pas de la fréquence, et s'écrit :

$$G'(\omega) = G \quad \text{et} \quad G''(\omega) = 0 \quad (1.13)$$

Dans le cas du liquide newtonien, l'équation constitutive s'écrit  $\sigma(\omega, t) = \eta\dot{\epsilon}(\omega, t)$ , où  $\eta$  est la viscosité, ou plus précisément la viscosité dynamique. Le module de cisaillement complexe s'écrit donc :

$$G'(\omega) = 0 \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \eta\omega \quad (1.14)$$

La réponse des matériaux polymères est de nature viscoélastique, c'est-à-dire qu'elle n'est jamais purement celle d'un solide élastique ou d'un liquide newtonien, mais une superposition de ces deux comportements idéaux. Les modèles élémentaires les plus connus décrivant les réponses viscoélastiques sont le modèle de Maxwell et le modèle de Kelvin-Voigt.

Le modèle de Maxwell est construit à partir d'un solide élastique (un ressort) et d'un liquide newtonien (un amortisseur), placés en série. Cette disposition en série signifie que la contrainte est la même pour les deux éléments, et que les déformations s'additionnent. L'équation constitutive s'écrit

$$\frac{\dot{\sigma}(\omega, t)}{G} + \frac{\sigma(\omega, t)}{\eta} = \dot{\epsilon}(\omega, t) \quad (1.15)$$

et l'expression du module de cisaillement complexe qui en découle est

$$G'(\omega) = \frac{\eta\tau\omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \frac{\eta\omega}{1 + \tau^2\omega^2} \quad (1.16)$$

où  $\tau = \eta/G$  est appelé le temps de relaxation. La Figure 1.5 illustre la réponse d'un fluide de Maxwell. On observe que, lorsque  $\omega\tau \ll 1$ , la réponse tend à être celle d'un liquide, caractérisé par le comportement  $G'(\omega) = \eta\tau\omega^2$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ , et que lorsque  $\omega\tau \gg 1$ , elle tend à être celle d'un solide élastique, avec  $G'(\omega) = G$  et  $G''(\omega) = 0$ .

Dans le cas du modèle de Kelvin-Voigt, un solide élastique et un amortisseur sont placés en parallèle. Dans cette disposition, la déformation est la même pour les deux éléments, et les contraintes s'additionnent. L'équation constitutive s'écrit

$$G\epsilon(\omega, t) + \eta\dot{\epsilon}(\omega, t) = \sigma(\omega, t) \quad (1.17)$$

et l'expression du module de cisaillement complexe qui en découle est

$$G'(\omega) = G \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \eta\omega \quad (1.18)$$

La réponse dans le cas du modèle de Kelvin-Voigt est illustrée sur la Figure 1.6.

Les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt décrivent des matériaux possédant un temps de relaxation unique. Dans le cas d'une distribution de temps de relaxation et d'un liquide viscoélastique, le module de cisaillement est le résultat de l'association en parallèle de plusieurs éléments de Maxwell (modèle dit Maxwell multi-modes). En pratique, on utilise une fonction de distribution qui permet de remplacer la sommation sur les différents éléments de Maxwell. Dans le cas d'une distribution de Cole-Cole, par exemple,  $G^*(\omega)$  s'écrit :

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega\eta}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (1.19)$$

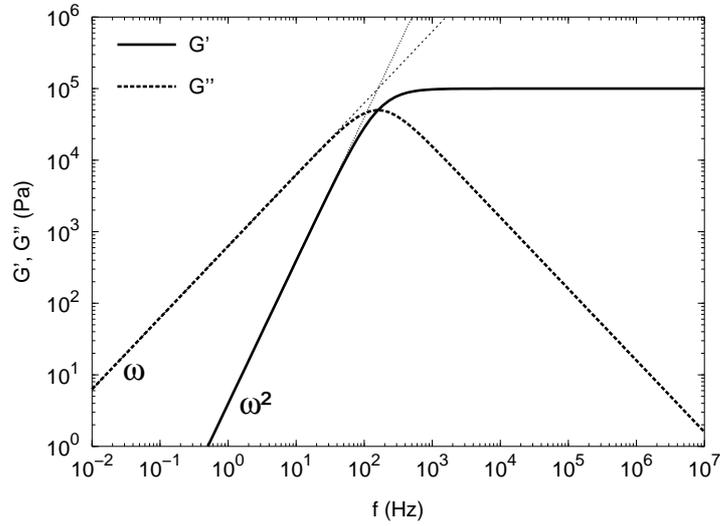


FIG. 1.5 – Réponse mécanique d'un modèle de Maxwell, avec  $\eta = 100 \text{ Pa.s}$ ,  $\tau = 1 \text{ ms}$  et  $G = 10^5 \text{ Pa}$ .

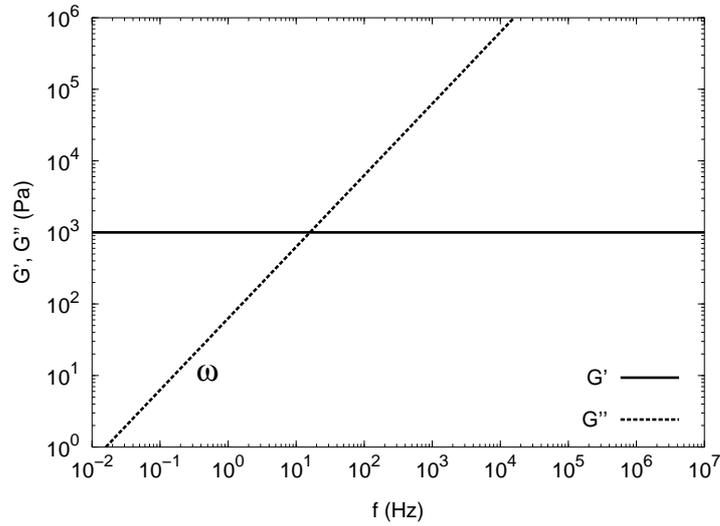


FIG. 1.6 – Réponse mécanique d'un modèle de Kelvin-Voigt, avec  $\eta = 10 \text{ Pa.s}$  et  $G = 10^3 \text{ Pa}$ .

## Réponse des fondus de polymère

De nombreuses études expérimentales ont permis de montrer que, selon la longueur des chaînes, les fondus adoptent deux types de comportements. L'évolution de la viscosité  $\eta$  en fonction de la masse molaire  $M$  du polymère est de ce point de vue caractéristique, puisque que l'on a observé que si  $M < M_c$ ,  $\eta \propto M$  et que si  $M > M_c$ ,  $\eta \propto M^{3,4}$ . La masse  $M_c$ , qui délimite les deux régimes, est appelée la masse critique d'enchevêtrement (cette dénomination sera justifiée ci-dessous). Deux principaux modèles moléculaires permettent de décrire les propriétés dynamiques des polymères dans ces deux régimes : le modèle de Rouse lorsque  $M < M_c$  et le modèle de reptation lorsque  $M > M_c$ .

Le modèle proposé par Rouse [6] en 1953 décrit à l'origine une chaîne en solution diluée, mais peut être étendu à un fondu. Il considère que la chaîne est constituée d'une succession de  $N_r$  sous-chaînes, dont la moyenne quadratique de la longueur bout à bout est  $a_r^2$ , et qui sont suffisamment grandes pour que la statistique gaussienne leur soit appliquée. La chaîne peut ainsi être assimilée à une séquence de  $N_r + 1$  billes reliées entre elles par  $N_r$  ressorts, qui représentent respectivement la masse et l'élasticité de chaque sous-chaîne. Le calcul, qui néglige les interactions de volume exclu, consiste à résoudre l'équation du mouvement pour chaque sous-chaîne. Les forces prises en compte sont :

- une force d'élasticité, résultant des réactions des deux ressorts adjacents à celui considéré
- une force de frottement visqueux, avec un coefficient de friction sur chaque bille  $\zeta_r$ .

Ce modèle néglige les forces hydrodynamiques associées au mouvement des autres sous-chaînes se transmettant par l'intermédiaire du milieu. Cette approximation se justifie dans le cas d'un fondu, dans la mesure où les interactions intramoléculaires sont écrantées par les autres chaînes.

La résolution de l'équation du mouvement conduit à l'expression des temps de relaxation de la chaîne  $\tau_p^r$  ( $p = 1 \dots N_r$ )

$$\tau_p^r = \frac{\tau_1^r}{p^2} \quad \text{avec} \quad \tau_1^r = \frac{\zeta_r N_r^2 a_r^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (1.20)$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Si l'on note  $a_0$  la longueur d'un monomère et  $N$  le degré de polymérisation de la chaîne, on peut définir la moyenne quadratique de sa longueur bout à bout,  $R_0^2$ , qui s'écrit, puisque la chaîne en fondu est gaussienne :  $R_0^2 = a_0^2 N$ . Puisque que  $R_0^2$  s'écrit également  $R_0^2 = a_r^2 N_r$ , alors  $N_r \propto N$ , et l'on observe que  $\tau_1^r \propto N^2$ .

Cette distribution de temps de relaxation conduit à l'expression suivante du module de cisaillement complexe

$$G'(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^{N_r} \frac{(\tau_p^r \omega)^2}{1 + (\tau_p^r \omega)^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^{N_r} \frac{\tau_p^r \omega}{1 + (\tau_p^r \omega)^2} \quad (1.21)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du polymère et  $R$  la constante des gaz parfaits. On observe que le comportement basse fréquence, ou régime terminal, est de type  $G'(\omega) \propto \omega^2$  et  $G''(\omega) \propto \omega$ , ce qui est caractéristique de tous les systèmes polymères ne présentant pas de liens permanents. Par ailleurs, la viscosité terminale  $\eta$  est telle que :

$$\eta = \frac{G''(\omega \rightarrow 0)}{\omega} = \frac{\rho RT}{M} \tau_1^r \sum_{p=1}^{N_r} \frac{1}{p^2} \quad (1.22)$$

Ainsi, puisque  $\tau_1^r \propto N^2 \propto M^2$ , on vérifie que  $\eta \propto M$ . Aux fréquences intermédiaires, le modèle de Rouse fait apparaître une zone de transition dans laquelle  $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^{0,5}$ . Ce comportement reflète la distribution des modes de relaxation.

Il faut noter que la limite finie, à  $p = N_r$ , des sommes dans les relations 1.21 est une conséquence artificielle du découpage de la chaîne en une séquence de billes et de ressorts. En effet, la dynamique à l'intérieur des sous-chaînes n'étant pas prise en compte par le modèle, ses prévisions ne doivent plus avoir de sens physique lorsque  $p \rightarrow N$ . Puisque les modes correspondants aux grandes valeurs de  $p$  interviennent dans la partie haute fréquence de la réponse, il est clair que le comportement limite  $G'(\omega \rightarrow \infty) = \frac{\rho RT}{M} N_r$  et  $G''(\omega \rightarrow \infty) = 0$  n'a pas de signification physique. Signalons qu'en particulier, la valeur de  $G'(\omega \rightarrow \infty)$  ne correspond pas à celle du plateau vitreux du fondu [7].

La réponse d'un modèle de Rouse est illustrée sur la Figure 1.7, avec  $\tau_1^r = 10^{-3}$  s, Pa et  $N_r = 1000$ . Puisque le modèle de Rouse ne reflète pas la réalité expérimentale à  $\omega \rightarrow \infty$ , la partie haute fréquence du spectre simulé n'a pas été représentée.

Le modèle de reptation a été proposé en 1971 par de Gennes [8] pour des polymères au repos, et a été étendu à la dynamique des chaînes après déformation par Doi et Edwards [9] en 1979. Ce modèle rend compte de la dynamique des fondus de polymère dont la masse molaire est trop importante pour que les mouvements de chaque chaîne soient indépendants des chaînes voisines. De tels systèmes sont dits "enchevêtrés". Du point de vue moléculaire, la notion d'enchevêtrement reste relativement imprécise. Nous pouvons nous contenter de retenir ici que des chaînes enchevêtrées peuvent avoir une conformation gaussienne, mais que leurs mouvements sont gênés par des "noeuds", plus ou moins difficile à défaire, qui associent les chaînes entre elles.

Le modèle de reptation considère que chaque chaîne est contenue dans un tube. Dans cette représentation, les déplacements de la chaîne dont l'amplitude ne dépasse pas le diamètre du tube sont régis par la dynamique de Rouse, alors que les déplacements de plus grande amplitude ne peuvent être que des mouvements de navette le long du tube. Lors de ces mouvements de navette longitudinaux, de nouvelles portions de tube sont créées, et les nouvelles orientations de la chaîne sont aléatoires : la conformation du tube n'est pas conservée dans le temps. Le modèle fait ainsi apparaître un "temps de reptation", que nous noterons  $\tau_1^{re}$ , qui correspond au

temps qu'il faut à la chaîne pour se désengager complètement d'un tube

$$\tau_1^{re} = \frac{\zeta_r N_r^3 a_r^4}{\pi^2 k_B T \Delta^2} \quad (1.23)$$

où  $\Delta$  est de l'ordre de grandeur du diamètre du tube [3]. Puisque, comme dans le cas précédent,  $N_r \propto N$ , on observe que  $\tau_1^{re} \propto N^3 \propto M^3$ .

Le modèle prédit la réponse d'un fondu dans le cadre d'une expérience de cisaillement dynamique. Aux hautes fréquences, c'est-à-dire lorsque  $\omega \tau_1^r \gtrsim 1$ ,  $G^*(\omega)$  est associé aux mouvements de la chaîne à l'intérieur du tube, et suit un comportement de type Rouse, tel que donné par les relations 1.21. Aux plus basses fréquences,  $G^*(\omega)$  reflète les mouvements de navette de la chaîne dans le tube, et s'écrit

$$G'(\omega) = \frac{8G_c}{\pi^2} \sum_{p \text{ impair}}^{\infty} \frac{1}{p^2} \frac{(\tau_p^{re} \omega)^2}{1 + (\tau_p^{re} \omega)^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \frac{8G_c}{\pi^2} \sum_{p \text{ impair}}^{\infty} \frac{1}{p^2} \frac{\tau_p^{re} \omega}{1 + (\tau_p^{re} \omega)^2} \quad (1.24)$$

où  $\tau_p^{re} = \frac{\tau_1^{re}}{p^2}$  et  $G_c = \frac{\rho RT}{M} \frac{N_r a_r^2}{\Delta^2}$ . Notons que, puisque  $N_r \propto N \propto M$ , le préfacteur  $G_c$ , dont nous allons donner la signification ci-dessous, est indépendant de la longueur de la chaîne.

Du fait de la dépendance en  $1/p^2$ , l'importance de la contribution des modes successifs de reptation décroît très rapidement. Du point de vue de la réponse globale, tout se passe donc quasiment comme s'il n'y avait pas de mode de relaxation entre le premier mode de reptation et le premier mode de Rouse : les mouvements de la chaîne sont bloqués par les enchevêtrements. Il en résulte que, dans la plage de fréquence comprise entre  $(\tau_1^{re})^{-1}$  et  $(\tau_1^r)^{-1}$ ,  $G'(\omega)$  est presque constant, et que  $G''(\omega)$  décroît. La réponse du fondu tend ainsi à être celle d'un solide, et l'on parle de "plateau caoutchoutique". En examinant la limite à  $\omega \rightarrow \infty$  de l'expression de  $G'$  des relations 1.24, on vérifie facilement que  $G_c$  est la valeur du module élastique sur le plateau caoutchoutique.

La viscosité terminale s'écrit

$$\eta = \frac{G''(\omega \rightarrow 0)}{\omega} = \frac{\pi^2}{12} G_c \tau_1^{re} \quad (1.25)$$

ce qui signifie que  $\eta \propto M^3$ . Ce résultat fait apparaître une certaine différence avec les comportements  $\eta \propto M^{3,4}$  observés expérimentalement pour  $M > M_c$ . Dans le but de mieux rendre compte des observations expérimentales, divers perfectionnements du modèle de reptation ont été proposés, mais leur description sort du cadre de ces brefs rappels.

La Figure 1.8 illustre la réponse d'un modèle de reptation, construit en additionnant le comportement des relations 1.21, avec  $\tau^r = 10^{-10}$  s et  $N_r = 1000$ , et celui des relations 1.24 avec  $\tau_1^{re} = 1$  ms,  $G_c = 10^3$  Pa et 1000 modes.

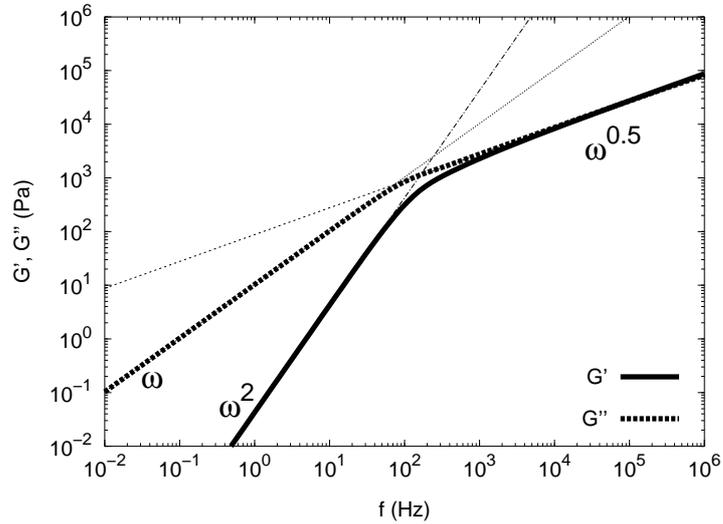


FIG. 1.7 – Réponse mécanique d'un modèle de Rouse, tel que donné dans les relations 1.21, avec  $\tau_1^r = 10^{-3}$  s et  $N_r = 1000$ .

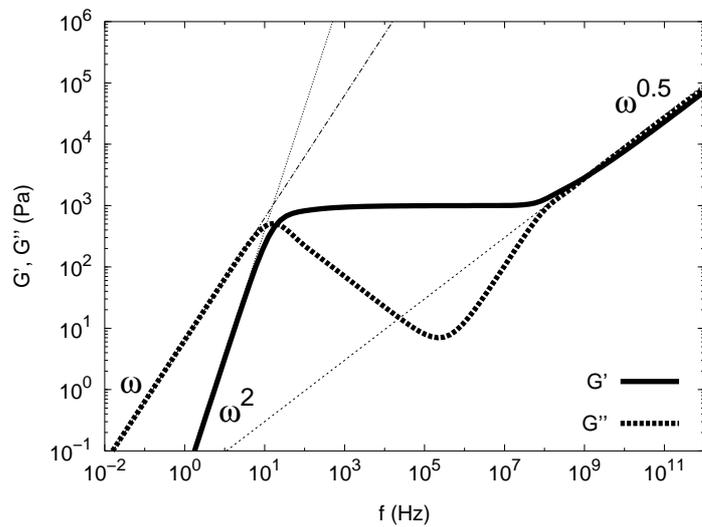


FIG. 1.8 – Réponse mécanique d'un modèle de reptation, construit en additionnant le comportement des relations 1.21 avec  $\tau^r = 10^{-10}$  s et  $N_r = 1000$ , et celui des relations 1.24 avec  $\tau_1^{re} = 1$  ms,  $G_c = 10^3$  Pa et 1000 modes.

## Principe de superposition temps-température

Des courbes telles que celles des Figures 1.7 et 1.8, qui englobent tous les régimes de relaxation, peuvent être obtenues expérimentalement. Toutefois, les mesures ne sont jamais faites directement, puisque la gamme de fréquence d'un appareil donné est toujours trop réduite. Nous présentons et décrivons ci-dessous la méthode empirique qui est universellement employée pour obtenir ce type de résultats.

Nous avons vu que les expressions des temps de relaxations dans les modèles de Rouse et de reptation (relations 1.20 et 1.23) varient comme l'inverse de la température  $T$ . Puisque cette dépendance en température est la même pour chaque  $\tau_p^r$  ou  $\tau_p^{re}$ , il apparaît qu'une variation de  $T$  doit se traduire par un simple décalage, sur l'axe des fréquences, des courbes de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ , représentées en échelle logarithmique. De la même manière, le changement de température introduit un décalage vertical, qui provient de la dépendance en  $T$  des préfacteurs des expressions de  $G^*(\omega)$ . Précisons que le décalage vertical est faible, puisque les expressions de ces préfacteurs indiquent qu'une augmentation de  $T$  tend à être compensée par une diminution de la densité  $\rho$ .

Il résulte de ces propriétés que des courbes de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  obtenues à différentes températures, peuvent être superposées en réalisant des décalages le long des axes de fréquence et de module. La conclusion à laquelle nous venons d'aboutir constitue l'énoncé du "principe de superposition temps-température". De fait, ce principe est très largement vérifié expérimentalement en ce qui concerne les systèmes constitués de polymères, tant que le domaine de variation de  $T$  n'englobe pas de transition de phase. Les considérations que nous venons de faire permettent seulement de le justifier dans le cas de modèles précis.

C'est bien entendu grâce au principe de superposition temps-température que des spectres de  $G^*(\omega)$  complets peuvent être obtenus avec un même appareil. Des mesures sont effectuées à différentes températures, et les courbes globales sont construites en réalisant des décalages et en faisant coïncider les portions de courbes identiques.

Nous donnons sur la Figure 1.9 une illustration de la superposition de deux courbes de  $G'(\omega)$ , obtenues aux températures  $T$  et  $T_0$ . On note habituellement  $a_T$  le facteur de décalage sur l'axe des fréquences, qui vérifie :

$$G'(T_0, \omega_0) = G'(T, \omega) = G'(T_0, a_T \omega) \quad (1.26)$$

Nous reviendrons dans le Chapitre 5 sur l'expression de  $a_T$  dans le cas de fondus de polymères sous l'influence de la transition vitreuse. Précisons, pour terminer, que le facteur de décalage sur l'axe des modules, que l'on note  $b_T$ , et qui reflète simplement l'évolution avec la température de la densité du composé étudié, est en général soit négligé, soit simplement utilisé pour ajuster finement les superpositions.

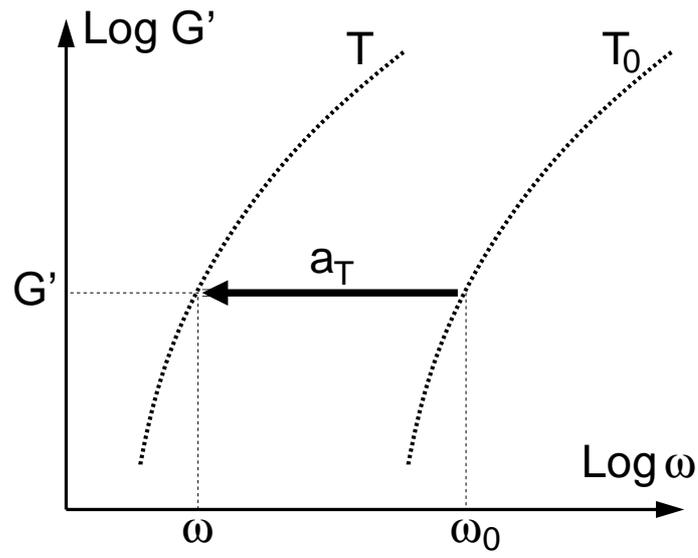


FIG. 1.9 – Illustration du principe de superposition temps-température.

## Références

- [1] P.-G. de Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics*, Cornell University Press (1979).
- [2] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers (Second Edition)*, John Wiley & Sons, Inc. (1970).
- [3] M. Doi et S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).
- [4] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, (1996).
- [5] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press (1999).
- [6] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1212 (1953).
- [7] J.-C. Majeste, J.-P. Montfort, A. Allal et G. Marin, *Rheol. Acta*, **37**, 486 (1998).
- [8] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [9] M. Doi et S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **75**, 38 (1979).

## 2.

# Le piézorhéomètre

<b>2.1</b>	<b>L'effet piézoélectrique . . . . .</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>Description et mise en œuvre de la chaîne de mesure . . . . .</b>	<b>27</b>
2.2.1	Description du piézorhéomètre . . . . .	27
2.2.2	Calcul du module de cisaillement dynamique $G^*(\omega)$ . . . . .	28
2.2.3	Etalonnage de la chaîne de mesure . . . . .	28
	Calibration de l'amplificateur de charge . . . . .	28
	Détermination de la constante piézoélectrique . . . . .	30
2.2.4	Correction du signal rayonné . . . . .	30



Nous décrivons dans ce Chapitre le dispositif expérimental à l'aide duquel les expériences présentées dans les Chapitres 4 et 5 ont été effectuées. Ce dispositif est appelé piézorhéomètre. Il a été développé ces dernières années au laboratoire pour étudier les propriétés mécaniques de polymères, d'élastomères, et de gels. Il est inspiré de ceux imaginés il y a une vingtaine d'années par Ribotta, Cagnon et Durand [1, 2] pour étudier les effets mécano-optiques des phases smectiques des cristaux liquides. Le principe commun des deux dispositifs consiste à imposer une légère déformation à un échantillon au moyen d'un élément piézoélectrique, et à mesurer la contrainte transmise à travers l'échantillon avec un deuxième élément piézoélectrique.

L'utilisation de ce type de transducteurs présente les avantages suivants :

- La gamme de fréquence est très étendue, puisqu'elle va d'environ  $10^{-2}$  Hz à environ  $10^3$  Hz.
- L'épaisseur d'échantillon minimale vaut environ  $10\ \mu\text{m}$ , et l'épaisseur maximale vaut environ  $200\ \mu\text{m}$  pour un fluide, et quelques millimètres pour un solide.
- Les déplacements imposés sont compris entre environ 1 et  $1000\ \text{Å}$ . Ceci conduit, pour les épaisseurs que nous venons d'indiquer, à des déformations  $\epsilon$  comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , ce qui permet largement d'avoir accès au domaine de réponse linéaire des échantillons.
- Contrairement aux rhéomètres classiques, la quantité de produit nécessaire pour une expérience est très faible ( $< 60\ \text{mg}$ ). Ceci peut s'avérer crucial pour certains composés dont la synthèse est très coûteuse.

Nous allons en premier lieu donner quelques rappels sur l'effet piézoélectrique, puis nous en viendrons à la description et à la mise en œuvre de la chaîne de mesure.

## 2.1 L'effet piézoélectrique [3]

L'effet piézoélectrique, qui a été découvert en 1880 par Jacques et Pierre Curie [4], est à la base du fonctionnement de la plupart des dispositifs convertissant l'énergie mécanique en énergie électrique, ou réciproquement. Dans l'effet piézoélectrique direct, l'application d'une contrainte sur un matériau piézoélectrique produit un réarrangement des charges dans l'échantillon, ce qui crée une polarisation macroscopique et entraîne la création de charges électriques sur certaines faces du matériau, comme représenté sur la Figure 2.1. Dans l'effet piézoélectrique inverse, qui a été découvert en 1881 par les frères Curie après avoir été prédit théoriquement par Lippmann [5], des déformations apparaissent dans le matériau sous l'application d'une tension électrique.

Parmi les 32 classes de cristaux (en termes de symétrie), 20 possèdent des propriétés piézoélectriques : il s'agit des classes ne présentant pas de centre de symétrie.

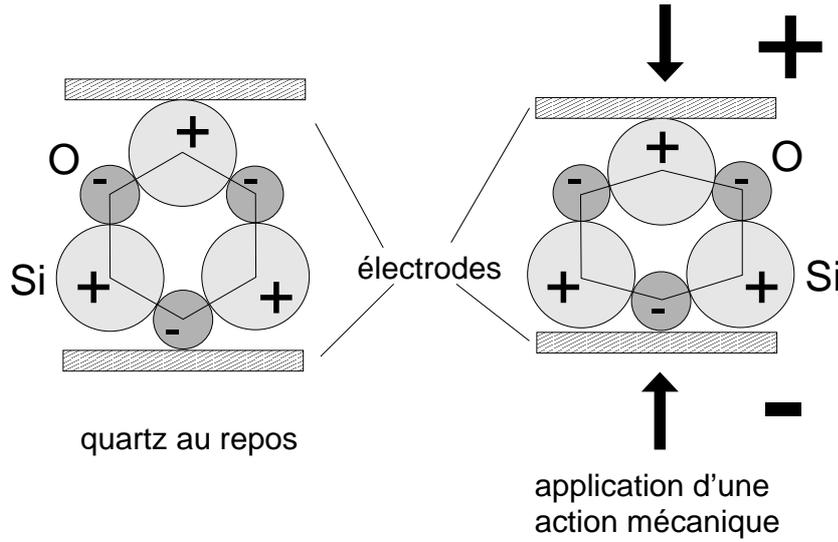


FIG. 2.1 – Effet piézoélectrique direct pour un quartz. Une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique en séparant le centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives.

L'effet piézoélectrique direct relie linéairement les 3 composantes  $P_i$  du vecteur polarisation  $\mathbf{P}$  aux 6 composantes  $\sigma_k$  de la contrainte  $\sigma$  par la relation

$$P_i = d_{ik}\sigma_j \quad (2.1)$$

où les  $d_{ij}$  sont les constantes piézoélectrique de déformation. L'existence d'une telle polarisation va induire un champ électrique  $\mathbf{E}$ , relié linéairement à la polarisation. Par suite, l'équation de l'effet piézoélectrique direct s'écrit

$$P_i = d_{ik}\sigma_k + \eta'_{ij}E_j \quad (2.2)$$

où  $E_j$  représente les 3 composantes de  $\mathbf{E}$  et où  $\eta'$  est la susceptibilité électrique du cristal libre ( $\sigma = 0$ ).  $P_i$  peut se récrire en termes de déformation sous la forme

$$P_i = h_{ik}\epsilon_k + \eta''_{ij}E_j \quad (2.3)$$

où  $h_{ik}$  sont les coefficients piézoélectriques de contrainte,  $\epsilon_k$  les 6 composantes de la déformation  $\epsilon$ , et  $\eta''$  la susceptibilité électrique du cristal sous contrainte ( $\epsilon = 0$ ).

Pour l'effet piézoélectrique inverse, les contraintes (ou les déformations) sont produites par l'application d'un champ électrique extérieur, auquel elles sont reliées par les relations

$$\sigma_h = c_{hk}\epsilon_k - h_{hj}E_j \quad \text{pour les contraintes} \quad (2.4)$$

$$\epsilon_h = s_{hk}\sigma_k + d_{hj}E_j \quad \text{pour les déformations} \quad (2.5)$$

où  $s$  est l'inverse de la matrice des constantes élastiques  $c$ . Toutes ces équations ont été introduites par Voigt en 1910 [6].

## 2.2 Description et mise en œuvre de la chaîne de mesure

### 2.2.1 Description du piézorhéomètre

Les éléments piézoélectriques mis en jeu dans le piézorhéomètre servent à la fois à appliquer les déformations (par effet piézoélectrique inverse) et à mesurer les contraintes (par effet piézoélectrique direct). Un schéma de principe de l'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2.2. On voit sur cette Figure que l'échantillon à étudier est placé entre deux lames de verre, chacune d'entre elles étant collée sur une céramique piézoélectrique.

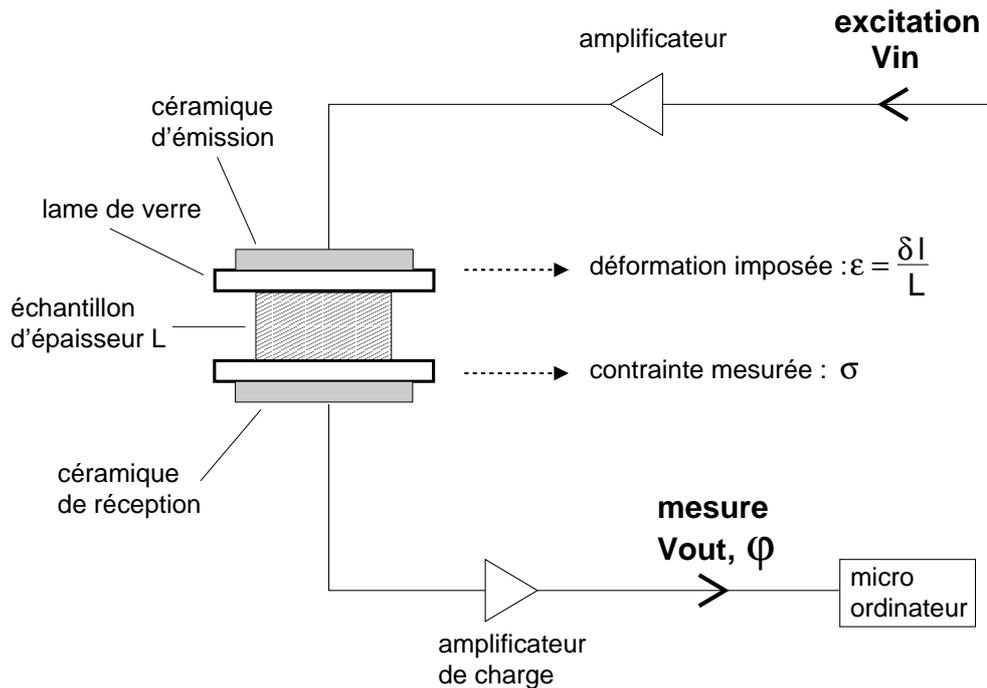


FIG. 2.2 – Schéma de principe du dispositif expérimental associé au piézorhéomètre.

Une tension sinusoïdale délivrée par un générateur de tension est appliquée entre les deux faces de la céramique piézoélectrique d'émission (céramique motrice). Cette céramique convertit la tension en un déplacement  $\delta l$ , qui est transmis à l'échantillon au travers de la lame de verre. L'échantillon soumis à la déformation  $\epsilon = \delta l/L$ , applique une contrainte  $\sigma$  sur la céramique de réception (céramique génératrice de charges électriques). Cette contrainte crée des charges dans la céramique, qui sont intégrées par un amplificateur de charge. Les valeurs de tension d'entrée ( $V_{in}$ ), de sortie ( $V_{out}$ ), ainsi que de déphasage ( $\varphi$ ), sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope équipé d'un module permettant d'effectuer des transformées de Fourier. Ces trois informations, ainsi que la valeur de la fréquence d'émission sont transmises, via une carte d'interface IEEE, à un ordinateur de type PC, sur lequel un programme permet de calculer les différentes variables rhéologiques. Dans certains cas, un amplificateur de tension est utilisé pour amplifier le signal d'excitation.

Le dispositif expérimental permet d'effectuer des expériences à différentes températures, en plaçant la cellule de mesure soit dans un four à éléments chauffants résistifs, soit dans une enceinte régulée par la circulation du liquide d'un bain thermostaté.

Dans ce travail, on s'intéresse seulement au cas d'une utilisation du dispositif avec des céramiques de cisaillement. La constante piézo-électrique pertinente est donc  $d_{15}$ .

### 2.2.2 Calcul du module de cisaillement dynamique $G^*(\omega)$

La tension sinusoïdale  $V(t, \omega) = V_{\text{in}} e^{i\omega t}$ , appliquée à la céramique d'émission, induit un déplacement  $\delta l(t, \omega) = d_{15} V_{\text{in}} e^{i\omega t}$ . Si  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon, ceci correspond à une déformation  $\epsilon(t, \omega) = \frac{d_{15}}{L} V_{\text{in}} e^{i\omega t}$ . Si  $F(\omega)$  est le module de la force appliquée par l'échantillon sur la céramique de réception, et  $S$  la surface d'échantillon en contact avec la lame de verre, la contrainte appliquée s'écrit :  $\sigma(t, \omega) = \frac{F(\omega)}{S} e^{i\omega t + \varphi(\omega)}$ . Puisque le module de la charge  $Q(\omega)$  créée par la céramique génératrice est  $Q(\omega) = d_{15} F(\omega)$ , la contrainte peut se récrire :  $\sigma(t, \omega) = \frac{Q(\omega)}{d_{15} S} e^{i\omega t + \varphi(\omega)}$ . Ainsi, le module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$  prend la forme :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(t, \omega)}{\epsilon(t, \omega)} = \frac{Q(\omega)L}{d_{15}^2 S V_{\text{in}}} e^{i\varphi(\omega)} \quad (2.6)$$

En pratique, la tension mesurée est  $V_{\text{out}}(\omega) = A_v Q(\omega)$ , où  $A_v$  est le gain de l'amplificateur de charge. Les parties réelle et imaginaire de  $G^*(\omega)$  s'écrivent donc

$$G'(\omega) = \frac{L}{A_v d_{15}^2 S} \frac{V_{\text{out}}(\omega)}{V_{\text{in}}} \cos \varphi(\omega) \quad (2.7)$$

et :

$$G''(\omega) = \frac{L}{A_v d_{15}^2 S} \frac{V_{\text{out}}(\omega)}{V_{\text{in}}} \sin \varphi(\omega) \quad (2.8)$$

### 2.2.3 Etalonnage de la chaîne de mesure

Comme nous venons de le voir, les modules de cisaillement et de compression dépendent de deux paramètres dont il faut s'assurer avant de commencer les expériences. Le premier est le gain de l'amplificateur de charge, et le second est la constante piézoélectrique des céramiques. Nous décrivons dans ce paragraphe les méthodes utilisées pour calibrer l'amplificateur de charge et mesurer les constantes piézoélectriques.

#### Calibration de l'amplificateur de charge

La calibration de l'amplificateur de charge se fait en mesurant la réponse d'une capacité dont la valeur est connue et comprise entre 1 et 2 nF. Cette capacité simule la cellule de mesure. Avec une telle cellule simulée, dans la gamme de fréquence de mesure, la valeur du déphasage doit être nulle, et le gain doit être constant. On voit sur la Figure 2.3 que ce n'est pas le

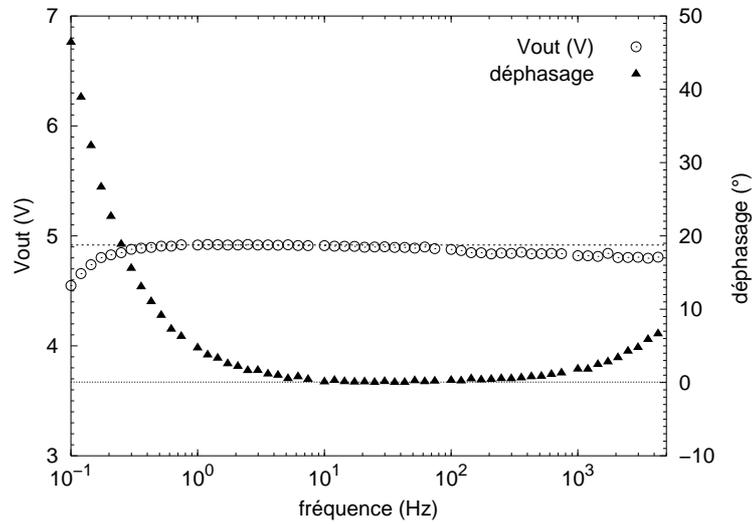


FIG. 2.3 – Calibration de l'amplificateur de charge.

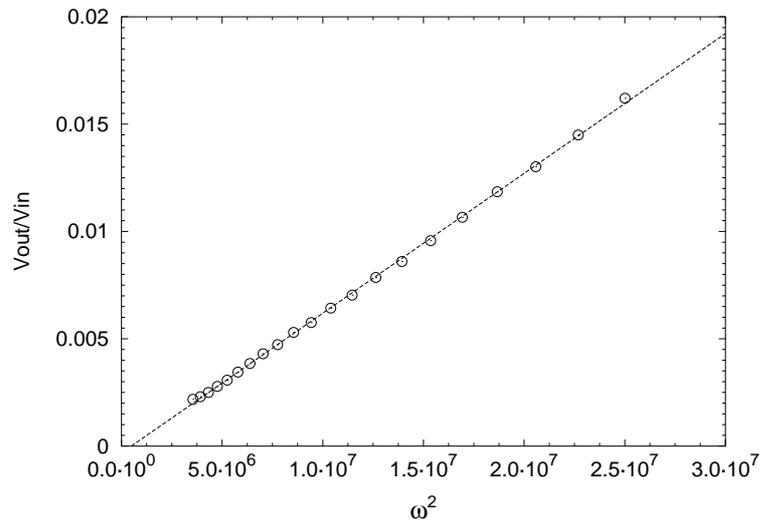


FIG. 2.4 – Rapport de l'amplitude du signal donné par l'accéléromètre sur l'amplitude du signal d'entrée ( $V_{out}/V_{in}$ ) en fonction du carré de la pulsation ( $\omega^2$ ). La pente de cette droite donne la valeur de la constante piézoélectrique  $d_{15}$ .

cas : le déphasage devient non nul aux fréquences inférieures à environ 1 Hz et supérieures à environ 1 kHz, et le gain chute aux plus basses fréquences et diminue légèrement vers les hautes fréquences. Il est donc nécessaire de corriger systématiquement les mesures, pour tenir compte de cette caractéristique d'appareil. En pratique, les corrections sont faites automatiquement par le programme d'acquisition.

### Détermination de la constante piézoélectrique

Il est nécessaire de s'assurer que les caractéristiques des céramiques piézoélectriques fournies par le fabricant sont exactes. Dans ce but, on effectue une mesure de la constante  $d_{15}$  à l'aide d'un accéléromètre calibré au moyen d'une lame vibrante entretenue par un moteur. Cet accéléromètre est collé sur la lame de verre associée à la céramique testée. L'application d'une tension sinusoïdale sur la céramique produit un déplacement de la lame de verre donné par

$$\delta l = d_{15} V_{\text{in}} e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

et l'accélération correspondante s'écrit :

$$\delta \ddot{l} = -\omega^2 d_{15} V_{\text{in}} e^{i\omega t} \quad (2.10)$$

Cette relation montre que le signal de sortie donné par l'accéléromètre est proportionnel à la constante piézoélectrique  $d_{15}$ , au signal d'entrée, et au carré de la pulsation. Pour déterminer la constante piézoélectrique, il suffit donc de tracer le rapport de l'amplitude du signal de sortie  $V_{\text{out}}$  sur l'amplitude du signal d'entrée  $V_{\text{in}}$ , en fonction de  $\omega^2$  :  $d_{15}$  est la pente de la droite obtenue, comme le montre la Figure 2.4.

#### 2.2.4 Correction du signal rayonné

Les deux céramiques piézoélectriques sont distantes l'une de l'autre de quelques millimètres, et sont par conséquent couplées : l'application d'une tension sur la céramique émettrice induit, par rayonnement, des charges sur la céramique réceptrice. Cet effet est à l'origine de la présence d'un "signal rayonné", parasite. Lorsque le "signal mécanique", correspondant aux propriétés de l'échantillon, est faible, le signal mesuré doit être corrigé. Le principe de cette correction est illustré sur le diagramme de la Figure 2.5 : il est important de noter que le signal rayonné est en opposition de phase avec le signal d'excitation, et qu'il affecte donc seulement les valeurs de  $G'$ .

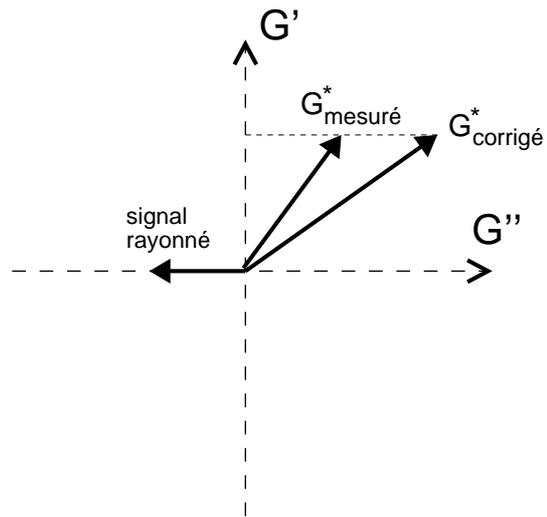


FIG. 2.5 – Diagramme illustrant le principe de la correction du signal rayonné.

## Références

- [1] M. Cagnon et G. Durand, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1418 (1980).
- [2] R. Ribotta, R. B. Meyer et G. Durand, *J. de Phys. Lettres*, **35**, 161 (1974).
- [3] R. T. Beyer et S. V. Letcher, *Physical Ultrasonics*, Academic Press (1969).
- [4] P. Curie et J. Curie, *Compt. Rend.*, **91**, 383 (1880).
- [5] G. Lippmann, *Ann. Phys. Chim.*, **24**, 145 (1881).
- [6] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig (1910).

# 3.

## Conformation en solution diluée de polymères cristaux liquides à chaînes latérales en fonction du taux de mésogènes greffés

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>36</b>
3.1.1	Les polymères cristaux liquides à chaînes latérales	36
	Définition	36
	Le mésomorphisme des PCLP en fondu	37
	La conformation des PCLP en fondu	39
	Les applications des polymères cristaux liquides	42
3.1.2	Le problème de la longueur de persistance	42
	Définition de la longueur de persistance	42
	Une étude sur un fondu de PCLP	43
	Une théorie et un résultat de simulation pour la chaîne isolée	44
	Les choix de ce travail	46
<b>3.2</b>	<b>Synthèse et caractérisation des composés étudiés</b>	<b>47</b>
3.2.1	Synthèse	47
3.2.2	Caractérisation	47
<b>3.3</b>	<b>Principe de la DNPA sur une solution de polymères et mode opératoire</b>	<b>50</b>
3.3.1	Diffusion des neutrons par des polymères en solution	50
	Vecteur de diffusion	50
	Section efficace de diffusion	51
	Facteur de contraste	51
	Loi de Guinier	52
	Effet de la polydispersité	53
	Relation de Zimm	54
3.3.2	Préparation des échantillons	54
3.3.3	Dépouillement des données brutes	55
	Instrument utilisé	55
	Cellule vide et détecteur	55
	Solvant et signal incohérent	57
3.3.4	Analyse de Zimm	57
	Principe	57
	Application	58
<b>3.4</b>	<b>Conformation des chaînes en fonction du taux de mésogènes greffés</b>	<b>60</b>
3.4.1	Résultats expérimentaux	60
	Résultats globaux	60
	Rayon de giration des chaînes en fonction du taux de mésogènes	62
3.4.2	Discussion	63

	Rayon de giration mesuré et rayon de giration du squelette . . . . .	63
	Longueur de persistance . . . . .	67
<b>3.5</b>	<b>Résultat de modélisation moléculaire . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>74</b>
<b>3.7</b>	<b>Annexe : Rayon de giration d'un système de chaînes avec des groupes latéraux pendants . . . . .</b>	<b>75</b>

Depuis les quinze dernières années, la conformation du squelette des polymères cristaux liquides à chaînes latérales de type «peigne» (PCLP) a été largement étudiée, essentiellement par des techniques de diffusion. Ces études ont mis en évidence une anisotropie de conformation du squelette dans les phases mésomorphes. Cette anisotropie est faible dans la phase nématique, et importante dans les phases smectiques, dans lesquelles le squelette apparaît confiné entre les couches smectiques.

Une autre question fondamentale posée par ces systèmes concerne leur longueur de persistance  $l_p$ . Une étude effectuée dans les phases isotrope et nématique non alignée a montré que la longueur de persistance d'un PCLP est quasiment identique à celle du polymère «nu» correspondant [1]. Ce résultat surprenant indique que la flexibilité d'une chaîne n'est pas modifiée, ni par les groupes latéraux greffés tous les  $\sim 3 \text{ \AA}$  sur le squelette, ni par les interactions nématiques.

L'objet de ce travail est de savoir si ce résultat reste valable pour des chaînes isolées. Dans ce but, nous avons effectué des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sur des solutions diluées de polysiloxanes à groupes latéraux présentant différents taux de mésogènes greffés. Les résultats obtenus montrent que le squelette polymère devient plus rigide lorsque le taux de mésogène augmente. Nous présentons aussi un travail de modélisation moléculaire effectué sur une seule molécule, qui confirme ce résultat.

Nous commençons dans ce Chapitre par rappeler les principales propriétés des polymères cristaux liquides, ainsi que les résultats les plus marquants des travaux dont ils ont fait l'objet. Nous examinons ensuite de plus près le problème de leur longueur de persistance. Puis, après avoir rapidement décrit la synthèse et l'analyse des composés étudiés dans ce travail, nous détaillons la technique de DNPA qui a été mise en œuvre. Nous présentons ensuite l'analyse des résultats expérimentaux selon la méthode de Zimm. La discussion des résultats porte d'abord sur le rôle du solvant, ensuite sur la comparaison entre le rayon de giration mesuré et le rayon de giration du squelette des chaînes, enfin sur l'évaluation de la longueur de persistance. Nous terminons par l'étude de modélisation moléculaire.

Ce travail a été effectué en collaboration avec J.-M. Guenet de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg ainsi qu'avec M. Mauzac et J.-D. Marty du Laboratoire des Interactions Moléculaires, Réactivité Chimique et Photochimique de Toulouse.

## 3.1 Introduction

### 3.1.1 Les polymères cristaux liquides à chaînes latérales

#### Définition

Les polymères cristaux liquides (PCL) sont obtenus en greffant par liaison covalente sur une chaîne polymère des molécules cristal liquides, également appelées mésogènes ou encore groupes mésomorphes.

Les premiers polymères cristaux liquides ont été synthétisés par Jackson *et al.* [2] en 1976. Pour ces polymères, à base de copolyester, les groupes mésomorphes sont attachés les uns aux autres et forment une chaîne principale (voir Figure 3.1a). Quelques années plus tard, Finkelmann *et al.* [3] ont synthétisé des polymères cristaux liquides pour lesquels les groupes mésomorphes rigides sont attachés latéralement à la chaîne principale (ou squelette), via un espaceur flexible. Ils peuvent être attachés soit par leur centre, on parle alors de polymères «en haltère», soit par leur extrémité, et on obtient des polymères «en peigne» (voir Figures 3.1b et 3.1c).

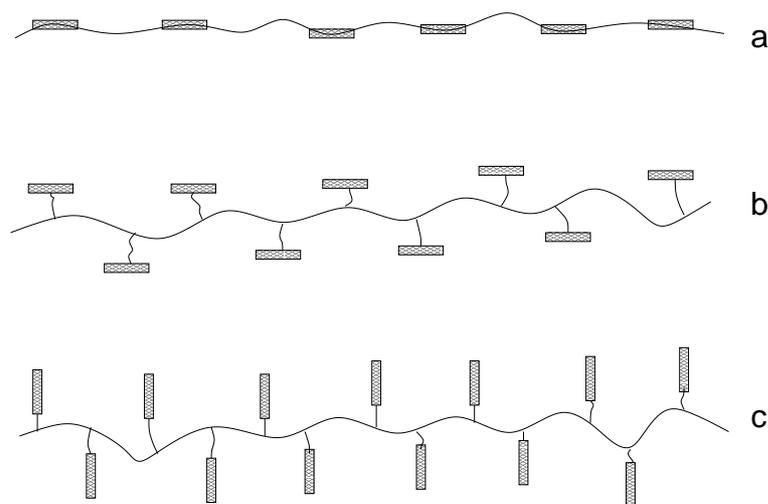


FIG. 3.1 – Représentation schématique d'un polymère cristallin liquide, à chaîne principale (a), à chaîne latérale en haltère (b), en peigne (c). On distingue sur ce schéma le squelette des chaînes, les mésogènes et, dans le cas des groupes latéraux, les espaceurs.

Ce travail a été effectué sur des polymères cristaux liquides à chaînes latérales de type «en peigne», que nous noterons PCLP. Il est utile de préciser ici quelles sont les dimensions de chaque constituant de ces objets. Prenons l'exemple des chaînes utilisées pour ce travail. Les PCLP étaient synthétisés à partir de chaînes de poly(hydrogénométhylsiloxanes), dont le diamètre est estimé à 0.7 nm et pour lesquelles la longueur d'un monomère est environ 0.3 nm. Les groupes latéraux utilisés, quant à eux, peuvent être représentés comme des bâtonnets de longueur 2.5 nm et de diamètre 0.4 nm. Un schéma à l'échelle est présenté sur la Figure 3.2. Il apparaît sur cette Figure que les polymères cristaux liquides en peigne sont des objets

très compacts. Ils ressemblent plus à des écouvillons, c'est-à-dire des brosses pour nettoyer les bouteilles, qu'à des chaînes flexibles sur lesquelles les groupes latéraux sont attachés.

De manière générale, les polymères cristaux liquides ont été principalement étudiés à l'état de fondu. Avant d'aller plus loin, nous allons donc faire quelques rappels sur les propriétés et la conformation des fondus de polymères cristaux liquides en peigne.

### **Le mésomorphisme des PCLP en fondu**

Les propriétés physiques des polymères cristaux liquides à l'état de fondu sont gouvernées par la compétition entre la tendance entropique au désordre du polymère et la tendance à l'organisation orientationnelle intrinsèque au cristal liquide. Lorsque cette dernière parvient à s'imposer, des mésophases (ou phases mésomorphes, ou encore phases cristal liquide) apparaissent sur certaines gammes de température.

Les mésophases sont des états de la matière intermédiaires entre les états solides cristallins et les liquides isotropes. Elles se répartissent grossièrement en deux grandes catégories : les phases nématiques et les phases smectiques. Dans le premier cas, les molécules cristal liquide possèdent une orientation moyenne mais leurs centres de gravité sont répartis aléatoirement : une phase nématique peut être considérée comme un fluide orienté. Dans le deuxième cas, les molécules sont organisées suivant un ordre de position dans une direction de l'espace et sont réparties comme un liquide dans les deux autres. Les phases smectiques sont donc des empilements réguliers de couches liquides.

Ces deux catégories de phases cristal liquides sont représentées sur la Figure 3.3. Dans la plupart des cas, les molécules responsables d'états mésomorphes ont des formes oblongues, comme celles représentées sur cette Figure.

Dans le cas de polymères cristaux liquides, il convient «d'ajouter» aux structures de la Figure 3.3 un squelette polymère. Pour des PCLP en phase nématique, on peut a priori imaginer différentes conformations des chaînes. En revanche, la structure des phases smectiques suggère fortement une localisation du squelette entre les couches. On réalise donc fort bien que le mésomorphisme des PCLP ne dépend pas uniquement de la structure chimique des pendentifs mésogènes, mais aussi du squelette polymère et de l'espaceur.

La présence du polymère empêche d'observer de façon claire les différentes phases mésomorphes au microscope optique en lumière polarisée [4]. D'autre part, la température de clarification (passage de la mésophase à la phase isotrope) d'un polymère mésomorphe en peigne est plus élevée que celle du cristal liquide de bas poids moléculaire correspondant : cette augmentation est, jusqu'à une certaine masse, d'autant plus importante que la masse du polymère est grande [5]. Enfin, la plage de température sur laquelle une mésophase existe est plus large pour les polymères mésomorphes en peigne que pour les cristaux liquides de bas poids moléculaires

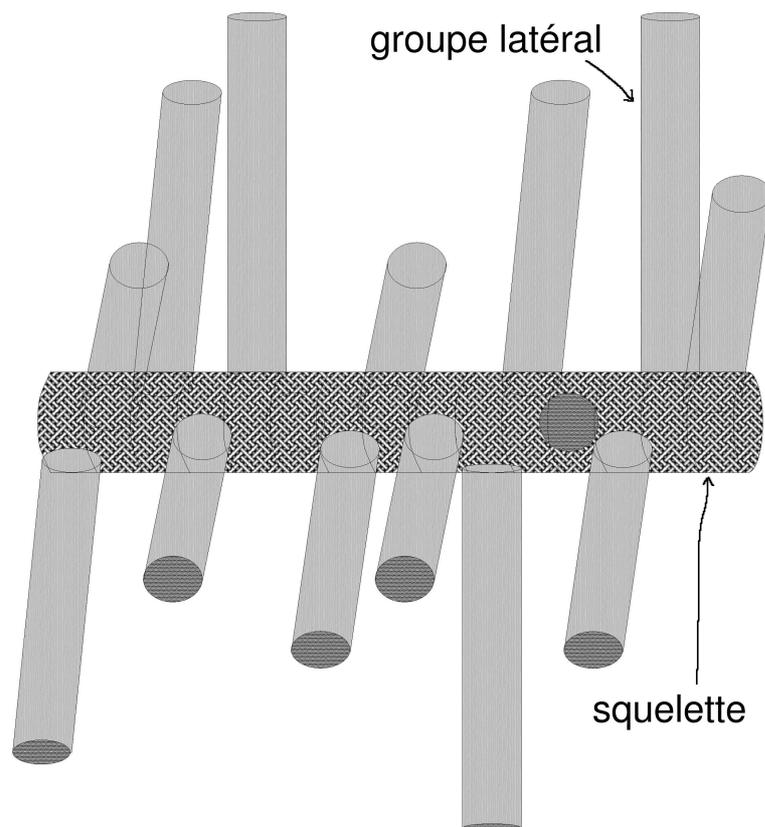


FIG. 3.2 – Représentation schématique à l'échelle de 15 monomères d'une chaîne de poly(hydrogénométhylsiloxane) cristal liquide telle que celles utilisées dans ce travail. Les groupes latéraux sont constitués d'un mésogène et d'un espaceur. Ce schéma est seulement destiné à comparer les tailles des divers constituants d'un PCLP : les flexibilités de la chaîne et des espaceurs des groupes latéraux sont ici ignorées.

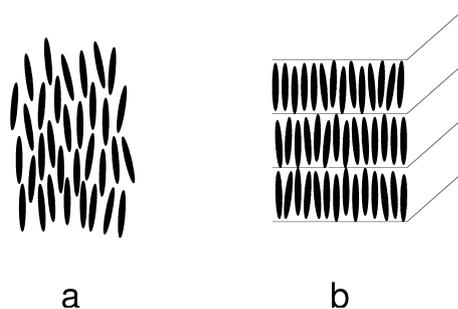


FIG. 3.3 – Représentation schématique des phases nématique (a) et smectique (b).

chimiquement équivalents [6].

L'espaceur joue également un rôle important dans l'apparition des mésophases. Ainsi, plus il est long, plus la température de transition vitreuse du polymère est basse : l'espaceur plastifie le polymère. L'espaceur peut aussi être responsable du changement de la nature d'une mésophase, l'augmentation de sa longueur peut par exemple transformer une phase nématique en une phase smectique [7].

### La conformation des PCLP en fondu

Nous présentons dans ce paragraphe les principaux modèles et résultats expérimentaux concernant la conformation des fondus de PCLP, en phase isotrope, puis en phase nématique et enfin phase smectique. La question de la conformation en phase isotrope sera, quant à elle, abordée dans le paragraphe 3.1.2, à propos de la longueur de persistance.

Les théories qui vont être évoquées ici sont fondées sur des descriptions des PCLP en termes de fils flexibles, or les résultats de ce travail expérimental vont nous apprendre qu'une chaîne isolée de PCLP est très sensiblement plus rigide que son équivalent sans groupes latéraux. Il semble donc judicieux de ne donner qu'une valeur qualitative aux descriptions fournies par ces théories.

Précisons également que les expériences dont il va être question sont des expériences de diffusion de neutrons aux petites angles. Il s'agit en effet de la seule technique permettant d'étudier la conformation des PCLP, du fait des bonnes conditions de contraste quelle permet d'obtenir grâce aux méthodes de deutération.

#### La phase nématique du point de vue théorique

Un modèle pour la conformation des PCLP en phase nématique a été proposé par Wang et Warner [8], en s'inspirant de la théorie de chaîne vermiforme. Il est basé sur l'idée d'une interaction entre les chaînes polymères et les mésogènes, qui peut être soit répulsive soit attractive. La chaîne peut ainsi adopter trois conformations différentes par rapport au directeur nématique :

- lorsque le potentiel d'interaction entre la chaîne et les mésogènes est de type attractif, la chaîne se présente comme un ellipsoïde dont le grand axe est parallèle à l'axe nématique. Cette conformation est appelée «prolate» ou  $N_{III}$ .

- lorsque le potentiel d'interaction est de type répulsif, on peut obtenir deux phases de type «oblate» appelées  $N_I$  ou  $N_{II}$ . Dans ces deux cas, la chaîne polymère est localement perpendiculaire aux mésogènes. Deux paramètres d'ordre sont associés respectivement à la chaîne polymère et aux mésogènes. Lorsque le paramètre d'ordre associé aux mésogènes est supérieur au paramètre d'ordre associé à la chaîne on obtient la phase « $N_I$ », et le directeur est donné par l'orientation des mésogènes ; dans le cas contraire le directeur est donné par l'orientation de la chaîne, il s'agit de la phase « $N_{II}$ ».

La théorie de Wang et Warner prévoit également une variation avec la température des rayons de giration définis respectivement parallèlement ( $R_{||}$ ) et perpendiculairement ( $R_{\perp}$ ) au directeur :  $R_{||}^2 \sim LT$  et  $R_{\perp}^2 \sim L/T$ , où  $L$  est la longueur de contour de la chaîne.

Signalons par ailleurs ici que le rapport  $R_{||}/R_{\perp}$  est une mesure de l'anisotropie des chaînes : elles sont «oblate» pour  $R_{||}/R_{\perp} < 1$  et «prolate» pour  $R_{||}/R_{\perp} > 1$ .

Une autre description de la phase nématique des PCLP a été effectuée par Vasilenko et al. [9]. Ces auteurs s'appuient sur un modèle de réseau de Flory [10] dans lequel chaque site peut être occupé par une portion du squelette, de l'espaceur ou bien du groupe mésogène considéré comme un bâtonnet. A partir de l'ensemble des paramètres décrivant les flexibilités des différentes parties du polymère, l'évaluation de la fonction de partition conduit à la détermination de l'énergie libre du système. La minimisation de cette énergie libre donne ensuite les différentes relations entre les paramètres qui permettent d'établir des diagrammes de phases. Dans le cas où l'espaceur est flexible, ce modèle prévoit que la chaîne adopte une conformation faiblement anisotrope de forme «oblate».

Si ce modèle ne permet pas de prédire une évolution en fonction de la température (à cause des hypothèses qu'implique l'utilisation du modèle de réseau de Flory), il a néanmoins le mérite de tenir compte des considérations géométriques et de les respecter. Notons qu'ici, à la différence du modèle de Wang et Warner, la création d'une phase ordonnée est purement de nature entropique (il suffit que les molécules soient suffisamment asymétriques). De plus, ce modèle ne prévoit pas la forme «prolate» suggérée par Wang et Warner, qui correspond au cas où les molécules s'apparient avec le squelette.

### La phase nématique du point de vue expérimental

L'anisotropie des PCLP en phase nématique été mise en évidence simultanément par deux équipes [11, 12] en 1985. Une revue des expériences de DNPA menées sur ces systèmes a été faite par Cotton et Hardouin [13] : il apparaît que la forme de l'anisotropie en phase nématique

dépend fortement du polymorphisme des systèmes considérés.

Dans le cas d'une phase nématique seule, une forme légèrement «prolate» ( $N_{III}$  de Wang et Warner) est observée sur plusieurs types de polyacrylates [14], avec au maximum à basse température  $R_{||}/R_{\perp} \simeq 1,5$ . Il faut noter qu'une telle conformation n'est possible que si les espaceurs des mésogènes sont suffisamment flexibles, de manière à ce que le facteur géométrique de «charnière» soit plus faible que le champ nématique. On conçoit de plus très bien que les effets d'encombrement des mésogènes entre eux (voir Figure 3.1) sont des facteurs qui limitent fortement cette tendance à l'anisotropie «prolate».

Pour les systèmes présentant une phase smectique, la conformation en phase nématique est plutôt «oblate» ( $N_I$  et  $N_{II}$  de Wang et Warner), avec, par exemple, pour un poly(méthacrylate) mésomorphe  $R_{||}/R_{\perp} \simeq 0,8$  [11].

Enfin dans le cas d'une phase nématique réentrante (c'est-à-dire une phase nématique à plus basse température que la phase smectique) la forme est «prolate» [15].

L'ensemble de ces résultats suggèrent que la conformation naturelle des PCLP en phase nématique est de type «prolate», mais qu'une conformation «oblate» peut être forcée par des fluctuations smectiques (comme nous le verrons ci-dessous, la conformation est en effet «oblate» en phase smectique).

#### La phase smectique du point de vue théorique

Renz et Warner [16] ont décrit la phase smectique des PCLP avec un modèle qui suppose que l'énergie de la chaîne polymère est la somme de trois contributions d'origines différentes. Il s'agit de l'énergie élastique de la chaîne, de son énergie de couplage avec le champ nématique (la tendance des mésogènes à être localement perpendiculaires à la chaîne) et de son énergie de couplage avec le champ smectique, c'est-à-dire la modulation de densité de mésogènes dans la direction parallèle au directeur. Ces auteurs obtiennent une évolution de  $R_{||}$  avec la température  $T$  du type :  $R_{||}^2 \sim \exp(-E/kT)$ , où  $k$  est la constante de Boltzman et  $E$  l'énergie d'activation associée au passage d'une chaîne polymère d'un plan smectique à l'autre.

En adaptant le modèle du réseau de Flory, Rieger [17] a obtenu une variation similaire du rapport d'anisotropie avec la température :  $(R_{||}/R_{\perp})^2 \sim \exp(-E/kT)$ .

Ces deux modèles prédisent donc des rayons de giration fortement anisotropes dans le sens de  $R_{||}/R_{\perp} < 1$ , c'est-à-dire des formes de chaînes «oblate». Ceci indique que les squelettes polymères doivent être essentiellement localisés entre les couches smectiques.

#### La phase smectique du point de vue expérimental

L'anisotropie des chaînes en phase smectique a été confirmée expérimentalement, par

exemple par Keller *et al.* [11] et par Noirez *et al.* [18]. Ces derniers auteurs montrent de plus que la variation des rayons de giration avec la masse est très différente selon la direction :  $R_{\parallel} \sim M^{0,83}$  et  $R_{\perp} \sim M^{0,51}$ , pour les PCLP à squelette de poly(méthacrylate) étudiés. Les chaînes doivent ainsi être très étirées dans la direction parallèle à la normale aux couches, et leur conformation s'approche de celle d'un bâtonnet (caractérisée par  $R \sim M^1$ ).

## Les applications des polymères cristaux liquides

L'originalité de ces matériaux, qui combinent les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés d'ordre à longue distance et d'orientation des cristaux liquides, leur confère une très large gamme d'applications. On peut citer les domaines du stockage optique des données, de l'optique non-linéaire, des membranes ou encore de l'affichage. Une revue très complète des applications des polymères cristaux liquides a été publiée par Hsu [19].

### 3.1.2 Le problème de la longueur de persistance

Nous en venons dans ce paragraphe à la question qui a motivé ce travail : les PCLP sont-ils plus rigides que leur squelette seul ? Nous allons commencer par définir la longueur de persistance, qui est le paramètre permettant de mesurer la rigidité des chaînes. Nous donnerons ensuite le résultat d'un travail expérimental effectué sur des PCLP en fondu, qui montre que leur longueur de persistance est très voisine de celle du squelette correspondant. Puis nous rappellerons un modèle théorique et un travail de simulation réalisés récemment pour des chaînes isolées et qui prédisent, au contraire, une augmentation de la longueur de persistance lorsque l'on greffe des groupes latéraux sur les chaînes. Enfin, nous présenterons les choix de notre étude expérimentale.

#### Définition de la longueur de persistance [20]

La rigidité des chaînes polymères provient du fait que, pour des raisons moléculaires, la succession des monomères ne peut pas se faire de manière aléatoire. Cette notion de rigidité, et par conséquent celle de longueur de persistance, a été introduite par Kratky et Porod en 1949 [21, 22] dans le cadre du modèle de la chaîne vermiforme. La définition de la longueur de persistance peut être décrite qualitativement à l'aide de la Figure 3.4. Cette Figure représente une conformation possible d'une chaîne sur un diagramme à deux axes  $\mathbf{Ox}$  et  $\mathbf{Oy}$  choisis pour que la pente à l'origine d'une extrémité de la chaîne soit nulle.  $l$  est la distance à l'origine sur l'axe  $\mathbf{Ox}$  de la projection de l'autre extrémité de la chaîne. On note  $\tilde{l}_p$  la moyenne des  $l$  sur toutes les conformations possibles de la chaîne.

$\tilde{l}_p$  dépend de la longueur de contour (la longueur totale)  $L$  de la chaîne, et augmente avec celle-ci jusqu'à atteindre une valeur maximale  $l_p$  lorsque  $L$  tend vers l'infini. Cette quantité  $l_p$  est appelée la longueur de persistance.

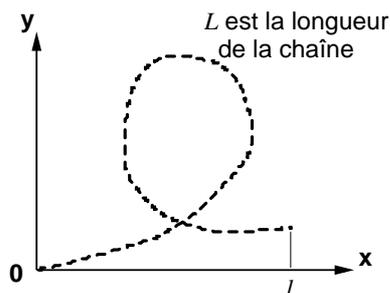


FIG. 3.4 – Schéma illustrant la définition de la longueur de persistance.

Pour se représenter plus clairement la notion de longueur de persistance, on peut imaginer la construction d'une chaîne polymère par l'ajout des monomères l'un après l'autre, comme sur un collier de perles : la longueur de persistance est la distance au bout de laquelle le choix de l'orientation du  $i$ -ième monomère ne dépend plus de l'orientation du premier.

Remarquons, pour illustrer cette idée de rigidité, que la chaîne se comporte comme un bâtonnet lorsque  $L \ll l_p$  et quelle devient gaussienne lorsque  $L \gg l_p$ .

Signalons également que Benoît et Doty [23] ont montré en 1953 que le rayon de giration pouvait s'exprimer en fonction de  $L$  et de  $l_p$ . La relation qu'ils ont établie est valable aussi bien pour les valeurs extrêmes de  $L$  devant  $l_p$  que pour ses valeurs intermédiaires, domaine dans lequel il est d'usage de parler de chaîne vermiforme. Nous serons amenés à utiliser la relation de Benoît et Doty dans le cadre de l'analyse des données expérimentales.

### Une étude sur un fondu de PCLP

La longueur de persistance de PCLP à l'état de fondu a été mesurée en 1998 par Fourmaux-Demange *et al.* [1] sur des poly(méthylméthacrylate) mésomorphes. Pour déterminer la conformation des chaînes, ces auteurs ont effectué des expériences de DNPA en deutérant le squelette des chaînes, le contraste étant obtenu en travaillant avec des mélanges de polymères hydrogénés et de polymères deutérés. Avec cette technique, l'intensité diffusée est directement proportionnelle au facteur de forme du squelette.

Les résultats en phase isotrope ont été analysés à l'aide du modèle de chaîne de Kratky-Porod [22], ce qui a permis d'avoir directement accès à la longueur de persistance. La valeur de  $l_p$  obtenue est :

$$l_p = 10 \pm 1,5 \text{ \AA}$$

Cette valeur est indépendante de la masse molaire.

Les rayons de giration ont ensuite été évalués à l'aide de la relation de Benoît et Doty [23]. En supposant que les chaînes en fondu étaient gaussiennes en phase isotrope, ces auteurs ont

ainsi obtenu pour la variation du rayon de giration  $R_g$  en fonction de la masse molaire en poids  $M_w$  :

$$R_g = (0,143 \pm 0,03)M_w^{1/2}$$

En phase nématique non alignée aucune différence n'a été observée dans la conformation des chaînes par rapport à la phase isotrope : la longueur de persistance n'est donc pas modifiée par l'ordre nématique.

Les auteurs ont enfin comparé cette longueur de persistance à celle du polystyrène pris comme polymère-type ( $l_p = 9,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$ ), et ont conclu que la rigidité des chaînes n'est pas modifiée par la présence des groupes latéraux<sup>1</sup>.

Terminons par une remarque sur le cas des PCLP en phase smectique en donnant une précision supplémentaire sur l'étude de Noirez *et al.*, que nous avons déjà citée [18]. Les résultats obtenus impliquent en effet que la longueur de persistance considérée dans la direction parallèle à la normale aux couches est plus importante que celle d'un polymère flexible. Ainsi, à la différence des conclusions de l'étude de Fourmaux-Demange *et al.*, ce résultat met en évidence une augmentation de la rigidité des chaînes, du fait de la présence des groupes latéraux.

### Une théorie et un résultat de simulation pour la chaîne isolée

Fredrickson [25] a établi un modèle théorique pour décrire l'augmentation de la rigidité de chaînes polymères flexibles lors de leur complexation avec de petites molécules tensio-actives. Du point de vue qualitatif, il s'agit là d'une situation comparable à celle du greffage de groupes latéraux. Il n'est néanmoins pas question dans le travail de Fredrickson de groupes latéraux mésomorphes. Ainsi l'augmentation de rigidité de la chaîne qu'il prévoit provient seulement d'interactions stériques entre les divers éléments de la chaîne.

Ce modèle considère que le squelette d'une chaîne possède  $N$  unités répétitives, qu'il est très flexible, et qu'il se trouve en bon solvant. Les groupes latéraux sont également représentés comme des fils flexibles, constitués de  $M$  unités répétitives. Chaque unité répétitive des groupes latéraux occupe le même volume qu'une unité répétitive de la chaîne. On définit une quantité  $\sigma$  comme étant le nombre moyen de groupes latéraux par monomère du squelette, c'est-à-dire le taux de greffage. En comparant  $\sigma$  à  $M$ , l'auteur prévoit que la chaîne passe de la conformation d'un fil flexible à celle d'un écouvillon rigide, comme illustré sur la Figure 3.5.

Fredrickson distingue le cas où les groupes latéraux sont indépendants les uns des autres et celui dans lequel ils interagissent entre eux. La limite d'interactions entre les groupes latéraux

---

<sup>1</sup>On peut en fait trouver la longueur de persistance du poly(méthylméthacrylate) non-mésomorphe dans la littérature [24] :  $l_p = 7 \pm 2 \text{ \AA}$ . Cette valeur confirme bien la faible influence des groupes latéraux sur  $l_p$ .

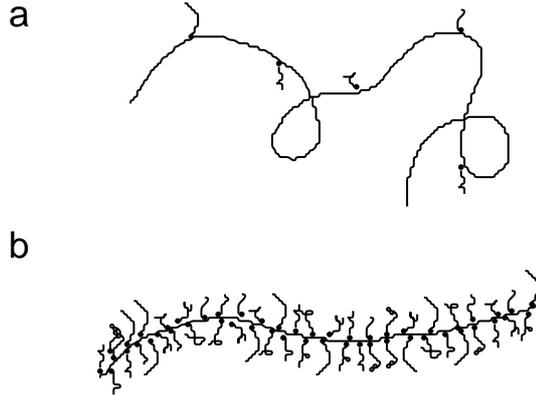


FIG. 3.5 – Augmentation de la rigidité de la chaîne de Fredrickson avec le taux de greffage  $\sigma$  et le nombre  $M$  d'éléments des groupes latéraux. Lorsque  $\sigma \ll M^{-3/5}$  (a) les groupes latéraux ne se voient pas, la chaîne reste flexible. Lorsque  $\sigma \gg M^{-3/5}$  (b), les interactions stériques entre les groupes latéraux rendent la chaîne plus rigide, modifiant la longueur de persistance de la chaîne nue.

est définie comme le taux de recouvrement à partir duquel la distance moyenne entre ceux-ci devient plus petite que leur rayon de giration de Flory  $R_M \sim aM^{3/5}$ , avec  $a$  la longueur d'une unité de groupe latéral (ou de squelette). La condition sur  $\sigma$  se traduit par  $\sigma \sim M^{-3/5}$ .

Dans le domaine de faible couvrement,  $\sigma \ll M^{-3/5}$ , l'énergie libre de la chaîne prend la forme suivante

$$\beta F = \frac{R^2}{Na^2} + a^3 \frac{N^2}{R^3} + R_M^3 \frac{(\sigma N)^2}{R^3}$$

où  $R$  est le rayon de giration de la chaîne et  $\beta = 1/k_b T$ ,  $k_b$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température. La minimisation de l'énergie libre donne le rayon de giration de la chaîne.

On distingue deux cas : lorsque  $\sigma \ll M^{-9/10}$  les effets de volume exclu provenant du squelette dominant ceux provenant des groupes latéraux et l'on obtient le rayon de giration d'une chaîne de Flory :

$$R \sim aN^{3/5}$$

Lorsque  $M^{-9/10} \ll \sigma \ll M^{-3/5}$  les effets de volume exclu provenant des groupes latéraux dominant et l'on obtient :

$$R \sim a\sigma^{2/5} M^{9/25} N^{3/5}$$

Dans le domaine de fort couvrement,  $\sigma \gg M^{-3/5}$ , les groupes latéraux interagissent entre eux. La chaîne est alors décrite comme une chaîne vermiforme avec une longueur de persistance  $l_p$ . Fredrickson obtient pour le rayon de giration et la longueur de persistance :

$$R \sim a\sigma^{17/20} M^{3/4} N^{3/5}$$

$$l_p \sim a\sigma^{17/18} M^{15/8}$$

On constate que le rayon de giration et la longueur de persistance, lorsqu'elle est exprimée, augmentent avec le taux de greffage. Notons cependant que cette théorie n'est pas faite pour les groupes latéraux rigides que sont les mésogènes des PCLP (dans lesquels l'espaceur flexible ne joue qu'un rôle de charnière). Qualitativement, ce modèle étaye néanmoins clairement l'idée selon laquelle un PCLP isolé est plus rigide que son squelette seul.

Saariaho *et al.* [26] ont ensuite étudié par simulation numérique l'augmentation de la longueur de persistance d'une chaîne isolée de type écouvillon. Les hypothèses effectuées sur la structure de la chaîne et des groupes latéraux sont les mêmes que celles de Fredrickson. Dans cette simulation, les unités répétitives sont considérées comme des sphères dures. La chaîne complète est définie au départ de la simulation et sa conformation est obtenue par pas successifs, avec une méthode de Monte-Carlo. A chaque élément est associée une gamme de mouvements possibles ainsi qu'une probabilité de déplacement, qui varient selon le pas de l'itération.

Ces auteurs ont uniquement examiné le cas de l'augmentation de la longueur des groupes latéraux pour un taux de greffage fixé à 50%. Ils obtiennent un comportement de la longueur de persistance de type  $l_p \sim M^{0,7}$ , ce qui est très différent de l'exposant prévu par Fredrickson ( $l_p \sim M^{0,83}$  dans le domaine de fort couvrement).

Retenons que ce résultat va clairement dans le sens de l'augmentation de la rigidité d'une chaîne isolée au fur et à mesure que le volume des objets greffés devient plus important.

### Les choix de ce travail

Nous avons cherché à savoir expérimentalement si des PCLP isolés étaient plus rigides que leur squelette. Pour avoir des chaînes isolées, nous avons travaillé sur des solutions diluées. Pour avoir une information détaillée sur l'effet de rigidification, nous avons examiné des PCLP avec des taux de greffage allant de 8% à 100%, ainsi que les chaînes flexibles constituées du même squelette. Enfin, pour avoir accès à la conformation des chaînes, nous avons effectué des expériences de DNPA en solvant deutéré. Ceci nous a permis d'évaluer les rayons de giration et d'en déduire les longueurs de persistance.

## 3.2 Synthèse et caractérisation des composés étudiés

### 3.2.1 Synthèse

Les polymères cristaux liquides utilisés dans ce travail ont été synthétisés par J.-D. Marty et M. Mauzac. Il s'agit de composés de type polysiloxanes. Nous allons ici très brièvement les décrire et résumer leur méthode de synthèse.

La synthèse des PCLP se fait en trois étapes. Les deux premières sont la fabrication des squelettes polymères et celle des groupes latéraux mésomorphes. La troisième étape est le greffage des groupes latéraux.

Trois sortes de chaînes polymères ont été utilisées. La première, qui est la chaîne sans mésogènes, est un poly(hydrogénométhylsiloxane) commercial. C'est ce polymère qui, tel quel, nous servira de référence pour évaluer la flexibilité du squelette des chaînes de polymère cristal liquide. Les deux autres sont les squelettes précurseurs utilisés pour la synthèse des PCLP. Il s'agit de poly(hydrogénométhylsiloxane) dans le cas de l'échantillon avec 100% de mésogènes greffés, et de copolymères composées d'unités d'hydrogénométhylsiloxane et de diméthylsiloxane pour les autres taux de greffage. Les copolymères ont été synthétisés en suivant la méthode décrite par Leroux *et al.* [27], de telle manière qu'ils présentent tous le même degré de polymérisation. La distribution statistique des deux types d'unités a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium.

La procédure de synthèse des groupes latéraux est décrite par Marty *et al.* [28]. Deux types de groupes latéraux ont été utilisés. Ils sont notés P4 et P6 et diffèrent par la longueur de leur espaceur, respectivement 4 et 6 carbones, ainsi que par l'ordre d'une partie de la séquence des mésogènes, respectivement OCO et COO. L'une de leurs extrémités est terminée par un groupement vinyle destiné au greffage sur la chaîne.

Le greffage des groupes latéraux est obtenu par une réaction d'hydrosilylation entre les unités hydrogénométhylsiloxane des chaînes et les terminaisons vinyle des groupes latéraux [29, 30]. Au terme de cette réaction, les PCLP sont récupérés en procédant à une précipitation dans du méthanol, à une purification par une double dilution dans du tétrahydrofurane, et enfin à une nouvelle précipitation dans du méthanol.

La formule chimique des PCLP synthétisés est présentée sur la Figure 3.6.

### 3.2.2 Caractérisation

Les distributions de masses molaires des échantillons ont été évaluées en solvant toluène par chromatographie d'exclusion stérique couplée à une diffusion de lumière (CES-DDL). Un réfractomètre différentiel a servi à déterminer les valeurs des incréments d'indices de réfraction utilisés ici.

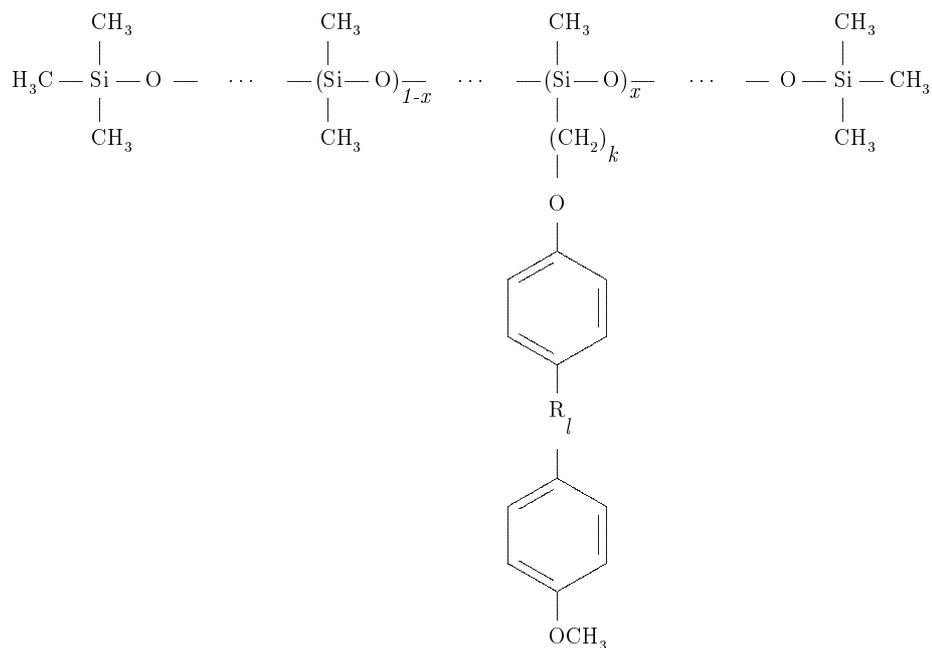


FIG. 3.6 – Formule chimique des PCLP utilisés dans ce travail. Pour les groupes latéraux de type P4 :  $k = 4$  et  $l = 2$  avec  $R_2 = -\text{OCO}-$ . Pour les groupes latéraux de type P6 :  $k = 6$  et  $l = 1$  avec  $R_1 = -\text{COO}-$ .  $x$  est le taux de greffage des groupes latéraux sur les chaînes.

Les données recueillies sont rassemblées dans le Tableau 3.1. On constate que les degrés de polymérisation de tous les échantillons excepté le P6-8 sont similaires, avec une valeur moyenne d'environ  $DP_n = 125$ . Le degré de polymérisation anormal de l'échantillon P6-8, alors que son squelette précurseur était identique à celui des autres, s'explique par la précipitation incomplète de ce composé, qui a favorisé les chaînes les plus longues.

Notons que la détermination des masses molaires manque de précision pour deux raisons : le détecteur de diffusion de lumière utilisé n'a que trois angles de détection et les valeurs des incréments d'indices de réfraction relevées sont très faibles.

Echantillon (Pk-100x)	$x$	$k$	$l$	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$DP_n$	$dn/dc$	$\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )
P4-100	1	4	2	96000	50000	1.9	138	0.062	1.22
P6-85	0.85	6	1	149000	49000	3	140	0.059	1.21
P6-50	0.5	6	1	85000	29000	2.9	110	0.056	1.12
P6-8	0.08	6	1	75000	35000	2.1	337	-0.026	1.02
Poly(hydrogénométhylsiloxane)				21000	7000	3	110	-0.078	1.01

TAB. 3.1 – Caractérisation des échantillons par CES-DDL.  $M_n$  : moyenne en nombre de la masse molaire ;  $M_w$  : moyenne en poids de la masse molaire ;  $DP_n$  : degré de polymérisation moyen en nombre ;  $m$  et  $n$  se rapportent à la structure chimique (voir Figure 3.6) ;  $dn/dc$  : incrément d'indice de réfraction dans le toluène (35°C ; 930 nm) ;  $\rho_p$  masse volumique des polymères mesurée dans le toluène ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

### 3.3 Principe de la DNPA sur une solution de polymères et mode opératoire

#### 3.3.1 Diffusion des neutrons par des polymères en solution [20,31,32]

Dans ce paragraphe, nous rappelons quelques notions de base sur la technique de DNPA, et nous décrivons brièvement la théorie utilisée pour étudier la conformation de polymères en solution. Nous donnons ensuite les étapes du dépouillement des données expérimentales, et présentons enfin la méthode d'analyse dite de Zimm.

#### Vecteur de diffusion

Une expérience de diffusion consiste à mesurer l'intensité et la distribution angulaire d'un rayonnement (ici des neutrons) ayant interagi avec l'échantillon à étudier. Ce dernier est placé dans un faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Si  $\mathbf{k}'$  est le vecteur d'onde de l'onde émergente, on définit le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  par :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

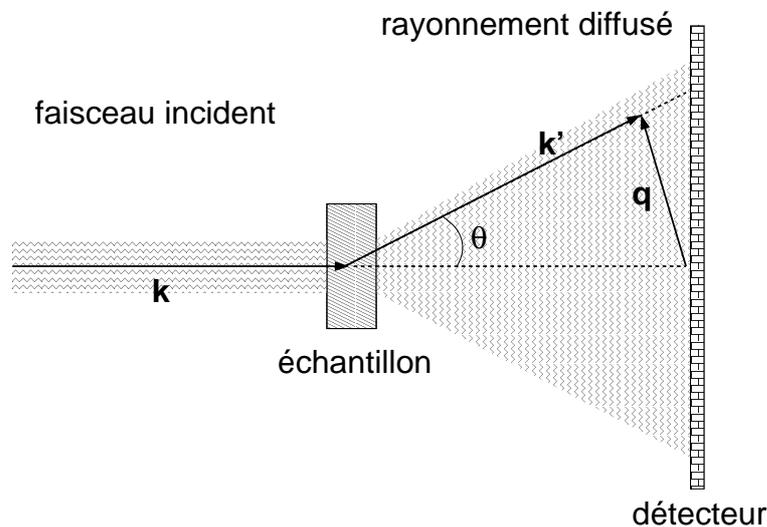


FIG. 3.7 – Schéma d'une expérience de diffusion.

Pour les phénomènes de diffusion qui nous intéressent, les neutrons incidents n'échangent pas d'énergie avec l'échantillon ; les longueurs d'ondes ne sont donc pas modifiées :  $k = k' = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Dans ces conditions la distribution d'intensité sur le détecteur est purement radiale et le vecteur de diffusion est relié à l'angle de Bragg  $\theta/2$  par (Figure 3.7) :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.1)$$

## Section efficace de diffusion

Si l'on se représente, en première approche, une expérience de DNPA par des chocs entre particules, l'intensité (c'est-à-dire le nombre de neutrons)  $I(\mathbf{q})$  relevée sur le détecteur par unité de temps dans l'élément d'angle solide  $d\Omega$  pour un volume  $V$  et une surface  $A$  d'échantillon exposée au flux de neutrons est proportionnelle :

- au nombre  $I_0$  de neutrons incidents par unité de temps
- à l'épaisseur  $e$  de l'échantillon
- au nombre  $N_c/V$  de particules cibles par unité de volume
- à une grandeur qui représente la probabilité d'interaction par particule cible. Cette grandeur, qui a la dimension d'une surface, est appelée section efficace de diffusion et est notée  $\sigma$ .

$I(\mathbf{q})$  s'écrit ainsi :

$$I(\mathbf{q}) = I_0 \frac{N_c}{V} e \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_0}{A} N_c \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.2)$$

On voit que  $\sigma$  apparaît sous la forme différentielle  $d\sigma/d\Omega$ , c'est-à-dire que la section efficace est considérée par élément d'angle solide.

Dans ce paragraphe, on se propose de donner, dans le cas de la diffusion des neutrons par une solution de polymères, une expression de la quantité  $\mathcal{S}(\mathbf{q})$ , que l'on associe à  $N_c d\sigma/d\Omega$ .  $\mathcal{S}(\mathbf{q})$  sera appelée la fonction de diffusion.

## Facteur de contraste

La fonction de diffusion est le résultat d'interférences entre les ondes émises par les éléments diffusant dans l'échantillon. Elle se présente comme la somme d'une composante dite cohérente, qui contient les informations sur la conformation des chaînes, et d'une composante dite incohérente liée aux impuretés isotopiques de l'échantillon et aux variations de l'état de spin des noyaux, notamment de celui d'hydrogène.

La composante incohérente n'est pas dominante dans le cas de la diffusion par des polymères. Elle sera ainsi considérée comme un bruit de fond qu'il faudra soustraire du signal pour traiter les données d'une expérience (voir paragraphe 3.3.3).

Pour ce qui suit, seule la partie cohérente de la fonction de diffusion est prise en compte. Elle s'écrit de manière générale

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = \sum_{i,j} b_i b_j \left\langle e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad (3.3)$$

où :

- $\langle \dots \rangle$  indique que la moyenne doit être effectuée sur toutes les orientations et positions des centres diffuseurs possibles,

-  $\mathbf{r}_i$  et  $b_i$  indiquent respectivement le vecteur position et la longueur de diffusion de la  $i$ -ème particule.

Les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques. Une longueur de diffusion est associée à chaque isotope, et pour l'hydrogène en particulier celle-ci est négative

$$b_H = -0,374.10^{-12}\text{cm}$$

alors que celle du deutérium, qui a les mêmes propriétés chimiques que l'hydrogène, est :

$$b_D = +0,667.10^{-12}\text{cm}$$

Dans le cas de la DNPA sur une solution de polymères, les particules diffusantes sont les monomères et les molécules de solvant. Leurs longueurs de diffusion sont calculées en ajoutant les longueurs de diffusion des atomes qui les composent. L'hypothèse d'incompressibilité permet d'écrire pour la fonction de diffusion  $S(\mathbf{q})$  d'un polymère :

$$S(\mathbf{q}) = \left(b_m - b_s \frac{v_m}{v_s}\right)^2 \sum_{i,j} \langle e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle = K^2 \sum_{i,j} \langle e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle \quad (3.4)$$

où :

-  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position du  $i$ -ème monomère, la somme s'étendant sur tous les monomères de la chaîne,

-  $b_m$  et  $b_s$  sont les longueurs de diffusion d'un monomère et d'une molécule de solvant,

-  $v_m$  et  $v_s$  sont les volumes molaires du polymère et du solvant,

-  $K$  est le facteur de contraste.

On voit que pour obtenir le maximum d'intensité sur le détecteur, il est intéressant que le facteur de contraste soit le plus grand possible. Pour ce faire, on exploite l'importante différence entre les longueurs de diffusion de l'hydrogène et du deutérium en deutériant l'un des deux composants du système : le polymère ou le solvant.

### Loi de Guinier

Le calcul de la moyenne sur les orientations de la relation 3.4 conduit à :

$$S(\mathbf{q}) = K^2 \sum_{i,j} \left\langle \frac{\sin(q|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{q|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\rangle \quad (3.5)$$

Pour des valeurs de  $q$  et des tailles d'objets diffusant telles que  $q|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < 1$ , il est possible de faire un développement limité au premier ordre de la dernière expression. On obtient alors

$$S(\mathbf{q}) = K^2 \left( N^2 - \frac{q^2}{6} \sum_{i,j} \langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 \rangle \right) \quad (3.6)$$

où  $N$  est le nombre de monomères d'une chaîne, et où l'on reconnaît l'expression du rayon de giration  $R_g$  donnée dans le Chapitre 1 (relation 1.3). La fonction de diffusion d'une chaîne s'écrit donc sous la forme

$$S(q) = K^2 N^2 \left( 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (3.7)$$

et la condition qui permet de faire le développement limité se traduit par  $qR_g < 1$ , il s'agit de la condition de Guinier.

### Effet de la polydispersité

Nous allons maintenant donner l'expression de la fonction de diffusion pour l'ensemble d'un système de polymères polydispersés en solution, les effets des interactions interchaînes n'étant pas pris en compte pour l'instant.

Il s'agit d'effectuer la somme des contributions de tous les polymères. Si  $n_i$  est le nombre de chaînes de degré de polymérisation  $N_i$ , la fonction de diffusion totale est :

$$S(q) = K^2 \sum n_i N_i^2 \left( 1 - \frac{q^2 R_{gi}^2}{3} \right) \quad (3.8)$$

Donnons maintenant quelques définitions de grandeurs statistiques relatives aux systèmes polydispersés. Les moyennes  $N_n$ ,  $N_w$  et  $N_z$  du degré de polymérisation, dites respectivement «en nombre», «en poids» et «en z» sont définies par :

$$N_n = \frac{\sum n_i N_i}{\sum n_i} \quad N_w = \frac{\sum n_i N_i^2}{\sum n_i N_i} \quad N_z = \frac{\sum n_i N_i^3}{\sum n_i N_i^2} \quad (3.9)$$

On appelle également respectivement «moyenne en nombre», «moyenne en poids» et «moyenne en z» de la distribution de rayons de giration les quantités  $R_n$ ,  $R_w$  et  $R_z$  définies par

$$R_n^2 = \frac{\sum n_i R_{gi}^2}{\sum n_i} \quad R_w^2 = \frac{\sum n_i N_i R_{gi}^2}{\sum n_i N_i} \quad R_z^2 = \frac{\sum n_i N_i^2 R_{gi}^2}{\sum n_i N_i^2} \quad (3.10)$$

(les termes «moyenne en nombre», «moyenne en poids» et «moyenne en z» se justifient dans le cas de chaînes gaussiennes, c'est-à-dire lorsque  $R_{gi}^2 \propto N_i$ , ce qui fait apparaître  $N_n$ ,  $N_w$  et  $N_z$ , respectivement dans les trois dernières relations).

Il nous reste à définir le nombre total  $\mathcal{N}$  de monomères du système

$$\mathcal{N} = \sum n_i N_i \quad (3.11)$$

pour aboutir à l'expression suivante de  $S(q)$  :

$$S(q) = K^2 \mathcal{N} N_w \left( 1 - \frac{q^2 R_z^2}{3} \right) \quad (3.12)$$

Pour introduire des grandeurs expérimentalement accessibles, on note que :

-  $\mathcal{N} = N_A \frac{CV}{m}$  où  $C$  est la concentration de la solution,  $V$  son volume,  $m$  la masse molaire d'un monomère et  $N_A$  le nombre d'Avogadro

-  $N_w = \frac{M_w}{m}$  où  $M_w$  est la moyenne en poids de la masse molaire des polymères du système.

Finalement, la fonction de diffusion totale est :

$$\mathcal{S}(q) = K^2 \frac{N_A V}{m^2} C M_w \left( 1 - \frac{q^2 R_z^2}{3} \right) \quad (3.13)$$

### Relation de Zimm

La relation de Zimm relie la fonction de diffusion au vecteur de diffusion et à la concentration de la solution, qui sont les paramètres d'une expérience, de telle sorte que :  $\frac{C}{\mathcal{S}(q)} = f(q, C)$ . Cette présentation facilite l'exploitation des résultats, en permettant de réaliser des diagrammes, comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3.4.

Le calcul effectué par Zimm [33], qui concerne les polymères en bon solvant, prend en compte les effets d'interaction interchaînes dans le cadre du développement du viriel pour un gaz de polymères. Puisque tous les échantillons utilisés pour ces expériences sont en bon solvant, la relation de Zimm est pertinente. Elle s'écrit

$$K^2 \frac{N_A V}{m^2} \frac{C}{\mathcal{S}(q)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{q^2 R_z^2}{3} \right) + 2A_2 C + 3A_3 C^2 + \mathcal{O}(C^3) \quad (3.14)$$

où  $A_2$  et  $A_3$  sont les deuxième et troisième coefficients du viriel (voir également [20]). On reconnaît, dans le premier terme, l'inverse, au premier ordre, de l'expression de  $\mathcal{S}(q)$  établie précédemment.

C'est donc cette relation qui va être utilisée pour évaluer les masses molaires et rayons de giration des polymères cristaux liquides à chaînes latérales étudiés.

### 3.3.2 Préparation des échantillons

Un bon contraste a été obtenu en utilisant des solvants deutérés et des chaînes hydrogénées. Ce choix permet d'éviter d'avoir à réaliser une synthèse de chaînes deutérées, plus délicate que celle de chaînes hydrogénées. Il s'ensuit que la signature neutrons enregistrée est celle de l'ensemble squelette-mésogènes greffés. Ce point sera discuté dans le paragraphe 3.4.2.

Pour tester l'influence de la qualité du solvant sur le rayon de giration des chaînes, les expériences ont été réalisées pour deux solvants de qualités différentes : le toluène et le tétrahydrofurane (THF). Ces solvants deutérés ont été fournis par la société Euriso-Top, leur enrichissement isotopique est supérieur à 99,5%.

Afin de construire les diagrammes de Zimm, il était nécessaire d'obtenir des spectres de DNPA pour des solutions à différentes concentrations. Pour chaque taux de mésogènes greffés, trois concentrations réparties entre 3 g/cm<sup>3</sup> et 9 g/cm<sup>3</sup> ou 2 g/cm<sup>3</sup> et 6 g/cm<sup>3</sup> ont été utilisées.

Toutes les expériences ont été faites à température ambiante. Les échantillons étaient placés dans des cuves en quartz de marque Hellma et d'épaisseur 5mm, seule la cellule contenant l'eau légère (voir paragraphe 3.3.3) avait une épaisseur de 1mm.

### 3.3.3 Dépouillement des données brutes

Comment passer des données expérimentales brutes à la détermination de la fonction de diffusion telle quelle apparaît dans la relation 3.14 ? Un travail de dépouillement de données est nécessaire : il est décrit dans ce paragraphe, étape par étape.

#### Instrument utilisé

Les expériences ont été effectuées au *Berlin Neutron Scattering Center (BENSIC)* du *Hahn-Meitner Institute*, à Berlin.

Le dispositif de diffusion aux petits angles utilisé était l'instrument *V4*, équipé d'un détecteur à deux dimensions. La distance choisie entre l'échantillon et le détecteur était de 8 m et la longueur d'onde  $\lambda = 0,6$  nm avec une largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda/\lambda \simeq 8\%$ , pour conduire à des valeurs de  $q$  comprises entre 0,07 et 0,4 nm<sup>-1</sup>.

#### Cellule vide et détecteur

La première étape du traitement des données consiste à réaliser des corrections de transmission et à soustraire du signal brut le signal de la cellule vide. Si  $I_{ech}$  est l'intensité mesurée pour l'échantillon dans la cellule,  $I_{CV}$  celle mesurée pour une cellule vide identique à celle de l'échantillon,  $T_{ech}$  et  $T_{CV}$  les coefficients de transmission pour l'échantillon et la cellule vide, l'intensité  $I_{ech1}$  après cette première soustraction s'écrit

$$I_{ech1} = \frac{I_{ech}}{T_{ech}} - \frac{I_{CV}}{T_{CV}} \quad (3.15)$$

(toutes les intensités s'entendent par unité de temps).

Il s'agit ensuite de procéder à une normalisation et à une calibration du détecteur. Pour cela, il faut diviser l'intensité associée à l'échantillon par celle associée à un spectre de référence. On utilise comme référence une substance qui diffuse le rayonnement neutron de manière

totalelement incohérente, car dans ce cas, l'intensité diffusée est répartie uniformément dans  $4\pi$  stéradians. Nous avons choisi l'eau légère à cause de sa forte proportion en noyaux d'hydrogène (responsable de l'essentiel de la diffusion incohérente). L'eau légère est, avec le vanadium, un standard pour cette utilisation de référence.

Si l'on revient à l'expression 3.2 de l'intensité diffusée dans un angle solide  $d\Omega$ , ou bien pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$ , nous pouvons écrire, en introduisant  $\epsilon$ , la sensibilité du détecteur :

$$I_{ech1}(\mathbf{q}) = \epsilon I_0 \frac{e_{ech}}{V_{ech}} N_{cech} \frac{d\sigma_{ech}}{d\Omega} = \epsilon I_0 \frac{e_{ech}}{V_{ech}} \mathcal{S}_{ech}(\mathbf{q}) \quad (3.16)$$

où  $e_{ech}$  et  $V_{ech}$  sont l'épaisseur et le volume de l'échantillon exposé au rayonnement.

De la même façon, on écrit pour l'eau, après les corrections de transmission et de soustraction du signal de cellule vide

$$I_{eau1}(\mathbf{q}) = \epsilon I_0 \frac{e_{eau}}{V_{eau}} \mathcal{S}_{eau}(\mathbf{q}) \quad (3.17)$$

et pour une diffusion purement incohérente, on montre que [20] :

$$\frac{e_{eau}}{V_{eau}} \mathcal{S}_{eau}(\mathbf{q}) = \frac{1 - T_{eau}}{4\pi T_{eau}} \quad (3.18)$$

Dans les deux dernières équations,  $e_{eau}$ ,  $V_{eau}$ ,  $\mathcal{S}_{eau}$  et  $T_{eau}$  représentent respectivement l'épaisseur et le volume de l'échantillon d'eau ainsi que la fonction de diffusion et le coefficient de transmission associés à l'expérience avec l'eau.

Les équations 3.17 et 3.18 permettent de déterminer  $\epsilon I_0$ . En substituant  $\epsilon I_0$  dans l'équation 3.16, on obtient :

$$I_{ech1} = I_{eau1} \frac{4\pi T_{eau}}{1 - T_{eau}} \frac{e_{ech}}{V_{ech}} \mathcal{S}_{ech}(\mathbf{q}) \quad (3.19)$$

Il reste à introduire un facteur de correction,  $g(\lambda)$  qui provient des effets inélastiques et qui dépend de la longueur d'onde des neutrons, de la distribution en longueur d'onde et de l'appareil. Pratiquement  $g(\lambda)$  est mesuré, pour chaque instrument, à l'aide d'un composé dont les propriétés microscopiques sont connues (complexe bi-cuivre dans la trans-décaline [34]).

Si l'on regroupe toutes les corrections effectuées, nous aboutissons à l'expression suivante de la fonction de diffusion pour l'échantillon  $\mathcal{S}_{ech}(\mathbf{q})$  :

$$\frac{\mathcal{S}_{ech}(\mathbf{q})}{V_{ech}} = \left[ \frac{\frac{I_{ech}(\mathbf{q})}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{CV}(\mathbf{q})}{e_{ech}T_{CV}}}{\frac{I_{eau}(\mathbf{q})}{e_{eau}T_{eau}} - \frac{I_{CV2}(\mathbf{q})}{e_{eau}T_{CV2}}} \right] \frac{g(\lambda)(1 - T_{eau})}{4\pi e_{eau}T_{eau}} \quad (3.20)$$

Dans cette expression, nous avons respectivement noté  $T_{CV2}$  et  $I_{CV2}(\mathbf{q})$  la transmission et l'intensité dans le cas de la diffusion par la cellule vide d'épaisseur 1mm utilisée pour l'eau.

### Solvant et signal incohérent

Les étapes de traitement des données que l'on vient de décrire ne conduisent pas encore à la fonction de diffusion qui doit apparaître dans la relation 3.14 : il reste à soustraire du signal observé la contribution du solvant. Pour cela, il est nécessaire de déterminer le spectre d'un échantillon de solvant pur, donnant la fonction de diffusion  $\mathcal{S}_{solvant}(\mathbf{q})$ . Fazel *et al.* ont montré [35] que la soustraction s'effectue de la manière suivante

$$\frac{\mathcal{S}(\mathbf{q})}{V_{ech}} = \frac{\mathcal{S}_{ech}(\mathbf{q})}{V_{ech}} - (1 - \phi) \frac{\mathcal{S}_{solvant}(\mathbf{q})}{V_{ech}} - 8,65\phi \frac{N_p}{V_{polym}} \quad (3.21)$$

où :

- $\phi$  est la fraction volumique de polymère dans l'échantillon,
- $V_{ech}$  est le volume de l'échantillon de solution, identique au volume de solvant pur,
- $N_p$  et  $V_{polym}$  sont respectivement le nombre de protons par monomère et le volume molaire du polymère.

Le troisième terme de cette dernière relation a été déterminé expérimentalement et représente la fraction incohérente du signal diffusé par le polymère hydrogéné. Cette correction se justifie ici dans la mesure où la diffusion cohérente prédomine. Quand à la fraction incohérente du signal diffusé par le solvant, elle est négligeable puisque que celui-ci ne contient pas de noyaux d'hydrogène.

Une fois ces manipulations effectuées sur les données brutes, nous disposons d'une mesure expérimentale de la fonction de diffusion des chaînes, et nous pouvons appliquer la méthode de Zimm à la détermination de leurs propriétés microscopiques.

### 3.3.4 Analyse de Zimm

#### Principe

Si l'on utilise la fonction de diffusion par unité de volume  $s(q) = \frac{\mathcal{S}(q)}{V}$  et si l'on note  $k$  la quantité  $\frac{K^2 N_A}{m^2}$  qui apparaît dans la relation de Zimm (relation 3.14), celle-ci s'écrit :

$$\frac{kC}{s(q)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{q^2 R_z^2}{3} \right) + 2A_2 C + 3A_3 C^2 + \mathcal{O}(C^3) \quad (3.22)$$

La méthode d'analyse consiste à tracer les valeurs de  $\frac{kC}{s(q)}$  en fonction de  $q^2 + C$  (ou bien  $q^2 + 10C$  pour dilater l'échelle). Puisque, pour chaque type de polymère, des spectres ont été réalisés pour trois concentrations de solution, ceci conduit à tracer trois séries de points expérimentaux sur chaque diagramme. On réalise ensuite une extrapolation à  $q = 0$ , ce qui permet d'obtenir par ajustement avec un polymôme du second ordre en  $C$  les valeurs de  $M_w$ ,  $A_2$  et  $A_3$ . La valeur de  $R_z$  peut ensuite être évaluée à l'aide de la pente des droites de  $\frac{kC}{s(q)}$ , qui doit toujours être égale à  $R_z^2/(3M_w)$  (ce que l'on vérifie).

### **Application**

Les diagrammes de Zimm obtenus pour l'échantillon P4-100 et l'échantillon de poly-(hydrogénométhylsiloxane) non substitué sont donnés, à titre d'exemple, sur les Figures 3.8 et 3.9. Les courbes en pointillé illustrent la méthode par extrapolations à  $q = 0$ .

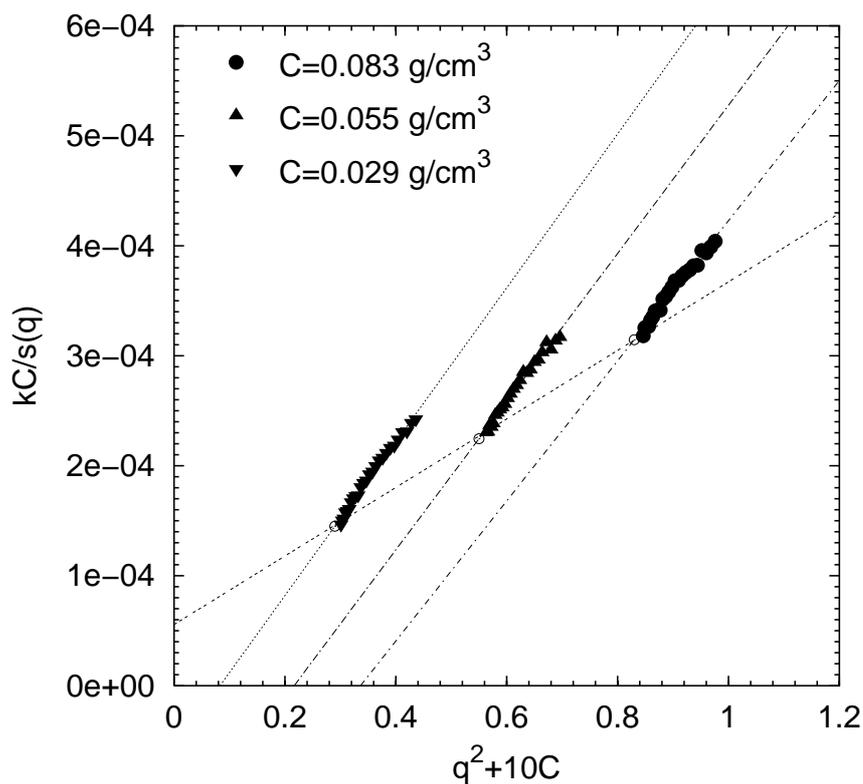


FIG. 3.8 – Diagramme de Zimm pour le poly(hydrogénométhylsiloxane) dans le THF. Les symboles ouverts correspondent aux extrapolations à  $q = 0$ .

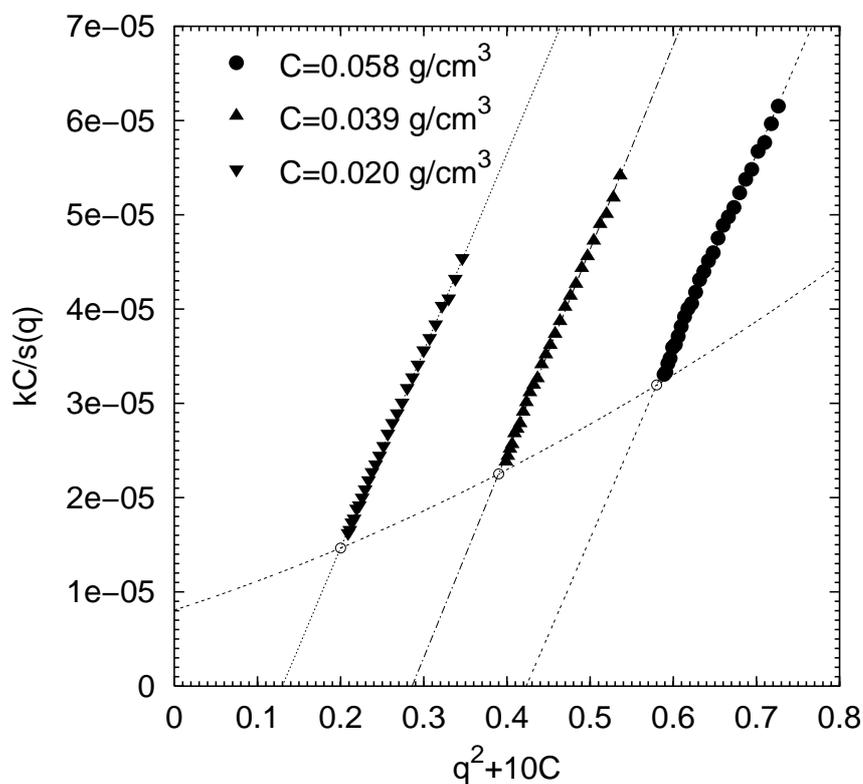


FIG. 3.9 – Diagramme de Zimm pour le P4-100 dans le THF. Les symboles ouverts correspondent aux extrapolations à  $q = 0$ .

## 3.4 Conformation des chaînes en fonction du taux de mésogènes greffés

### 3.4.1 Résultats expérimentaux

#### Résultats globaux

L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté dans le Tableau 3.2. Deux séries d'expériences ont été effectuées : l'une avec des groupes latéraux de type P6, l'autre avec des groupes latéraux de type P4. Pour chacune de ces deux séries d'expériences, des lots différents de poly(hydrogénométhylsiloxane) ont été utilisés, ce qui explique les écarts entre les masses déterminées pour ce composé (17000 g/mol contre environ 23000 g/mol).

On remarque que les valeurs des rayons de giration  $R_z$  augmentent avec le taux de mésogènes greffés et quelles sont comprises entre 5 et 11 nm. On peut noter que la condition de Guinier  $qR_z < 1$  n'est pas toujours vérifiée : dans l'intervalle de valeurs de  $q$  exploré,  $qR_z$  varie d'environ 0,4 pour le poly(hydrogénométhylsiloxane) à environ 4 pour l'échantillon P4-100 en solvant THF. Malgré cela, nous obtenons des diagrammes de Zimm linéaires, comme on peut le voir sur les Figures 3.8 et 3.9. Ceci provient vraisemblablement du fait que les polydispersités des échantillons sont comprises entre 2 et 3 (Tableau 3.1), ce qui permet au domaine linéaire de s'étendre bien au-delà de la condition de Guinier (voir [13, page 804] et [20, page 189]).

Signalons également que, pour les chaînes greffées, les concentrations les plus importantes peuvent être voisines de la concentration de recouvrement des chaînes,

$$C^* \simeq \frac{M_n}{N_A R_g^3}$$

Ceci est à mettre en parallèle avec les valeurs non nulles obtenues dans certains cas pour le troisième coefficient du viriel  $A_3$ , qui traduit des interactions plus fortes entre les éléments du gaz de polymères [20,36]. Cependant, les diagrammes obtenus ne présentent jamais d'écart à la relation de Zimm d'une concentration à une autre : ceci indique que les effets de concentrations sont négligeables, et que le système demeure une solution diluée. Notons que la valeur importante de  $A_3$  obtenue pour l'échantillon P6-8 pourrait s'expliquer par la forte polydispersité de ce composé.

Les résultats du Tableau 3.2 montrent un accord raisonnable entre les masses molaires mesurées par DNPA ( $M_w^{(1)}$ ) et celles calculées à partir de la mesure par DNPA de la masse du poly(hydrogénométhylsiloxane) ( $M_w^{(2)}$ ). Toutefois, la comparaison entre les Tableaux 3.1 et 3.2 montre que les masses molaires évaluées par CES-DDL et par DNPA sont sensiblement différentes pour les échantillons substitués. Ces écarts peuvent être expliqués par le manque de précision de l'analyse par SEC-DDL dû aux faibles valeurs de l'incrément d'indice de réfraction

Echantillon (Pk-100x)	$R_z$ (nm)	$A_2 10^4$ (cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> )	$A_3 10^3$ (cm <sup>6</sup> /g <sup>3</sup> )	$M_w^{(1)}$ (g/mol)	$M_w^{(2)}$ (g/mol)
P6 dans toluène deutéré					
Poly(hydrogèno- méthylsiloxane)	5,3	11	0	17000	
P6-8	8	10	9	35000	
P6-50	8,7	6	1,7	58000	63000
P6-85	10	4,1	0	99000	95500
P4 dans toluène deutéré					
Poly(hydrogèno- méthylsiloxane)	5,8	13	0	23500	
P4-100	11	0,15	0	130000	140000
P4 dans THF deutéré					
Poly(hydrogèno- méthylsiloxane)	5,8	15	0	23000	
P4-100	9	1,1	0,55	128000	137000

TAB. 3.2 – Résultats expérimentaux de DNPA pour le rayon de giration ( $R_z$ ), le deuxième et le troisième coefficient du viriel ( $A_2$  et  $A_3$ ), la moyenne en poids de la masse molaire ( $M_w^{(1)}$ ) déterminée par DNPA, la moyenne en poids de la masse molaire ( $M_w^{(2)}$ ) calculée à partir de la masse DNPA de l'échantillon de poly(hydrogènométhylsiloxane) (sauf pour l'échantillon P6-8, à cause de son degré de polymérisation plus important, voir Tableau 3.1). Les poly(hydrogènométhylsiloxane) utilisés pour les séries d'expériences P4 et P6 provenaient de lots différents.

$dn/dc$  (dans le Tableau 3.1) et au fait que le détecteur utilisé pour la diffusion de lumière n'utilise que trois angles de détection. Puisque l'accord est bon entre les mesures de CES-DDL et de DNPA pour la masse du poly(hydrogénométhylsiloxane), les calculs des masses molaires des échantillons substitués faits à partir de celle de ce dernier en constituent les meilleures estimations (Tableau 3.2, colonne  $M_w^{(2)}$ ).

### Rayon de giration des chaînes en fonction du taux de mésogènes

Les valeurs mesurées pour le rayon de giration en fonction du taux de mésogènes sont données sur la Figure 3.10. On observe que le rayon de giration augmente d'un facteur deux lorsque l'on passe de 0% à 100% de mésogènes greffés. Les barres d'erreur de  $\pm 0,5\text{nm}$  indiquées reproduisent l'écart entre les mesures de  $R_z$  effectuées pour les deux lots de poly(hydrogénométhylsiloxane), mais il est possible que l'erreur expérimentale augmente avec le taux de mésogènes greffés.

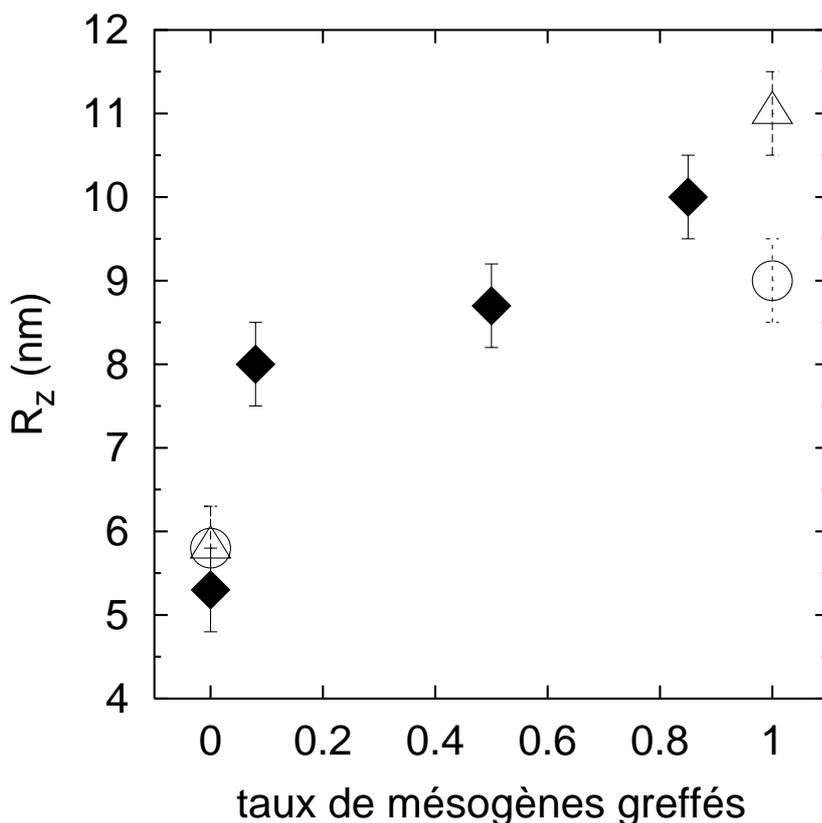


FIG. 3.10 – Variation du rayon de giration en fonction du taux de mésogènes greffés.  $\blacklozenge$  : mésogène P6 dans le toluène deutéré;  $\triangle$  : mésogène P4 dans le toluène deutéré;  $\circ$  : mésogène P4 dans le THF deutéré.

La Figure 3.10 appelle deux commentaires. Tout d'abord, en comparant les  $\blacklozenge$  et les  $\triangle$ , on constate que l'effet global d'augmentation du rayon de giration ne dépend pas du type de mésogène utilisé. Si l'on compare ensuite les  $\triangle$  et les  $\circ$ , on voit que l'augmentation du rayon de giration avec le taux de mésogène demeure si l'on change de solvant. Il est intéressant sur

ce point de se reporter aux valeurs de  $A_2$  du Tableau 3.2 : on constate quelles sont positives et quelles diminuent lorsque le taux de mésogène augmente, et ceci pour les deux solvants utilisés. Or nous verrons dans le paragraphe 3.4.2, à propos de la discussion sur la relation 3.35, que le deuxième coefficient du viriel est nul pour un système non perturbé (ou gaussien) et qu'il est positif pour un système en bon solvant, avec une valeur d'autant plus élevée que les interactions de volume exclu sont importantes. Les mesures de  $A_2$  rapportées ici indiquent donc que nos systèmes se rapprochent de systèmes non perturbés lorsque le taux de mésogènes greffés augmente. Cela signifie que l'effet sur le rayon de giration n'est pas dû à un gonflement des chaînes associé à des interactions de volume exclu de plus en plus importantes.

### 3.4.2 Discussion

#### Rayon de giration mesuré et rayon de giration du squelette

Nous voulons savoir si la présence de groupes latéraux rend les chaînes plus rigides. Pour répondre à cette question, il est nécessaire de comparer la conformation des chaînes sans groupes latéraux à celle du *squelette* des chaînes avec groupes latéraux. Or les groupes latéraux greffés sur les chaînes ne permettent pas de les considérer comme des fils minces. Il s'agit donc de savoir si la mesure du rayon de giration que nous avons faite nous permet d'avoir une information sur le rayon de giration du squelette.

En considérant la présence des groupes latéraux comme conduisant à un simple effet d'épaisseur, nous proposons ici deux approches pour tenir compte de la présence des groupes latéraux de manière quantitative et établir une relation entre le rayon de giration global d'une chaîne, celui de son squelette et celui de sa coupe transversale. Une évaluation numérique des termes de cette relation nous permettra ensuite de conclure.

#### Deux méthodes pour établir une relation entre les rayons de giration

La première méthode suppose que la moyenne d'un système de chaînes avec des groupes latéraux est une chaîne épaisse avec une coupe transversale circulaire. Il est ainsi possible d'effectuer un calcul du rayon de giration global similaire de celui de Reinecke *et al.* [37]. Ce calcul est présenté en détail dans l'Annexe 3.7. Il conduit à l'expression suivante de la moyenne en nombre,  $R_n$ , de la distribution de rayons de giration du système

$$R_n^2 = R_{n,sq}^2 + R_c^2 \quad (3.23)$$

où  $R_{n,sq}^2$  est la moyenne en nombre de la distribution de rayons de giration des squelettes et  $R_c^2$  est le rayon de giration de la coupe transversale des chaînes, qui ne présente pas de polydispersité.

La seconde méthode est basée sur la décomposition de la fonction de diffusion  $S(q)$  d'une chaîne [38, 39] :

$$S(q) = S_0(q)\Phi(q) \quad (3.24)$$

où  $S_0(q)$  est associé au squelette de la chaîne et  $\Phi(q)$  à sa coupe transversale .

Si  $R_g$  est le rayon de giration de l'ensemble de la chaîne avec groupement latéraux,  $S(q)$  s'écrit dans le domaine de Guinier (voir paragraphe 3.3.1) :

$$S(q) \propto e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad (3.25)$$

De la même manière, si l'on appelle  $R_{g,sq}$  le rayon de giration du squelette, la fonction de diffusion du squelette seul sera :

$$S_0(q) \propto e^{\frac{-q^2 R_{g,sq}^2}{3}} \quad (3.26)$$

Enfin, si  $R_c$  est le rayon de giration de la coupe transversale,  $\Phi(q)$  s'écrit dans le domaine de Guinier [39, 40] :

$$\Phi(q) \propto e^{\frac{-q^2 R_c^2}{2}} \quad (3.27)$$

(nous vérifierons que la condition de Guinier  $qR_c < 1$  est respectée lorsque nous aurons calculé les valeur de  $R_c$ )

En utilisant la relation 3.24, nous obtenons pour chaque chaîne :

$$R_g^2 = R_{g,sq}^2 + \frac{3}{2}R_c^2 \quad (3.28)$$

Pour raisonner sur des systèmes avec un grand nombre de chaînes, la relation 3.28 doit être exprimée avec des grandeurs moyennes. Il est clair, d'après la définition de la moyenne en nombre d'un rayon de giration (relation 3.10), que cette relation peut s'écrire avec  $R_n^2$  au lieu de  $R_g^2$  et avec  $R_{n,sq}^2$  au lieu de  $R_{g,sq}^2$ . Ces nouveaux paramètres sont indépendants de la polydispersité et peuvent être comparés au rayon de giration de la coupe transversale,  $R_c^2$ . La relation 3.28 devient donc :

$$R_n^2 = R_{n,sq}^2 + \frac{3}{2}R_c^2 \quad (3.29)$$

Les équations 3.23 et 3.29 sont très semblables, elles diffèrent seulement par le facteur  $\frac{3}{2}$  du terme en  $R_c^2$ . Nous allons montrer dans ce qui va suivre que le terme en  $R_c^2$  est négligeable

devant  $R_{n,sq}^2$  : la différence entre les deux relations n'a donc pas d'incidence dans le cas présent.

### Evaluations de $R_n^2$ et $R_c^2$ et conclusion

Les systèmes que nous étudions sont des systèmes polydispersés, et la mesure du rayon de giration que nous effectuons donne la moyenne «en z»,  $R_z$ , de la distribution des rayons de giration du système. Afin de déduire  $R_n$  du  $R_z$  mesuré, la distribution des masses molaires doit être modélisée par une fonction de distribution. Pour ce faire, il est commode d'utiliser la très courante distribution de Schulz [41]. Elle est définie comme suit

$$w(M) = \frac{M^{\frac{1}{U}}}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{U}\right) \left(\frac{M_w}{1 + \frac{1}{U}}\right)^{1 + \frac{1}{U}}} e^{-\frac{M}{M_w} \left(1 + \frac{1}{U}\right)} \quad (3.30)$$

où  $\Gamma$  représente la fonction Gamma ( $\Gamma(n) = \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t} dt$ ),  $M$  est la variable continue pour la masse molaire et  $U = I - 1$ ,  $I$  étant la polydispersité (les valeurs de  $I = M_w/M_n$  sont données dans le Tableau 3.1).  $w(M)$  est défini pour un système discret de  $N_i$  chaînes de masse molaire  $M_i$  par :  $w(M_i) = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$ .

Pour calculer les valeurs de  $R_n$ , nous allons pouvoir utiliser en première approximation une relation entre  $R_z$  et  $R_n$  établie par Oberthür [42] pour les distributions des masses molaires de type Schulz et le cas de chaînes gaussiennes (ou non perturbées). Cette relation est donnée par :

$$R_z^2 = (1 + 2U) R_n^2 \quad (3.31)$$

Le fait d'utiliser une relation valable pour des chaînes gaussiennes, alors que celles que nous étudions ne le sont pas, sera justifié dans la discussion sur la longueur de persistance.

L'ensemble des valeurs calculées de  $R_n$  à partir de la relation 3.31 est présenté dans le Tableau 3.3. On peut en déduire que les valeurs de  $R_n^2$  pour des chaînes totalement ou partiellement substituées sont telles que :

$$16 \text{ nm}^2 \leq R_n^2 \leq 44 \text{ nm}^2 \quad (3.32)$$

Intéressons nous maintenant au terme en  $R_c^2$ , le rayon de giration d'une coupe transversale. Puisque les groupes latéraux ne sont pas polydispersés, ce terme est le même pour toutes les chaînes du système.

Echantillon ( $Pk-100x$ )	$R_z$ (nm) (mesuré)	$U = I - 1$	$R_n$ (nm) (calculé)
P6 dans toluène deutéré			
Poly(hydrogénométhylsiloxane)	5,3	2	2,2
P6-8	8	1,1	4,5
P6-50	8,7	1,9	4,0
P6-85	10	2	4,5
P4 dans toluène deutéré			
Poly(hydrogénométhylsiloxane)	5,8	2	2,6
P4-100	11	0,9	6,6
P4 dans THF deutéré			
Poly(hydrogénométhylsiloxane)	5,8	2	2,6
P4-100	9	0,9	5,4

TAB. 3.3 – Calcul pour tous les échantillons des moyennes en nombre ( $R_n$ ) des rayons de giration, à partir des valeurs mesurées de leurs moyennes «en z» ( $R_z$ ) et des polydispersités ( $I = M_w/M_n$ ), en utilisant la relation 3.31.

Dans la mesure où l'effet dû aux groupes latéraux est nécessairement moins important pour des chaînes partiellement substituées que pour des chaînes totalement substituées, nous allons seulement calculer  $R_c^2$  dans le cas totalement substitué : nous obtiendrons ainsi une limite supérieure de ces valeurs. Dans le cas totalement substitué, la coupe transversale est, pour chaque élément diffusant de squelette, un plan contenant un groupe latéral. Les groupes latéraux peuvent, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.1, être représentés comme des bâtonnets de longueur  $d \simeq 2,5$  nm, avec une coupe transversale circulaire de rayon  $b \simeq 0,2$  nm. Le rayon de giration d'un tel objet s'écrit [20] :

$$R_c^2 = \frac{d^2}{12} + \frac{b^2}{2} \quad (3.33)$$

La valeur de  $R_c^2$  est par conséquent :

$$R_c^2 \simeq 0,6 \text{ nm}^2 \quad (3.34)$$

En comparant avec les valeurs des rayons de giration globaux (relation 3.32), on constate que la contribution des groupes latéraux au rayon de giration des chaînes est négligeable. Par ailleurs, la condition de Guinier  $q^2 R_c^2 < 1$ , qui est nécessaire pour exprimer la contribution des groupes latéraux sous la forme de la relation 3.27, est bien vérifiée dans le domaine de vecteur de diffusion utilisé (voir paragraphe 3.3.3).

En supposant que la présence des groupes latéraux greffés conduit à un simple effet d'épaisseur, nous venons de montrer que la quantité que nous mesurons par DNPA est quasiment le rayon de giration du squelette des chaînes de polymères cristaux liquides étudiées. Nous allons maintenant pouvoir comparer la longueur de persistance des chaînes substituées à celle de la chaîne non substituée. Cette comparaison rendra également compte de la variation de rigidité du squelette.

### Longueur de persistance

La longueur de persistance est une information statistique quantitative sur la rigidité d'une chaîne. Elle ne varie pas avec la qualité du solvant, ni avec la polydispersité du système considéré. L'évaluation des longueurs de persistance de nos polymères, substitués ou non, va donc nous permettre de savoir si la présence de groupes latéraux greffés sur les chaînes les rend plus rigides, ce qui répondra à la question posée au début de ce Chapitre.

Qualitativement, cette réponse est immédiate : puisque le rayon de giration des chaînes augmente avec le taux de mésogènes greffés pour un degré de polymérisation qui reste approximativement constant (excepté pour l'échantillon P6-8), leur longueur de persistance doit nécessairement augmenter.

Mais voyons comment il est possible de chiffrer cette augmentation. Nous allons d'abord raisonner sur une chaîne isolée, et voir comment interviennent dans notre cas les interactions polymère-solvant. Nous passerons ensuite aux grandeurs globales, faisant intervenir la polydispersité de nos systèmes.

Pour une chaîne dite «à longueur de persistance» (ou encore vermiforme, [38,39,42]) de longueur finie, Benoît et Doty [23] ont établi la relation suivante entre le rayon de giration  $R_g$ , la longueur de contour  $L$  (c'est-à-dire la longueur des unités répétitives d'une chaîne multipliée par le nombre d'unités répétitives) et la longueur de persistance  $l_p$  :

$$R_g^2 = \frac{Ll_p}{3} - l_p^2 + \frac{2l_p^3}{L} - \frac{2l_p^4}{L^2} \left(1 - e^{-L/l_p}\right) \quad (3.35)$$

Cependant dans le cas de polymères en solution, cette relation est seulement valable pour des chaînes non perturbées, c'est-à-dire pour des systèmes polymère-solvant à une température telle que, de manière idéale, la présence de solvant ne conduit ni à un gonflement, ni à une contraction des chaînes ; cette température est appelée température  $\Theta$ . Au dessus de cette température, les chaînes ont tendance à gonfler par effet de volume exclu ; le second coefficient du viriel  $A_2$  devient positif et l'on se trouve dans une configuration dite de «bon solvant» [43].

Avons-nous donc le droit d'utiliser la relation 3.35 pour nos systèmes ? A priori la réponse est négative : puisque les valeurs mesurées de  $A_2$  (Tableau 3.2) sont toujours positives. Il se trouve cependant que la valeur de la longueur de persistance que nous calculons à l'aide de cette relation pour la chaîne non substituée est :  $l_p = 0,5$  à  $0,6$  nm (voir le Tableau 3.4 et la suite de ce paragraphe). Or la longueur de persistance d'une chaîne de poly(diméthylsiloxane) qui est rapportée dans la littérature est très voisine :  $l_p = 0,54$  nm [44]. En supposant que les flexibilités du poly(diméthylsiloxane) et du poly(hydrogénométhylsiloxane) sont identiques, ces résultats indiquent qu'il est possible d'utiliser la relation 3.35 pour notre chaîne non substituée, en dépit des valeurs positives du coefficient  $A_2$ . Comme les effets de volume exclu diminuent pour les chaînes substituées, ainsi que le montrent les plus faibles valeurs du paramètre  $A_2$ , il est possible d'utiliser la relation 3.35 pour tous nos échantillons. Notons que ce résultat se comprend comme étant une conséquence de la faible masse molaire des chaînes, c'est-à-dire de leur faible entropie de conformation.

Puisque nos systèmes sont polydisperses, la relation 3.35 doit être transposée aux grandeurs globales, qui sont mesurées lors d'une expérience. En utilisant comme précédemment une distribution des masses molaires de type Schulz, Oberthür [42] a obtenu<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Si l'on fait  $U = 0$  (et par conséquent  $L_w = L$ ) dans cette relation, on ne retrouve pas exactement la relation 3.35 : le terme en  $e^{-L/l_p}$  est absent. Cependant la différence entre les deux relations est sans effet : les valeurs du Tableau 3.4 montrent que le terme en  $e^{-L/l_p}$  est toujours négligeable pour nos expériences.

$$R_z^2 = \frac{1+2U}{1+U} \frac{L_w l_p}{3} \left( 1 - \frac{1+U}{1+2U} \frac{3l_p}{L_w} \left( 1 - \frac{2l_p}{L_w} \right) - \frac{(1+U)^2}{1+2U} \frac{6l_p^3}{L_w^3} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{U}{1+U} \frac{L_w}{l_p} \right)^{-\frac{1}{U}} \right] \right) \quad (3.36)$$

où  $R_z$  est la moyenne de la distribution de rayons de giration qui est accessible par la mesure,  $U$  a été introduit dans la relation 3.31, et  $L_w$  est la moyenne «en poids» de la longueur de contour.  $L_w$  est définie par (pour  $n_i$  chaînes de degré de polymérisation  $N_i$ )

$$L_w = l \cdot \frac{\sum n_i N_i^2}{\sum N_i n_i} = \frac{l}{m} M_w \quad (3.37)$$

où  $l$  est la longueur des unités répétitives sur la chaîne,  $M_w$  la moyenne en poids de la distribution des masses molaires des chaînes et  $m$  la masse molaire d'un monomère (pour les chaînes partiellement substituées il s'agit de la masse du monomère moyen).

$M_w$  est mesurée au cours de l'expérience,  $l$  vaut 0,3 nm pour un polysiloxane ( $l$  est également la longueur d'un monomère) et  $m$  se calcule pour chaque échantillon. Nous pouvons donc évaluer les valeurs de  $L_w$  pour chaque échantillon. Avec les valeurs expérimentales de  $R_z$ , données dans le Tableau 3.2, il est possible d'obtenir les valeurs des longueurs de persistance, en résolvant numériquement l'équation 3.36. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.4. Avant de les commenter, il nous faut faire une remarque sur la nature des chaînes étudiées. Afin de raisonner sur une chaîne moyenne du système, définissons la moyenne en nombre des longueurs de contour

$$L_n = l \frac{M_n}{m} \quad (3.38)$$

où  $M_n$  est la moyenne en nombre des masses molaires (ses valeurs sont indiquées dans le Tableau 3.1). Le calcul des valeurs de  $L_n$  indique que cette quantité est comprise entre 35 et 45 nm pour tous les échantillons, sauf le P6-8 (nous savons en effet que la précipitation incomplète au cours de la synthèse de l'échantillon P6-8 a favorisé les longues chaînes). Nous observons donc que les valeurs de  $L_n$  sont approximativement 20 à 40 fois plus importantes que celles de la longueur de persistance  $l_p$ . Les chaînes sont donc de type «semi-flexibles», ce qui justifie sur ce point l'utilisation des relations de Benoît-Doty et d'Oberthür (relations 3.35 et 3.36).

L'examen du Tableau 3.4 montre que l'effet d'augmentation de la longueur de persistance demeure quel que soit le type de solvant et de groupes latéraux utilisés. Les résultats obtenus

Echantillon ( $Pk-100x$ )	$R_z$ (nm)	$L_w$ (nm)	$U = I - 1$	$l_p$ (nm)
P6 dans toluène deutéré				
Poly(hydrogénométhylsiloxane)	5,3	85	2	0,6
P6-8	8,0	106	1,1	1,2
P6-50	8,7	76	1,9	1,9
P6-85	10,0	88	2	2,1
P4 dans toluène deutéré				
Poly(hydrogénométhylsiloxane)	5,8	118	2	0,5
P4-100	11,0	109	0,9	2,4
P4 dans THF deutéré				
Poly(hydrogénométhylsiloxane)	5,8	115	2	0,5
P4-100	9,0	107	0,9	1,6

TAB. 3.4 – Calcul des longueurs de persistance ( $l_p$ ) pour tous les échantillons, à l'aide de la relation 3.36 et en utilisant les valeurs expérimentales des rayons de giration ( $R_z$ ) des longueurs de contour ( $L_w$ ) (obtenues avec les masses molaires des chaînes  $M_w$  et des monomères,  $m$ ) et des polydispersités ( $I = M_w/M_n$ ).

pour les deux séries d'expériences (respectivement avec les groupes latéraux de type P6 et avec ceux de type P4) sont comparables. Par ailleurs, puisque les longueurs de persistance sont des grandeurs intrinsèques, l'écart sur les valeurs de  $l_p$  que l'on relève pour les poly(hydrogène-méthylsiloxanes) des deux lots, indique l'erreur expérimentale pour ce composé sans mésogène.

Finalement, le Tableau 3.4 montre bien que la longueur de persistance du squelette des chaînes est multipliée par un facteur compris entre 3 et 5 lorsque l'on passe du polymère de départ à un polymère complètement substitué. L'ajout de groupes latéraux sur une chaîne polymère en solution la rend donc plus rigide.

## 3.5 Résultat de modélisation moléculaire

L'augmentation de la longueur de persistance que nous avons mise en évidence expérimentalement est-elle également observée sur des chaînes simulées ? Pour répondre à cette question, nous avons réalisé une étude de modélisation moléculaire sur les mêmes polymères et groupes latéraux que ceux utilisés au cours des expériences. Nous citons ici brièvement les résultats obtenus par Jean-Daniel Marty.

Les calculs de modélisation moléculaire ont été effectués avec un champ de force de type «Consistent-Valence» [45], tel qu'implémenté dans le programme MSI-Insight II [46]. Ces calculs ont été faits en deux grandes étapes. Premièrement, ils ont consisté à effectuer la modélisation d'un monomère, puis celle du dimère formé par deux monomères, puis de deux dimères, et enfin de 4 dimères. Deuxièmement, la structure a été «chauffée» à 400°K pendant 10000 picosecondes de manière à ce que l'ensemble de l'espace des phases accessible puisse être exploré. L'énergie des conformations correspondantes a été évaluée à chaque pas de 1 picoseconde, pour obtenir son évolution en fonction du temps. Enfin, l'énergie des conformations correspondants aux minima locaux d'énergie a été également minimisée, et la meilleure conformation a été conservée.

Notons que les chaînes modélisées ici sont constituées de 8 monomères seulement, de manière à ce que les temps de calcul restent raisonnables.

Des chaînes avec différents taux de mésogènes greffés ont été calculées. L'observable choisie est la distance entre le premier et le dernier atome de silicium du squelette. Ce paramètre, noté  $S_8$ , est assimilé à la distance bout à bout de la chaîne.  $S_8$  est représenté en fonction du taux de mésogènes sur la Figure 3.11. Son augmentation avec le taux de mésogènes est comparable à celle du rayon de giration, obtenue expérimentalement (voir figure 3.10), on constate notamment que  $S_8$  augmente sensiblement à partir d'un faible taux de mésogènes.

Puisque la longueur de contour des chaînes modélisées ne varie pas avec le taux de mésogènes greffés, l'augmentation de  $S_8$  implique une augmentation de la longueur de persistance. Cette étude de modélisation moléculaire confirme donc le résultat expérimental sur l'augmentation de la rigidité des chaînes lorsque l'on greffe des groupes latéraux.

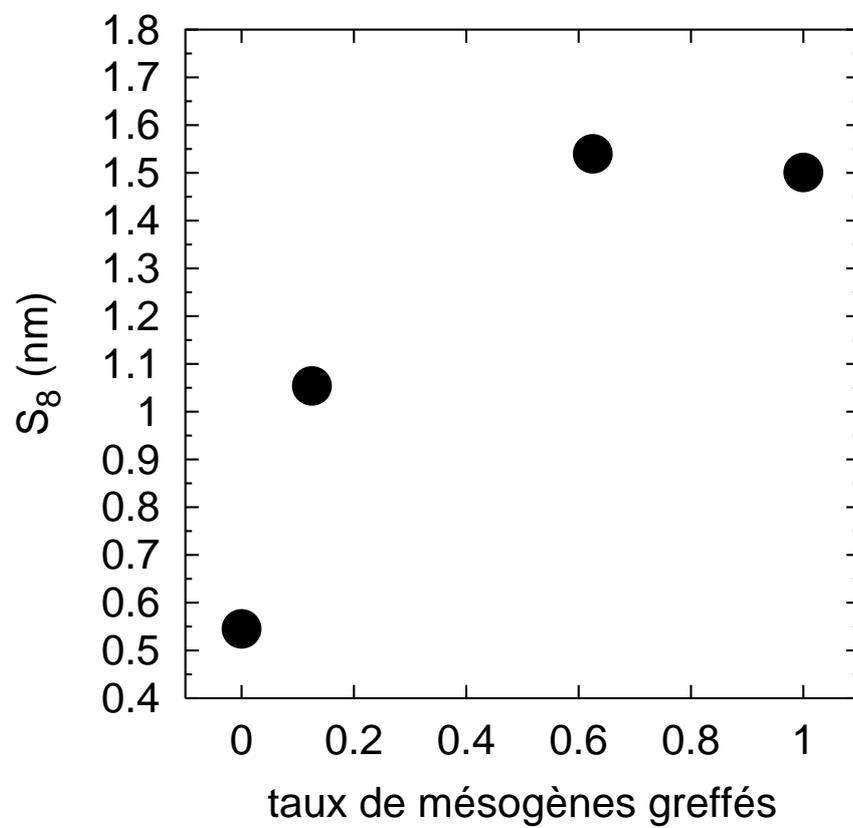


FIG. 3.11 – Distance entre le premier et le dernier atome de silicium ( $S_8$ ) de la chaîne modélisée en fonction du taux de mésogènes greffés.

## 3.6 Conclusion

La détermination expérimentale de  $R_z$  et la modélisation moléculaire vont dans le sens d'une augmentation de la longueur de persistance du squelette des PCLP étudiés à l'état dilué lorsque le taux de mésogènes greffés augmente. Or, comme nous l'avons vu, les résultats expérimentaux récemment obtenus par Fourmaux-Demange *et al.* [1] indiquent que la présence de mésogènes ne modifie pas significativement la rigidité de PCLP à l'état de fondu.

Puisque l'augmentation de la longueur de persistance en solution est clairement une conséquence d'interaction intra-chaînes, la comparaison entre les résultats présentés ici et ceux obtenus sur des fondus suggère qu'une compensation entre des interactions intra et inter-chaînes est responsable des valeurs quasiment inchangées de  $l_p$  en fondu. La longueur de persistance n'apparaît donc pas comme une propriété intrinsèque des polymères cristaux liquides à chaînes latérales.

### 3.7 Annexe : Rayon de giration d'un système de chaînes avec des groupes latéraux pendants

Nous avons déjà vu que le rayon de giration  $R_g^2$  d'une chaîne polymère peut s'écrire

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} A_i A_j^2 \quad (3.39)$$

où  $A_i A_j^2$  est la distance quadratique entre deux points quelconques de la chaîne,  $N$  étant le nombre de ces points. Le vecteur  $\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j$  peut être exprimé de la manière suivante (voir Figure 3.12)

$$\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j = \mathbf{A}_i \mathbf{O}_{m_i} + \mathbf{O}_{m_i} \mathbf{O}_{n_j} + \mathbf{O}_{n_j} \mathbf{A}_j \quad (3.40)$$

où  $O_{m_i}$  et  $O_{n_j}$  sont les points d'intersection entre le squelette de la chaîne et le plan de coupe perpendiculaire au squelette.

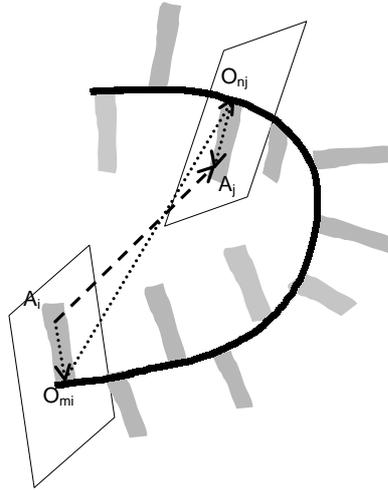


FIG. 3.12 – Représentation schématique d'une chaîne avec des groupes latéraux pendants.

En élevant au carré l'équation 3.40 on obtient :

$$A_i A_j^2 = A_i O_{m_i}^2 + O_{m_i} O_{n_j}^2 + O_{n_j} A_j^2 + 2\mathbf{A}_i \mathbf{O}_{m_i} \cdot \mathbf{O}_{m_i} \mathbf{O}_{n_j} + 2\mathbf{O}_{n_j} \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{O}_{m_i} \mathbf{O}_{n_j} + 2\mathbf{A}_i \mathbf{O}_{m_i} \cdot \mathbf{O}_{n_j} \mathbf{A}_j \quad (3.41)$$

Si l'on appelle  $N_L$  le nombre de plans de coupe et  $n_c$  le nombre d'éléments diffusant par plan de coupe, la moyenne en nombre du rayon de giration d'un système de chaînes s'écrit

$$R_n^2 = \frac{\sum \left[ \frac{1}{2N_L^2 n_c^2} \sum_{i,j} (A_i O_{m_i}^2 + O_{m_i} O_{n_j}^2 + O_{n_j} A_j^2 + 2\mathbf{A}_i \mathbf{O}_{m_i} \cdot \mathbf{O}_{m_i} \mathbf{O}_{n_j} + 2\mathbf{O}_{n_j} \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{O}_{m_i} \mathbf{O}_{n_j} + 2\mathbf{A}_i \mathbf{O}_{m_i} \cdot \mathbf{O}_{n_j} \mathbf{A}_j) \right]}{\sum N_p} \quad (3.42)$$

où la sommation principale  $\sum$  s'entend à toutes les chaînes du système,  $N_p$  étant le nombre de chaînes avec un rayon de giration  $R_p$

Du fait de la moyenne sur toutes les chaînes du système, chaque vecteur  $\mathbf{A}_i \mathbf{O}_{m_i}$  et  $\mathbf{A}_j \mathbf{O}_{n_j}$  a un équivalent opposé par rapport au centre de la coupe. Ainsi, les termes croisés dans l'équation 3.42 s'annulent deux à deux au cours de la sommation sur toutes les valeurs possibles de  $A_i A_j^2$ . L'équation 3.42 devient

$$R_n^2 = \frac{\sum \left[ \frac{1}{2N_L^2 n_c^2} \sum_{i,j} O_{m_i} O_{n_j}^2 + \frac{1}{2N_L^2 n_c^2} \sum_{i,j} A_i O_{m_i}^2 + \frac{1}{2N_L^2 n_c^2} \sum_{i,j} O_{n_j} A_j^2 \right]}{\sum N_p} \quad (3.43)$$

qui s'écrit finalement

$$R_n^2 = \frac{\sum \left[ \frac{1}{2N_L^2} \sum_{m,n} O_m O_n^2 \right]}{\sum N_p} + \left[ \frac{1}{2n_c} \sum_i A_i O_{m_i}^2 + \frac{1}{2n_c} \sum_j O_{n_j} A_j^2 \right] \quad (3.44)$$

où l'on a utilisé les indices  $m$  et  $n$  pour désigner de manière générique, lorsque c'est possible, les points du squelette. On reconnaît dans le premier terme la moyenne en nombre du rayon de giration du squelette, et le second terme conduit au rayon de giration de la coupe transversale.

## Références

- [1] V. Fourmaux-Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller et J. P. Cotton, *Macromolecules*, **31**, 801 (1998).
- [2] W. J. Jackson et H. F. Kuffus, *J. Poly. Sci.*, **14**, 2043 (1976).
- [3] H. Finkelmann, H. Ringsdorf et J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **179**, 273 (1978).
- [4] C. B. McArdle, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie, Glasgow, chapitre 6 (1988).
- [5] S. G. Kostromin, *Makromol. Chem. Rapid. Com.*, **3**, 803 (1982).
- [6] V. P. Shibaev et N. A. Platé, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 173-252 (1984).
- [7] N. A. Platé, "Liquid Crystal Polymers", Chapitre 6, page 214.
- [8] X. J. Wang et M. J. Warner, *J. Phys. A*, **20**, 713 (1987).
- [9] S. V. Vasilenko, V. P. Shibaev et A. R. Khokhlov, *Makromol. Chem.*, **186**, 1951 (1985).
- [10] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **46**, 151 (1942).
- [11] P. Keller, B. Carvalho, J. P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa et G. Pepy, *J. Phys. Lett. (France)*, **46**, 1065 (1985).
- [12] R. G. Kirste et H. G. Ohm, *Makromol. Chem., Rapid. Comm.*, **6**, 179 (1985).
- [13] J. P. Cotton et F. Hardouin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 795 (1997).
- [14] G. R. Mitchell, F. G. Davis, W. Guo et R. Cywinski, *Polymer*, **32**, 1347 (1991).
- [15] L. Noirez, P. Keller, P. Davidson, F. Hardouin et J. P. Cotton, *J. Phys. (France)*, **49**, 1993 (1988).
- [16] W. Renz et M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1268 (1986).
- [17] J. Rieger, *J. Phys. (France)*, **49**, 1615 (1988).
- [18] L. Noirez, C. Boeffel et A. Daoud-Aladine, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1453 (1998).
- [19] C.-S. Hsu, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 829 (1997).
- [20] J. Higgins et H. Benoît, *Polymers and Neutrons Scattering*, Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [21] O. Kratky et G. Porod, *J. Coll. Interf. Sci.*, **4**, 35 (1949).
- [22] O. Kratky et G. Porod, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **68**, 1106 (1949).
- [23] H. Benoît et P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **87**, 858 (1953).
- [24] R. Kirste et O. Kratky, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **31**, 363 (1962).
- [25] G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **26**, 2825 (1993).
- [26] M. Saariaho, O. Ikkala, I. Erukhimovich et G. ten Brinke, *J. Phys. Chem*, **107**, 3267 (1997).
- [27] N. Leroux, M. Mauzac, L. Noirez et F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **3**, 421 (1994).
- [28] J.-D. Marty, M. Tizra, M. Mauzac, I. Rico-Lattes et A. Lattes, *Macromolecules*, **32**, 8674 (1999).
- [29] C. Degert, H. Richard et M. Mauzac, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **214**, 179 (1992).
- [30] J. L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, F. Doublet et M. Mauzac, *J. Phys. II (Paris)*, **6**, 443 (1996).
- [31] J. Cotton, *Introduction à la spectrométrie neutronique*, cours du CEN-Saclay, (1974).
- [32] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, (1996).
- [33] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
- [34] D. Lopez et J.-M. Guenet, *EPJ B*, **B12**, 405 (1999).
- [35] N. Fazel, A. Brûlet et J.-M. Guenet, *Macromolecules*, **27**, 3836 (1994).
- [36] R. Kirste, R. Oberthür, dans O. Glatter et O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York, p. 388-392 (1982).
- [37] H. Reinecke, C. Mijangos, D. Lopez et J.-M. Guenet, *Macromolecules*, **33**, 2049 (2000).

- [38] M. Rawiso, J. Aime, J. Fave, M. Schott, M. Müller, M. Schmidt, H. Baumgartl et G. Wegner, *J. Phys. France*, **49**, 861 (1988).
- [39] R. Koyama, *J. Phys. Soc. of Japan*, **36**, 1409 (1974).
- [40] G. Porod, dans O. Glatter et O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York, p. 32-35, (1982).
- [41] G. V. Schlutz, *Z. Phys. Chem., Abt. B* : **43**, 25 (1939).
- [42] R. C. Oberthür, *Makromol. Chem.*, **179**, 2693 (1978).
- [43] A. Khokhlov, "Introduction to polymer science, cours n°5", Disponible sur <http://polly.phys.msu.su/education/courses/polymer-intro/>.
- [44] G. V. Schulz et A. Haug, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **34**, 328 (1962).
- [45] P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest et A. T. Hagler, *Protein : Structure, Function and Genetics*, **4**, 31 (1988).
- [46] Insight II 4.0 et Polymer 10.0, MSI 2000, San Diego, (1998).

# 4.

## Propriétés mécaniques d'un gel physique polymère : équivalence vieillissement-confinement

<b>4.1</b>	<b>Rappels sur les gels polymères et la transition sol-gel . . . . .</b>	<b>82</b>
4.1.1	Les gels polymères . . . . .	82
	Qu'est-ce qu'un gel polymère? . . . . .	82
	Le cas des gels de PVC . . . . .	83
4.1.2	La dynamique de la transition sol-gel du point de vue théorique . . . . .	85
	L'approche classique : le modèle de branchement . . . . .	86
	Le modèle de Winter et Chambon pour la transition sol-gel . . . . .	87
	Le modèle de percolation et les lois d'échelle des propriétés rhéologiques . . . . .	88
	La percolation en géométrie confinée . . . . .	92
4.1.3	La dynamique de la transition sol-gel des gels polymères du point de vue expérimental . . . . .	94
	La rhéologie des gels polymères au point de gélification . . . . .	94
	La rhéologie des gels polymères et le modèle de percolation . . . . .	94
	Les propriétés rhéologiques des gels de PVC . . . . .	95
<b>4.2</b>	<b>Mode opératoire . . . . .</b>	<b>98</b>
4.2.1	Introduction . . . . .	98
4.2.2	Composés utilisés . . . . .	98
4.2.3	Protocole de mesure . . . . .	99
<b>4.3</b>	<b>Résultats . . . . .</b>	<b>102</b>
4.3.1	Transition sol-gel . . . . .	102
4.3.2	Vieillissement des gels . . . . .	105
	Résultats en fonction du temps . . . . .	105
	Résultats en fonction de la fréquence . . . . .	106
4.3.3	Confinement des gels . . . . .	107
4.3.3.1	Confinement du gel de forte concentration (15%) . . . . .	107
	Résultats en fonction du temps . . . . .	107
	Résultats en fonction de la fréquence . . . . .	109
4.3.3.2	Confinement des gels de faible concentration (de 5% à 10%) . . . . .	109
	Résultats en fonction du temps . . . . .	109
	Résultats en fonction de la fréquence . . . . .	112
	Pentes des courbes de vieillissement . . . . .	113
4.3.4	Comparaison des résultats obtenus aux données de la littérature . . . . .	114
	Module élastique $G_p$ . . . . .	114
	Temps de formation du gel $t_c$ . . . . .	115
4.3.5	Conclusions . . . . .	116
<b>4.4</b>	<b>Discussion . . . . .</b>	<b>117</b>

4.4.1	Comparaison des résultats aux prévisions du modèle de percolation . . .	117
4.4.1.1	Comportement du module élastique $G_p$ . . . . .	117
4.4.1.2	Valeurs de l'exposant $n$ associé à la réponse viscoélastique haute fréquence du gel à 15% . . . . .	117
4.4.1.3	Comportement de la viscosité $\eta$ . . . . .	118
4.4.2	Comportement au point de gélification . . . . .	119
4.4.3	Equivalence vieillissement-confinement . . . . .	121
<b>4.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>125</b>

Depuis les travaux de de Gennes et de Stauffer, effectués à partir des années 1970, la transition sol-gel est couramment décrite à l'aide de modèles de percolation. Ces modèles ont été appliqués à l'étude des gels chimiques, et de façon plus surprenante à celle des gels physiques, puisque dans ce cas les liens sont de nature transitoire et présentent des temps de vie limités.

Le travail expérimental présenté ici a pour but de tester cette description sur un gel physique de polycholure de vinyle (PVC), dans le cadre d'une étude des effets du vieillissement et du confinement sur ses propriétés mécaniques. Les expériences ont été réalisées sur le piézorhéomètre.

Dans ce Chapitre, nous commençons par faire une rapide description des propriétés générales des gels polymères. Nous donnons ensuite les grandes lignes des modèles théoriques établis pour décrire ces gels. Nous examinons en particulier les prévisions du modèle de percolation, en précisant le cas d'une géométrie confinée, pour les propriétés dynamiques de ces systèmes. Puis, après une brève revue de résultats expérimentaux marquants, nous décrivons les expériences réalisées dans ce travail.

Les résultats expérimentaux que nous présentons ensuite concernent les effets du vieillissement des gels et ceux de leur confinement. Nous étudions séparément les cas des fortes et faibles concentrations en polymère. La discussion des résultats consiste en leur comparaison aux prévisions du modèle de percolation en géométrie confinée, puis en la mise en évidence de l'équivalence entre le vieillissement et le confinement des gels.

## 4.1 Rappels sur les gels polymères et la transition sol-gel

### 4.1.1 Les gels polymères

#### Qu'est-ce qu'un gel polymère ? [1, 2]

Les gels polymères sont des systèmes constitués d'au moins deux composants, dont l'un est le polymère et l'autre un solvant, généralement de bas poids moléculaire, et qui représente une fraction importante du volume total.

Ces systèmes peuvent se présenter dans une phase liquide, appelée "sol", ou dans une phase intermédiaire entre le solide et le liquide, appelée "gel". Dans la phase gel, les chaînes polymères sont assemblées en un réseau, qui est responsable de la tenue mécanique. Nous tâcherons dans ce qui suit d'utiliser seulement le terme "gel" pour désigner les systèmes en phase gel.

Il existe deux grandes catégories de gels polymères : les gels chimiques et les gels physiques.

Les premiers sont des réseaux polymères covalents. Les nœuds de ces réseaux sont des liaisons covalentes au même titre que les liaisons entre les monomères des polymères. La réticulation de tels systèmes peut être contrôlée par divers paramètres chimiques, comme la concentration en agents réticulant ou l'activité d'un catalyseur. On peut citer comme exemple les gels de polysiloxane. Des paramètres physiques permettent également de contrôler la réticulation, par exemple la présence d'un rayonnement ultra-violet dans le cas des gels de polyméthacrylate. Notons que lors de la réticulation, un certain nombre de défauts, comme par exemple des inhomogénéités ou des enchevêtrements, peuvent apparaître dans le gel et modifier ses propriétés élastiques [3].

Les gels physiques sont le résultat d'associations intermoléculaires conduisant à la formation d'un réseau. Les interactions microscopiques mises en jeu sont les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques, ou les liaisons hydrogènes. Les liens créés ne sont ainsi pas permanents, et les gels physiques sont thermoréversibles : lorsque la température devient suffisamment élevée, ils passent de la phase gel à la phase sol. Trois types d'associations intermoléculaires conduisant à la formation d'un gel physique ont été identifiés : les structures en hélices formées par deux chaînes ou plus, les microcristallites formées par la cristallisation de portions de chaînes, et enfin les nodules, dans le cas de copolymères bloc dont les blocs ont des affinités différentes avec le solvant ou bien dans le cas de certains polymères atactiques, du fait de la présence de domaines riches en polymère à l'état vitreux, qui servent de nœuds de réticulation [4]. Des exemples de gels formés sur ces trois types d'associations sont respectivement les gels de gélatine, les gels de polychlorure de vinyle (PVC), et gels de polystyrène atactique (aPS). Un gel physique peut être obtenu en variant la concentration ou la nature chimique des constituants d'un système. On obtient également un gel physique en refroidissant un système en dessous d'une température appelée température de gélification. Dans ce dernier cas, le gel peut ne pas se former immédiatement, et ses propriétés peuvent évoluer lorsqu'il est formé : on

parle alors de vieillissement.

Le passage des systèmes de la phase sol à la phase gel, appelé transition sol-gel, est associé à des modifications importantes de leurs propriétés physiques, tant statiques que dynamiques. Les propriétés rhéologiques, en particulier, présentent un comportement significatif : dans une expérience de cisaillement en régime dynamique, la transition sol-gel est marquée par le passage d'une réponse basse fréquence de type liquide, avec  $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$ , à une réponse basse fréquence de type solide, avec  $G' = \text{cste}$  et  $G'' \propto \omega$ . De manière générale, à la transition sol-gel, la viscosité et le temps de relaxation terminal mesurés divergent et un module élastique apparaît. Ces propriétés sont illustrées sur la Figure 4.4 : nous y reviendrons largement en présentant les modèles théoriques.

Précisons que, du point de vue rhéologique, la nature solide des gels physiques n'est jamais vraiment établie. Contrairement aux gels chimiques, les liaisons à l'origine des gels physiques ont en effet des temps de vie finis. Des expériences de rhéologie effectuées à fréquence nulle sur ces gels devraient ainsi donner des réponses de type liquide. On peut donc dire que la définition d'un gel physique dépend de la patience de l'expérimentateur.

### **Le cas des gels de PVC [4, 5]**

Ce paragraphe, consacré aux gels de PVC, consiste en une rapide description, en termes physico-chimiques, des composés utilisés dans le travail expérimental présenté dans ce rapport.

S'il n'est pas aisé de remonter aux premières mises en évidence de la formation de gels thermoréversibles à partir de solutions de PVC (dont la formule chimique est  $[\text{CH}_2\text{CHCl}]_n$ ), nous pouvons cependant signaler certains travaux marquants. En 1943, des expériences de relaxation de contraintes menées par Leaderman ont permis d'observer des comportements de type solide dans des systèmes de PVC et de solvant. Les expériences de diffraction de rayons X menées à la fin des années 1940 par Alfrey *et al.* [6, 7], ainsi que par Stein et Tobolsky [8] ont permis d'identifier les jonctions du gel comme étant des microcristallites.

Les microcristallites sont, comme nous l'avons déjà signalé, le résultat de la cristallisation de portions de chaînes. Ce phénomène de cristallisation partielle est contrôlé par la tacticité du polymère. En effet, dans le cas de polymères parfaitement syndiotactiques, les domaines cristallins s'étendent à l'ensemble des chaînes, une séparation de phase intervient entre le polymère cristallin et le solvant, et le système ne forme pas de gel. Le PVC utilisé pour obtenir des gels est communément désigné par "atactique" : cela signifie en réalité que certaines portions des chaînes sont isotactiques, d'autres syndiotactiques, et d'autres hétérotactiques. Cette non-stéréorégularité entraîne la localisation des domaines cristallins, qui n'apparaissent qu'entre les séquences syndiotactiques [9]. Ce sont ces domaines cristallins qui sont appelés microcristallites.

La morphologie de gel induite par ce type de cristallisation locale correspond à l'illustration

présentée sur la Figure 4.1 : les microcristallites jouent le rôle de points de réticulation d'un réseau de chaînes polymères.

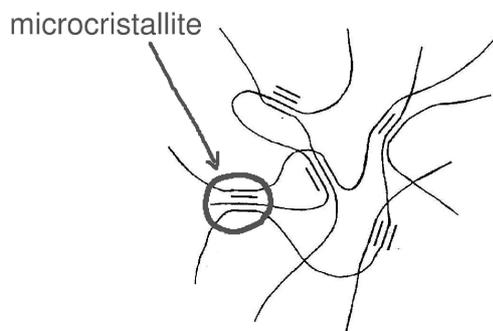


FIG. 4.1 – Représentation schématique de la structure classique d'un gel induit par de la cristallisation locale. Les chaînes polymères forment un réseau dont les nœuds sont les microcristallites.

Certains auteurs ont étudié plus précisément la morphologie des gels de PVC, et ont suggéré que leur structure pourrait être d'une autre nature. Dans cet ordre d'idées, une première étude marquante est celle de Yang et Geil [10] : les clichés de microscopie électronique obtenus par ces auteurs indiquent des structures de type fibrillaires, avec des tailles de maille de l'ordre de quelques dixièmes de microns. Les études menées par d'autres auteurs ont par la suite conduit à proposer un modèle de structure plus particulier, pour le cas où les gels de PVC sont obtenus dans des solvants de type diesters.

Sur la base d'études de calorimétrie, de cinétique de gonflement, et de modulométrie, Mutin et Guenet [11] ont mis en évidence des comportements très différents selon que les gels étaient préparés ou non dans des solvants de type diester. Ces observations ont amené ces auteurs à proposer l'existence de deux types de liens dans les gels de PVC en solvant diester. Les liens du premier type, seraient "forts" : il s'agirait des microcristallites, dont la disparition conduirait, à des températures de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$ , au passage de la phase sol à la phase gel (précisons, à titre de comparaison, que la température de fusion d'un fondu de PVC est d'environ  $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ ). Les liens du second type seraient quant à eux "faibles", et disparaîtraient graduellement à des températures d'environ  $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ .

La morphologie des structures fibrillaires a par la suite été précisée par Guenet *et al.* [12–14], à partir notamment d'expériences de diffusion de neutrons et de diffusion de lumière. Les observations de ces auteurs suggèrent, qu'en solvant diester, les fibrilles deviennent rigides, et sont comparables à des bâtonnets. Cette rigidité proviendrait de la présence de complexes polymère-solvant, résultats de l'association d'une molécule de solvant diester avec deux chaînes polymères. Une étude effectuée plus récemment par Cho et Park [15] a de plus montré que le

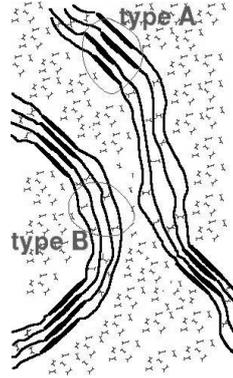


FIG. 4.2 – Représentation schématique d'un élément de structure fibrillaire d'un gel de PVC en solvant diester. Les liens de type A sont les microcristallites et les liens de type B sont les complexes polymère-solvant.

comportement du module élastique de gels vieillis de PVC en solvant diester présente une légère anomalie vers 50-60°C. Cette anomalie n'a pas été observée dans le cas de gels non vieillis en solvant diester, ainsi que dans le cas de gels en solvant monoester, quelque soit leur âge.

L'ensemble de ces résultats aboutit au modèle de fibrilles qui est représenté sur la Figure 4.2 : des faisceaux de chaînes sont assemblées par les microcristallites (liens de "type A"), et regroupés par la formation des complexes polymère-solvant (liens de "type B"). Le gel se présente alors comme une assemblée de fibrilles rigides. Ce modèle ne précise pas la nature des liens entre fibrilles, mais il est possible de penser que ces liens sont, soit des microcristallites, soit le résultat d'encombrements stériques entre fibrilles.

Indiquons, pour terminer, que la première étude systématique des propriétés mécaniques des gels de PVC a été effectuée en 1954 par Walter [16]. Nous présenterons dans le paragraphe 4.1.3 certains des nombreux travaux de rhéologie qui leur ont par la suite été consacrés.

#### 4.1.2 La dynamique de la transition sol-gel du point de vue théorique

Nous présentons brièvement dans ce paragraphe les modèles théoriques les plus marquants qui ont été développés pour décrire les propriétés des gels polymères au cours du processus de gélification.

En premier lieu, nous rappelons les grandes lignes du modèle classique de branchement de Flory et Stockmayer. Ce modèle concerne les gels chimiques, et décrit essentiellement leurs propriétés statiques.

En nous intéressant seulement aux propriétés dynamiques, nous donnons ensuite les principales idées sur :

- le modèle de Winter et Chambon, qui porte essentiellement sur le comportement rhéologique au voisinage du point de gélification.
- le modèle de percolation, qui fournit une description détaillée de la transition sol-gel et

du comportement attendu dans les phases sol et gel.

- le modèle de percolation en géométrie confinée, qui permet de prédire les propriétés rhéologiques des gels en fonction de l'épaisseur des échantillons.

### L'approche classique : le modèle de branchement

Ce modèle, élaboré à partir des années 1940 par Flory [17] et Stockmayer [18–20] est, historiquement, la première approche théorique consacrée à l'étude de la gélification des gels polymères. Il a été développé pour décrire la formation de gels chimiques dans le cadre de la polymérisation de monomères multifonctionnels. Ce modèle repose sur l'approximation d'une croissance en arbre des molécules formées par l'association des monomères, comme illustré à gauche sur la Figure 4.3. Cette approximation suppose qu'il n'y a pas d'interaction stérique entre les branches d'une même molécule, et interdit l'existence de cycles fermés.

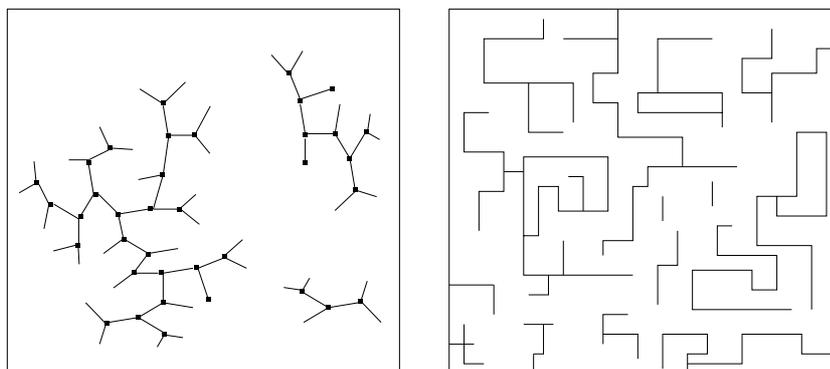


FIG. 4.3 – *Illustration des mécanismes de formation d'un gel polymère. Le schéma de gauche correspond à la croissance en arbre du modèle de Flory et Stockmayer, dans le cas où chaque monomère possède 3 fonctions. Le schéma de droite correspond au modèle de percolation ; il représente une structure proche du point de gélification.*

Le modèle de branchement permet de rendre compte de l'apparition d'une phase gel dans un système en cours de réticulation. Ce modèle prévoit en effet une divergence de la polydispersité, ce qui marque l'apparition de molécules infinies. La transition sol-gel est définie comme étant l'état d'avancement de la réaction pour lequel apparaît la première molécule infinie. Avant la transition sol-gel, toutes les molécules sont de taille finie, ou solubles : le système est une phase sol. Après la transition, deux phases coexistent : une phase sol et une phase gel, cette dernière étant insoluble et constituée par les molécules infinies.

Pour décrire le processus de gélification, il est nécessaire d'introduire un paramètre qui représente l'avancement de la réaction mise en jeu : il s'agit ici de la probabilité  $p$  qu'une fonction d'un monomère ait réagi. Dans le cas du modèle de Flory et Stockmayer, un calcul exact est effectué sur la base de l'expression de quantités statistiques telles que les moyennes des masses moléculaires et le nombre de molécules en fonction de  $p$ . Une prévision intéressante de

ce modèle concerne le comportement de deux grandeurs statiques au voisinage de la transition sol-gel : la fraction en gel,  $\chi_{\text{gel}}$ , et la moyenne en poids de la masse moléculaire des molécules non-infinies,  $M_w$ . Ces quantités doivent suivre les lois de puissance suivantes :

$$M_w \propto \left( \frac{|p - p_c|}{p_c} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

$$\chi_{\text{gel}} = 0 \quad \text{pour } p < p_c \quad \text{et} \quad \chi_{\text{gel}} \propto \frac{p - p_c}{p_c} \quad \text{pour } p > p_c \quad (4.2)$$

On observe que  $M_w$  diverge autour de  $p = p_c$ . En effet, lorsque  $p = p_c$ , la première molécule infinie, c'est-à-dire la phase gel, apparaît :  $p_c$  est appelé le point de gélification.

Pour ce qui concerne les grandeurs dynamiques, le comportement du module élastique, que nous notons  $G_p$ , a été déterminé par Gordon [2, page 142] :

$$G_p = 0 \quad \text{pour } p < p_c \quad \text{et} \quad G_p \propto \left( \frac{p - p_c}{p_c} \right)^3 \quad \text{pour } p > p_c \quad (4.3)$$

Le modèle de branchement permet donc de prédire le point de gélification  $p_c$ . Il prévoit en outre, par l'intermédiaire d'un calcul exact, que des quantités macroscopiques évoluent avec des lois de puissance de l'avancement de la réaction. Nous verrons que des lois de puissances, ou loi d'échelle, apparaîtront également dans le cas des modèles de percolation. En revanche, du fait des approximations importantes sur lesquelles repose cette approche, les exposants prévus se sont avérés incompatibles avec les données expérimentales.

### Le modèle de Winter et Chambon pour la transition sol-gel

Winter et Chambon [21–24] ont observé expérimentalement qu'au point de gélification, le module de cisaillement dynamique d'un système de type gel chimique suit une loi de puissance du type :

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n \quad (4.4)$$

Ce comportement reflète la structure particulière d'un système au point de gélification. Il s'explique en effet par le fait qu'un tel système se compose d'une assemblée d'amas, dont la distribution de taille est continue.

A partir de leur observation, Winter et Chambon ont formulé une «équation du gel». Il s'agit de l'expression du module de cisaillement en relaxation de contrainte  $G(t)$ , au point de gélification

$$G(t) = St^{-n} \quad (4.5)$$

où  $t$  représente le temps écoulé depuis l'application de la contrainte. Le gel critique, c'est-à-dire le gel à l'instant de sa formation, est ainsi caractérisé par la "résistance du gel"  $S$  et l'exposant  $n$ .

L'expression complète du module de cisaillement dynamique  $G^*(\omega)$  au point de gélification peut alors être déduite de l'équation 4.5, en utilisant la relation 1.10 du Chapitre 1. On obtient :

$$G'(\omega) = S\Gamma(1-n)\omega^n \cos \frac{n\pi}{2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = S\Gamma(1-n)\omega^n \sin \frac{n\pi}{2} \quad (4.6)$$

où  $\Gamma(n)$  est la fonction Gamma ( $\Gamma(n) = \int_0^\infty t^{n-1}e^{-t}dt$ ).

Ceci entraîne :

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\varphi) = \tan \frac{n\pi}{2} \quad (0 < n < 1) \quad (4.7)$$

Les équations 4.6 indiquent que l'on obtient des droites parallèles de pente  $n$  si l'on trace  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  au point de gélification en fonction de  $\omega$  sur une double échelle logarithmique. La pente est reliée à l'écart entre  $G'$  et  $G''$  par :

$$n = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{G''}{G'} \right) \quad (4.8)$$

On remarque que  $G' = G''$  pour  $n = 0,5$  et que, respectivement,  $G' > G''$  et  $G' < G''$  pour  $n < 0,5$  et  $n > 0,5$ .

Puisque l'on s'attend à ce que les gels physiques présentent également, au point de gélification, une distribution continue de taille d'amas, le modèle de Winter et Chambon doit également être valable pour des gels physiques. Comme nous le verrons dans le paragraphe 4.1.3, ceci a bien été vérifié par te Nijenhuis et Winter, sur des gels de PVC.

Signalons pour terminer que de ce modèle découle une méthode largement utilisée pour déterminer le point de gélification dans le cadre d'expériences de cisaillement dynamique. Si l'on trace en effet  $\tan(\varphi)$  en fonction du paramètre qui représente l'avancement de la formation du gel (il s'agit le plus souvent du temps, de la température, ou de la concentration en polymère) pour différentes valeurs de  $\omega$ , on repère le point de gélification lorsque  $\tan(\varphi)$  est indépendant de  $\omega$ , c'est-à-dire lorsque les courbes se croisent.

### **Le modèle de percolation et les lois d'échelle des propriétés rhéologiques**

L'application aux gels des concepts de percolation a été proposée dans les années 1970 par de Gennes [2, 25] et Stauffer [26]. Bien que les modèles de percolation aient été élaborés pour les gels chimiques, ces modèles ont également été appliqués aux gels physiques.

De manière générale, la percolation est le processus de formation d'un réseau par le remplissage aléatoire de régions de l'espace ou de sites sur une grille. La formation d'un gel par un mécanisme de percolation est représentée schématiquement à droite sur la Figure 4.3. Contrairement à la formation par croissance en arbre, elle autorise les boucles à l'intérieur des amas de polymères, et les structures formées sont auto-évitantes. Au cours de la formation du gel, les chaînes s'associent pour former des amas ayant une géométrie fractale. On dit qu'un système atteint le seuil de percolation lorsqu'un même amas, que l'on appelle "amas infini", relie entre elles les limites spatiales du système. Dans le cas des gels, le point de gélification correspond au seuil de percolation.

Nous avons déjà indiqué que la transition sol-gel est marquée par des modifications importantes des propriétés dynamiques des systèmes. Les propriétés intéressantes dans le cadre d'études de cisaillement dynamique sont le temps de relaxation terminal  $\tau$  et la viscosité  $\eta$ , qui divergent au voisinage de la transition, et le module élastique du gel,  $G_p$  qui apparaît en phase gel. Dans le cadre d'une approche de percolation, ces trois grandeurs présentent des comportements en lois de puissance (ou lois d'échelle), qui dépendent de la distance relative au seuil de percolation, et auxquels on associe les exposants respectifs  $r$ ,  $s$  et  $t$ . Le modèle que nous allons présenter ci-dessous permet de démontrer qu'il existe une relation entre ces trois exposants ( $r = s + t$ ). Nous nous intéresserons donc seulement dans ce qui suit aux comportements de  $\eta$  et  $G_p$  :

$$\eta \propto \left( \frac{|p - p_c|}{p_c} \right)^{-s} \quad (4.9)$$

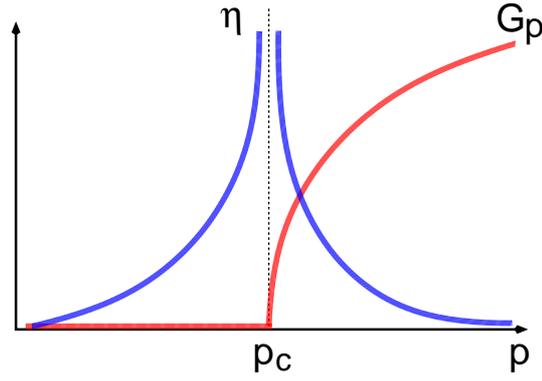
$$G_p = 0 \quad \text{pour } p < p_c \quad \text{et} \quad G_p \propto \left( \frac{p - p_c}{p_c} \right)^t \quad \text{pour } p > p_c \quad (4.10)$$

Signalons que dans le cadre des modèles de percolation, le paramètre  $p$ , qui représente l'avancement de la formation du gel est appelé la connectivité,  $p_c$  étant le seuil de percolation. Ces comportements en lois de puissance sont illustrés sur la Figure 4.4.

Voyons maintenant comment prévoir l'allure du module de cisaillement dynamique  $G^*(\omega)$  dans le cadre du modèle de percolation.

Nous savons qu'avant la transition sol-gel, la réponse basse fréquence du système est de type liquide, avec  $G' = \eta\tau\omega^2$  et  $G'' = \eta\omega$ , et qu'après la transition elle est de type solide, avec  $G' = G_p$  et  $G'' = \eta\omega$ .

Le comportement caractéristique du gel au cours du processus de gélification ne se limite pas à ce domaine basse fréquence. Il n'est cependant valable qu'en dessous d'une fréquence


 FIG. 4.4 – Comportements de  $\eta$  et  $G_p$  au voisinage de la transition sol-gel.

seuil, notée  $\omega_0$ , qui correspond à l'apparition du plateau vitreux du polymère. Il convient ainsi de préciser que nous nous intéressons au domaine des fréquences très inférieures à  $\omega_0$ .

Introduisons une grandeur statique, la longueur de corrélation,  $\xi$  : il s'agit de la taille du plus grand amas non-infini. Il est clair que cette quantité augmente en phase sol, pour diverger au seuil de percolation et décroître en phase gel. La géométrie fractale des amas implique que  $\xi$  présente un comportement de type loi de puissance [27] :

$$\xi = \xi_0 \left( \frac{|p - p_c|}{p_c} \right)^{-\nu} \quad (4.11)$$

Au voisinage du point de gélification, l'échelle dans laquelle les amas en cours de croissance peuvent être décrits par une géométrie fractale correspond à l'intervalle compris entre la taille d'un monomère et la longueur de corrélation. Ces bornes correspondent respectivement à deux limites de la réponse rhéologique : la limite très haute fréquence  $\omega_0$ , que nous avons mentionnée, et une limite basse fréquence correspondant à la fréquence de relaxation  $\omega^*$  du plus grand amas. Adam et Lairez [28] ont proposé d'écrire une relation du type loi de puissance entre la fréquence de relaxation du plus grand amas et sa taille :  $\omega^* \propto \xi^{-z}$ . Nous avons ainsi, avec la relation 4.11 et en posant  $z = \nu\tilde{z}$  :

$$\omega^* \propto \left( \frac{|p - p_c|}{p_c} \right)^z \quad (4.12)$$

Puisque la distribution de taille des amas est continue, aux fréquences supérieures à  $\omega^*$ ,  $G^*(\omega)$  doit suivre une loi de puissance de la forme :

$$G^*(\omega) \propto (i\omega)^n \quad (4.13)$$

c'est-à-dire :

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n \quad \text{et} \quad \frac{G''}{G'} = \tan(\varphi) = \tan \frac{n\pi}{2} \quad (4.14)$$

Notons qu'en égalisant l'expression de  $G^*(\omega^*)$  donnée par la relation 4.14 à celle correspondant aux comportements basse fréquence  $G'(\omega^*) = G_p$  et  $G''(\omega^*) = \eta\omega^*$  et en exprimant  $\omega^*$ ,  $G_p$  et  $\eta$  en fonction de  $\frac{p-p_c}{p_c}$ , on montre que les exposants  $z$ ,  $n$ ,  $s$  et  $t$  vérifient :

$$z = s + t \quad \text{et} \quad n = \frac{t}{s + t} \quad (4.15)$$

A partir des relations que nous venons d'écrire, nous pouvons maintenant donner les allures des courbes de  $G^*(\omega)$  à chaque stade de l'évolution du système ; ces allures sont représentées sur la Figure 4.5. La courbe de gauche ( $p < p_c$ ) correspond à la phase sol, le comportement basse fréquence est de type liquide, et, au delà de  $\omega^*$ , le comportement est celui prévu par les relations 4.14. Lorsque  $p \rightarrow p_c$ , les équations 4.9 et 4.12 nous apprennent que  $\eta \rightarrow \infty$  et que  $\omega^* \rightarrow 0$ , ainsi le domaine d'écoulement devient de plus en plus réduit. Lorsque  $p = p_c$  (courbe au milieu), le comportement est celui des relations 4.14 sur toute la gamme de fréquence. Enfin pour  $p > p_c$  (courbe de droite), d'après les équations 4.10, 4.9 et 4.12,  $\eta \rightarrow 0$  tandis que  $G_p \rightarrow \infty$  et  $\omega^* \rightarrow \infty$  : le domaine basse fréquence, dans lequel on observe une réponse de solide, devient de plus en plus étendu. Remarquons que, quelque soit le stade de l'évolution du système, le comportement à  $\omega \rightarrow \infty$  (tant que  $\omega < \omega_0$ ) est inchangé.

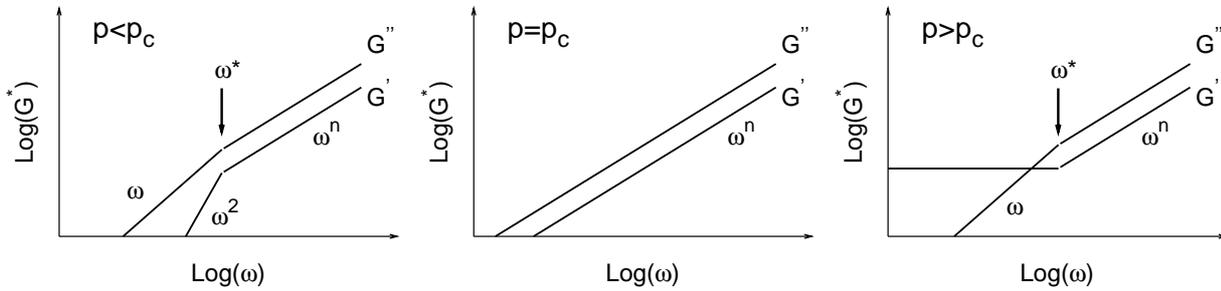


FIG. 4.5 – Représentation schématique du comportement du module de cisaillement dynamique  $G^*(\omega)$  en fonction de la fréquence. De gauche à droite, les courbes correspondent à la réponse avant la transition sol-gel, au point de gélification et après la transition sol-gel.

Nous venons de voir comment, dans le cadre du concept de percolation, la nature fractale des amas permet d'écrire les lois de puissances qui permettent de prédire la réponse rhéologique des systèmes. Nous allons maintenant indiquer les valeurs des exposants  $\nu$ ,  $s$ ,  $t$  et  $n$  prévues pour les différents types d'interaction entre les amas.

Une première approche théorique, appelée "analogie électrique", a été proposée en premier lieu par de Gennes [25]. Une autre théorie s'appuie sur le modèle de Rouse, qui est une description classique de la dynamique des polymères. Nous regroupons dans le Tableau 4.1 les valeurs des exposants prédites par ces deux approches, ainsi que par le modèle classique de Flory et Stockmayer.

Les différents modèles de percolation prédisent ainsi des valeurs de l'exposant  $n$  toujours supérieures à 0.5. Rappelons que l'approche de Winter et Chambon prévoit simplement que  $n$  doit être compris entre 0 et 1.

Exposant	Relation	Flory-Stockmayer	Percolation analogie électrique	Percolation Rouse
$\nu$	$\xi \propto \left(\frac{ p-p_c }{p_c}\right)^{-\nu}$	0,5	0,88	0,88
$s$	$\eta \propto \left(\frac{ p-p_c }{p_c}\right)^{-s}$	0	0,75	1,32
$t$	$G_p \propto \left(\frac{p-p_c}{p_c}\right)^t$	3	1,9	2,7
$n$	$G^*(\omega) \propto (i\omega)^n$	-	0,72	0,67

TAB. 4.1 – Exposants  $\nu$ ,  $s$ ,  $t$  et  $n$ , respectivement pour les lois d'échelles de la viscosité  $\eta$ , du module élastique du gel  $G_p$  et du module de cisaillement dynamique  $G^*(\omega)$ , prévus par le modèle de Flory et Stockmayer, et, dans le cadre de la théorie de percolation, par l'analogie électrique et le modèle de Rouse.

### La percolation en géométrie confinée

Le modèle de percolation en géométrie confinée permet de prolonger le modèle de percolation dans le cas où l'on fait varier la taille des échantillons. Il a été suggéré en premier lieu par Stauffer [27].

Ce modèle consiste à comparer la longueur de corrélation  $\xi$  à la taille  $L$  de l'échantillon. Tant que  $\xi$  est petit devant  $L$ , la viscosité  $\eta$  et le module élastique  $G_p$  se mettent sur les mêmes courbes quelque soit  $L$ . Une déviation au comportement prévu sans confinement apparaît lorsque  $\xi \sim L$ . Dans ce cas, à la transition sol-gel,  $\eta$  tend vers une valeur finie et  $G_p$  tend vers une valeur finie au lieu de tendre vers 0. Ces comportements de  $\eta$  et de  $G_p$  sont illustrés respectivement à gauche et à droite sur la Figure 4.6.

Cette approche permet d'établir que l'écart entre  $p_c^\infty$ , le seuil de percolation correspondant à l'épaisseur infinie, et  $p_c^L$ , le seuil de percolation effectif correspondant à une épaisseur  $L$ , varie comme :

$$p_c^\infty - p_c^L \propto L^{-1/\nu} \quad (4.16)$$

En utilisant des arguments d'échelle, on peut également montrer pour  $p = p_c^\infty$  que [29] :

$$\eta \propto L^{s/\nu} \quad \text{et} \quad G_p \propto L^{-t/\nu} \quad (4.17)$$

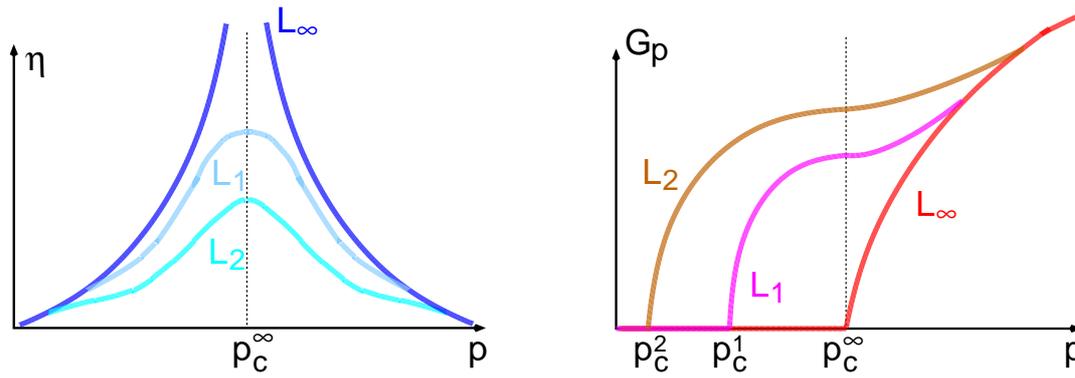


FIG. 4.6 – Comportement de la viscosité  $\eta$  et du module élastique du gel  $G_p$  pour une épaisseur d'échantillon infinie,  $L_\infty$ , et deux épaisseurs finies  $L_1$  et  $L_2$  telles que  $L_2 < L_1$ .  $p_c^\infty$  est le seuil de percolation dans le cas de l'épaisseur infinie et  $p_c^1$  et  $p_c^2$  sont les seuils de percolation effectifs correspondant respectivement aux épaisseurs  $L_1$  et  $L_2$ . L'allure des courbes tracées pour les épaisseurs finies n'est pas déterminée et est représentée ici de manière arbitraire.

On observe que l'exposant  $\nu$ , qui est associé à  $\xi$ , apparaît dans les trois dernières expressions.

Signalons pour terminer que ces effets de taille finie sont rarement observés en pratique, la plupart des systèmes et des dispositifs expérimentaux étant tels que les tailles d'échantillon peuvent être considérées comme infinies. Cependant des géométries telles que celle du piézorhéomètre plan-plan utilisé dans ce travail sont adaptées, comme nous le verrons, à la mise en évidence de ces effets.

### 4.1.3 La dynamique de la transition sol-gel des gels polymères du point de vue expérimental

L'objet de ce paragraphe n'est pas de fournir une revue exhaustive des études effectuées sur les propriétés rhéologiques des gels polymères. Nous présentons ici un choix de travaux significatifs, réalisés dans le contexte des théories que nous venons de décrire. Nous présentons également des résultats marquants obtenus sur les gels de PVC, qui sont les systèmes utilisés dans ce travail.

#### La rhéologie des gels polymères au point de gélification

Nous décrivons ici les expériences ayant conduit à la formulation de l'hypothèse de Winter et Chambon. Ces auteurs ont étudié des gels chimiques de polydiméthylsiloxane (PDMS), les agents de réticulation étant des monomères tétrafonctionnels. Le protocole expérimental consistait à réaliser des mélanges d'agents de réticulation et de prépolymères (des chaînes de PDMS susceptibles d'interagir avec les agents de réticulation), à amorcer la réticulation, puis à l'arrêter après un temps variable, au moyen d'un poison du catalyseur de la réaction. Des mesures de  $G^*(\omega)$  étaient ensuite effectuées sur des systèmes ainsi "arrêtés" à différents degrés d'avancement de la réaction. Un tel protocole rendait possible la construction de courbes maîtresses, obtenues en effectuant des séries de spectres de  $G^*(\omega)$ , pour des températures comprises entre  $-50^\circ\text{C}$  et  $+180^\circ\text{C}$ .

Les premières expériences [21, 22], effectuées sur des systèmes dans lesquels prépolymères et agents de réticulation étaient présents en proportions stœchiométriques, ont conduit à la première mesure du module de cisaillement dynamique au point de gélification. Les comportements obtenus étaient du type  $G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$ , sur toute la gamme de fréquence. Ce résultat a donné lieu à une première formulation de l'équation 4.5, avec un exposant  $n = 1/2$ .

D'autres expériences [23], effectuées avec des proportions déséquilibrées de prépolymère et d'agents de réticulation ont donné lieu à des valeurs de  $n$  différentes, telles que  $1/2 < n < 1$ , et ont conduit à la formulation définitive de l'équation 4.5.

Ces travaux indiquent ainsi que la valeur de  $n$  au point de gélification n'est pas universelle.

#### La rhéologie des gels polymères et le modèle de percolation

Une revue des travaux expérimentaux, effectués tant sur des gels physiques que chimiques, permettant de tester les prédictions du modèle de percolation et d'évaluer les exposants  $s$ ,  $t$  et  $n$  est donnée par Adam et Lairez [28].

Dans presque tous les cas, un travail expérimental unique ne permet pas d'évaluer simultanément tous ces exposants. De manière générale, les valeurs des exposants  $s$  et  $t$  rapportées sont très variables. Elles sont comprises respectivement entre 0,8 et 1,8 et entre 1,9 et 4, alors que les valeurs de  $n$  sont toujours voisines de 0,7.

Nous pouvons signaler plus particulièrement l'étude menée par Axelos et Kolb [30] sur des gels physiques de pectine, en contrôlant chimiquement le taux de réticulation des chaînes. Ces auteurs ont en effet obtenus simultanément  $s = 0,82$ ,  $t = 1,93$  et  $n = 0,71$ , ce qui constitue un résultat conforme aux prédictions du modèle de percolation dans le cadre de l'analogie électrique (voir Tableau 4.1).

D'autres travaux amènent toutefois à des résultats différents.

Tordjeman *et al.* [31] ont étudié un gel chimique de PDMS, dont la réticulation est obtenue par une réaction d'hydrosilylation entre les prépolymères. Dans cette étude, le taux de réticulation est déterminé par la stœchiométrie du mélange initial. Les exposants obtenus sont :  $s = 0,76$ ,  $t = 2,54$  et  $n = 0,77$ . De telles valeurs d'exposants ne sont prévues dans aucune des théories basées sur le modèle de percolation.

Mours et Winter [32] ont étudié des gels chimiques de polybutadiène, la réticulation étant obtenue par la réaction entre les groupes latéraux vinyliques des chaînes. Les mesures de rhéologies ont été effectuées en fonction du temps, les auteurs ayant pris soin de relier la variable temps  $t$  à la connectivité  $p$  en suivant l'avancement de la réaction par une mesure spectroscopique donnant la variation du nombre de groupes vinyliques. La valeur du paramètre  $n$  a pu ainsi être mesurée en fonction de  $p - p_c$  et s'est avérée variable, et décroissante, ce qui est en désaccord avec le modèle de percolation, qui suppose que  $n$  est indépendant de  $p - p_c$ .

### Les propriétés rhéologiques des gels de PVC

Les travaux de rhéologie concernant les gels physiques de PVC ont longtemps été effectués sur des systèmes dont l'histoire thermique était mal contrôlée [4]. En 1975, dans une étude soignée de la dépendance en temps et en température de  $G^*(\omega)$  pour des solutions concentrées à 10% de PVC dans du dioctylphtalate (DOP), te Nijenhuis et Dijkstra [33] ont montré que le module élastique  $G_p$  augmente avec le temps  $t$  en suivant une loi du type  $\log t$ . Dans cette étude, les composés étaient rapidement refroidis depuis 150°C, une température à laquelle ils se trouvaient toujours en phase sol, jusqu'à la température de mesure, qui variait de -20°C à 110°C. Les systèmes passaient ainsi, au cours du temps, de la phase sol à la phase gel. Les expériences réalisées ont montré que, pour des températures supérieures à 110°C, sur les durées accessibles à l'expérience (soit plusieurs jours), le gel ne se formait pas. Cette étude a également permis de mettre en évidence le fait que les pentes des courbes en  $\log(t)$  dépendaient fortement de la température de mesure, ces pentes étant plus importantes, c'est-à-dire le vieillissement plus rapide, pour les températures plus faibles.

Dans une autre étude, Dorrestijn et te Nijenhuis [34] ont également montré que le vieillissement est d'autant plus rapide que la masse molaire des chaînes de PVC est importante.

Te Nijenhuis et Winter ont appliqué la méthode de Winter et Chambon à l'étude du point

de gélification de systèmes de PVC dans du DOP [35] passant de la phase sol à la phase gel au cours du temps. Les résultats obtenus montrent que le module de cisaillement dynamique suit le comportement prévu au point de gélification :  $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$ , avec  $n \simeq 0,8$ .

Signalons que, à notre connaissance, aucune étude du vieillissement de gels de PVC n'a été effectuée à l'aide de méthodes de diffusion de rayonnement.

Une série de travaux portant sur les sols et les gels de PVC a été effectuée par Aoki *et al.* [36–41], dans l'optique d'une étude des exposants des lois d'échelles prévues par le modèle de percolation. Dans ces travaux, les systèmes étaient suffisamment vieillis pour être considérés comme stable dans le temps, et le paramètre équivalent à la connectivité était la concentration en polymère  $C$ . Les expériences consistaient en des mesures de  $G^*(\omega)$ , les composés choisis étant des solutions de PVC dans le DOP.

Ces auteurs ont en premier lieu [36] étudié la gélification de ces systèmes, en appliquant la méthode de  $\tan(\varphi)$  de Winter et Chambon pour déterminer le point de gélification. Ils ont établi que la concentration de gélification  $C_g$  variait avec la moyenne en poids  $M_w$  de la masse molaire des polymères en suivant la loi de puissance suivante :  $C_g \propto M_w^{-1}$ . La valeur de  $n$  au point de gélification ( $n = 0,75$ ) s'est avérée indépendante de  $M_w$ .

L'étude de la variation de la viscosité en phase sol en fonction de  $C$  [37] a ensuite conduit à l'évaluation de  $s$ . Le résultat obtenu,  $s = 1,5$ , étant également indépendant de  $M_w$ .

L'étude de la variation du module élastique en phase gel [38] a permis d'obtenir  $t = 2,6$ , également indépendant de  $M_w$ .

Comme on le voit, ces résultats semblent plus en accord avec la percolation dans le cas du modèle de Rouse (voir Tableau 4.1) que dans le cas de l'analogie électrique, comme le suggère l'étude de Axelos et Kolb [30].

Aoki *et al.* ont par la suite examiné les effets dus à des modifications de la distribution de masse molaire [39], en étudiant des systèmes obtenus en mélangeant des polymères de différentes masses molaires. Les résultats obtenus ont montré que les exposants  $n$  et  $t$  ne variaient pas. Toutefois, du fait de la distribution de masse molaire "double" de ces systèmes, les mesures de  $G^*(\omega)$  n'ont pas permis d'accéder au régime basse fréquence du comportement de  $G''(\omega)$ , et par conséquent de mesurer la viscosité.

L'étude suivante [40] a consisté à étudier les propriétés rhéologiques des systèmes de PVC dans le DOP en fonction de la température  $T$ . Le passage des systèmes de la phase gel à la phase sol en augmentant la température a donné lieu à une nouvelle évaluation de  $n$  au point de gélification. La valeur de  $n$  obtenue,  $n = 0,75$ , s'est avérée en bon accord avec le résultat de te Nijenhuis et Winter. Par la suite [41], les mêmes auteurs ont complété cette étude en

montrant que le module élastique normalisé du gel,  $G_p M_w / CRT$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits, ne dépendait que de la distance au point de gélification :  $(p - p_c) / p_c$ .

En conclusion, il apparaît que ces résultats expérimentaux, obtenus tant sur des gels physiques que des gels chimiques, sont souvent contradictoires. Il semble donc que la question ne soit pas de décider entre les théories donnant les valeurs des exposants du modèle de percolation, mais plutôt de discuter la validité de l'approche en termes de percolation.

## 4.2 Mode opératoire

### 4.2.1 Introduction

Pour mener à bien une étude du vieillissement de gels physiques de PVC, il convient d'abord de mettre au point un protocole expérimental permettant d'obtenir des systèmes ayant une histoire thermique définie et reproductible. Le protocole mis en œuvre dans ce travail consiste à porter les systèmes à une température à laquelle ils se trouvent en phase sol ( $T = 150^\circ\text{C}$ ), puis à les tremper jusqu'à la température de mesure ( $T = 20^\circ\text{C}$ ), à laquelle les gels se forment. Les expériences sont effectuées en fonction du temps écoulé depuis cette trempe. Elle consistent en des mesures de  $G^*(\omega)$ , pour des fréquences allant de 0,05 Hz à 2 kHz. Ces mesures en fonction du temps sont réalisées pour chaque épaisseur, de manière à permettre de tester le modèle de percolation en géométrie confinée. Pour régler l'épaisseur, nous avons fait varier l'entrefer entre les lames du piézorhéomètre. Les épaisseurs utilisées vont d'environ 200  $\mu\text{m}$  à environ 20  $\mu\text{m}$ .

L'influence de la concentration en polymère sur le vieillissement a été testée sur des gels présentant des concentrations variant de 5% à 15%.

### 4.2.2 Composés utilisés

Le PVC utilisé pour ces expériences provient d'un échantillon fourni par Rhône-Poulenc. Il a été préparé par polymérisation radicalaire en masse à  $56^\circ\text{C}$ . Le taux d'impuretés (notamment des restes d'amorceur) est très faible, de l'ordre de 0.2%. Les paramètres moléculaires de ce PVC ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) : sa masse molaire en nombre est  $M_n = 54000$  g/mol, sa masse molaire en poids  $M_w = 123000$  g/mol, et sa polydispersité  $I = M_w/M_n = 2,3$ . La tacticité a été déterminée par résonance magnétique nucléaire (RMN). La répartition obtenue est : iso=0.18 ; syndio=0.33 ; hétéro=0.49.

Le solvant du gel a été choisi de manière à limiter l'important problème de son évaporation. Nous avons utilisé le dioctylphtalate (DOP), dont la température d'ébullition est de  $384^\circ\text{C}$ .

Les gels ont été préparés en portant à haute température ( $150^\circ\text{C}$ ) des mélanges de PVC et de DOP maintenus sous agitation. Dans la suite du texte, nous désignerons ces gels en notant PVC/DOP.

La température de transition sol-gel des gels de PVC/DOP est située autour de  $100^\circ\text{C}$ . Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.1.1, ceci les rend tout à fait adaptés aux expériences que nous souhaitons mener. La phase sol est en effet facilement accessible, ce qui permet de «réinitialiser» les gels en les fondant, après une étape de vieillissement à température ambiante.

Pour les gels de PVC/DOP, la concentration de gélification donnée dans la littérature [36] est d'environ 3% (en gramme de PVC par  $\text{cm}^3$  de mélange). Afin d'obtenir des gels avec des

modules élastiques de valeurs suffisamment élevées pour être mesurées avec le piézorhéomètre, nous avons travaillé avec des échantillons dont la concentration  $C$  allait de 5% à 15%.

### 4.2.3 Protocole de mesure

Les expériences ont toutes été réalisées avec le piézorhéomètre de cisaillement décrit dans le chapitre 2. Pour mener à bien ce travail, il a fallu résoudre un problème majeur : le glissement du gel sur les lames porte-échantillon. Un bon ancrage du gel a pu être obtenu lorsque les lames de verre du piézorhéomètre étaient striées. Les stries ont été réalisées avec de la pâte diamantée d'une taille de grain de 1  $\mu\text{m}$ .

Préalablement à toute expérience, les lames ont été nettoyées à l'aide de THF (tétrahydrofurane) qui est un bon solvant du PVC. Pour ce faire, la cellule a été plongée dans un bain de THF, placé dans une cuve à ultra-sons pendant 15 minutes.

Afin d'obtenir un bon contact du gel sur les lames de verre, nous avons choisi de déposer les échantillons en phase sol dans la cellule de mesure, puis de la refroidir. De cette manière, le gel était moulé dans l'entrefer du piézorhéomètre.

Une expérience-type se présente comme une série de cycles de mesures, chaque cycle étant effectué en fonction du temps, pour une épaisseur donnée. Entre ces cycles, le gel est «ré-initialisé» par un passage à 150°C. Comme les propriétés physiques du gel dépendent de son histoire thermique, en particulier de la température maximale atteinte et de la vitesse de refroidissement, nous avons mis au point un procédé permettant de travailler avec des échantillons présentant la même histoire thermique avant chaque cycle de mesures.

L'ensemble d'une expérience peut se décrire de la manière suivante :

#### A - Mise en place de l'échantillon dans la cellule de mesure

- Le composé, chauffé à une température d'environ 150°C, est déposé dans la cellule de mesure, qui est réglée à la même température et dont l'entrefer est réglé à la valeur souhaitée à l'aide de cales. Cette valeur élevée de la température permet de s'assurer que le composé reste fluide pendant la manipulation.
- La cellule est alors refroidie jusqu'à la température ambiante.

#### B - Cycles de mesures

- Pour obtenir une histoire thermique bien définie, la cellule est placée dans un four réglé à 150°C pendant 45 minutes. On réalise ensuite un refroidissement contrôlé de l'échantillon, que l'on appellera trempe par la suite, en plaçant la cellule dans une enceinte réglée à 20°C.
- Les mesures de rhéologie sont effectuées à cette température, en fonction du temps. L'origine des temps est choisie par convention au début de la trempe.
- Une fois ces mesures terminées, on ôte une ou plusieurs cales pour obtenir un entrefer plus faible, dans le cas où l'on souhaite modifier l'épaisseur de l'échantillon,

- On répète alors l'opération précédente en plaçant la cellule pendant 45 minutes dans le four à 150°C puis en la trempant dans l'enceinte à 20°C.
- Les mesures de rhéologie sont ensuite effectuées de la même façon en fonction du temps.

Au cours de chaque expérience, nous vérifions que l'histoire thermique de l'échantillon est la même pour chaque cycle de mesures en suivant la température de la cellule pendant les opérations de chauffage et de trempage. Un exemple de courbes ainsi obtenues est présenté sur la Figure 4.7. Le fait que la vitesse de refroidissement soit relativement faible s'explique par la nécessité d'éviter de soumettre la cellule à des gradients de température. La cellule n'est ainsi pas mise directement en contact avec les parois de l'enceinte à 20°C, et les échanges thermiques se font uniquement par rayonnement.

Le piézorhéomètre nous a permis de travailler avec des déformations,  $\epsilon$ , telles que  $10^{-5} \lesssim \epsilon \lesssim 10^{-4}$ , un domaine dans lequel la réponse des composés étudiés est linéaire. Les expériences sur le gel à 15% ont été réalisées avec  $\epsilon = 3,4 \cdot 10^{-5}$ . Pour les concentrations en polymère plus faibles, une déformation plus importante était nécessaire pour améliorer la précision des mesures : nous avons utilisé  $\epsilon = 3,4 \cdot 10^{-4}$ . Dans tous les cas,  $\epsilon$  a été maintenu constant pour toutes les épaisseurs d'échantillon utilisées.

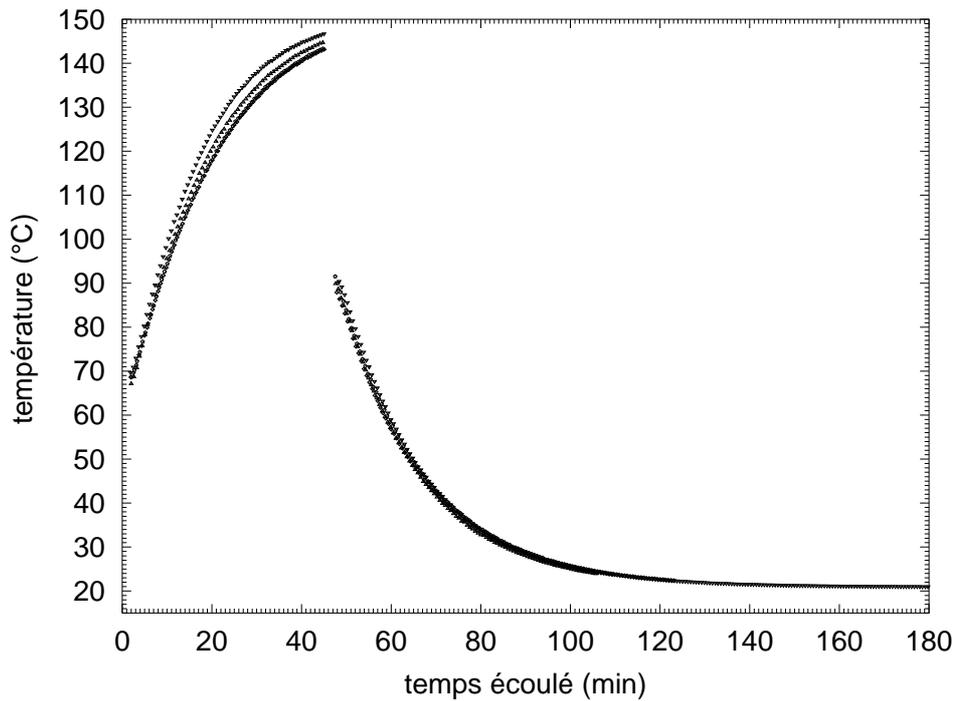


FIG. 4.7 – Histoire thermique des échantillons : exemple de courbes indiquant la température de la cellule de mesure en fonction du temps, au cours des opérations de chauffage et de trempe. Pendant les 45 premières minutes, la cellule est placée dans un four réglé à  $150^{\circ}\text{C}$ , puis une trempe est réalisée en plaçant la cellule dans une enceinte réglée à  $20^{\circ}\text{C}$ . Sur ce graphique, chaque courbe correspond à un cycle de mesures, réalisé pour une épaisseur d'échantillon donnée. Le fait que toutes les courbes sont presque identiques indique que l'histoire thermique de l'échantillon est la même avant chaque cycle de mesure. On constate que la température est stable environ 2 heures après le début de la trempe.

## 4.3 Résultats

Les expériences de rhéologie que nous avons effectuées à l'aide du piézorhéomètre ont permis d'examiner trois aspects différents des gels de PVC/DOP. Ceux-ci portent respectivement sur :

- la transition sol-gel, qui apparaît en fonction du temps,
- le vieillissement des gels, que nous avons suivi sur des périodes allant jusqu'à deux mois,
- l'effet du confinement des gels sur leur module élastique.

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus, et nous les discuterons dans le suivant.

### 4.3.1 Transition sol-gel

Le passage de la phase sol à la phase gel a pu être observé en réalisant des expériences en fonction du temps, telles qu'elles sont décrites dans le paragraphe 4.2.3.

Les expériences effectuées au cours de chaque cycle ont consisté à faire des mesures de  $G^*(\omega)$ , à intervalles de temps réguliers. Les premières acquisitions ont toujours été effectuées 2 heures après le début de la trempe, c'est-à-dire après stabilisation de la température de la cellule de mesure à 20°C. Nous voyons ici que le protocole expérimental, choisi pour avoir une histoire thermique reproductible, nous interdit d'avoir accès aux propriétés des systèmes très «jeunes».

Précisons que nous avons vérifié en mesurant  $G^*(\omega)$ , que tous nos systèmes sont bien en phase sol lorsqu'ils se trouvent depuis 45 minutes dans l'enceinte régulée à 150°C.

Pour les gels de concentration importante (10% et 15%), les réponses mécaniques observées sont toujours de type gel. En revanche, pour les concentrations plus faibles, et à condition que l'épaisseur de l'échantillon soit suffisamment importante (nous reviendrons plus loin sur les effets du confinement), nous avons observé le passage d'une réponse de type fluide à une réponse de type gel.

La Figure 4.8 donne un exemple de spectres obtenus pour le composé à 6% à une épaisseur  $L$  de 42  $\mu\text{m}$  : le système est en phase sol 2,20h après le début de la trempe, et il est en phase gel 185h après. Ces spectres se composent de deux parties : 1) une partie basse fréquence caractérisée par  $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$  (réponse de type liquide) dans la phase sol et par  $G' = \text{cste}$  et  $G'' \propto \omega$  (réponse de type solide) dans la phase gel. 2) Une partie haute fréquence, de nature viscoélastique, associée à la dynamique des chaînes polymère situées entre deux nœuds du réseau. Ces différents comportements seront discutés dans le paragraphe 4.3.3.2.

Nous avons cherché à déterminer le point de gélification en appliquant la méthode de

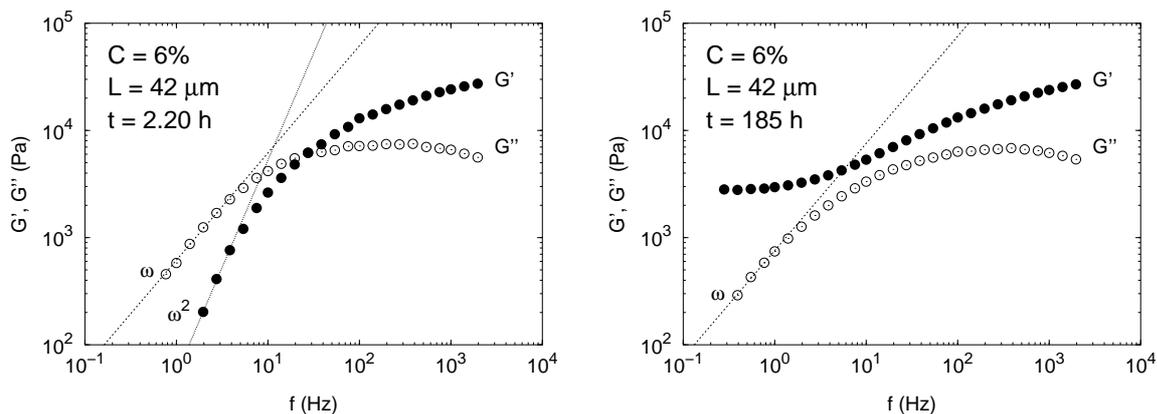


FIG. 4.8 – Spectres obtenus pour le gel à 6% d'épaisseur  $42\mu\text{m}$ , 2.20h et 185h après le début de la trempe. A gauche, le comportement basse fréquence ( $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$ ), est caractéristique d'une réponse d'écoulement, ce qui indique que le système est en phase sol. A droite, le palier basse fréquence sur  $G'$  est caractéristique d'une réponse de solide, ce qui indique que le système est en phase gel;  $G''$  est resté pratiquement identique.

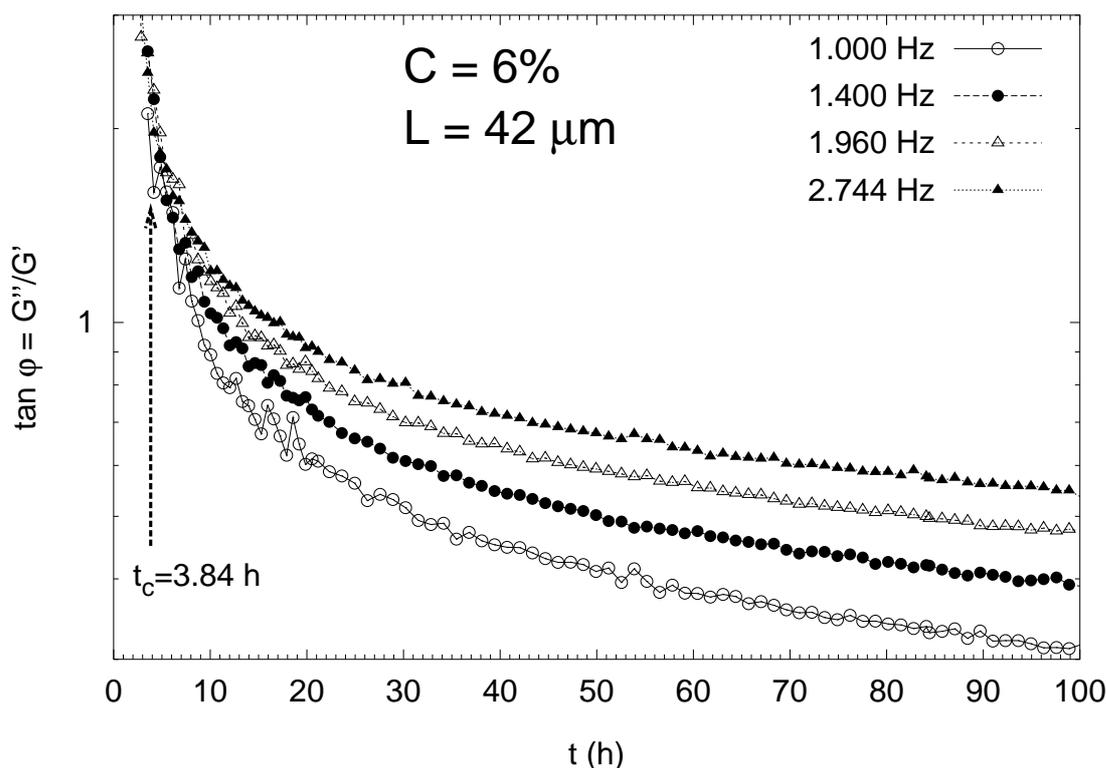


FIG. 4.9 – Courbes de  $\tan \varphi = G''/G'$  obtenues en fonction du temps pour le gel à 6% d'épaisseur  $42 \mu\text{m}$ , pour quatre fréquences du domaine des basses fréquences. Le point d'intersection des courbes donne le point de gélification,  $t_c$ . Celui-ci ne peut être déterminé avec précision car la transition sol-gel intervient très rapidement après le début de l'expérience. Le point de gélification indiqué a été déterminé à partir des courbes donnant la variation du plateau basse fréquence de la partie réelle du module de cisaillement (voir paragraphes 4.3.2 et 4.3.3.2).

Winter et Chambon qui consiste à tracer, pour différentes fréquences, les variations de  $\tan \varphi$  en fonction du temps (voir paragraphe 4.1.2). Un exemple de ces variations est donné sur la Figure 4.9, qui correspond à la même expérience que celle de la Figure 4.8. On observe que le point de gélification se situe au début du cycle de mesures, mais que sa position ne peut pas être déterminée avec précision, puisque l'on n'observe pas clairement l'intervalle de temps pendant lequel le système est en phase sol. Ce passage très rapide de la phase sol à la phase gel est confirmé par les spectres de  $G^*(\omega)$  : très vite, en effet, la réponse observée cesse d'être une réponse d'écoulement. De plus, près de la transition sol-gel, la valeur de  $G'$  est trop faible pour être évaluée, compte tenu de la précision du piézorhéomètre.

On peut cependant signaler que les valeurs de  $n \simeq 0,8$  au point de gélification, rapportées par te Nijenhuis et Winter [35] pour des systèmes PVC/DOP (de concentration 10% et à une température  $T = 90^\circ\text{C}$ ), sont globalement compatibles avec nos valeurs de  $\tan \varphi$  :  $n \simeq 0,8$  correspond à  $\tan \varphi = \tan \frac{n\pi}{2} \simeq 3$ , ce qui est en accord avec l'estimation que l'on peut déduire des courbes de la Figure 4.9. Le temps de formation du gel,  $t_c$ , qui est indiqué sur la Figure 4.9 a été déterminé à partir du comportement de vieillissement du gel. Nous reviendrons sur cette détermination, mais il est important de remarquer ici que la valeur de  $t_c$  est qualitativement compatible avec la courbe donnant la variation de  $\tan \varphi$  avec le temps.

Des observations identiques ont été faites dans tous les cas où nous avons obtenu des spectres  $G^*(\omega)$  caractéristiques d'une phase sol.

La viscosité,  $\eta$ , a été déterminée au cours de chaque cycle de mesures, à chaque fois que nous avons obtenu des comportements du type  $G'' = \eta\omega$ . Les variations de la viscosité en fonction du temps dans la phase sol et au voisinage de la transition sol-gel n'ont pas pu être étudiées étant donnée la cinétique rapide de la transition sol-gel. En revanche, dans certains cas, la viscosité de la phase gel a pu être mesurée en fonction du temps, comme nous le verrons dans le paragraphe 4.3.2.

A cause d'une cinétique de formation du gel trop rapide et d'une trempe trop lente, les expériences que nous avons menées n'ont donc pas permis de réaliser une étude de la dynamique de la phase sol et de la transition sol-gel des gels de PVC/DOP. Il aurait fallu pour cela se placer à une température plus élevée, mais les valeurs de  $G'$  et de  $G''$  auraient été trop faibles pour être mesurées avec le piézorhéomètre. Il ressort de ces conclusions que la plupart des systèmes que nous avons étudiés sont des gels situés loin de la transition sol-gel.

Nous allons maintenant présenter les résultats concernant le vieillissement et le confinement des gels de concentrations 15%, 10%, 7%, 6% et 5%. Précisons ici que les résultats obtenus pour les gels à 15% et 10% ont été reproduits sur différentes expériences, mais que nous nous contentons de présenter une expérience-type pour chacune de ces concentrations.

### 4.3.2 Vieillessement des gels

#### Résultats en fonction du temps

Le vieillissement des gels a été caractérisé en suivant au cours du temps l'évolution du plateau élastique basse fréquence  $G_p$  de la partie réelle du module de cisaillement. La courbe de la Figure 4.10 a été obtenue avec un gel concentré à 15%, à une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$ . Avant le début du cycle de mesures, le gel a été «initialisé» comme décrit dans le paragraphe 4.2. On constate sur la Figure 4.10 que le module élastique du gel,  $G_p$ , augmente avec le temps  $t$ . En anticipant sur la discussion à venir, les variations de  $G_p$  en fonction du temps ont été représentées en échelle semi-logarithmique ; la ligne en trait plein représente l'ajustement effectué avec la loi suivante :

$$G_p(t) = G_0 \log(t/t_c) \quad (4.18)$$

Le paramètre  $t_c$  est le «temps de formation du gel» ou bien le «point de gélification», puisque  $G_p$  est nul lorsque  $t = t_c$ . Le préfacteur  $G_0$  est la pente de la droite.

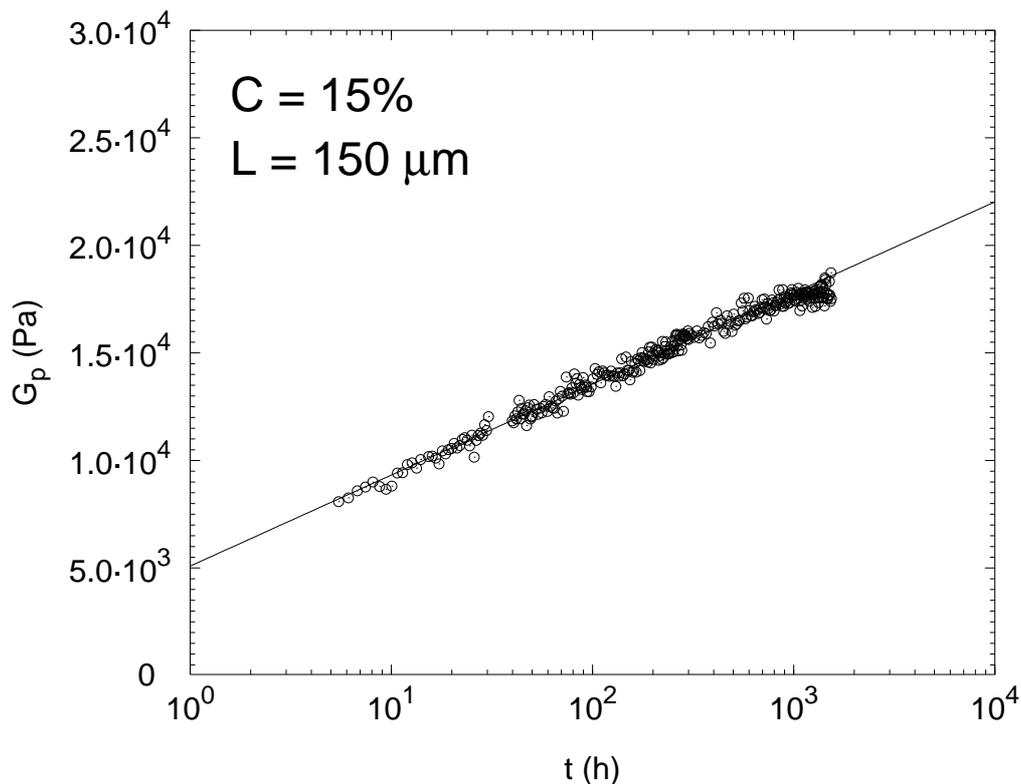


FIG. 4.10 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 15% d'épaisseur 150  $\mu\text{m}$ . La ligne en traits plein représente l'ajustement effectué avec la fonction  $G_p(t) = G_0 \log(t/t_c)$ .

Des comportements de  $G_p(t)$  comparables à celui de la Figure 4.10 ont été observés pour toutes les expériences de vieillissement réalisées dans ce travail, et ont été analysés avec la loi

4.18.

Un exemple de variation de  $\eta$  avec le temps est donné sur la Figure 4.11, pour le gel à 7%. De manière générale, les variations de la viscosité avec le temps sont assez peu marquées : on relève toujours des écarts de moins d'une demi-décade d'amplitude entre le début et la fin d'un cycle de mesures. Dans tous les cas, la viscosité décroît au cours du temps. Nous reviendrons dans le paragraphe 4.4.1.3 sur l'allure des courbes de viscosité.

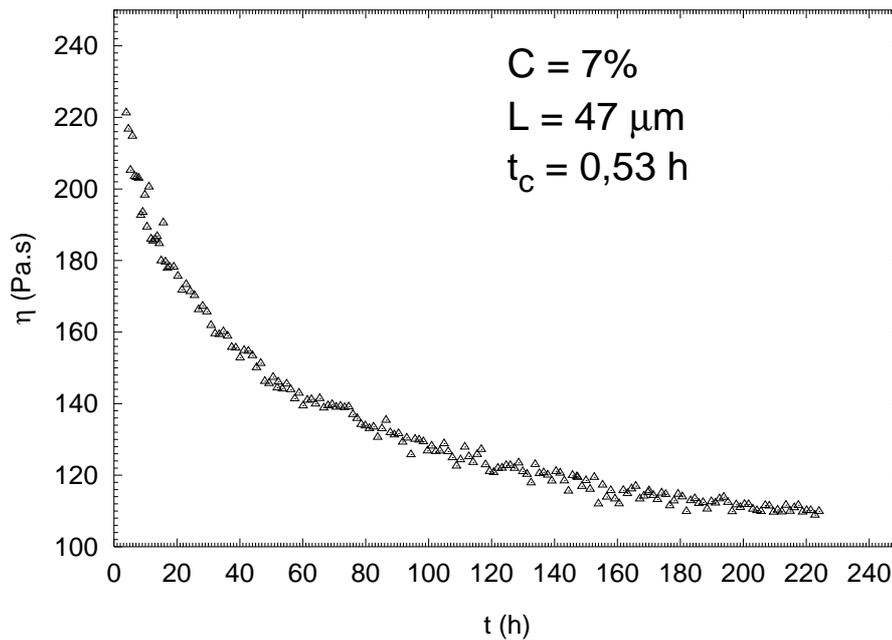


FIG. 4.11 – Variation de la viscosité  $\eta$  en fonction du temps  $t$  pour le gel à 7% d'épaisseur  $42 \mu\text{m}$ . Le temps de formation de gel déduit de la courbe de  $G_p$  en fonction du temps est  $t_c = 0,53h$ .

### Résultats en fonction de la fréquence

Nous venons de voir que le vieillissement des gels est caractérisé par des modifications de  $G_p$  et de  $\eta$ . Les courbes présentées sur la Figure 4.12 montrent qu'il s'accompagne également de modifications de l'ensemble du spectre de  $G^*(\omega)$ . Ces courbes correspondent, respectivement à gauche et à droite, au début (3,50 heures) et à la fin (61 jours) de l'expérience de la figure 4.10. Un comportement haute fréquence de type  $G' \propto G'' \propto \omega^n$  est observé sur le gel jeune comme sur le gel vieilli. Ces réponses sont celles attendues pour un gel qui ne présente pas d'effets liés aux relaxations des chaînes polymères. Précisons que les valeurs de  $n$  déduites de la pente des droites donnant le comportement de  $G'$  et de  $G''$  en fonction de la fréquence ( $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$ ) sont identiques à celles déduites de la mesure de la phase  $\varphi$  ( $\varphi = \arctan G''/G' = n\pi/2$ ). Il est intéressant de noter que l'exposant  $n$  dépend du temps : il passe de  $n = 0,33$  pour le gel jeune à  $n = 0,25$  pour le gel vieilli. Nous reviendrons dans le paragraphe 4.4.1.2 sur cette observation

importante, qui n'est prévue par aucun modèle.

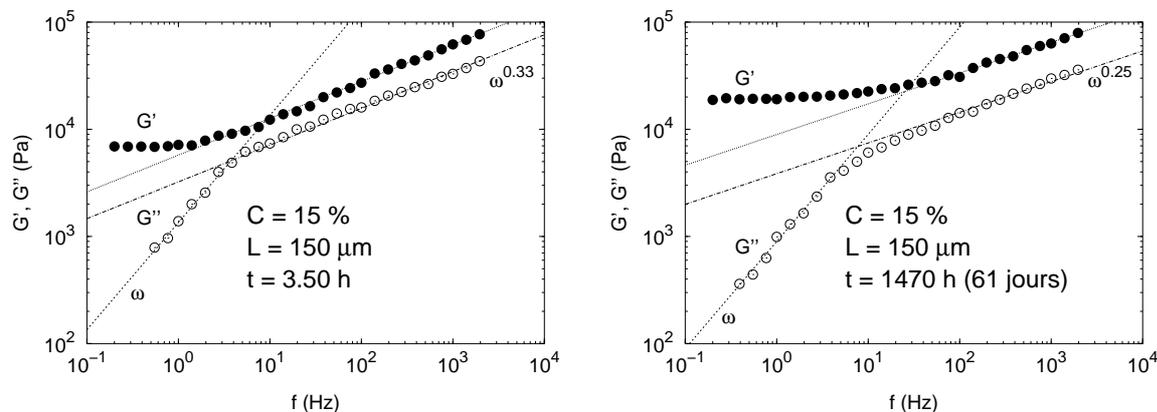


FIG. 4.12 – Spectres obtenus pour le gel à 15% d'épaisseur 150  $\mu\text{m}$ . Ces spectres correspondent, respectivement à gauche et à droite, au début (3,50 heures) et à la fin (61 jours) de l'expérience de la figure 4.10.

### 4.3.3 Confinement des gels

Nous avons étudié l'effet du confinement sur les propriétés viscoélastiques de nos gels en réalisant des expériences en fonction de l'épaisseur des échantillons considérés. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus sur le gel concentré à 15%, puis ceux obtenus sur les gels de plus faibles concentrations (de 5% à 10%). Cette présentation séparée s'explique par le fait que, pour la concentration de 15%, on observe toujours une réponse basse fréquence du type  $G'(\omega) = G_p$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$  et haute fréquence du type  $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$ , comme le montre la Figure 4.12, alors que pour les gels de concentration plus faible, la réponse haute fréquence est essentiellement dominée par la réponse des chaînes polymères. L'effet du confinement sur les gels de faible concentration fera l'objet du paragraphe 4.3.3.2.

#### 4.3.3.1 Confinement du gel de forte concentration (15%)

##### Résultats en fonction du temps

Avant de pouvoir entreprendre les expériences en variant l'épaisseur, il était nécessaire de nous assurer de l'absence d'effet d'évaporation du solvant si l'on renouvelait trois ou quatre fois l'étape de chauffage et de trempe. Sur la Figure 4.13, nous présentons quatre cycles de mesures, effectués sur le gel à 15%, en conservant la même épaisseur. On observe que les quatre courbes sont quasiment confondues : ceci indique que le solvant s'évapore peu au cours d'une étape de chauffage et de trempe.

Ce résultat étant acquis, nous avons réalisé des expériences en réduisant l'épaisseur de l'échantillon d'un cycle de mesure à l'autre. Un exemple est donné sur la Figure 4.14 : il

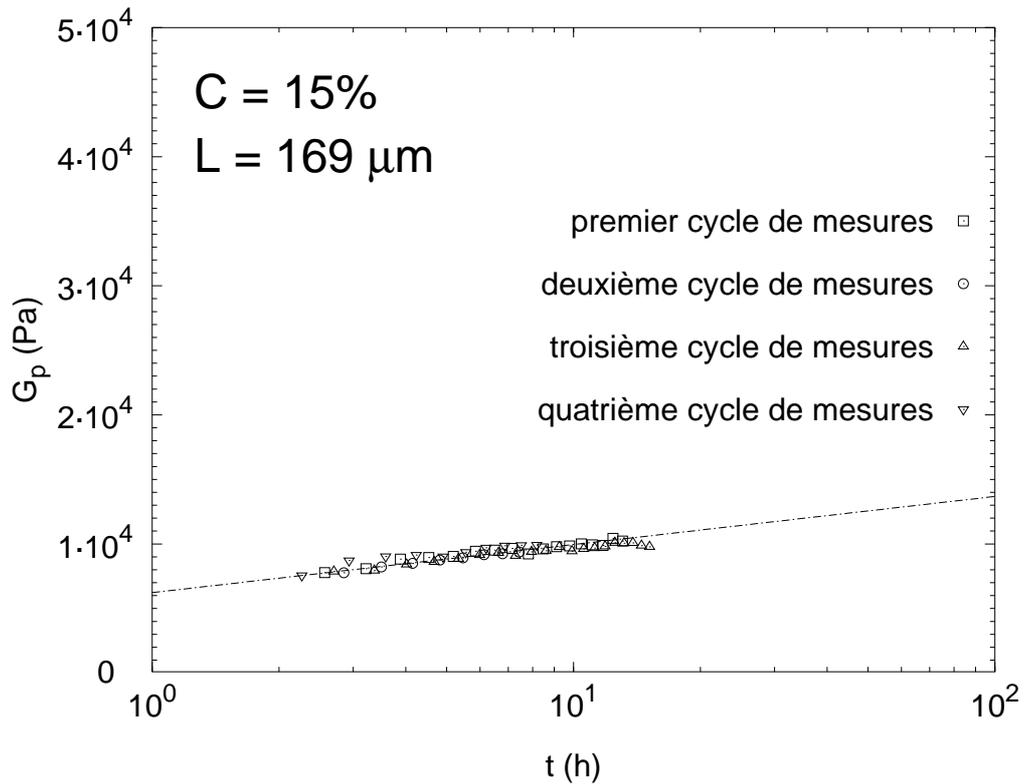


FIG. 4.13 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 15% d'épaisseur 169  $\mu\text{m}$ . Les points correspondants aux quatre cycles de mesures sont quasiment confondus, ce qui indique que le solvant du gel ne s'est pas évaporé au cours des étapes de chauffage et de trempe.

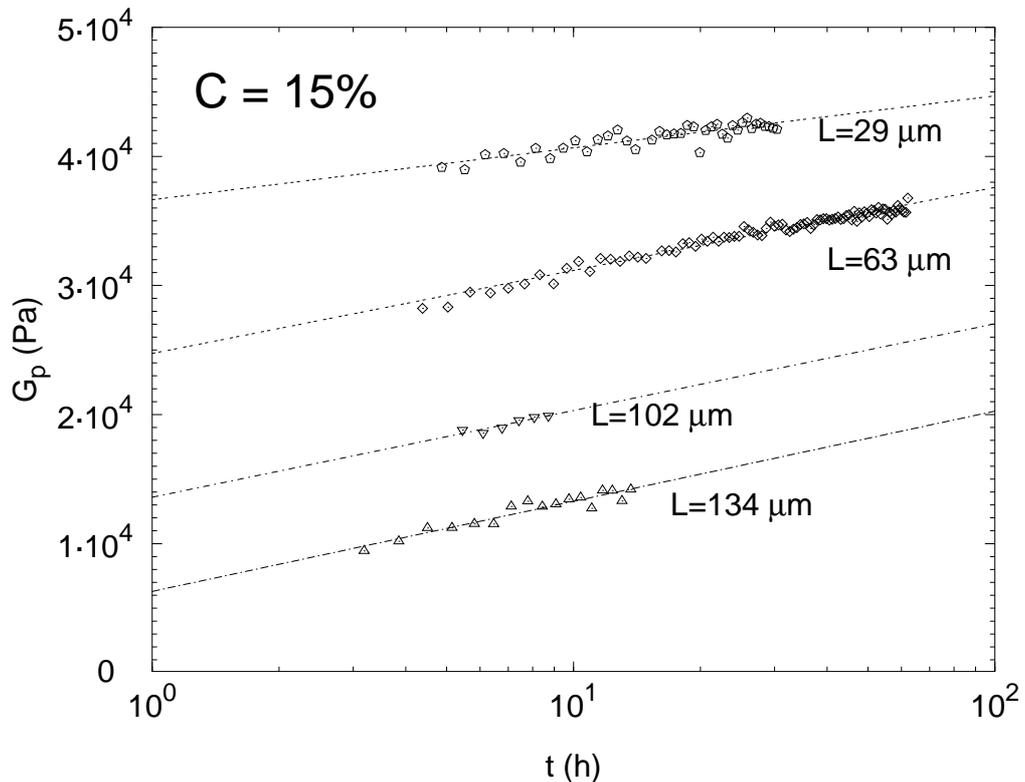


FIG. 4.14 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 15%, et des épaisseurs d'échantillon variant de 134  $\mu\text{m}$  à 29  $\mu\text{m}$ .

apparaît clairement que  $G_p$  augmente lorsque l'épaisseur diminue, ce qui est un résultat tout à fait inattendu.

On observe que les pentes  $G_0$  données par les ajustements avec la fonction  $G_p(t) = G_0 \log(t/t_c)$  sont globalement identiques, pour toutes les épaisseurs. Ceci indique que le vieillissement du gel est indépendant de l'épaisseur.

### Résultats en fonction de la fréquence

Nous présentons sur la figure 4.15 les réponses après environ 3,1 heures du gel à 15% confiné à 134  $\mu\text{m}$  (à gauche) et à 63  $\mu\text{m}$  (à droite). On observe sur les deux courbes un comportement haute fréquence du type  $G' \propto G'' \propto \omega^n$ . Nous voyons que l'exposant  $n$  dépend du confinement :  $n$  diminue si l'épaisseur diminue. Ce comportement est à rapprocher de celui observé sur la Figure 4.12, montrant que  $n$  diminue lorsque le gel vieillit. Nous reviendrons sur cette observation dans le paragraphe 4.4.1.2.

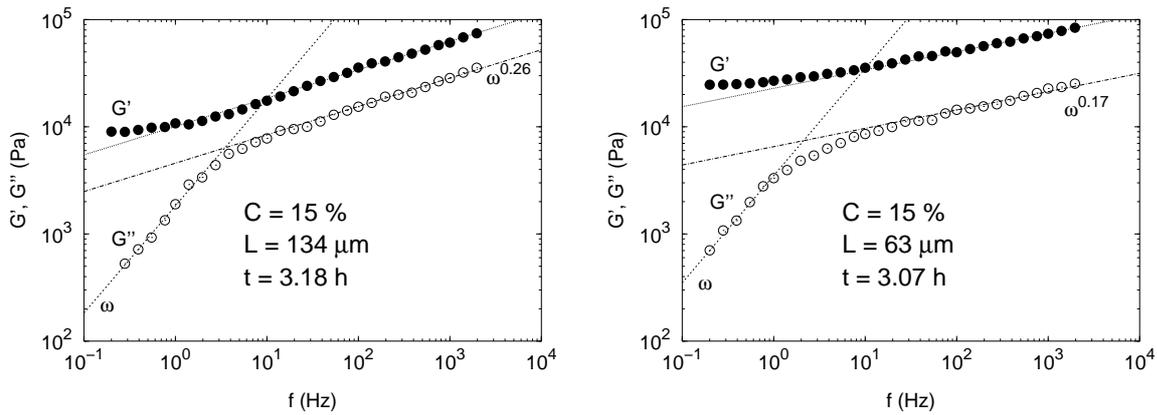


FIG. 4.15 – Spectres obtenus pour le gel à 15%, environ 3h après le début de la trempe. Ces spectres ont été obtenus, respectivement à gauche et à droite, pour des épaisseurs de 134  $\mu\text{m}$  et 63  $\mu\text{m}$ .

Intéressons-nous maintenant aux effets du confinement pour les gels de plus faible concentration.

#### 4.3.3.2 Confinement des gels de faible concentration (de 5% à 10%)

##### Résultats en fonction du temps

Des expériences pour des épaisseurs variables, semblables à celles réalisées sur le gel à 15%, ont été effectuées sur les gels à 10%, 7%, 6% et 5%. Les résultats sont présentés respectivement sur les Figures 4.16, 4.17, 4.18 et 4.19.

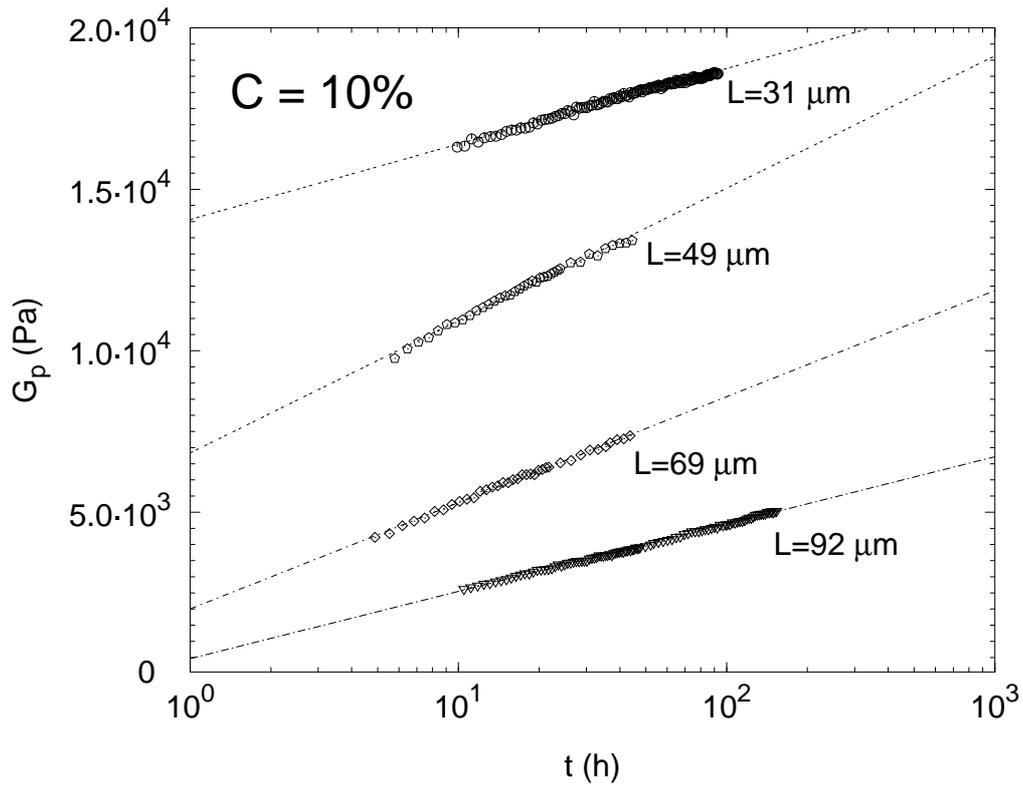


FIG. 4.16 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 10%, et des épaisseurs d'échantillon variant de 92  $\mu\text{m}$  à 31  $\mu\text{m}$ .

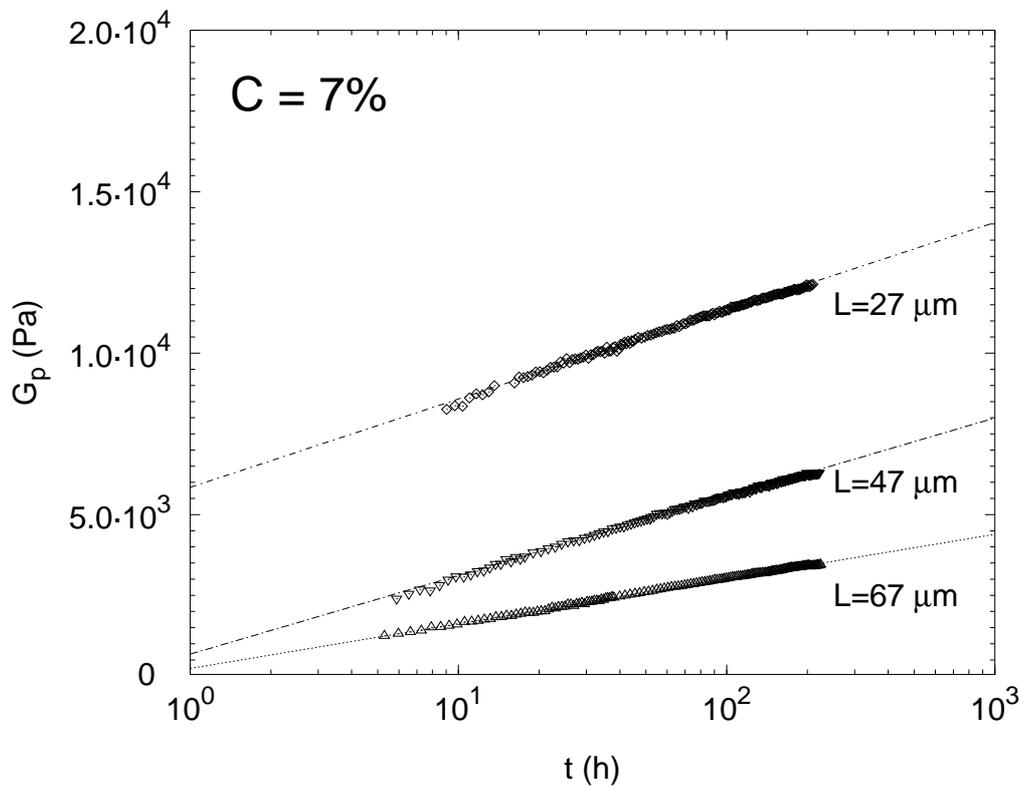


FIG. 4.17 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 7%, et des épaisseurs d'échantillon variant de 67  $\mu\text{m}$  à 27  $\mu\text{m}$ .

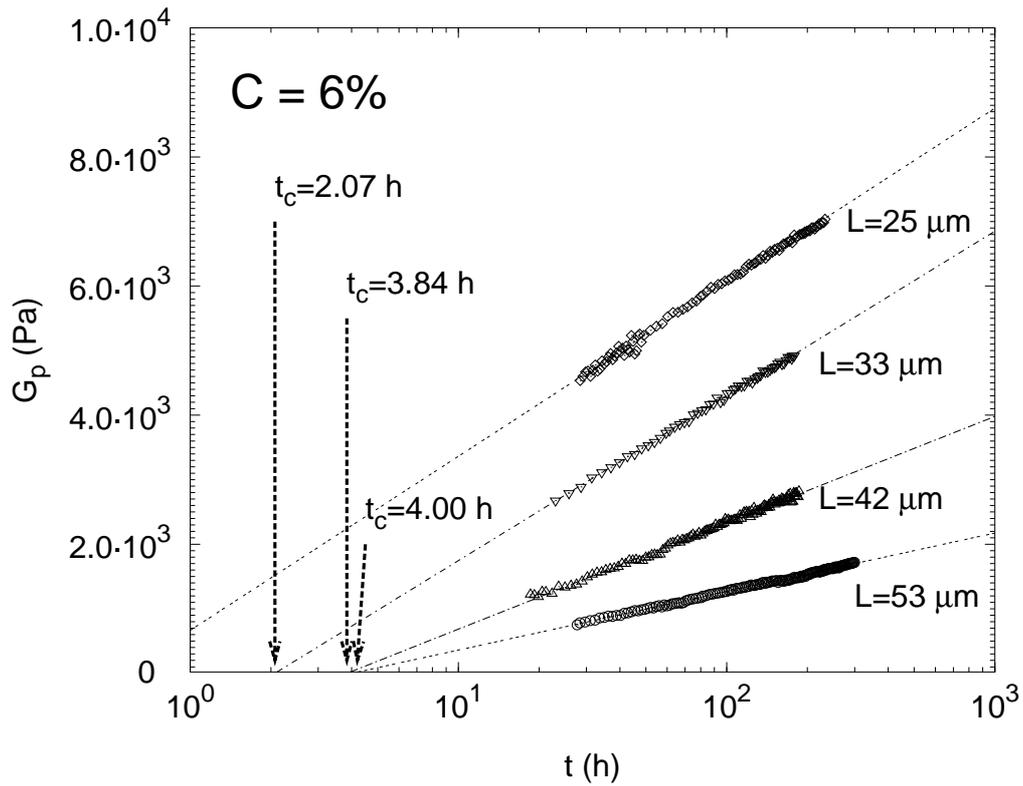


FIG. 4.18 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 6%, et des épaisseurs d'échantillon variant de  $53 \mu\text{m}$  à  $25 \mu\text{m}$ .

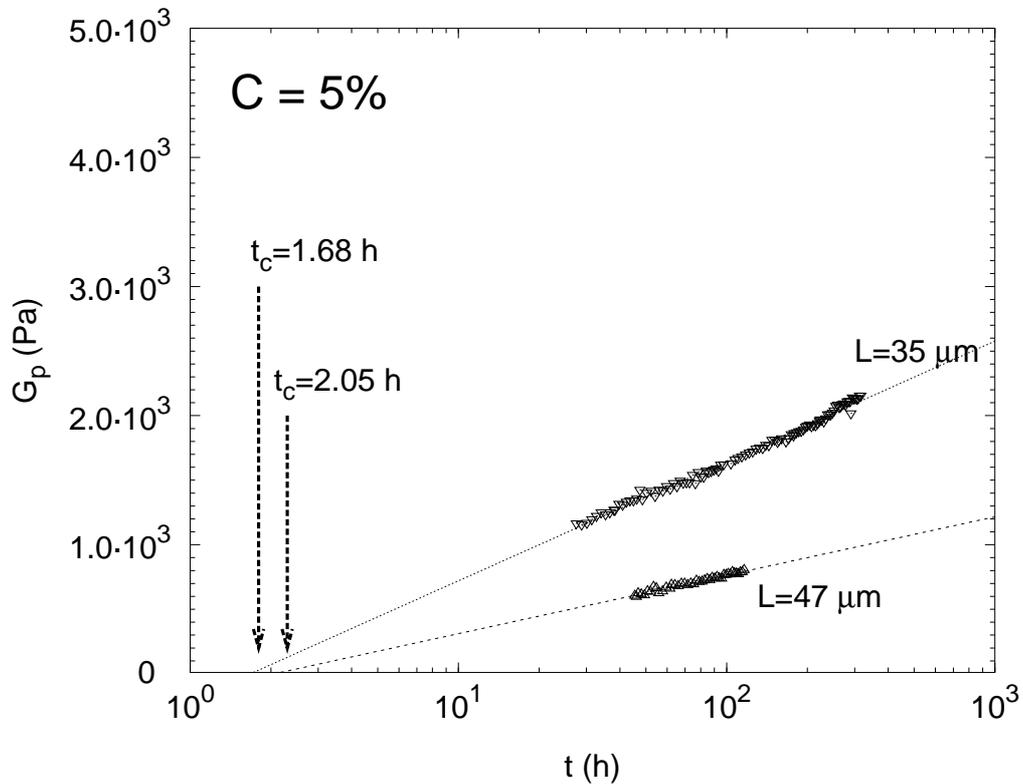


FIG. 4.19 – Module élastique du plateau basse fréquence,  $G_p$ , en fonction du temps  $t$ , pour le gel à 5%, et des épaisseurs d'échantillon variant de  $47 \mu\text{m}$  à  $35 \mu\text{m}$ .

Dans tous les cas, des ajustements avec la fonction  $G_p(t) = G_0 \log(t/t_c)$  sont représentés avec les données expérimentales, et nous avons indiqué les valeurs de  $t_c$  lorsqu'elles se situent dans l'échelle de temps présentée, c'est-à-dire pour les concentrations de 6% et de 5%. Ces valeurs de  $t_c$  sont compatibles avec les variations de  $\tan \varphi$ . On voit en effet sur l'exemple de la Figure 4.9, concernant le gel à 6% d'épaisseur 42  $\mu\text{m}$ , que  $t_c = 3,84$  h correspond au domaine dans lequel se situe le point où  $\tan \varphi$  est indépendant de la fréquence.

Les comportements d'ensemble sont similaires à ceux observés dans le cas des gels à 15%. On constate toutefois que les pentes des droites donnant le comportement de  $G_p$  avec le temps varient sensiblement avec l'épaisseur. Nous discuterons cette observation nouvelle après avoir présenté les résultats en fonction de la fréquence.

### Résultats en fonction de la fréquence

Nous présentons sur la figure 4.20 les réponses obtenues après environ 3,6 heures pour le gel à 6% confiné à 33  $\mu\text{m}$  (à gauche) et à 25  $\mu\text{m}$  (à droite). Ces courbes sont totalement différentes de celles obtenues pour le gel à 15%, puisque la réponse viscoélastique du gel est maintenant dominée par la dynamique des chaînes reliant deux points de réticulation.

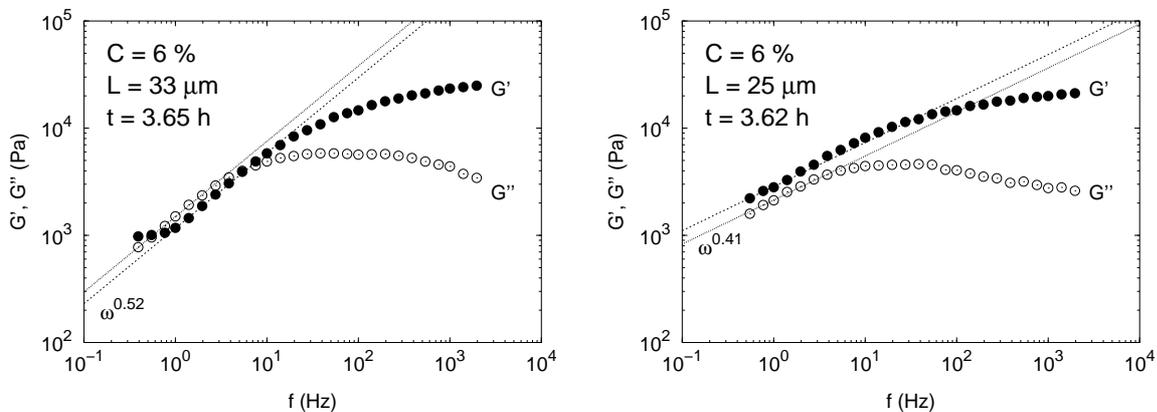


FIG. 4.20 – Spectres obtenus pour le gel à 6%, environ 3,6h après le début de la trempe. Ces spectres ont été obtenus, respectivement à gauche et à droite, pour des épaisseurs de 33  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ .

On peut expliquer cette différence de comportement en remarquant que la concentration influe sur la taille de la maille du réseau, et par suite sur la dynamique des chaînes polymères. En effet, plus les mailles sont grandes (concentration faible), plus les chaînes sont libres et plus la réponse des chaînes polymères intervient à basse fréquence. Cette partie «chaîne» de la réponse ne dépend ni du confinement, ni du vieillissement. En revanche, la partie de la réponse qui est gouvernée par la transition sol-gel, que nous appellerons partie «gel» dépend du vieillissement et du confinement.

Dans notre fenêtre expérimentale, nous pouvons ainsi observer, selon les cas, une situation dans laquelle la réponse est majoritairement de type «gel» ou bien majoritairement de type «chaînes», ou encore mixte. Les deux premiers cas sont illustrés sur la Figure 4.15 et sur la Figure 4.20, respectivement pour un gel à concentration importante (15%) et un gel de plus faible concentration (6%). Les spectres de la Figure 4.8 constituent des exemples du troisième cas.

Notons que les valeurs de  $n$  que l'on parvient à mesurer sur les spectres de la Figure 4.20 (à partir du comportement  $G' \propto G'' \propto \omega^n$  que l'on observe sur une petite partie de la gamme de fréquence) diminuent lorsque l'épaisseur diminue, ce qui confirme l'observation faite sur la Figure 4.15, montrant que l'exposant  $n$  dépend du confinement.

Remarquons pour terminer que la réponse des chaînes polymères se traduit sur les spectres par une saturation de  $G'$  et par une diminution de  $G''$  lorsque la fréquence augmente. Un tel comportement pourrait correspondre à l'apparition d'un plateau caoutchoutique (voir Chapitre 1), associé à l'enchevêtrement des chaînes entre deux points de réticulation. Des expériences en fonction de la masse du polymère seraient nécessaires pour tester ce point.

### Pentes des courbes de vieillissement

Dans le but de savoir si les variations de la pente  $G_0$  des courbes de vieillissement pouvaient provenir d'effets parasites, nous avons d'abord réalisé des expériences-test. Ces expériences ont consisté, soit à introduire un défaut de parallélisme entre les plaques du piézorhéomètre, soit à faire varier de quelques dixièmes de degrés la température ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) à laquelle les mesures sont faites. Ces expériences-test n'ont pas conduit à la mise en évidence de variations significatives de la pente  $G_0$ . Ainsi, une absence de reproductibilité de la température de mesure ou une mauvaise qualité du parallélisme ne sont pas à l'origine des variations de  $G_0$ .

Nous pensons que les variations de  $G_0$  sont en fait un effet physique vrai, et qu'elles sont dues au fait que le plateau élastique du gel est modifié par la réponse des chaînes joignant deux points de réticulation, puisque celle-ci apparaît dans notre gamme de fréquence pour les faibles concentrations.

Les variations de pente n'existent pas dans le cas du gel à 15%, qui ne présente pas d'effet lié à la réponse des chaînes dans le domaine de fréquence étudié.

### 4.3.4 Comparaison des résultats obtenus aux données de la littérature

#### Module élastique $G_p$

On peut se demander si les valeurs de module élastique que nous mesurons correspondent à celles rapportées dans la littérature. Une comparaison est possible avec les résultats obtenus par Aoki *et al.* sur des gels de PVC/DOP similaires aux nôtres [36, 38]. Ces travaux ont été effectués à  $T = 40^\circ\text{C}$  avec des rhéomètres classiques, c'est-à-dire avec de très grandes épaisseurs d'échantillons, et sur des gels suffisamment vieillis pour être considérés comme «stables dans le temps». Puisque nos expériences ont été réalisées à  $T = 20^\circ\text{C}$ , la comparaison que nous allons faire ne sera que qualitative. Les résultats de Aoki *et al.* sont reportés dans le Tableau 4.21.

$C$	5%	5,5%	7%	10%	15,5%
$G_p$ (Pa)	$3,2 \cdot 10^0$	$6,3 \cdot 10^0$	$2,3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^3$

FIG. 4.21 – Valeurs de  $G_p$  en fonction de la concentration,  $C$ , obtenues par Aoki *et al.* pour des gels de PVC/DOP «vieillis», à une température  $T = 40^\circ\text{C}$ .

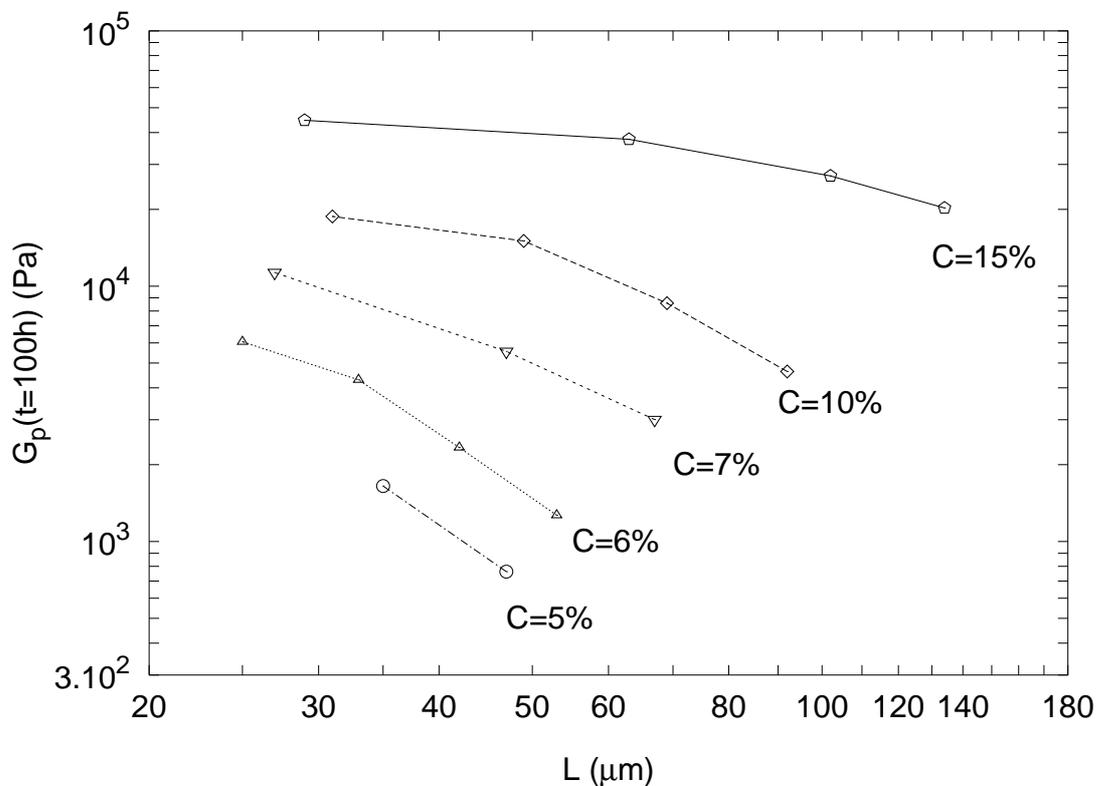


FIG. 4.22 – Valeurs de  $G_p$  à  $t = 100h$  en fonction de l'épaisseur  $L$  des échantillons, pour toutes les concentrations.

Pour effectuer la comparaison, nous avons choisi de considérer le module élastique de nos gels à  $t = 100h$ . Nous disposons en effet d'un grand nombre de mesures de  $G_p$  à  $t = 100h$  et, à

cet âge de gel, la cinétique de vieillissement est suffisamment lente pour que le module élastique soit stable à l'échelle de quelques jours. Sur la Figure 4.22, nous avons représenté, pour chaque concentration, les valeurs de  $G_p$  à  $t = 100\text{h}$  en fonction de l'épaisseur des échantillons. Pour les cas où ces valeurs n'ont pas été directement mesurées, nous avons extrapolé les courbes de vieillissement en utilisant les lois  $\log(t)$  (équation 4.18).

Les courbes de la Figure 4.22 indiquent clairement que le module élastique des gels augmente avec la concentration pour une épaisseur donnée, et lorsque l'épaisseur diminue pour une concentration donnée. Pour toutes les concentrations, les valeurs de  $G_p$  que nous avons obtenues à la plus grande épaisseur sont supérieures à celles du Tableau 4.21. Nous voyons donc que nos résultats sont compatibles avec ceux de Aoki *et al.*.

Précisons ici qu'il ne nous a pas été possible de mesurer les modules élastiques des gels à très grande épaisseur, car l'échantillon coulait entre les plaques du piézorhéomètre, lorsque nous l'amenions à haute température, dans la phase sol. Concernant les gels de faible concentration, une limite inférieure en valeur de module élastique (quelques  $10^2$  Pa) était imposée par la sensibilité du piézorhéomètre.

### Temps de formation du gel $t_c$

Le temps de formation de gel  $t_c$  a été déduit de la loi  $G_p(t) = G_0 \log(t/t_c)$ , et correspond au temps pour lequel  $G_p = 0$ . Les gels concentrés à 5% et 6% donnent des temps de l'ordre de l'heure (voir Figures 4.18 et 4.19). Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, ces temps sont compatibles avec ceux déduits de la variation de  $\tan \varphi$  (voir Figure 4.9). Les résultats obtenus pour les gels à 10% et 15% montrent que  $t_c$  peut devenir extrêmement faible. Par exemple dans le cas du gel à 15%,  $t_c$  serait de l'ordre de 0,0001 h pour  $L = 63 \mu\text{m}$ . Ce résultat surprenant nous a conduit à chercher dans la littérature des valeurs de  $t_c$  et à les comparer à celles déduites de nos expériences.

La Figure 4.23 est extraite de te Nijenhuis [4], elle a été obtenue pour un gel de PVC/DOP concentré à 10% à une température  $T = 37^\circ\text{C}$ . Les expériences de te Nijenhuis sont effectuées sur un rhéomètre à cylindres coaxiaux, c'est-à-dire pour des épaisseurs d'échantillon de l'ordre du millimètre. Comme dans notre cas, les échantillons sont trempés depuis une température élevée ( $T = 150^\circ\text{C}$ ) jusqu'à la température de mesure. Toutefois, les histoires thermiques des échantillons sont différentes des nôtres, car le temps de trempe n'est pas le même dans les deux protocoles expérimentaux. Les données de la Figure 4.23 sont des mesures de  $G'(\omega)$  à différentes fréquences, respectivement 125 rad/s, 39 rad/s, 12,5 rad/s et 1,25 rad/s. La courbe correspondant à  $\omega = 1,25$  rad/s est celle qui représente le mieux l'évolution avec le temps du module élastique basse fréquence  $G_p$ . Son extrapolation à zéro donne  $t_c \sim 0,01\text{h}$ .

Cette très faible valeur de  $t_c$  est compatible en termes d'ordre de grandeur avec celles que nous obtenons pour nos gels concentrés à 10%. Le temps de formation  $t_c = 0,6$  h, que

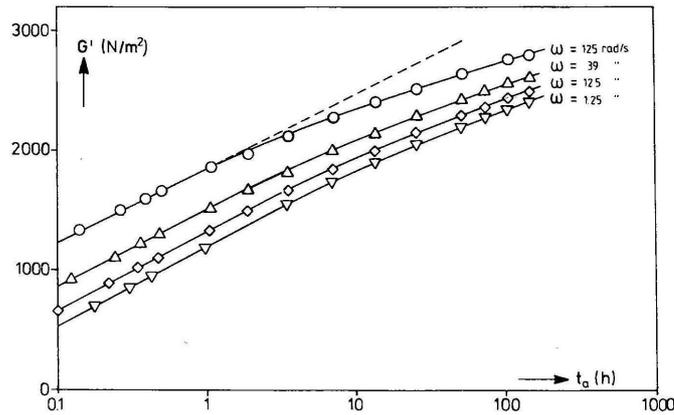


FIG. 4.23 – Courbes extraites de te Nijenhuis [4], présentant le module élastique  $G'(\omega)$  d'un gel de PVC/DOP mesuré en fonction du temps pour les fréquences  $\omega = 125 \text{ rad/s}$ ,  $39 \text{ rad/s}$ ,  $12,5 \text{ rad/s}$  et  $1,25 \text{ rad/s}$ . La température de mesure est  $T = 37^\circ\text{C}$ . Le temps est le temps écoulé à partir d'une trempe effectuée depuis la température  $T = 150^\circ\text{C}$ .

nous obtenons pour  $L = 92 \text{ }\mu\text{m}$ , est même plus grand que celui obtenu par te Nijenhuis avec l'échantillon épais et à plus haute température. Toutefois, cet écart n'est peut-être pas significatif, car il peut provenir du fait que l'histoire thermique n'est pas la même dans les deux expériences. Quoiqu'il en soit, les vieillissements en  $\log(t)$  rapportés dans la littérature sont associés à des temps de formation de gel qui peuvent être très faibles, ce qui confirme nos observations.

### 4.3.5 Conclusions

L'étude que nous venons d'effectuer montre que nous avons à faire à deux types de gel.

Le premier, le gel concentré à 15%, est un gel «modèle», c'est-à-dire un gel pour lequel on observe à la fois la réponse solide basse fréquence ( $G'(\omega) = G_p$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ ) et la réponse viscoélastique haute fréquence ( $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$ ) prévues dans le cadre des théories associées à la transition sol-gel. Nous allons pouvoir mener une analyse des résultats obtenus sur ce gel et les confronter au modèle de percolation : nous discuterons en particulier des valeurs de l'exposant  $n$  et du comportement des observables au point de percolation.

Les gels concentrés de 5% à 10%, qui constituent le second type de gel, présentent un comportement beaucoup plus complexe, puisque, aux réponses précédentes, se superpose la réponse des chaînes polymères situées entre deux nœuds du réseau. Les analyses des résultats obtenus sur ce type de gels seront par suite essentiellement de nature qualitative.

Pour les deux types de gel, les comportements obtenus sont inattendus et montrent en particulier que le module de cisaillement augmente lorsque l'épaisseur diminue. Nous allons maintenant discuter l'ensemble de ces résultats.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Comparaison des résultats aux prévisions du modèle de percolation

Cette comparaison porte essentiellement sur le gel concentré à 15%. Notons, pour commencer, que dans nos expériences, la connectivité  $p$  est représentée par le temps  $t$ , et que  $t_c$  est donc le point de percolation. Toutefois, la relation entre  $p$  et  $t$  n'est pas connue.

#### 4.4.1.1 Comportement du module élastique $G_p$

Les variations de  $G_p$  avec le temps sont manifestement de type logarithmique. Nous avons toutefois observé qu'elles peuvent également être ajustées avec les lois de puissance de type  $(t - t_c)^\alpha$ . Cependant, puisqu'il n'y a pas de données expérimentales au voisinage immédiat de  $t_c$ , les ajustements par des lois de puissances ne sont pas stables, et n'ont pas été retenus.

Le modèle de percolation en géométrie confinée prévoit que  $G_p$  ne dépend plus de l'épaisseur lorsque  $t \rightarrow \infty$ , c'est-à-dire lorsque la longueur de corrélation devient très petite devant l'épaisseur de l'échantillon. Or les comportements logarithmiques de  $G_p$  ( $G_p = G_0 \log t/t_c$ ), observés pour toutes les épaisseurs, se maintiennent sur la durée de toutes les expériences, et sont par suite incompatibles avec les prédictions du modèle, représentées sur la Figure 4.6.

Ce résultat constitue le premier argument pour écarter le modèle de percolation. Nous allons maintenant voir que le comportement haute fréquence du gel permet également d'écarter ce modèle.

#### 4.4.1.2 Valeurs de l'exposant $n$ associé à la réponse viscoélastique haute fréquence du gel à 15%

La théorie de percolation prévoit que la valeur de l'exposant  $n$  associé au comportement haute fréquence peut être de 0,67 ou 0,72 (voir Tableau 4.1), c'est-à-dire que l'on doit avoir  $G'' > G'$ . Or les valeurs que nous trouvons se situent entre 0,25 et 0,35, ce qui signifie que  $G' > G''$ . D'autre part,  $n$  ne doit dépendre ni du temps, ni de l'épaisseur. Or les exemples donnés sur les Figures 4.12 et 4.15 montrent que ce n'est clairement pas le cas. Les variations de  $n$  sont précisées sur la Figure 4.24 : la courbe de gauche montre que, pour une épaisseur donnée ( $L = 150 \mu\text{m}$ ),  $n$  décroît avec le temps ; la courbe de droite montre que, pour un temps donné ( $t \simeq 3 \text{ h}$ ),  $n$  diminue lorsque l'épaisseur diminue.

De telles variations sur  $n$  ne sont pas prévues par le modèle de percolation. Celui-ci suppose en effet que les amas sont de nature fractale, c'est-à-dire qu'ils sont auto-similaires. Ceci implique que la réponse haute fréquence du système doit être indépendante du temps, de l'épaisseur, et de la nature, sol ou gel, du système. Le fait que  $n$  varie indique donc que les modèles fondés sur des hypothèses de structures fractales ne s'appliquent pas à nos gels physiques.

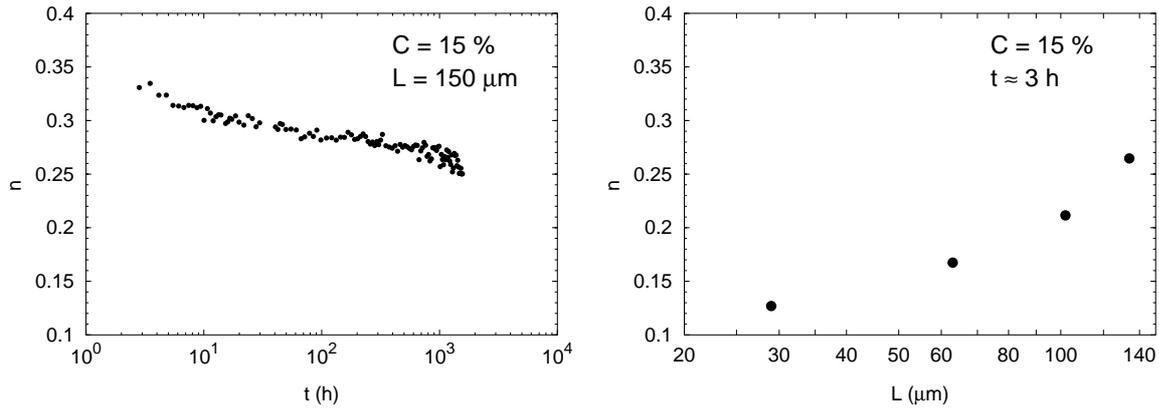


FIG. 4.24 – Variation de l'exposant  $n$  dans  $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$ , à gauche en fonction du temps pour une épaisseur donnée ( $L = 150 \mu\text{m}$ ) et à droite en fonction de l'épaisseur pour un temps donné ( $t \simeq 3 \text{ h}$ ).

#### 4.4.1.3 Comportement de la viscosité $\eta$

La sensibilité du piézorhéomètre et la limitation de la gamme de fréquence disponible, associée au fait que les variations de viscosité sont toujours assez peu marquées, nous ont interdit d'effectuer systématiquement des mesures précises de  $\eta$ . Dans le cas du gel "modèle" à 15%, en particulier, les mesures de  $\eta$  sont très imprécises. Pour cette raison, nous ne pouvons pas tirer d'informations quantitatives des mesures de viscosité. Toutefois, deux observations peuvent être faites au sujet des mesures de  $\eta$  effectuées pour les gels de faible concentration.

Premièrement, lorsque les variations de  $\eta$  sont mesurées très précisément, comme dans le cas du gel à 7% (Figure 4.11), des ajustements peuvent être effectués. Ces ajustements montrent que les lois de puissance du type  $\eta(t) \propto (t - t_c)^{-\beta}$  conviennent. Cependant, des lois de type exponentielle étirée ( $\eta(t) \propto \exp(-(t/\tau)^\beta)$ , ou encore Vogel-Fulcher ( $\eta(t) \propto \exp(\frac{t_a}{t-t_v})$ , voir chapitre 5), sont également possibles. Le fait que des lois différentes puissent être utilisées provient du fait que les variations de viscosité relevées au cours du temps sont relativement faibles, les valeurs  $\eta$  étant toujours du même ordre de grandeur.

Deuxièmement, nous avons constaté que, de manière générale, la viscosité augmente lorsque l'épaisseur diminue. Il est clair que ce résultat est contraire aux prévisions du modèle de percolation (voir Figure 4.6).

En conclusion, les résultats concernant le module élastique  $G_p$ , l'exposant  $n$ , et la viscosité  $\eta$ , montrent que les comportements observés ne sont pas conformes aux prédictions du modèle de percolation. Il apparaît donc que ce modèle ne s'applique pas à la transition sol-gel en fonction du temps, pour des gels physiques de PVC/DOP.

### 4.4.2 Comportement au point de gélification

Puisque nous avons effectué des mesures de  $G_p$  en fonction du temps et de l'épaisseur, nous pouvons examiner le comportement de cette observable en fonction de l'épaisseur au point de gélification  $t_c^\infty$  du gel de plus grande épaisseur, qui sera considéré comme le gel d'épaisseur infinie. Par ailleurs, comme le point de gélification, que nous noterons  $t_c^L$ , est donné pour chaque épaisseur par la loi  $G_p(L, t) = G_0 \log(t/t_c^L)$ , nous allons aussi pouvoir déterminer la variation de  $t_c^\infty - t_c^L$  en fonction de l'épaisseur. Cette détermination ne peut être effectuée que sur le gel concentré à 15%, pour lequel les valeurs de  $G_0$  sont presque identiques pour toutes les épaisseurs (voir Figure 4.14, on exclut de cette analyse l'épaisseur  $L = 29 \mu\text{m}$ , puisque la pente est dans ce cas un peu différente).

Nous avons choisi comme épaisseur infinie la plus grande épaisseur étudiée, soit  $L^\infty = 134 \mu\text{m}$ . Pour cette épaisseur, le point de gélification se situe à 0,125h. Nous prenons donc  $t_c^\infty = 0,125\text{h}$ . Les valeurs de  $G_p(L, t_c^\infty)$  pour les épaisseurs plus faibles ont été déterminées en utilisant les lois  $G_p(L, t) = G_0 \log(t/t_c^L)$ . Elles sont reportées sur la Figure 4.25, à gauche en échelle semi-logarithmique et à droite en échelle linéaire. On constate que les variations de  $G_p(L, t_c^\infty)$  sont compatibles à la fois avec un comportement logarithmique et un comportement linéaire de l'épaisseur. Un plus grand nombre de points expérimentaux seraient nécessaire pour trancher entre ces deux comportements. Notons que ces données ne sont pas compatibles avec un comportement en loi de puissance, ce qui n'est pas étonnant puisque nous avons montré que le modèle de percolation ne s'applique pas. La Figure 4.26 donne les variations de  $t_c^\infty - t_c^L$  en fonction de l'épaisseur. Puisque nous n'avons trouvé aucune représentation permettant d'identifier un comportement précis, nous avons représenté ces données en échelle linéaire.

Nous pouvons remarquer que, puisque  $G_p(L, t_c^\infty)$  et  $t_c^\infty - t_c^L$  sont liés par la loi

$$G_p(L, t_c^\infty) = G_0 \log t_c^\infty / t_c^L$$

il est clair qu'il suffirait de déterminer la fonction  $f$  de la relation  $t_c^\infty - t_c^L = f(L)$  pour connaître la fonction  $g$  de la relation  $G_p(L, t_c^\infty) = g(L)$ , et que, réciproquement, la détermination de  $g$  donnerait  $f$ . Cette correspondance introduit une contrainte dont il faudrait tenir compte pour la modélisation des comportements de  $t_c^\infty - t_c^L$  et de  $G_p(L, t_c^\infty)$ .

Nous avons tenté de proposer deux expressions simples de la fonction  $f(L)$ . Ces expressions respectent les conditions aux limites  $t_c^\infty - t_c^L \rightarrow 0$  lorsque  $L \rightarrow L^\infty$ , et  $t_c^\infty - t_c^L \rightarrow \text{cste}$  lorsque  $L \rightarrow L_0$ ,  $L_0$  étant une longueur microscopique qui limite l'épaisseur de l'échantillon ( $L_0$  serait l'équivalent de  $\xi_0$  associée à la longueur de corrélation  $\xi = \xi_0 \left( \frac{|p-p_c|}{p_c} \right)$ ). La première expression est

$$t_c^\infty - t_c^L = A \exp \frac{-L_0}{L^\infty - L} \quad (4.19)$$

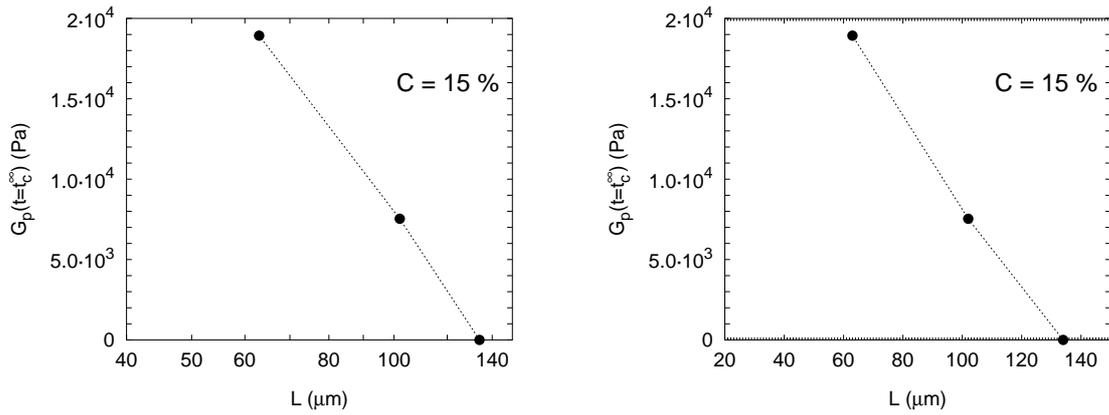


FIG. 4.25 –  $G_p(L, t_c^\infty)$  en fonction de l'épaisseur  $L$ , pour le gel à 15% ( $t_c^\infty = 0,125h$   $\mu\text{m}$  et  $L^\infty = 134$   $\mu\text{m}$ ). Les mêmes données sont représentées en échelle semi-logarithmique et en échelle linéaire, respectivement à gauche et à droite.

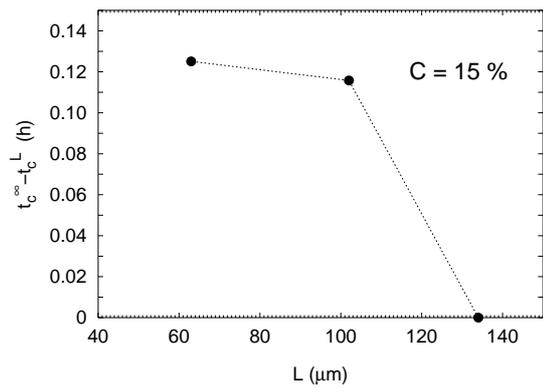


FIG. 4.26 –  $t_c^\infty - t_c^L$  en en fonction de l'épaisseur  $L$  pour le gel à 15%.

et la seconde expression est :

$$t_c^\infty - t_c^L = B \left( \frac{L^\infty - L}{L_0} \right)^\gamma \quad (4.20)$$

Ces deux expressions conduisent respectivement à

$$G_p(L, t_c^\infty) = -G_0 \log \left[ 1 - \frac{A}{t_c^\infty} \exp \frac{-L_0}{L^\infty - L} \right] \quad (4.21)$$

et

$$G_p(L, t_c^\infty) = -G_0 \log \left[ 1 - \frac{B}{t_c^\infty} \left( \frac{L^\infty - L}{L_0} \right)^\gamma \right] \quad (4.22)$$

mais nous avons constaté qu'aucune de ces deux lois ne convenait pour ajuster les valeurs expérimentales de  $G_p(L, t_c^\infty)$  rapportées sur la Figure 4.25. Il apparaît donc que les comportements au point de gélification sont complexes, et que le nombre réduit de points expérimentaux interdit de proposer des lois empiriques.

### 4.4.3 Equivalence vieillissement-confinement

Les Figures 4.14, 4.16, 4.17, 4.18 et 4.19, associées respectivement aux gels concentrés à 15%, 10%, 7%, 6% et 5%, montrent que la valeur du module élastique d'un gel vieilli et de grande épaisseur est identique à celle d'un gel jeune et de faible épaisseur. Ce résultat, qui démontre qu'il y a équivalence entre vieillissement et confinement, peut être considéré comme le résultat central de notre étude.

Cette équivalence apparaît également sur les courbes de la Figure 4.24, qui nous indiquent que des valeurs identiques de  $n$  peuvent être obtenues, soit en laissant vieillir le gel, soit en le confinant. Ceci suggère que ces deux opérations éloignent le gel du point de gélification, ce qui se traduit par une réduction de la valeur de  $n$ .

L'équivalence vieillissement-confinement indique que les mécanismes à l'origine de l'augmentation du module élastique du gel du fait du confinement ou du vieillissement doivent être identiques. De telles propriétés peuvent être comprises si l'on suppose l'existence d'amas dans la phase sol, dont la taille augmente au cours du temps. Ce type de structure est illustré sur la Figure 4.27, sur laquelle nous avons représenté l'état d'un système à un temps donné pour deux situations de confinement différentes. En haut, dans le cas d'un échantillon de grande épaisseur, les amas ne "percolent" pas encore et la réponse est de type liquide, alors que en bas, dans le cas d'une plus faible épaisseur, les amas "percolent" et la réponse est de type gel.

Comme nous savons que dans le cas de nos gels physiques, les amas ne sont pas de nature fractale, on peut se demander quel est le mécanisme microscopique responsable de la formation

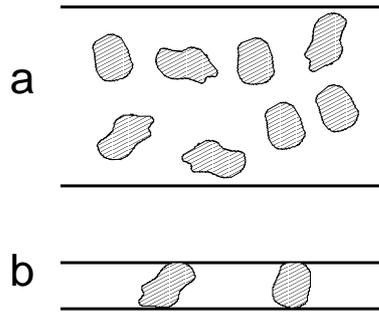


FIG. 4.27 – Illustration schématique de la formation du gel : en (a), la réponse est liquide ; en (b), elle est de type gel.

et de la croissance des amas, et du vieillissement du gel. En nous basant sur les différents modèles possibles pour la structure des gels de PVC ("classique" ou en "fibrilles", voir paragraphe 4.1.1), nous allons essayer d'identifier ce mécanisme.

L'hypothèse d'une morphologie classique conduirait à considérer les amas comme des réseaux de polymères dont les points de réticulations sont les microcristallites, comme illustré à gauche sur la Figure 4.28. Dans cette représentation, la formation, la croissance des amas, et le vieillissement du gel, résulterait de l'association d'un nombre de plus en plus important de chaînes aux noeuds cristallins. Ce type de mécanisme permettrait de bien comprendre les transitions sol-gel observées au cours du temps dans les gels faiblement concentrés. Cette description devrait en principe également pouvoir s'appliquer au gel de forte concentration, mais il faudrait comprendre pourquoi le temps de formation de l'amas infini est si faible. Une explication possible consisterait à imaginer que, lorsque le composé se trouve à haute température en phase sol, il présente une structure assez proche de celle du gel. Dans un tel état de "gel fluide", les portions de chaîne susceptibles de former des microcristallites se trouveraient déjà en registre, et pourraient ainsi s'associer très rapidement sous l'effet de la diminution de la température.

Puisque le solvant utilisé pour préparer nos gels est de type diester, l'hypothèse d'une morphologie en fibrilles devrait impliquer une structure du type de celle de la Figure 4.2.

Supposer que les liens entre fibrilles sont de type microcristallites a conduit à associer la formation et la croissance des amas aux microcristallites, et le vieillissement du gel à l'augmentation de la rigidité des fibrilles du fait de la création de complexes polymère-solvant [15]. Cette hypothèse conduit à un désaccord avec les déductions de nos résultats expérimentaux, puisqu'elle fait intervenir deux mécanismes différents. Il se trouve de plus qu'une autre expérience permet d'écarter cette hypothèse. En effet, les résultats de Mutin et Guenet [11] et de Cho et Park [15], indiquent que les complexes polymère-solvant disparaissent à une température d'environ 50-60°C. Ceci implique qu'une expérience de rhéologie effectuée à une température

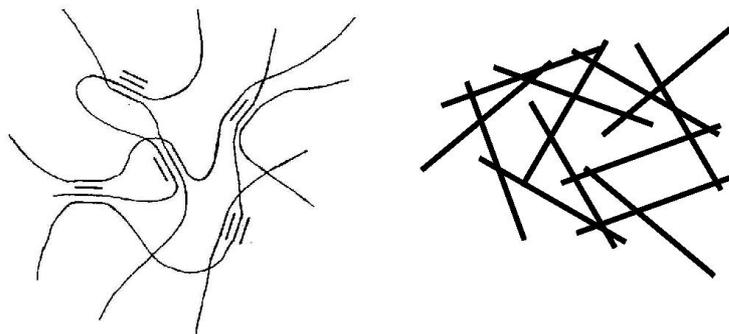


FIG. 4.28 – *Illustration des deux représentations possibles de la structure des amas. A gauche : réseau de polymère dont les points de réticulation sont des microcristallites. A droite : assemblée de bâtonnets rigides.*

supérieure à  $60^{\circ}\text{C}$  ne devrait pas permettre d'observer d'effet de vieillissement. Nijenhuis [4], a réalisé des mesures de  $G'(\omega)$  sur des gels de PVC/DOP à une température  $T = 79^{\circ}\text{C}$ , et les résultats de cet auteur, obtenus pour des âges de gel allant jusqu'à environ 100 h, montrent que  $G'(\omega)$  augmente avec le temps. Il apparaît donc que le mécanisme de rigidification des fibrilles par formation d'un complexe polymère-solvant n'intervient pas, ou peu, dans le vieillissement de nos gels.

Dans le cas où les liens entre fibrilles sont la conséquence d'encombrements stériques, on peut envisager de considérer les amas comme des assemblées de bâtonnets rigides présentant une certaine mobilité. Ces bâtonnets seraient formés par l'association de plusieurs chaînes, maintenues ensemble par les microcristallites, et éventuellement par les complexes polymère-solvant. Dans cette représentation, la formation, la croissance des amas, et le vieillissement du gel résulteraient de phénomènes de blocages, intervenant entre les bâtonnets. De telles structures "bloquées" sont représentées à droite sur la Figure 4.28 : la rigidité des amas est de la même nature que celle d'un jeu de mikado, et elle augmente au cours du temps lorsque de nouveaux bâtonnets viennent se bloquer, par diffusion, dans les amas. Ce mécanisme permettrait de rendre compte des résultats obtenus sur les gels de faible concentration. Toutefois, il ne permet pas de comprendre pourquoi le temps de formation de l'amas infini du gel concentré est si court.

Il apparaît donc qu'aucun des différents modèles de structure qui ont été proposés n'est totalement compatible avec nos résultats. On peut penser obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés de nos gels en cherchant à savoir dans quelle mesure le mécanisme mis en jeu dans la formation et le vieillissement du gel relève d'un processus de diffusion. Dans cet ordre d'idée, une question importante est de savoir si l'évolution du temps de formation de gel  $t_c^L$ , qui est un temps de croissance, est gouvernée par une loi de diffusion. Nous présentons sur la Figure 4.29 les valeurs de  $t_c^L$  obtenues pour le gel à 15% en fonction de l'épaisseur  $L$ . On constate que  $t_c^L$  varie beaucoup plus vite avec  $L$  que  $t \sim L^2$ , et que, si le comportement est de

type loi de puissance, l'exposant associé est très important ( $t \sim L^{8,9}$ ). Nous concluons donc que le mécanisme de croissance des amas est plus complexe que de la diffusion.

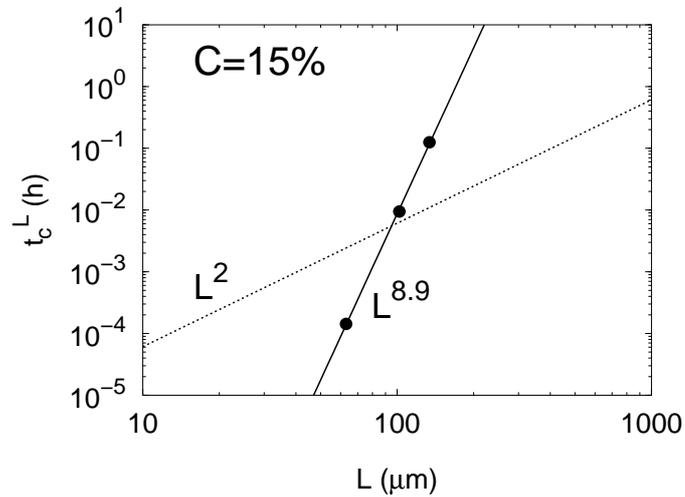


FIG. 4.29 –  $t_c^L$  en fonction de l'épaisseur  $L$  pour le gel à 15% (voir texte).

## 4.5 Conclusion

Nous avons étudié l'effet du vieillissement et du confinement sur les propriétés rhéologiques d'un gel physique de PVC/DOP. Les résultats obtenus montrent clairement l'intérêt des études en géométrie confinée, puisqu'ils conduisent à renouveler la vision de la transition sol-gel des gels physiques. Ils montrent que le modèle de percolation ne s'applique pas à la transition sol-gel du gel physique étudié, mais que, au contraire, un gel confiné équivaut à un gel vieilli. Il est apparu qu'aucun modèle simple ne permet d'expliquer l'ensemble de nos observations.

Du point de vue expérimental, il paraît nécessaire de savoir dans quelle mesure les effets observés dépendent de la structure du gel physique étudié. Des études semblables sur d'autres gels physiques (formés par de la cristallisation locale ou par d'autres types d'associations interchaînes) sont donc requises.

Du point de vue théorique, il apparaît que les comportements observés présentent plus d'analogies avec la transition vitreuse qu'avec la transition sol-gel décrite en termes de percolation. Une description théorique nouvelle semble ainsi être nécessaire pour décrire précisément les propriétés des gels physiques.

## Références

- [1] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press (1999).
- [2] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press (1979).
- [3] L. Benguigui, *J. Phys. France*, **5**, 437 (1995).
- [4] K. te Nijenhuis, *Adv. Polym. Sci.*, **130**, 1 (1997).
- [5] J.-M. Guenet, *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*, Academic Press (1992).
- [6] W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen et H. Mark, *J. Polym. Sci.*, **2**, 178 (1947).
- [7] T. Alfrey, N. Wiederhorn, R. Stein et A. V. Tobolsky, *J. Colloid Sci.*, **4**, 211 (1949).
- [8] R. S. Stein et A. V. Tobolsky, *Text. Res. J.*, **18**, 302 (1948).
- [9] J. A. Juijn, A. Gisolf et W. A. de Jong, *Kolloid Z.Z. Polym.*, **251**, 456 (1973).
- [10] Y. C. Yang et P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. B*, **22**, 463 (1983).
- [11] P. H. Mutin et J. M. Guenet, *Macromolecules*, **22**, 843 (1989).
- [12] H. Abied, A. Brûlet et J.-M. Guenet, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 403 (1990).
- [13] M. Dahmani, N. Fazel, J.-P. Munch et J.-M. Guenet, *Macromolecules*, **30**, 1463 (1997).
- [14] H. Reinecke, C. Mijangos, A. Brûlet et J.-M. Guenet, *Macromolecules*, **30**, 959 (1997).
- [15] K. Cho et H. Park, *Macromol. Symp.*, **166**, 93 (2001).
- [16] A. T. Walter, *J. Polym. Sci.*, **13**, 207 (1954).
- [17] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).
- [18] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943).
- [19] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944).
- [20] B. H. Zimm et W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- [21] F. Chambon et H. H. Winter, *Polymer Bulletin*, **13**, 499 (1985).
- [22] H. H. Winter et F. Chambon, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986).
- [23] F. Chambon et H. H. Winter, *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987).
- [24] H. H. Winter et M. Mours, *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 165 (1997).
- [25] P. G. de Gennes, *J. Physique Lett.*, **37**, L1 (1976).
- [26] D. Stauffer, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **II 72**, 1354 (1976).
- [27] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis (1985).
- [28] M. Adam et D. Lairez, dans J.P. Cohen-Addad *Physical Properties of Polymeric Gels*, John Wiley & Sons, p. 87-142 (1996).
- [29] P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui et D. Collin, *Macromolecules*, **32**, 1746 (1999).
- [30] M. A. V. Axelos et M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1457 (1990).
- [31] P. Tordjeman et C. Fargette, *J. Rheol.*, **45**, 995 (2001).
- [32] M. Mours et H. H. Winter, *Macromolecules*, **29**, 7221 (1996).
- [33] K. te Nijenhuis et H. Dijkstra, *Rheol. Acta*, **14**, 71 (1975).
- [34] A. Dorrestijn et K. te Nijenhuis, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 895 (1990).
- [35] K. te Nijenhuis et H. H. Winter, *Macromolecules*, **22**, 411 (1989).
- [36] L. Li et Y. Aoki, *Macromolecules*, **30**, 7835 (1997).
- [37] L. Li, H. Uchida, Y. Aoki et M. L. Yao, *Macromolecules*, **30**, 7842 (1997).
- [38] L. Li et Y. Aoki, *Macromolecules*, **31**, 740 (1998).
- [39] Y. Aoki, L. Li, H. Uchida et M. Kakiuchi, *Macromolecules*, **31**, 7472 (1998).
- [40] Y. Aoki, L. Li et M. Kakiuchi, *Macromolecules*, **31**, 8117 (1998).
- [41] M. Kakiuchi, Y. Aoki, H. Watanabe et K. Osaki, *Macromolecules*, **34**, 2987 (2001).

# 5.

## Propriétés mécaniques d'un polymère chargé par des particules solides

<b>5.1</b>	<b>Introduction et motivations</b>	<b>130</b>
5.1.1	Silicones et silice	130
	Les silicones	130
	La silice	131
	Interaction silice/silicone	132
5.1.2	Rappel des études effectuées sur les composés silicone/silice	134
	Propriétés rhéologiques	134
	Modèle de percolation	138
	Diffusion de rayonnement	138
	Conclusion	138
5.1.3	L'influence de la transition vitreuse sur les propriétés rhéologiques des fondus de polymère	139
	Verres et transition vitreuse	139
	Propriétés rhéologiques en fonction de l'épaisseur et transition vitreuse	140
5.1.4	Motivations de notre étude	142
<b>5.2</b>	<b>Mode opératoire</b>	<b>143</b>
5.2.1	Réalisation des composés étudiés	143
5.2.2	Préparation de l'état de surface des lames porte-échantillon	145
5.2.3	Protocole expérimental	146
<b>5.3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>149</b>
5.3.1	Dispersion de particules de silice dans la trans-décaline	149
5.3.2	PDMS seul	150
5.3.3	PDMS chargés	153
	Dispersion de particules de silice dans le PDMS (concentration 1%)	153
	Dispersion de particules de silice dans le PDMS (concentration 2%)	157
	Essai de modélisation	159
<b>5.4</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>162</b>



L'introduction de charges solides dans un matériau polymère entraîne des modifications profondes de ses propriétés mécaniques. Ces effets, dits de "renforcement", sont activement étudiés, dans le but à la fois de maîtriser les nombreuses applications des matériaux ainsi chargés, et de comprendre les mécanismes d'interaction entre les charges et les chaînes polymères.

Le travail expérimental présenté ici est une étude des propriétés rhéologiques d'un fondu de silicone (du polydiméthylsiloxane, ou PDMS) chargé par des particules de silice. L'originalité de cette étude réside dans le fait qu'elle est effectuée en fonction de l'épaisseur des échantillons, les expériences étant réalisées sur le piézorhéomètre.

Ce travail a été réalisé dans un double objectif. Le premier est de préciser les mécanismes de formation des amas formés par des particules et des chaînes polymères, et le second est d'examiner l'influence de la nature du polymère et de la présence de charges sur le mode très basse fréquence associé à la transition vitreuse, qui a récemment été mis en évidence sur du polystyrène fondu lorsque l'épaisseur diminue. Les expériences effectuées concernent à la fois des systèmes dans lesquels les particules de silice sont dispersées dans un solvant, et des systèmes dans lesquels elles sont dispersées dans le fondu de polymère.

Dans la première partie de ce Chapitre, nous donnons une description des composés étudiés, une revue des travaux déjà effectués, et une présentation des motivations de notre étude. Dans une seconde partie, nous décrivons le mode opératoire mis en œuvre. La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats, qui concernent d'abord les systèmes dans lesquels les particules sont seules dans un solvant, puis le cas du polymère seul, et enfin les polymères chargés.

## 5.1 Introduction et motivations

Dans cette introduction, nous décrivons d'abord de manière générale les composés qui font l'objet de ce travail. Nous rappelons ensuite certaines études effectuées sur ces composés, essentiellement dans l'optique du renforcement de fondus de polymère. Nous présentons enfin la question de l'influence de la transition vitreuse sur les propriétés mécaniques des fondus de polymères.

### 5.1.1 Silicones et silice

#### Les silicones [1]

Les silicones, également appelés polysiloxanes, sont des polymères synthétiques qui contiennent à la fois du silicium, du carbone, et de l'oxygène. De manière générale, la formule chimique d'un polysiloxane de degré de polymérisation  $n$  est  $-(\text{SiR}_2 - \text{O})_n$ , où R est un groupe hydrocarboné. Les silicones les plus courants sont les polydiméthylsiloxanes (PDMS), pour lesquels  $\text{R} = \text{CH}_3$ . Nous utiliserons par la suite le terme générique de silicones pour désigner les PDMS.

La nature des groupements terminaux influe sur les propriétés chimiques des chaînes. La Figure 5.1 représente une chaîne de PDMS terminée par un groupement méthyle, et une autre terminée par un groupement silanol.

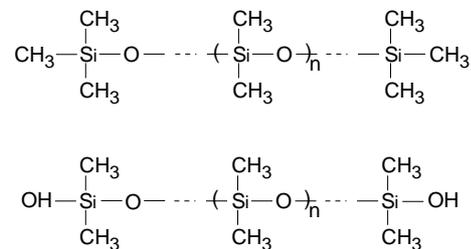


FIG. 5.1 – Chaînes de PDMS avec, en haut, une terminaison méthyle et, en bas, une terminaison silanol.

Puisque l'atome de silicium est plus volumineux que l'atome de carbone, la liaison  $\text{Si} - \text{O}$  est plus flexible que la liaison  $\text{C} - \text{C}$  des polymères hydrocarbonés. Les chaînes de polysiloxanes sont donc très flexibles, ce qui se traduit par des propriétés mécaniques inhabituelles. Ainsi, le PDMS reste liquide jusqu'à des températures très basses, de l'ordre de  $-40^\circ\text{C}$ , et présente la plus faible température de transition vitreuse jamais mesurée pour les polymères, synthétiques ou naturels :  $T_g \simeq -120^\circ\text{C}$ .

Les groupes méthyle apolaires présents sur chaque monomère repoussent les molécules d'eau et sont à l'origine de l'hydrophobicité du PDMS. Toutefois, la polarité de la liaison  $\text{Si} - \text{O}$  autorise d'autres interactions dipôle-dipôle. Le PDMS est ainsi caractérisé par sa dualité chimique.



fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir en formant des liaisons hydrogènes, liaisons sur lesquelles nous reviendrons dans le paragraphe suivant. Ces trois types de groupes silanols sont représentés sur la Figure 5.2. Cette Figure permet aussi d'observer schématiquement comment les groupes silanols sont disposés sur la surface par rapport aux liaisons siloxanes.

Ce sont les groupes silanols qui sont à l'origine des interactions entre la silice et les silicones, que nous allons maintenant décrire. Précisons que, dans ce qui va suivre, nous considérerons seulement les interactions mettant en jeu des silanols isolés.

### Interaction silice/silicone

Puisque des structures de type  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  sont à la base à la fois de la composition des silicones et de la silice, ces deux types de matériaux présentent une grande affinité chimique. Celle-ci se traduit par l'adsorption spontanée des chaînes silicones lorsqu'elles sont mises en contact avec une surface de silice. Le principal mécanisme responsable de cette adsorption est la formation de liaisons hydrogènes, dont nous allons brièvement rappeler la définition.

La liaison hydrogène est une interaction entre dipôles permanents, qui intervient entre un groupement constitué d'un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (comme l'oxygène) et un autre groupement polaire. La liaison résulte du fait que la charge partielle positive de l'atome d'hydrogène du premier groupement est attirée par le pôle négatif du second groupement. L'énergie associée à la liaison hydrogène, de 10 à 40 kJ/mole, est plus importante que pour toutes les autres interactions dipôle-dipôle. Les liaisons hydrogènes, inter ou intramoléculaires, sont très fréquentes dans les composés organiques. A cause de l'énergie de liaison relativement importante qu'elles apportent, elles influent sur les propriétés physico-chimiques des composés. Le cas de l'eau est exemplaire à cet égard : l'existence de liaisons hydrogènes entre les groupements OH des différentes molécules est responsable de la température d'ébullition anormalement élevée de l'eau, et par suite de la présence d'eau liquide sur terre.

En ce qui concerne l'interaction silice/silicone, dans le cas général, les atomes d'hydrogène des groupements OH des sites silanols d'une surface de silice se lient par liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène du squelette des chaînes, comme représenté en (a) sur la Figure 5.3. Dans le cas des PDMS à terminaisons silanols, des liaisons hydrogènes se forment également avec les OH de la chaîne, comme on le voit en (b) sur la Figure 5.3. Puisqu'il a été observé que les terminaisons OH des chaînes favorisent significativement l'ancrage, il est également probable [4] que des liaisons covalentes se forment par condensation sur les silanols, comme illustré en (c) sur la Figure 5.3.

L'interaction des chaînes de PDMS avec la silice est utilisée pour fabriquer des surfaces de



### 5.1.2 Rappel des études effectuées sur les composés silicone/silice

Nous indiquons dans ce paragraphe des résultats d'études significatives effectuées sur les composés à base de chaînes silicone et de particules de silice. Nous nous intéressons d'abord aux études expérimentales de leurs propriétés rhéologiques, qui nous concernent dans le cadre de ce travail. Nous signalons ensuite les prédictions d'un modèle de percolation pour les propriétés rhéologiques des fondus de silicone chargés à la silice. Nous donnons enfin deux exemples qui illustrent l'utilisation des méthodes de diffusion de rayonnement pour l'étude de ces composés.

#### Propriétés rhéologiques

Dans ce paragraphe, nous présentons d'abord des études significatives réalisées sur les fondus de polymères chargés à la silice. Nous mentionnons ensuite rapidement d'autres types importants de composés constitués de chaînes silicones et de particules de silice. Enfin, nous nous intéressons aux systèmes de particules de silice sans polymère.

La plus ancienne publication concernant les propriétés rhéologiques des dispersions de particules de silice dans un fondu de PDMS est vraisemblablement celle de Chahal et St Pierre [8]. Ces auteurs ont mesuré le module d'Young  $E$  des composés en fonction de la fraction volumique en particules  $\Phi$ . Pour des concentrations en particules suffisantes pour que la réponse des échantillons soit de type solide, ils ont obtenu un comportement en loi de puissance de la forme  $E \propto \Phi^{5,05}$ , indépendamment de la réactivité de la silice vis-à-vis du PDMS, c'est à dire de sa teneur en sites silanols de surface. Ce résultat a montré que les modèles dérivés de l'équation d'Einstein donnant la viscosité de suspensions diluées de particules sphériques, qui prévoyaient des comportements de type linéaires ou quadratiques de  $E$  en fonction de  $\Phi$ , n'étaient pas valables pour les systèmes de particules de silice dans du PDMS.

Une étude de référence a été effectuée par Aranguren *et al.* [9], sur la base de mesures du module de cisaillement complexe en régime dynamique  $G^*(\omega)$ . Ces auteurs ont fait varier la masse du PDMS ainsi que la concentration et la réactivité des particules de silice.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que les propriétés des composés deviennent celles de solides élastiques à partir d'une certaine concentration en silice. Plus précisément, dans une publication faisant suite à ce travail, DeGroot et Macosko [10] écrivent la loi de puissance qui donne l'évolution du module élastique basse fréquence  $G_p$  en fonction de  $\Phi$  et de  $\Phi_c$ , la concentration critique, à partir de laquelle une réponse élastique est observée :  $G_p \propto (\Phi - \Phi_c)^{4,2}$ . L'étude de Aranguren *et al.* a également permis de mettre en évidence la nature de fluide à seuil de ces systèmes.

De manière générale, Aranguren *et al.* ont observé que  $G^*(\omega)$  dépend de la fréquence lorsque les chaînes polymères sont longues. Ils ont également observé qu'avec de la silice faiblement

réactive, l'apparition d'une réponse élastique intervient pour de plus fortes concentration en particules qu'avec de la silice normalement réactive. Ces auteurs ont expliqué qualitativement l'ensemble des résultats expérimentaux en discernant trois modes d'agglomération des particules de silice par l'intermédiaire de polymères ponteurs (nous parlerons plus loin d'amas de type "particules-polymère"). Dans le premier cas, une même chaîne relie deux particules en étant adsorbée sur chacune d'entre elles en deux points différents. Dans le second cas, deux chaînes adsorbées chacune sur une particule sont liées entre elles par un enchevêtrement, alors que dans le troisième cas, les deux chaînes sont enchevêtrées avec une troisième chaîne libre. Pour illustrer ces différents types d'interaction, nous reproduisons sur la Figure 5.4 un schéma extrait de l'article de Aranguren *et al.*.

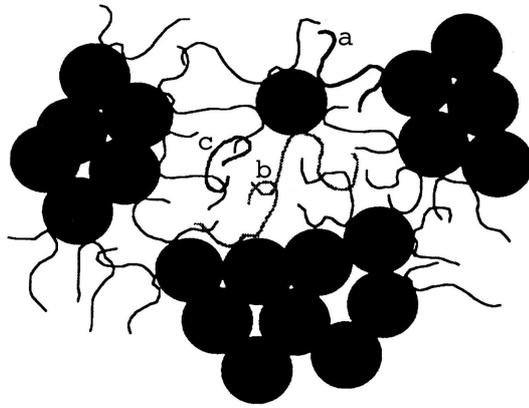


FIG. 5.4 – Schéma extrait de Aranguren *et al.* [9], illustrant les différents types d'interaction entre le PDMS et les charges de silice. (a) : pontage direct de deux particules par une même chaîne adsorbées sur chacune d'elles ; (b) : pontage par l'intermédiaire d'un enchevêtrement entre deux chaînes adsorbées ; (c) : pontage par l'intermédiaire d'enchevêtrements entre deux chaînes adsorbées et une chaîne libre. Ce schéma n'est pas à l'échelle et les particules de silice sont en réalité constituées, en moyenne, d'un plus grand nombre de particules primaires.

Il est utile de signaler également ici une autre étude menée par Aranguren [11], qui concerne l'effet des charges de silice sur la cristallisation des composés. Aranguren a montré que la présence de charges ne modifiait pas la température de transition vitreuse des composés, et qu'elle ne déplaçait pas significativement leur température de cristallisation. Ce travail est important à titre de référence pour nos expériences de rhéologie.

Des précisions supplémentaires ont été apportées sur le comportement rhéologique en régime dynamique des fondus de PDMS chargés à la silice par Piau *et al.* [12]. Ces auteurs ont étudié le changement des propriétés rhéologiques en terme de gélification, ils ont obtenus les variations suivantes de la contrainte seuil  $\sigma_s$  et de  $G_p$  en fonction de  $\Phi$  :  $\sigma_s \propto \Phi^{3,3}$  et  $G_p \propto \Phi^{4,2}$ . Notons que dans cette étude, contrairement à l'étude d'Aranguren, les fractions volumiques utilisées sont toujours bien supérieures à la fraction seuil, dont la valeur n'est jamais indiquée.

En combinant les résultats de rhéologie et des mesures de diffusion de lumière, les auteurs ont établi que ces exposants sont compatibles avec une nature fractale des réseaux, de dimension  $D = 1,8$ , les grandeurs rhéologiques s'exprimant alors de la manière suivante :  $\sigma_s \propto \Phi^{4/(3-D)}$  et  $G_p \propto \Phi^{5/(3-D)}$ .

Cette étude a également permis de montrer que les échantillons préparés n'étaient pas stables, mais que leur module élastique diminuait sur des échelles de temps de l'ordre de l'année. Ces observations ont amené les auteurs à reconsidérer le rôle de l'adsorption de chaînes sur la silice. Dans leur interprétation, le réseau est initialement formé par des liens entre particules de silice qui sont ensuite progressivement remplacés par des liens plus «mous» faisant intervenir les chaînes adsorbées.

Le vieillissement des fondus de PDMS chargés à la silice a également été étudié par DeGroot *et al.* [13]. Une diminution du module élastique a été observée par ces auteurs, mais sur des échelles de temps de l'ordre de quelques jours, soit plus courtes que dans l'étude précédente. Ces auteurs considèrent que le module élastique atteint une valeur d'équilibre après au maximum quelque mois. Cette étude montre que le module élastique initial des composés est déterminé par la réactivité des particules. Sa diminution au cours du temps est expliquée par un phénomène de réagglomération, provoqué par l'adsorption d'un nombre de plus en plus important de chaînes sur les particules. Les chaînes reliant des particules entre elles exercent alors sur ces dernières des forces qui conduisent à la modification des structures initiales. Les agglomérats de particules directement reliées entre elles par liaison hydrogène sont ainsi progressivement remplacés par des agglomérats de particules plus mous, liés par l'intermédiaire des chaînes. Les auteurs ont observé que le module élastique d'équilibre est atteint d'autant plus vite que la masse molaire du polymère est petite et que la silice est peu réactive : la première observation s'explique par la viscosité plus faible du polymère, et la seconde par le fait que moins de liens peuvent être formés.

On remarque que cette étude et la précédente amènent à des interprétations similaires, en dépit du fait qu'elles n'ont pas été menées sur les mêmes échelles de temps. On peut en conclure que le processus de vieillissement de ces composés est le même aux temps courts qu'aux temps longs, comme dans le cas des gels physiques étudiés dans le chapitre précédent.

Kawaguchi *et al.* [14] ont étudié des systèmes composés de particules de silice «seules», c'est à dire sans polymère. Ces systèmes sont obtenus en plaçant les particules dans un solvant apolaire, la trans-décane, de manière à ce qu'il n'existe aucune interaction entre le solvant et les sites silanols des particules. Les mesures de cisaillement dynamique effectuées ont permis d'observer une réponse élastique indépendante de la fréquence et augmentant avec la concentration en silice ; nous reproduisons en Figure 5.5 les spectres correspondants à ce résultat. Des mesures de diffusion de neutrons ont par ailleurs conduit à l'identification d'agrégats de billes

présentant une structure fractale, avec une dimension fractale  $D = 2$ . Les auteurs expliquent les résultats par la formation d'un réseau de particules, liées entre elles par des liaisons hydrogènes directement formées entre leurs sites silanols de surface. Notons qu'aucune étude de vieillissement n'est signalée dans ce travail.

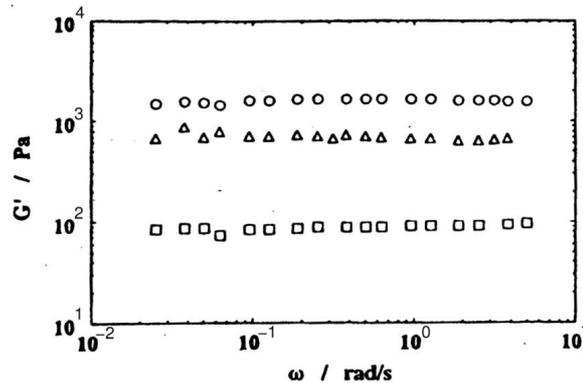


FIG. 5.5 – Figure extraite de Kawaguchi *et al.* [14], donnant le module élastique  $G'$  en fonction de la pulsation  $\omega$  pour différentes concentration des systèmes de particules de silice dans la trans-décaldine : □ = 5,7%, △ = 8,6% et ○ = 11,5% (concentrations exprimées en masse). Les concentrations s'entendent en masse de silice rapportée à la masse totale du mélange. Les particules de silice utilisées dans cette étude sont de type Aerosil 130 (voir paragraphe 5.2).

Les systèmes de "particules chevelues" en solvant constituent un autre type important de composés constitués de chaînes silicones et de particules de silice. Ces composés sont des dispersions, dans un bon solvant du PDMS, de particules de silice sur lesquelles des chaînes de PDMS sont adsorbées. Les propriétés rhéologiques de ces systèmes ont été caractérisées par Castain *et al.* [15]. Ces auteurs ont montré que ces systèmes passent d'un comportement de type suspensions de sphères dures stables dans le temps lorsqu'ils sont dilués, à un comportement présentant une transition sol-gel en fonction du temps lorsqu'ils sont concentrés.

Des travaux de rhéologie ont également porté sur les élastomères de PDMS chargés à la silice. Précisons que dans ce cas, puisque le polymère est réticulé par liaison covalente, les particules de silice sont utilisées pour renforcer des composés déjà solides. Nous pouvons citer une étude de Aranguren *et al.* [16], qui a permis de montrer que les propriétés rhéologiques de ces systèmes dépendent non seulement de la concentration en silice et de la densité en points de réticulation, mais également de la masse molaire du polymère et de la réactivité des particules vis-à-vis du polymère. Signalons également que ces auteurs ont observé que les élastomères chargés présentent une non-linéarité beaucoup plus importante que les composés sans charges, un résultat qui a été clairement confirmé par Clément *et al* [17].

## Modèle de percolation

Un modèle de percolation a été proposé par Cohen-Addad [18] pour décrire la formation d'un réseau de particules et de polymères. Dans ce modèle, le réseau se forme par association entre les particules via les polymères ponteurs, supposés ne pouvoir se lier aux particules que par leurs extrémités, on parle ainsi de «percolation de liens». Par ailleurs, dans ce modèle, la connectivité  $Q_i$  est la quantité spécifique initiale de polymère, c'est à dire le rapport entre la quantité de polymère et la quantité de silice mélangées. Les lois de puissance prévues pour la viscosité  $\eta$  et le module d'Young  $E$  sont :  $\eta \propto \left(\frac{Q_i - Q_i^c}{Q_i^c}\right)^{-0,75}$  et, pour  $Q_i > Q_i^c$ ,  $E \propto \left(\frac{Q_i - Q_i^c}{Q_i^c}\right)^3$ , où  $Q_i^c$  est le seuil de percolation. Les prédictions de ce modèle concernant le module élastique ont été vérifiées par Morel [19]. Notons toutefois que ce résultat semble en désaccord avec celui de DeGroot et Macosko [10], que nous avons signalé plus haut.

## Diffusion de rayonnement

Geissler *et al.* [20] ont étudié les propriétés de fondus de PDMS chargés avec des particules de silice par diffusion de rayons X et diffusion dynamique de la lumière. Les mesures ont été effectuées en fonction du temps, de manière à étudier le vieillissement de ces systèmes. Les échelles de temps sont de l'ordre de grandeur de celles de l'étude de DeGroot *et al.* citée précédemment. Les auteurs ont travaillé sur des échantillons obtenus avec des particules de silice soit fortement, soit faiblement réactives vis-à-vis du PDMS. Cette étude a permis de montrer que, quel que soit le type de particules de silice, le vieillissement résulte à la fois d'un processus de diffusion des agrégats de particules et d'un processus d'association de ces agrégats, conduisant à la formation de structures de plus en plus grandes.

La diffusion quasi élastique des neutrons permet également d'obtenir des informations sur les fondus de PDMS chargés par des particules de silice. Arrighi *et al.* [21] ont utilisé cette méthode pour étudier les modifications de la dynamique des chaînes près des interfaces avec la silice. Ces auteurs ont ainsi pu mettre en évidence une réduction de la mobilité des chaînes qui sont liées aux particules de silice, ce qui constitue un résultat compatible avec les mesures de rhéologie, qui montrent une réponse élastique à basse fréquence.

## Conclusion

Nous venons de voir que des systèmes de particules de silice et de silicone de nature variable ont été étudiés, en faisant appel à différentes techniques expérimentales.

En ce qui concerne les fondus de polymères chargés à la silice, nous avons vu que l'interaction silice/silicone conduit à la formation de réseaux de polymère et de particules, le renforcement se traduisant par le passage des systèmes de l'état liquide à un état de type solide à seuil d'écoulement. Un modèle de percolation a été proposé par Cohen-Addad pour expliquer

la formation des réseaux dans une optique de transition sol-gel. Les études de rhéologie en fonction de la masse des polymères, de la réactivité des particules et du temps ont permis de comprendre qualitativement les propriétés de ces systèmes et d'identifier leur structure. Signalons enfin ici que, si de tels systèmes sont étudiés plusieurs mois après leur préparation et sur des périodes de temps de l'ordre de quelques jours, ils peuvent être considérés comme stables dans le temps.

### 5.1.3 L'influence de la transition vitreuse sur les propriétés rhéologiques des fondus de polymère

#### Verres et transition vitreuse

Un verre est un composé dont les molécules se trouvent dans une phase solide, mais qui présente l'arrangement désordonné d'un liquide. Ses molécules sont bloquées, de telle manière qu'elles ne parviennent pas à relaxer vers leur état d'équilibre sur des périodes de plusieurs mois ou de plusieurs années. La transition vitreuse, c'est à dire le passage de l'état liquide à l'état verre, intervient au cours du refroidissement d'un liquide, du fait du ralentissement des mouvements moléculaires. Les verres sont, soit des composés qui ont été refroidis beaucoup trop rapidement pour permettre une cristallisation, soit des composés dont la forme des molécules est incompatible avec un ordre cristallin.

Dans la mesure où le passage de l'état liquide à l'état verre se fait progressivement, la détermination de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , d'un composé n'est pas aisée. On mesure par exemple  $T_g$  en observant un changement de capacité calorifique lors d'une expérience de calorimétrie différentielle, mais la valeur obtenue peut varier de quelques degrés selon la vitesse de refroidissement. Il est couramment admis de fixer par convention la valeur de  $T_g$  sur la base d'une mesure de viscosité : un système est considéré comme vitreux lorsque sa viscosité atteint  $10^{12}$  Pa.s. De manière générale, nous pouvons noter que la définition de  $T_g$  dépend de la patience de l'expérimentateur.

La transition vitreuse a fait l'objet de nombreuses études, concernant aussi bien les systèmes composés de petites molécules que les polymères [22]. Il a en particulier été établi que les propriétés rhéologiques des polymères près de la transition vitreuse suivent les comportements prévus par la loi WLF (pour William, Landel et Ferry, [23, 24]). Cela signifie que le principe de superposition temps-température peut s'appliquer, et que  $a_T$  est tel que

$$\log_{10} a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (5.1)$$

où  $T_0$  est la température de référence de la superposition (on prend le plus souvent  $T_0 = T_g$ ) et  $C_1$  et  $C_2$  des coefficients indépendants de la température. La viscosité est donc donnée par

$$\log_{10} \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (5.2)$$

Notons que la loi de Vogel-Fulcher rend compte de comportements similaires de la viscosité. Cette loi est donnée par

$$\eta(T) = B \exp \frac{T_A}{T - T_V} \quad (5.3)$$

où  $T_A$  est la température d'activation, et  $T_V$  est la température de Vogel-Fulcher. On observe qu'en posant  $T_V = T_0 - C_2$ ,  $T_A = C_1 C_2 \ln 10$ , et  $B = \eta(T_0) \exp(-C_1 \ln 10)$ , on retrouve l'expression de l'équation 5.2.

Pour terminer, indiquons qu'il est possible de décrire la transition vitreuse de manière phénoménologique à l'aide du concept de volume libre. Une telle description suppose que le volume d'un échantillon peut s'écrire comme la somme du volume occupé par les molécules, dont la taille correspond au rayon de van der Waals en tenant compte des vibrations atomiques, et d'un «volume libre», qui reflète la présence d'espaces libres entre les molécules. Lorsqu'un liquide est refroidi, on observe au cours d'une mesure de son volume en fonction de la température que le coefficient de dilatation thermique change lorsque  $T = T_g$ . Pour interpréter ce changement, on postule que dans l'état vitreux, les empilements de molécules ne peuvent plus se réarranger pour répondre à un changement de température, on dit alors que le volume libre est gelé. Le coefficient de dilatation thermique dans la phase verre rend ainsi essentiellement compte de la dépendance en température du volume «occupé» par les molécules, alors que le volume libre ne varie plus. Le concept de volume libre n'est pas rigoureux, mais il faut noter qu'il constitue la base de méthodes empiriques très utiles, notamment pour l'étude des propriétés rhéologiques près de la transition vitreuse : la loi WLF, par exemple, s'interprète en termes de volume libre.

### Propriétés rhéologiques en fonction de l'épaisseur et transition vitreuse

Les fondus de polymères sont classiquement considérés comme des matériaux homogènes, se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique. Une étude de Collin et Martinoty, mettant en évidence la présence d'hétérogénéités dynamiques macroscopiques dans un fondu de polystyrène a très récemment remis en cause ces idées [25]. Les résultats de cette étude montrent en effet que, lorsque l'épaisseur de l'échantillon est réduite depuis environ 100  $\mu\text{m}$  jusqu'à environ 15  $\mu\text{m}$ , la partie basse fréquence de  $G^*(\omega)$  passe progressivement d'une réponse de type écoulement ( $G'(\omega) \propto \omega^2$  et  $G''(\omega) \propto \omega$ ) à une réponse de type solide ( $G'(\omega) \propto \text{cste}$  et  $G''(\omega) \propto \omega$ ).

Les auteurs de cette étude ont effectué des expériences en fonction de la température et de l'épaisseur à l'aide du dispositif de piézorhéologie décrit dans le Chapitre 2. L'épaisseur des échantillons était d'abord ajustée à sa valeur la plus importante ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) et la température fixée à environ  $T_g + 70^\circ\text{C}$ . Des acquisitions de spectres de  $G^*(\omega)$  étaient alors effectuées à intervalle de température régulier, au cours d'un refroidissement très lent ( $\sim 1^\circ\text{C}/\text{h}$ ), jusqu'à une température  $T \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ . A la fin des mesures, la température était rapidement ramenée

à sa valeur initiale, l'épaisseur était réduite de 5 à 10  $\mu\text{m}$ , et un nouveau cycle de mesures était effectué de la même manière en diminuant la température. Les résultats obtenus en suivant ce protocole peuvent être résumés de la manière suivante :

- 1°) la viscosité suit un comportement de type WLF indépendant de l'épaisseur,
- 2°) il existe une température  $T_0$  à partir de laquelle le comportement d'écoulement basse fréquence de  $G'(\omega)$  est remplacé par une réponse élastique  $G' = G_p$ .  $T_0$  est d'autant plus élevée que l'épaisseur  $L$  est petite.
- 3°) il est possible de rassembler toutes les mesures de  $G_p$  effectuées en fonction de  $L$  et  $T$  sur une loi d'échelle unique, donnée par :  $G_p(T, L) = G_p(T_g, L) \left( \frac{T_0 - T}{T_0 - T_g} \right)^t$  avec  $t \simeq 1,15$ .

Précisons que les expériences effectuées ont également montré que les effets observés dépendent fortement de la vitesse à laquelle le composé est refroidi, les modules élastiques mesurés étant d'autant plus importants que les systèmes sont refroidis lentement. Pour illustrer les résultats de cette étude, nous présentons sur la Figure 5.6 des courbes extraites de [25] montrant les variations de la viscosité  $\eta$  et de  $G_p$ , en fonction de la température et de l'épaisseur.

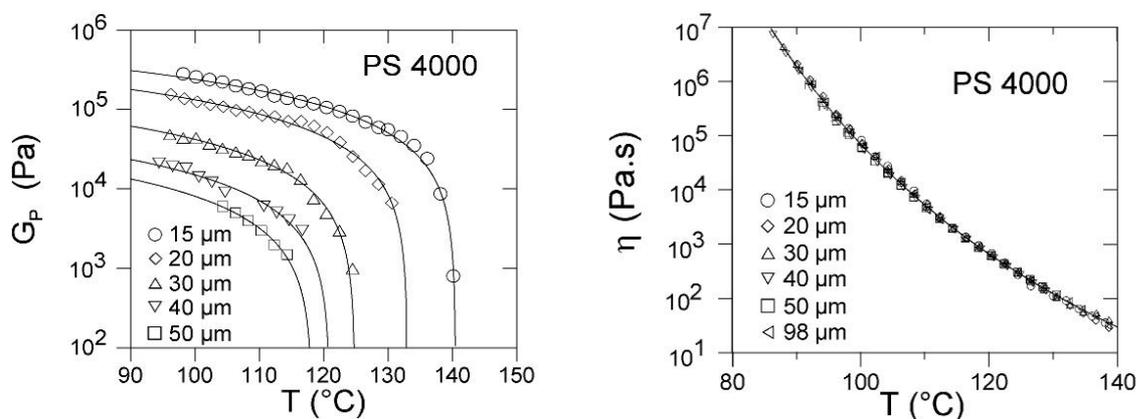


FIG. 5.6 – Courbes extraites de [25], montrant le comportement en fonction de la température  $T$  et de l'épaisseur  $L$  du palier élastique basse fréquence  $G_p$ , et de la viscosité  $\eta$ , pour un fondu de polystyrène (PS) de masse  $M_n = 4000$  et de polydispersité inférieure à 1,10.

Ces observations ont été interprétées en supposant l'existence de fluctuations de densité à grande distance, qui apparaissent gelées aux fréquences de l'expérience en raison de leur temps de vie extrêmement longs. Ces fluctuations représentent par suite une réponse élastique, et les expériences conduites en fonction de l'épaisseur de l'échantillon donnent une mesure directe de leur taille. Le fait qu'elles puissent être observées très loin de  $T_g$  invalide le concept d'homogénéité sur lequel repose la notion de fondu.

Les auteurs soulignent enfin la nécessité d'une nouvelle description théorique de la transition vitreuse des fondus de polymère, prenant en compte la présence de ce mode de relaxation

ultra-lent.

### 5.1.4 Motivations de notre étude

Compte tenu du contexte que nous venons de décrire, ainsi que de la possibilité qu'offre le piézorhéomètre de varier l'épaisseur des échantillons, une étude de fondus de silicones chargés par des particules de silice est intéressante à plusieurs titres. Premièrement, elle peut amener à une meilleure compréhension des mécanismes de formation des amas de "particules-polymère" ainsi que de l'influence du polymère sur leur structure. Deuxièmement, elle peut permettre d'étudier l'influence de la nature du polymère et de la présence des charges sur le mode ultra-lent associé à la transition vitreuse qui a été mis en évidence sur le polystyrène. Ce travail a été effectué dans ce double objectif. Il porte à la fois sur des systèmes dans lesquels les particules de silice sont «seules», et sur des polymères chargés.

Dans le but de caractériser les amas de particules seules, nous avons réalisé des dispersions de particules de silice dans un solvant apolaire, la trans-décaline, avec une concentration de 2% en masse, c'est à dire une concentration inférieure à celle donnant une réponse élastique sur un rhéomètre classique [14]. Pour étudier la dynamique associée à la transition vitreuse nous avons d'abord utilisé, à titre de référence, un fondu de PDMS seul, puis, nous avons réalisé des dispersions de particules de silice dans le même fondu de PDMS, à des concentrations de 1% et 2% en masse, soit des valeurs inférieures à celles donnant une réponse élastique sur un rhéomètre classique [9].

Les expériences ont été effectuées à température ambiante en fonction de l'épaisseur dans le cas des systèmes silice/trans-décaline, et en fonction de l'épaisseur et de la température dans le cas du PDMS seul et des systèmes silice/PDMS. De manière générale les comportements observés avec le piézorhéomètre sont les comportements classiques à grande épaisseur ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), alors que les réponses liées à l'hétérogénéité des composés apparaissent pour de plus faibles épaisseurs.

Dans la partie 5.2, nous décrivons la préparation des échantillons ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre. Les résultats expérimentaux sont ensuite présentés et discutés dans la partie 5.3.

## 5.2 Mode opératoire

Nous décrivons dans ce paragraphe l'ensemble du mode opératoire mis en œuvre pour réaliser les expériences sur les dispersions de particules de silice dans la trans-décaldine, ainsi que sur les polymères et les polymères chargés. Nous présentons d'abord la fabrication des échantillons, puis la préparation de l'état de surface des lames, et enfin les protocoles expérimentaux suivis.

### 5.2.1 Réalisation des composés étudiés

#### Particules de silice

Les particules de silice utilisées dans ce travail ont été gracieusement fournies par la société Degussa-Hüls. Elles sont de type Aerosil 130 et Aerosil 150. La mesure de leur surface spécifique par la méthode BET (pour Bruner-Emmett-Teller) d'adsorption de gaz [26], donne respectivement 130 et 150 m<sup>2</sup>/g; par ailleurs, leur densité est identique et vaut 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Les particules Aerosil 130 et Aerosil 150 n'ont subi aucun traitement de surface, elles sont par conséquent dites "hydrophiles", c'est-à-dire que leur réactivité, soit leur capacité à former des liaisons hydrogène via leur sites silanols de surface, est maximale. Les particules de type Aerosil sont des silices de pyrogénéation, et leur taille est de l'ordre de 100 nm, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 5.1.1.

#### Dispersion de particule de silice dans la trans-décaldine

Les échantillons ont été réalisés avec des particules de silice Aerosil 150 et de la trans-décaldine fournie par la société Merk. La silice a été introduite, sans traitement préalable, dans un récipient contenant la trans-décaldine pure. Afin d'obtenir un mélange homogène, le récipient fermé a ensuite été placé dans une enceinte régulée à 35°C et soumis pendant une semaine à une agitation mécanique. Le récipient a ensuite été laissé à température ambiante et sans agitation mécanique pendant une autre semaine. On peut ainsi considérer que les expériences n'ont pas été faites sur des suspensions colloïdales instables.

Les échantillons réalisés suivant cette procédure sont globalement équivalents à ceux utilisés par Kawaguchi *et al.* [14], les différences étant que ces auteurs utilisent des particules qui ne sont pas fournies par Degussa-Hüls, et qu'elles ont été séchées avant utilisation. Cette étape de séchage consiste en un chauffage sous vide à 200°C, elle permet ainsi d'éliminer l'eau susceptible de perturber les interactions entre particules. En effectuant ce séchage sur les échantillons de silice Aerosil que nous avons utilisés, nous avons constaté qu'il ne conduit à aucune variation mesurable de masse, ce qui indique que l'eau n'est présente qu'en de très faibles quantités dans ce type d'échantillon.

### PDMS et PDMS chargés

Les échantillons ont été réalisés avec des particules de silice de type Aerosil 130 et du PDMS à terminaison méthyle dont la caractérisation par CES (Chromatographie d'Exclusion Stérique) donne  $M_w = 123000$  g/mol et  $M_n = 59000$  g/mol ( $I = 2,1$ ). Le PDMS est fourni par la société Gelest. Les mélanges ont été réalisés en ajoutant très progressivement la silice, sans traitement préalable, dans un récipient contenant le PDMS. Pendant l'addition de la silice, les échantillons étaient continûment malaxés à l'aide d'une hélice dont la vitesse de rotation était réglée à 35 tours/minute. Une fois toute la silice ajoutée, le malaxage a été maintenu pendant plusieurs heures. Les échantillons ont ensuite été laissés au repos à température ambiante pendant plus de deux mois.

La méthode utilisée pour préparer ces échantillons reproduit autant que possible celle utilisée par Aranguren *et al.* [9]. La différence essentielle entre les deux méthodes réside dans l'utilisation par ces auteurs d'un malaxeur commercial de grand volume, qui permet d'atteindre des concentrations de billes bien supérieures à 2% en masse. Précisons que Aranguren *et al.* ne signalent aucun séchage préalable de la silice.

Nous donnons la liste de tous les échantillons étudiés dans le Tableau 5.1 ci-dessous. Les concentrations dont il sera question dans la suite du texte seront toujours les concentrations en masse.

Type d'échantillon	Concentration en masse	Concentration en volume
Aerosil 150 dans trans-décaline	2%	0,8%
PDMS ( $M_w = 123000$ g/mol)	-	-
Aerosil 130 dans PDMS	1%	0,45%
Aerosil 130 dans PDMS	2%	0,9%

TAB. 5.1 – Liste des échantillons étudiés, avec leurs concentrations en silice exprimées en masse et en volume.

## 5.2.2 Préparation de l'état de surface des lames porte-échantillon

Les expériences ont toutes été réalisées avec le piézorhéomètre de cisaillement décrit dans le chapitre 2. Pour mener à bien ce travail, il a fallu, comme dans le cas de l'étude sur les gels, limiter au maximum les effets de glissement en créant les conditions du meilleur ancrage possible sur les lames porte-échantillon. Nous décrivons ici toutes les étapes de la préparation de l'état de surface des lames.

Un nettoyage des lames de la cellule de mesure est indispensable avant chaque expérience. Ce nettoyage consiste d'abord à ôter toute la matière non adsorbée sur les lames, par action mécanique dans une cuve à ultra-sons. Dans le cas des expériences sur le PDMS chargé, ce nettoyage est effectué en plusieurs fois, les lames étant successivement immergées dans deux bons solvants différents du PDMS, le toluène et le chloroforme. Dans le cas des expériences sur les dispersions de billes dans la trans-décaline, on utilise seulement le chloroforme.

Une seconde étape de nettoyage vise à ôter la matière organique qui se trouve encore adsorbée sur les lames. Elle consiste à irradier avec de la lumière ultra-violette les lames placées sous un flux d'oxygène. Les rayonnements de longueurs d'onde 185 et 254 nm produisent par photodissociation de l'oxygène les espèces  $O^-$  et  $O^{2-}$ , au pouvoir fortement oxydant, qui débarrassent la surface des composés organiques [27, 28]. L'irradiation est maintenue pendant 4 heures pour les expériences sur les PDMS chargés, et pendant 30 minutes pour les expériences sur les dispersions de silice dans la trans-décaline. Après l'irradiation, la surface des lames est rincée avec de l'eau distillée de qualité "Milli-Q". Pour les expériences sur les PDMS chargés effectuées avec des lames ayant déjà été utilisées, un test de mouillage, réalisé avec la même eau distillée, permet de vérifier qu'il ne reste quasiment plus de chaînes silicones sur la surface.

Dans le cas des expériences sur le PDMS et les PDMS chargés, les lames propres ont été recouvertes d'une pseudo-brosse de PDMS. Ce traitement de surface, ayant pour but de créer de bonnes conditions d'ancrage des échantillons sur les lames, nous a globalement permis d'améliorer la reproductibilité des expériences. Le PDMS utilisé pour réaliser les pseudo-brosses a été fourni par la société Gelest, il possède des terminaisons silanols et sa caractérisation par CES donne  $M_w = 246000$  g/mol et  $M_n = 99000$  g/mol ( $I = 2,5$ ). Les terminaisons silanols ont été choisies à cause de leur forte polarité et de leur capacité à former deux liaisons hydrogène avec les sites silanols de surface (voir Figure 5.3b) : leur présence doit permettre d'adsorber plus facilement les chaînes. Le choix de chaînes plus longues pour la pseudo-brosse que pour le fondu (respectivement 1300 contre 800 monomères en moyenne «n») répond au besoin d'avoir un enchevêtrement important entre les chaînes de la pseudo-brosse et le fondu, toujours pour améliorer l'ancrage.

Le protocole suivi pour réaliser les pseudo-brosses est celui décrit par Massey [27]. Un mé-

lange de fraction volumique  $\Phi = 0,1$  de PDMS dans du toluène est déposé sur la lame propre, qui est ensuite maintenue à  $110^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Puisque la concentration du mélange est suffisante pour obtenir un film continu de PDMS sur la lame après la rapide évaporation du toluène, l'adsorption du PDMS se fait depuis le fondu, c'est à dire à  $\Phi = 1$ . L'excès de PDMS est ensuite ôté des lames en immergeant ces dernières dans du toluène et en les exposant brièvement aux ultra-sons. Le but de cette méthode d'adsorption depuis le fondu est d'obtenir le nombre moyen de points d'ancrage par chaîne le plus faible possible, et par suite l'épaisseur de pseudo-brosse la plus importante possible.

Dans le cas des expériences sur les dispersions de particules dans la trans-décaline, aucun traitement spécifique des lames n'est effectué après le nettoyage. L'ancrage des composés est alors nécessairement obtenu par interaction directe entre les agrégats de particules et la surface de silice des lames, vraisemblablement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

### 5.2.3 Protocole expérimental

Les échantillons, qui sont toujours des fluides, ont été déposés à température ambiante ( $T \simeq 24^\circ\text{C}$ ) sur les lames, et de manière à couvrir toute leur surface. Les expériences consistent en des mesures de  $G^*(\omega)$ . Elles ont toujours été réalisées avec des déformations  $\epsilon$  pour lesquelles la réponse des composés étudiés est linéaire. Dans le cas des dispersions de particules de silice dans la trans-décaline, les valeurs de  $\epsilon$  sont comprises entre  $5.10^{-5}$  et  $8.10^{-4}$ . Dans le cas du PDMS et des PDMS chargés, la déformation est  $\epsilon = 2,3.10^{-4}$ , quelle que soit l'épaisseur d'échantillon.

Nous décrivons maintenant de manière séparée les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les deux types de composés.

#### Dispersions de particules de silice dans la trans-décaline

Le problème posé par ces expériences est l'évaporation de la trans-décaline. Cet effet est suffisamment rapide pour être sensible à partir d'environ une heure après l'introduction d'un échantillon dans la cellule de mesure. Le protocole suivi pour faire en sorte que les mesures ne soient pas perturbées par cette évaporation peut se décrire schématiquement de la manière suivante : réglage de l'entrefer de la cellule de mesure, introduction de l'échantillon, mesure, nettoyage des lames, réglage d'un nouvel entrefer, introduction d'un nouvel échantillon, mesure, etc... Toutes les mesures ont ainsi été réalisées dans les minutes suivant le dépôt d'un échantillon sur les lames. Précisons de plus que les expériences ont toujours été faites à température ambiante, c'est à dire à  $T \simeq 24^\circ\text{C}$ . Signalons qu'à cause de l'effet corrosif de la trans-décaline sur les conducteurs métalliques de la cellule de mesure, il ne nous a pas été possible de travailler

en atmosphère saturée en trans-décaldine.

### PDMS et PDMS chargés

Après avoir vérifié que les composés étaient stables dans le temps à température ambiante et à l'échelle de quelques jours, nous avons effectué des expériences en fonction de l'épaisseur et de la température. Contrairement au cas précédent, il a été possible de travailler en fonction de l'épaisseur sans changer d'échantillon, en diminuant progressivement l'entrefer du piézorhéomètre. Au début d'une expérience, le composé est déposé sur les lames propres et traitées de la cellule de mesure, dont l'entrefer est réglé à la valeur souhaitée à l'aide de cales. La suite du protocole est, pour l'essentiel, automatisée, et permet d'obtenir une histoire thermique des échantillons bien définie. Elle peut se décrire de la manière suivante :

- La cellule est placée dans une enceinte régulée à la température du début de l'expérience, que nous notons  $T_{\max}$ , et dont nous préciserons la valeur dans chaque cas. On respecte alors un temps d'attente de 2 heures, ayant pour but d'atteindre l'équilibre thermique et de dissiper les contraintes induites dans l'échantillon au moment de l'introduction dans la cellule. On effectue ensuite une première mesure d'un spectre de  $G^*(\omega)$ . Cette mesure dure 1 heure.
- La consigne de température de l'enceinte est réduite de  $2^\circ\text{C}$ , et, après une attente de 1 heure, qui suffit largement pour atteindre l'équilibre thermique, une nouvelle mesure d'un spectre de  $G^*(\omega)$  est effectuée.
- L'opération est répétée jusqu'à la plus basse température, que nous notons  $T_{\min}$  et dont nous préciserons la valeur dans chaque cas.  $T_{\min}$  ne sera toutefois jamais inférieure à  $-20^\circ\text{C}$ , qui est une température bien supérieure à la température de cristallisation du PDMS, chargé ou non, qui est de l'ordre de  $-40^\circ\text{C}$  [11].
- La consigne de température de l'enceinte est fixée à la température de départ, et après une attente de 2 heures pour atteindre l'équilibre thermique, une dernière mesure d'un spectre de  $G^*(\omega)$  est effectuée.
- On ôte ensuite une ou plusieurs cales, de manière à obtenir un entrefer plus faible, et l'on répète l'ensemble du procédé, jusqu'à la plus petite épaisseur accessible. Notons qu'à partir de la deuxième itération, l'attente de 2 heures avant la première mesure permet de dissiper les contraintes introduites dans l'échantillon par la réduction de l'entrefer.

La durée totale d'un cycle de mesures effectué, pour une épaisseur donnée, entre la plus haute et la plus basse température est d'environ 48 heures. Cette durée prend en compte le temps pendant lequel la température de l'échantillon change et se stabilise, et la durée des mesures, pendant lesquelles la température est stable. La vitesse de refroidissement apparente est ainsi d'environ  $1^\circ\text{C}/\text{h}$ . Rappelons que Collin et Martinoty [25] ont observé que la vitesse

de refroidissement joue un rôle important dans la formation des amas pré-vitreux, le module élastique associé à ces derniers étant d'autant plus important que les systèmes sont refroidis lentement. Dans la présente étude, la vitesse de refroidissement de  $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$  est une constante, et elle correspond à la plus faible vitesse des expériences de Collin et Martinoty.

Des modifications ne concernant pas la vitesse de refroidissement ont, dans certains cas, été apportées au protocole : elles seront indiquées lorsque nous présenterons les résultats.

Signalons pour terminer que pour mener à bien les expériences, il a fallu résoudre l'important problème de la réduction de l'entrefer de la cellule de mesure avec la température. Nous y sommes parvenus en contrôlant les coefficients de dilatation thermique de tous les constituants de la cellule.

## 5.3 Résultats et discussion

Nous présentons en premier lieu les expériences menées sur les dispersions de particules de silice dans la trans-décaldine, puis celles effectuées sur le PDMS seul, et enfin celles concernant les PDMS chargés. La discussion des résultats des expériences sur les PDMS chargés s'appuiera à la fois sur les résultats obtenus sur les systèmes de PDMS et de particules de silice dans la trans-décaldine, et sur ceux obtenus par d'autres auteurs, notamment Collin et Martinoty.

### 5.3.1 Dispersion de particules de silice dans la trans-décaldine

Les résultats concernant la dispersion de particules de silice dans la trans-décaldine concentrée à 2% sont résumés sur la Figure 5.7. Nous avons représenté sur cette Figure une série de spectres de  $G^*(\omega)$ , obtenus à différentes épaisseurs d'échantillons, en suivant le protocole décrit dans le paragraphe 5.2.

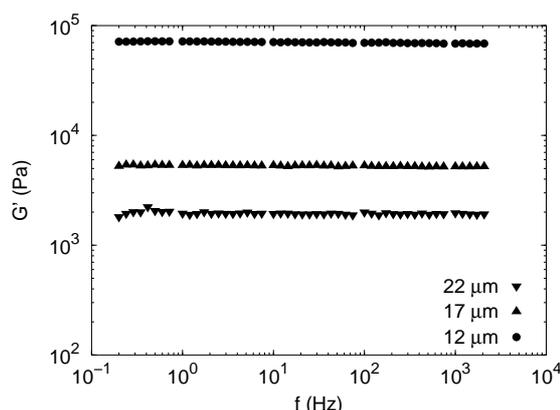


FIG. 5.7 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules de silice dans la trans-décaldine à 2%. Chaque courbe correspond à une expérience, effectuée pour une épaisseur d'échantillon donnée. Quelle que soit l'épaisseur, aucune composante  $G''(\omega)$  n'est mesurable.

De manière générale, aucune réponse viscoélastique n'est mesurable lorsque l'épaisseur est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Cette observation est compatible avec celles rapportées par Kawaguchi *et al.* [14] pour des expériences effectuées sur un rhéomètre classique, c'est à dire avec des épaisseurs d'échantillons de l'ordre du millimètre. On voit en effet sur la Figure 5.5 que la réponse élastique obtenue par ces auteurs est d'autant plus importante que la concentration est importante, et qu'elle est de l'ordre de  $10^2$  Pa pour une concentration de 5,7% en silice. Puisque la sensibilité du piézorhéomètre est d'environ  $10^2$  Pa, il est donc attendu de n'observer aucune réponse mesurable pour une concentration de 2% en silice.

Pour les épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de microns, une réponse apparaît. On voit sur la Figure 5.7 que, dans tous les cas, aucune composante  $G''(\omega)$  n'est mesurable et qu'aucune relaxation n'est observée sur la composante  $G'(\omega)$  dans notre fenêtre expérimentale. Ces allures de spectres sont comparables à celles données par Kawaguchi *et al.*, et elles s'expliquent par la

très faible viscosité du solvant ainsi que par l'absence de chaînes polymères dans le système. Le point nouveau concerne la présence d'une réponse de type solide de plus de  $10^3$  Pa pour une concentration de 2%. On peut, de plus, observer sur la Figure 5.7 que la valeur du module élastique mesuré augmente lorsque l'on diminue l'épaisseur de l'échantillon. Il s'agit, à une autre échelle, d'un effet comparable à celui rapporté par Kawaguchi *et al.* lorsque la concentration en particules augmente (voir Figure 5.5).

Il est important de préciser que des expériences-test ont été réalisées sur de la trans-décaline pure pour toutes les épaisseurs, et qu'elles n'ont jamais permis d'observer une réponse viscoélastique mesurable : les comportements rapportés ici sont donc bien liés aux particules de silice, et non à un effet parasite lié à la cellule de mesure. L'ensemble des observations suggère que la dispersion étudiée est constituée d'agrégats de particules de silice, présentant une distribution de taille allant jusqu'à quelques dizaines de microns. Ainsi, plus l'épaisseur est faible, et plus le nombre d'agrégats de particules "percolants" (c'est à dire en contact avec les lames porte-échantillon du piézorhéomètre) est important, d'où une réponse élastique plus importante.

Ce résultat permet donc de compléter ceux rapportés par d'autres auteurs, en précisant le mécanisme de formation d'un réseau de particules. Ce résultat est également important, à titre de référence, pour la suite de notre étude sur les fondus de PDMS chargés avec des particules de silice : il montre que des agrégats de particules de quelques dizaines de microns peuvent exister dans des mélanges concentrés à 2% en silice.

### 5.3.2 PDMS seul

Il est clair que la caractérisation des propriétés rhéologiques propres du PDMS est un préalable indispensable à l'étude des propriétés rhéologiques de dispersions de particules de silice dans ce polymère. Nous avons effectué des expériences en fonction de la température sur du PDMS en suivant le protocole décrit dans le paragraphe 5.2, avec  $T_{\max} \simeq 20^\circ\text{C}$  et  $T_{\min} \simeq -17^\circ\text{C}$ . Ces expériences nous ont permis de savoir si des effets liés à la transition vitreuse, similaires à ceux mis en évidence par Collin et Martinoty [25] sur le polystyrène, apparaissent dans le cas du PDMS.

Les résultats obtenus avec ce composé sont, de manière générale, difficilement reproductibles : certaines expériences permettent d'observer, aux plus basses températures, un plateau basse fréquence sur  $G'(\omega)$ , mais dans la majorité des cas, la réponse basse fréquence demeure presque identique à la réponse d'écoulement classiquement attendue pour un polymère. Les deux spectres de la Figure 5.8 sont des exemples des résultats le plus souvent obtenus. Ces spectres ont été réalisés au cours d'un cycle de mesures pendant lequel la température était progressivement réduite, alors que l'épaisseur de l'échantillon était fixée à  $L = 27 \mu\text{m}$ . On voit sur le spectre de gauche qu'à une température de  $17,3^\circ\text{C}$ , la partie basse fréquence de la réponse

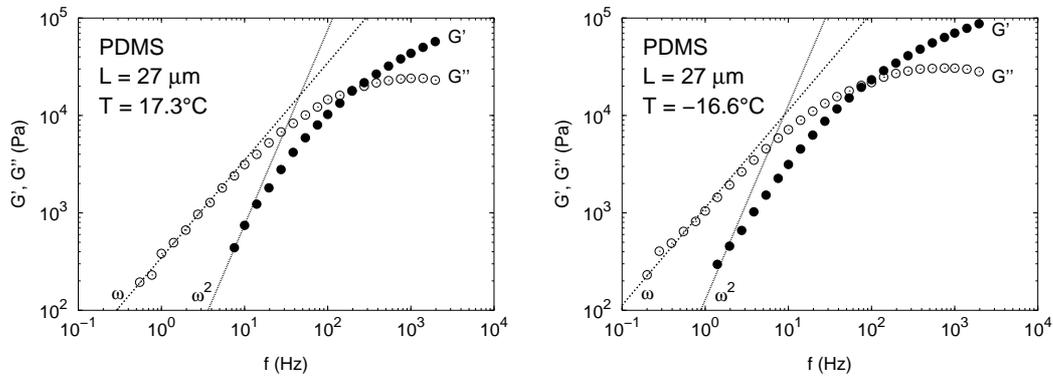


FIG. 5.8 – Spectres obtenus pour le PDMS non chargé, pour une épaisseur  $L = 27 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 17,3^\circ\text{C}$  à gauche et  $T = -16,6^\circ\text{C}$  à droite.

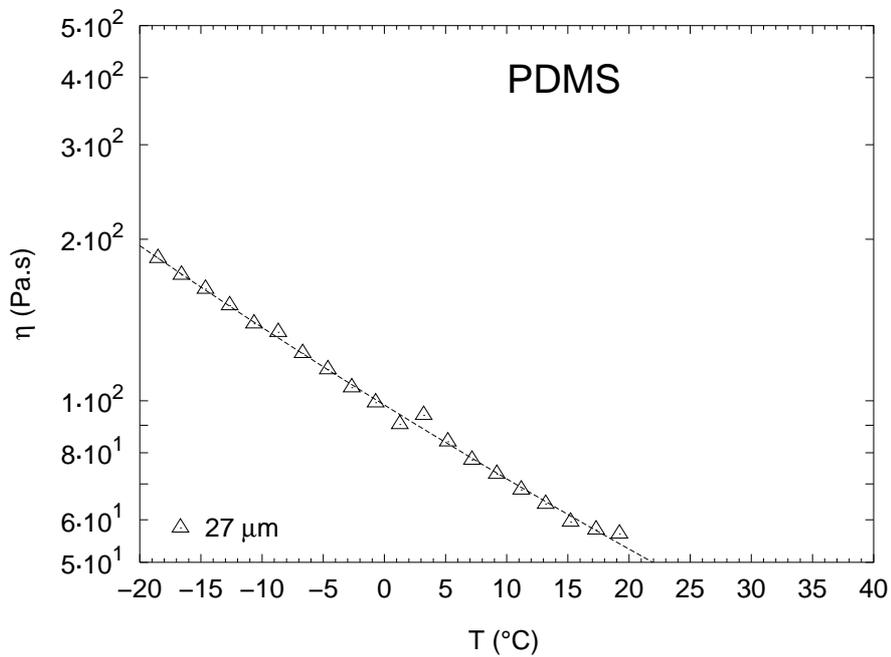


FIG. 5.9 – Variation de la viscosité  $\eta$  en fonction de la température  $T$  pour le PDMS non-chargé, à une épaisseur  $L = 27 \mu\text{m}$ . L'ajustement présenté a été effectué avec la loi WLF donnée par la relation 5.2.

est de type  $G'(\omega) \propto \omega^2$  et  $G''(\omega) \propto \omega$  : il s'agit d'une réponse d'écoulement. Sur le spectre de droite, obtenu pour une température de  $-16,6^\circ\text{C}$ , on constate que le comportement basse fréquence de  $G'(\omega)$  ne correspond plus tout à fait à un comportement d'écoulement, mais que la limite basse fréquence de la fenêtre expérimentale, ainsi que la sensibilité du piézorhéomètre, nous empêchent de mettre clairement en évidence la présence d'un plateau basse fréquence.

Notons que, dans toutes les expériences, les variations de la viscosité  $\eta$  avec la température correspondent à des comportements de type WLF. Ces comportements sont classiquement rapportés dans la littérature pour du PDMS, dans le cadre d'études de rhéologie effectuées pour de grandes épaisseurs d'échantillon. Un exemple de variation de  $\eta$  est présentée sur la Figure 5.9. L'ajustement en pointillé a été effectué à l'aide de la loi WLF donnée par la relation 5.2, et les paramètres obtenus sont compatibles avec ceux rapportés par Barlow *et al.* [29].

Puisque la partie basse fréquence de la réponse  $G'(\omega)$  s'écarte, lorsque la température diminue, du comportement  $G'(\omega) \propto \omega^2$ , nous n'avons pas pu déterminer la variation thermique du temps caractéristique  $\tau$ . Puisqu'il en est de même dans le cas des échantillons de PDMS chargés par des particules de silice, nous ne discuterons pas, de manière générale, les variations de  $\tau$ .

Il ressort des études menées sur le PDMS que des effets de la même nature que ceux mis en évidence sur le polystyrène par Collin et Martinoty semblent pouvoir être observés, mais de manière non reproductible. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que nos expériences sont réalisées au mieux  $100^\circ\text{C}$  au dessus de la température de transition vitreuse du PDMS ( $T_g = -120^\circ\text{C}$ ), alors que dans le cas du polystyrène, aucun module élastique n'est observé pour des températures supérieures à  $T_g + 70^\circ\text{C}$ . Cette observation explique la difficulté de créer, pour chaque expérience, de bonnes conditions d'ancrage du PDMS sur la silice des lames porte-échantillon. Signalons en particulier que le mode opératoire consistant à préparer l'état de surface des lames avec une pseudo-brosse n'a pas permis d'améliorer sensiblement la reproductibilité des expériences effectuées sur le PDMS. Nous devons en déduire qu'il n'a pas permis d'améliorer significativement l'ancrage de ce composé. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

Les expériences sur les dispersions de particules dans la trans-décaline et sur le PDMS vont nous permettre d'interpréter celles sur les PDMS chargés. En effet, si ces dernières conduisent à l'observation de réponses de type élastiques basse fréquence, deux phénomènes différents pourront être impliqués. Le premier sera associé à la formation d'un réseau de particules de silice, modifié par la présence de PDMS. Le second correspondra à un effet de renforcement par les particules, soit des amas élastiques pré-vitreux présents dans le PDMS, soit des conditions d'ancrage du PDMS sur la surface des lames porte-échantillon.

### 5.3.3 PDMS chargés

Nous présentons et discutons dans ce paragraphe l'ensemble des résultats concernant les PDMS chargés. Nous décrivons d'abord le cas de la concentration de 1% en particules de silice, puis celui de la concentration de 2%. Pour terminer, nous proposons un essai de modélisation, qui permet d'interpréter qualitativement nos résultats.

#### Dispersion de particules de silice dans le PDMS (concentration 1%)

Les expériences sur les dispersions de particules de silice dans le PDMS à 1% ont été effectuées en suivant le protocole décrit dans la partie 5.2, avec  $T_{\max} \simeq 31^\circ\text{C}$  et  $T_{\min} \simeq -16^\circ\text{C}$ . Selon les épaisseurs, des comportements très différents ont été observés.

Aux "grandes" épaisseurs, tout d'abord, le comportement est comparable à celui obtenu sur le PDMS. La Figure 5.10 regroupe deux spectres de  $G^*(\omega)$  obtenus pour l'épaisseur  $L = 37 \mu\text{m}$  et les températures  $T = 31,3^\circ\text{C}$  et  $T = -16,6^\circ\text{C}$ , respectivement à gauche et à droite. On constate qu'à  $31,3^\circ\text{C}$ , la réponse est de type écoulement, et qu'à  $-16,6^\circ\text{C}$ , un palier basse fréquence commence à se former sur  $G'$ , comme dans le cas du PDMS (voir Figure 5.8, à droite).

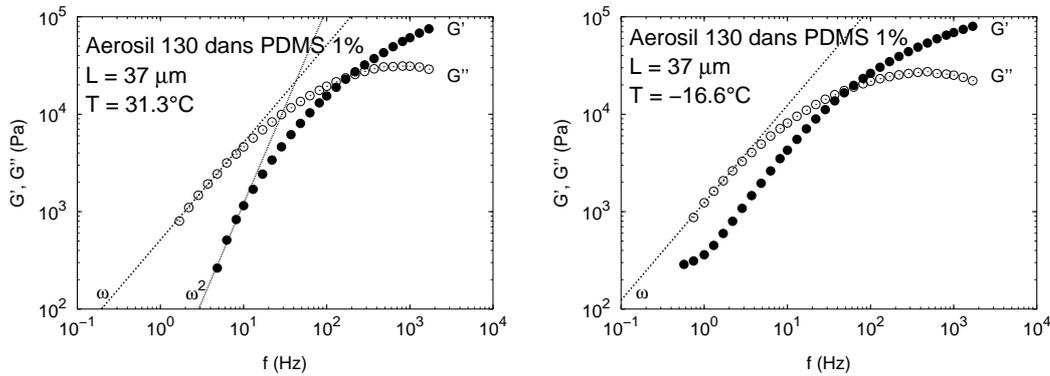


FIG. 5.10 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 1%, pour une épaisseur  $L = 37 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 31,3^\circ\text{C}$  à gauche et  $T = -16,6^\circ\text{C}$  à droite.

Pour une épaisseur "intermédiaire", un comportement comparable est observé, mais il devient possible de le quantifier. Les spectres de la Figure 5.11 correspondent à différentes étapes du cycle de mesures réalisé pour  $L = 25 \mu\text{m}$ , soit respectivement pour  $T = 31,2^\circ\text{C}$  en haut à gauche,  $T = 5,2^\circ\text{C}$  en haut à droite,  $T = -16,4^\circ\text{C}$  en bas à gauche et  $T = 31,1^\circ\text{C}$  en bas à droite, après avoir réchauffé l'échantillon. On constate que la réponse passe progressivement d'une réponse d'écoulement à une réponse de type élastique à basse fréquence, caractérisée par un palier  $G_p$  sur le module  $G'(\omega)$ . Par ailleurs, lorsque l'on réchauffe l'échantillon jusqu'à la température de départ, la réponse élastique disparaît, et l'on retrouve le comportement d'écoulement initial.

Pour une épaisseur "faible", les résultats sont différents. Les spectres de la Figure 5.12

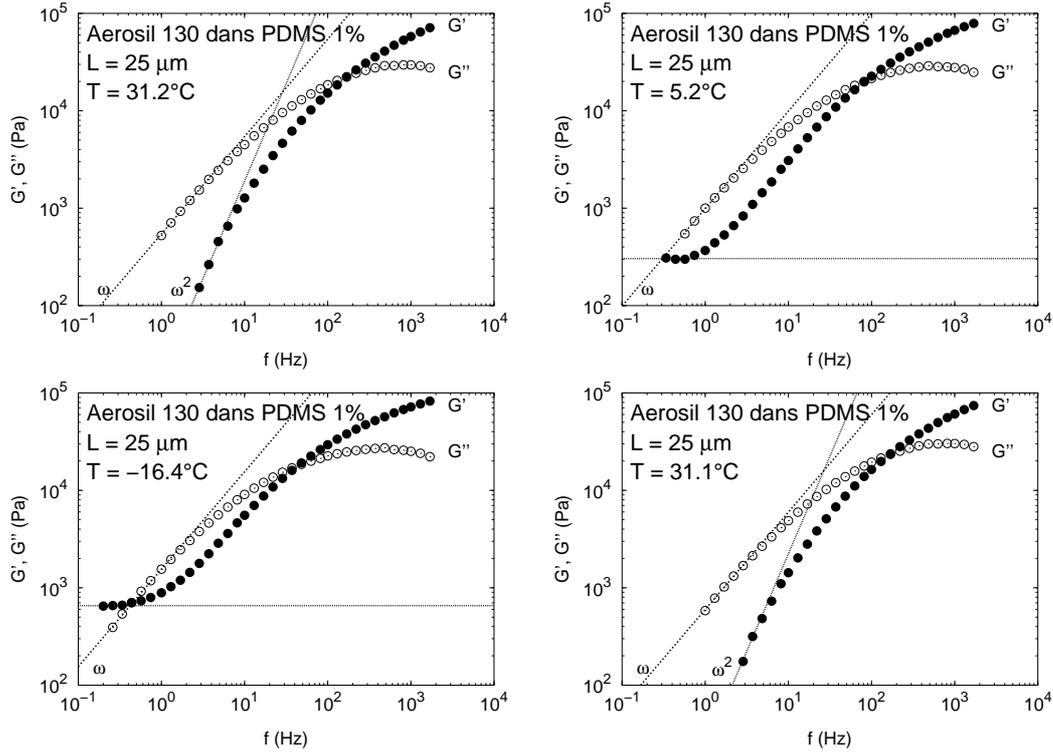


FIG. 5.11 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 1%, pour une épaisseur  $L = 25 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 31,2^\circ\text{C}$  en haut à gauche,  $T = 5,2^\circ\text{C}$  en haut à droite,  $T = -16,4^\circ\text{C}$  en bas à gauche et  $T = 31,1^\circ\text{C}$  en bas à droite. Le spectre en bas à droite a été obtenu une fois l'étape de refroidissement progressif terminée, et après avoir ramené l'échantillon à haute température.

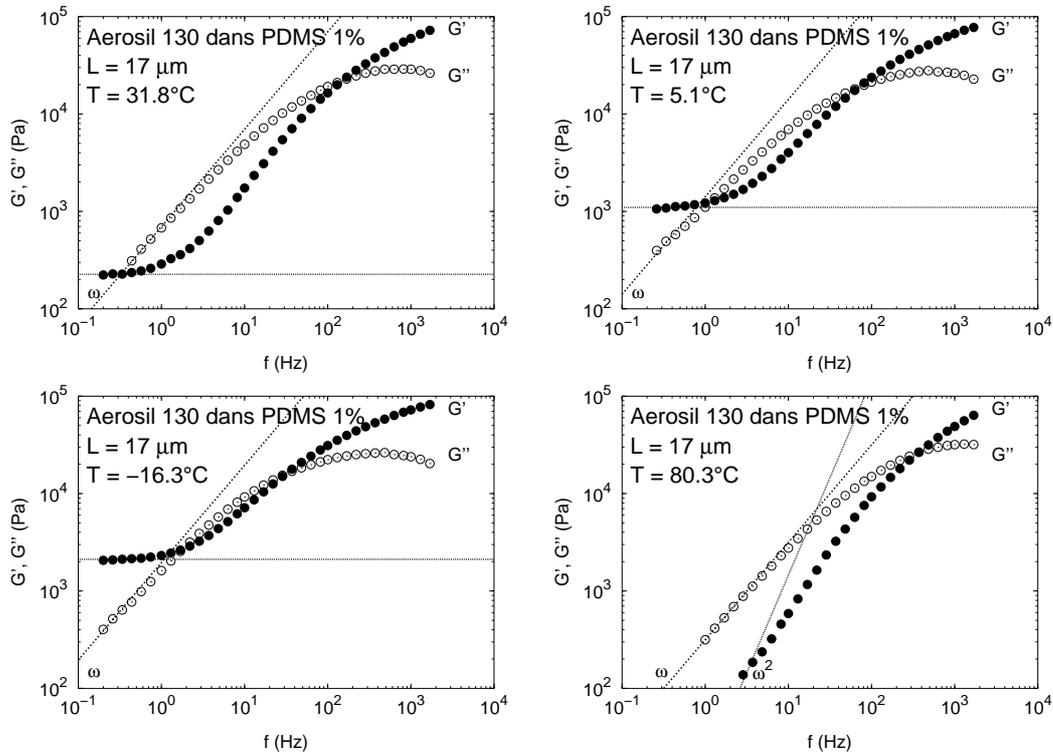


FIG. 5.12 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 1%, pour une épaisseur  $L = 17 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 31,8^\circ\text{C}$  en haut à gauche,  $T = 5,1^\circ\text{C}$  en haut à droite,  $T = -16,3^\circ\text{C}$  en bas à gauche et  $T = 80,3^\circ\text{C}$  en bas à droite. Le spectre en bas à droite a été obtenu une fois l'étape de refroidissement progressif terminée, et après avoir ramené l'échantillon à haute température.

correspondent à différentes étapes du cycle de mesures réalisé pour  $L = 17 \mu\text{m}$ , soit respectivement pour  $T = 31,8^\circ\text{C}$  en haut à gauche,  $T = 5,1^\circ\text{C}$  en haut à droite,  $T = -16,3^\circ\text{C}$  en bas à gauche et  $T = 80,3^\circ\text{C}$  en bas à droite, après avoir rechauffé l'échantillon. On observe qu'une réponse élastique basse fréquence est présente dès la température à laquelle le cycle de mesure débute, et qu'elle devient de plus en plus importante lorsque la température diminue. Par contre, contrairement à ce qui a été observé au cours du cycle de mesures effectué pour  $25 \mu\text{m}$ , on ne parvient pas à obtenir une réponse d'écoulement en réchauffant l'échantillon, jusqu'à une température  $T \simeq 80^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des cycles de mesures effectués pour  $25 \mu\text{m}$  et  $17 \mu\text{m}$ , les valeurs de  $G_p$  ont été mesurées en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.13. La courbe obtenue pour  $25 \mu\text{m}$  peut être ajustée avec une loi du type

$$G_p(T) = G_p(T_g) \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_g} \right)^t \quad (5.4)$$

avec  $t = 0,95$ ,  $T_c = 22,2^\circ\text{C}$  et  $G_p(T_g) = 2,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ . Notons que la valeur de l'exposant  $t$  est à prendre avec précautions, puisque qu'il n'existe pas de point expérimental au voisinage de  $T = T_c$ . Précisons en particulier que les données expérimentales peuvent également être ajustées avec  $t = 1,15$ , comme dans le cas de l'étude sur le polystyrène [25]. Nous pouvons ainsi seulement conclure que l'exposant obtenu est de l'ordre de l'unité. Signalons que, dans l'optique d'une modélisation des comportements obtenus, le fait que  $t$  soit supérieur ou inférieur à 1 est d'une grande importance. En effet, dans le cas  $t < 1$ , la pente de  $G_p(T)$  lorsque  $T \rightarrow T_c$  est verticale, alors qu'elle est horizontale dans le cas  $t > 1$ .

Une loi de puissance telle que celle de l'équation 5.4 ne permet en revanche pas d'ajuster la courbe obtenue pour  $17 \mu\text{m}$ , dans laquelle  $G_p(T)$  décroît d'abord assez rapidement, puis plus lentement avec la température. Cette observation est en accord avec les informations que donnent les spectres de  $G^*(\omega)$ , d'après lesquelles la réponse élastique basse fréquence ne disparaît jamais complètement lorsque la température augmente.

L'ensemble de ces résultats suggère que deux types de phénomènes physiques sont à l'origine des réponses élastiques basse fréquence observées sur ce PDMS chargé. Nous constatons en effet que les comportements observés pour les épaisseurs de  $37$  et  $25 \mu\text{m}$  sont identiques à ceux rapportés par Collin et Martinoty dans le polystyrène, c'est à dire que, lorsque la température diminue, une réponse de type élastique basse fréquence remplace progressivement la réponse d'écoulement, cette transition intervenant à une température d'autant plus importante que l'épaisseur est faible. De plus, la loi de puissance qui permet d'ajuster les variations du palier élastique  $G_p(T)$  avec la température présente un exposant d'environ 1, comme dans le cas du polystyrène. Il apparaît donc logique d'associer la réponse élastique observée à la présence d'amas pré-vitreux propres au fondu de polymère.

Pour l'épaisseur de  $17 \mu\text{m}$ , la réponse de type élastique basse fréquence ne disparaît jamais, et les variations de  $G_p(T)$  ne suivent plus la même loi. Puisque nous avons montré que

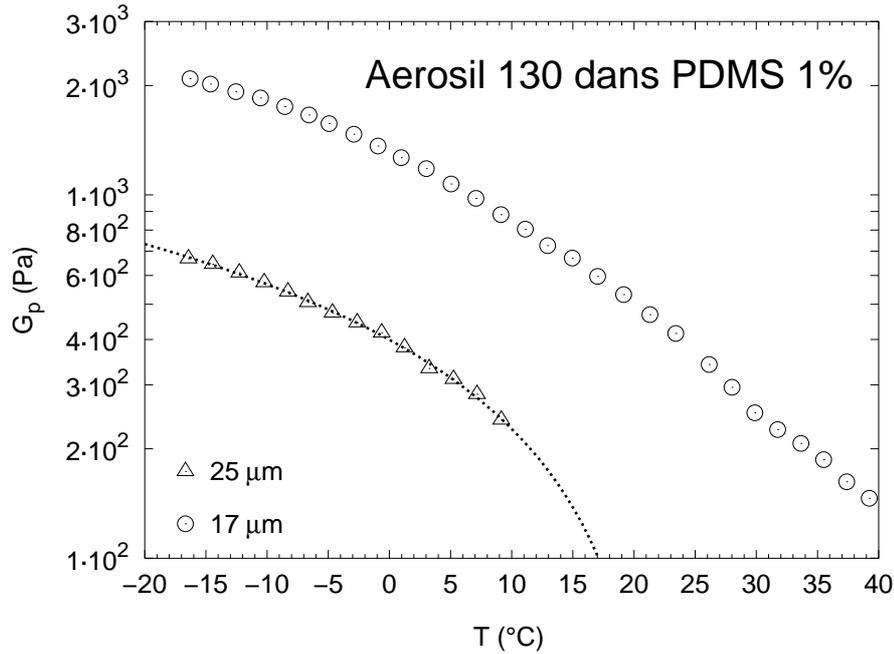


FIG. 5.13 – Module élastique du plateau basse fréquence  $G_p$  en fonction de la température  $T$  pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 1%. La courbe correspondant à l'épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  est ajustée avec la loi  $G_p(T) = G_p(T_g) \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_g} \right)^t$ . La courbe correspondant à l'épaisseur de 17  $\mu\text{m}$  ne peut pas être ajustée par une loi de ce type.

les réseaux de particules de silice se forment à partir d'amas dont la taille est de plusieurs dizaines de microns pour une concentration de 2% de silice dans un solvant «neutre» pour la silice (c'est à dire non polaire), nous pouvons suggérer que les réseaux "particules-polymère" décrits par Aranguren *et al.* [9] se forment également à partir d'amas. Lorsque l'épaisseur des échantillons étudiés devient comparable à la taille de ces amas, une composante associée à leur élasticité s'ajoute à la réponse viscoélastique des composés. On attribue alors le premier régime de décroissance rapide de  $G_p(T)$  aux amas pré-vitreux, et le régime de décroissance plus lente aux amas de "particules-polymère". Précisons que, malgré le fait que ces derniers sont associés par des liaisons hydrogènes, leurs propriétés élastiques peuvent dépendre de la température, par l'intermédiaire la mobilité des chaînes servant de lien entre les particules, qui est fortement influencée par la température. Puisque la variation avec la température de la composante "particules-polymère" n'est pas connue, nous ne pouvons pas proposer d'ajustement de la courbe de  $G_p(T)$  obtenue à 17  $\mu\text{m}$ .

Puisque nous avons identifié les différents comportements relevés, nous pouvons maintenant tenter de préciser l'influence des particules de silice sur les amas pré-vitreux. Signalons d'abord une observation capitale : les expériences sur les PDMS chargés sont plus reproductibles que celles sur le PDMS nu. Ce résultats suggère que les particules de silice, soit jouent un rôle de renforcement sur les amas pré-vitreux en modifiant de façon hétérogène la répartition

du volume libre dans le fondu, soit améliorent l'ancrage des échantillons sur les lames de la cellule de mesure. L'effet d'amélioration de l'ancrage peut provenir d'une interaction plus forte entre la pseudo-brosse et les systèmes constitués de charges de silice et de polymère, qui sont fortement hétérogènes.

En limitant la discussion à ce point, nous pouvons dire que les comportements élastiques basse fréquence observés à épaisseur intermédiaire sont les effets pré-vitreux propres du PDMS, qui sont mieux et plus facilement observés du fait de la présence des particules. Pour tenter de mieux comprendre le rôle des particules, nous avons étudié une dispersion plus concentrée de particules dans du PDMS.

### Dispersion de particules de silice dans le PDMS (concentration 2%)

Les expériences sur les dispersions de particules de silice dans le PDMS à 2% ont été effectuées en suivant le protocole décrit dans la partie 5.2, avec  $T_{\max} \simeq 31^\circ\text{C}$  et  $T_{\min} \simeq -11^\circ\text{C}$ . Pour des épaisseurs d'échantillons allant de 53 à 25  $\mu\text{m}$ , des comportements classiques d'écoulement ont toujours été observés. Pour permettre la comparaison avec le cas du PDMS chargé concentré à 1%, nous présentons sur les Figures 5.14 et 5.15 les spectres relevés aux températures extrêmes pour les épaisseurs de 33 et 25  $\mu\text{m}$ , soit respectivement  $30,6^\circ\text{C}$  et  $-10,6^\circ\text{C}$  à gauche et à droite pour la Figure 5.14 et  $30,7^\circ\text{C}$  et  $-10,7^\circ\text{C}$  à gauche et à droite pour la Figure 5.15. On constate que, par rapport aux expériences sur le composé concentré à 1%, la dynamique associée aux amas pré-vitreux a disparu.

La réponse observée à 16  $\mu\text{m}$  est différente, et s'apparente plus à celle obtenue à 17  $\mu\text{m}$  pour le composé concentré à 1% en silice. Les spectres de la Figure 5.16 correspondent à différentes étapes du cycle de mesures réalisé pour  $L = 16 \mu\text{m}$ , soit respectivement pour  $T = 30,6^\circ\text{C}$  en haut à gauche,  $T = 5,1^\circ\text{C}$  en haut à droite,  $T = -10,6^\circ\text{C}$  en bas à gauche et  $T = 45,3^\circ\text{C}$  en bas à droite, après avoir réchauffé l'échantillon. La réponse élastique basse fréquence à peine sensible à  $30,6^\circ\text{C}$ , augmente lorsque la température diminue, mais la valeur de  $G_p$  est assez difficile à déterminer, dans la mesure où le plateau basse fréquence est presque entièrement rejeté hors de la fenêtre expérimentale. Lorsque l'on chauffe l'échantillon à la fin du cycle de mesure, on constate qu'à  $45,3^\circ\text{C}$ , la réponse n'est toujours pas de type écoulement.

Les variations de  $G_p$  avec la température sont présentées sur la Figure 5.17. Le fait que la courbe ne soit pas régulière s'explique par la difficulté de mesurer précisément la valeur du plateau de  $G'(\omega)$  sur les spectres en fréquence. On constate néanmoins clairement que l'allure obtenue n'est pas compatible avec la loi de puissance caractéristique des amas pré-vitreux.

Les expériences effectuées sur les dispersions de particules de silice dans le PDMS à 2% montrent donc que des amas "particules-polymère" sont présents sur ces composés, mais que les amas pré-vitreux ont disparu. Ces résultats indiquent que les particules de silice jouent ici un rôle destructeur sur les amas élastiques associés à la transition vitreuse. On peut penser

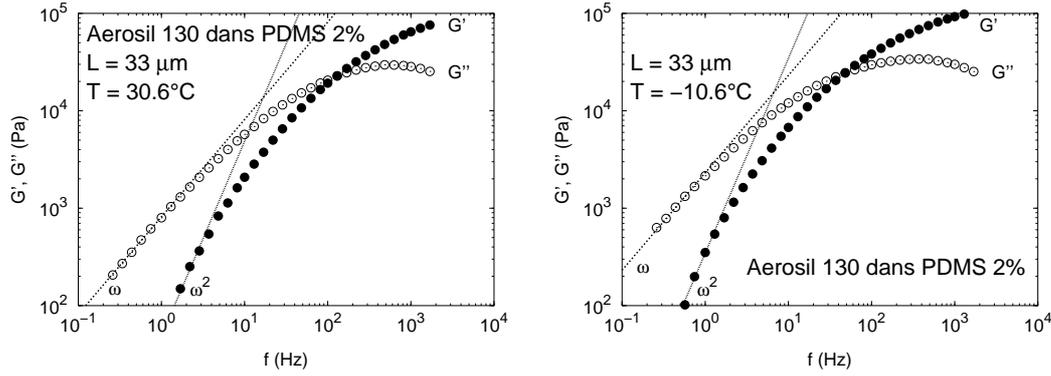


FIG. 5.14 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 2%, pour une épaisseur  $L = 33 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 30,6^\circ\text{C}$  à gauche et  $T = -10,6^\circ\text{C}$  à droite.

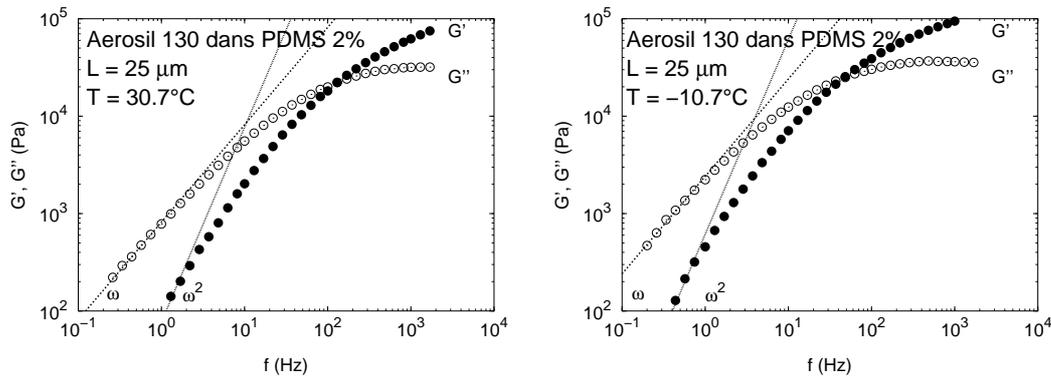


FIG. 5.15 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 2%, pour une épaisseur  $L = 25 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 30,7^\circ\text{C}$  à gauche et  $T = -10,7^\circ\text{C}$  à droite.

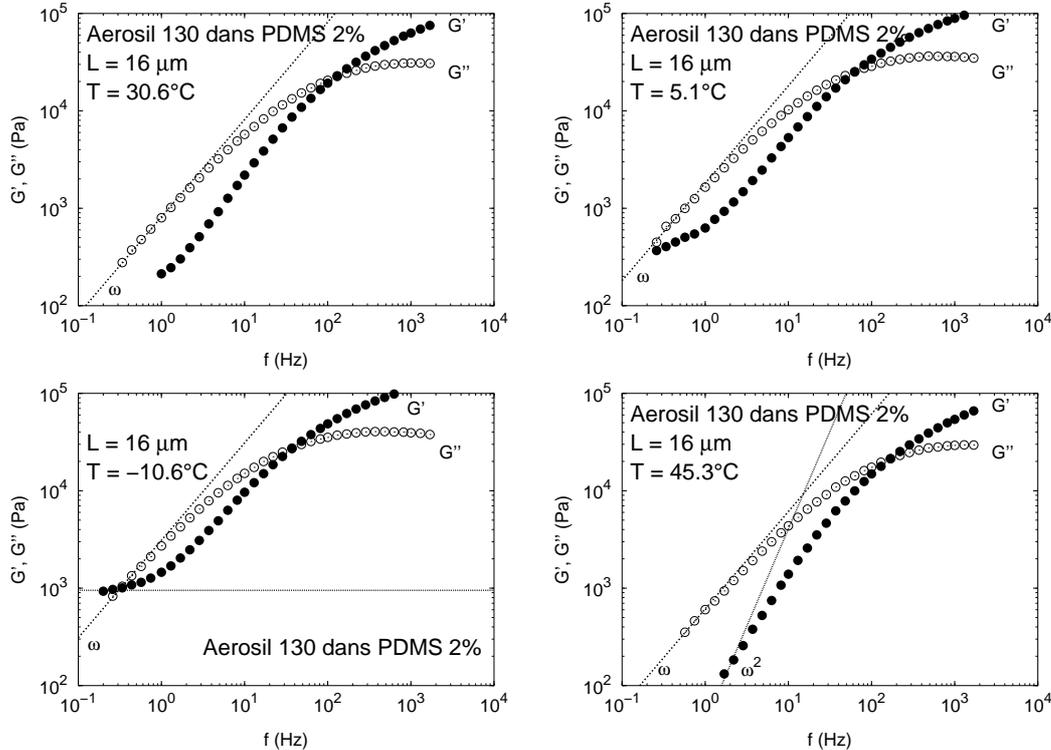


FIG. 5.16 – Spectres obtenus pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 2%, pour une épaisseur  $L = 16 \mu\text{m}$ . Les températures sont respectivement  $T = 30,6^\circ\text{C}$  en haut à gauche,  $T = 5,1^\circ\text{C}$  en haut à droite,  $T = -10,3^\circ\text{C}$  en bas à gauche et  $T = 45,3^\circ\text{C}$  en bas à droite. Le spectre en bas à droite a été obtenu une fois l'étape de refroidissement progressif terminée, et après avoir ramené l'échantillon à haute température.

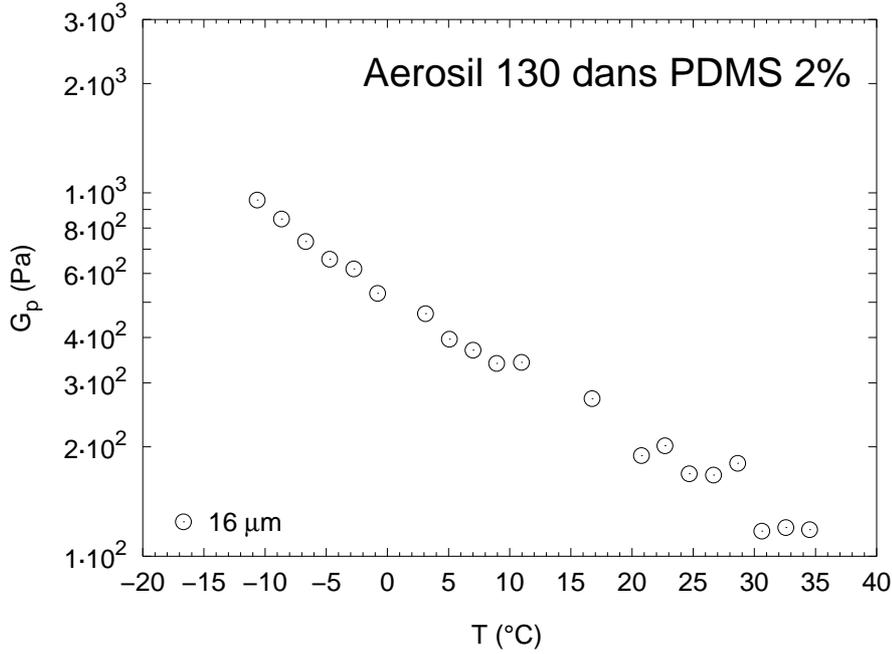


FIG. 5.17 – Module élastique du plateau basse fréquence  $G_p$  en fonction de la température  $T$  pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 2% pour une épaisseur de  $16 \mu\text{m}$ . La courbe ne peut pas être ajustée par une loi de puissance.

que la présence des particules en forte concentration conduit à réduire la taille de ces amas en répartissant de façon plus homogène le volume libre.

En résumé, nous avons vu que la présence de particules de silice en petite quantité permet de mieux mettre en évidence les effets originaux liés à la transition vitreuse, mais qu'une trop grande quantité de silice les fait disparaître. Nous avons également vu que des amas "particules-polymère" de taille micrométrique se forment à partir de faibles concentrations en silice. Pour réaliser une étude plus détaillée de ces structures, il conviendrait d'utiliser des systèmes suffisamment concentrés en silice pour s'affranchir des amas associés à la transition vitreuse.

### Essai de modélisation

L'essai de modélisation que nous proposons consiste à considérer la réponse des systèmes chargés comme celle de l'association en parallèle d'un fondu de polymères, et d'un gel formé par les particules de silice et les chaînes polymères adsorbées sur leur surface. Dans un tel modèle, la réponse  $G^*(\omega)$  mesurée s'écrit

$$G^*(\omega) = \chi G_g^*(\omega) + (1 - \chi) G_p^*(\omega) \quad (5.5)$$

où  $G_g^*(\omega)$  représente la réponse du gel et  $G_p^*(\omega)$  celle du polymère. Nous avons introduit une pondération  $\chi$ , qui est définie par  $\chi = s/S$ , où  $S$  est la surface totale de l'échantillon en contact avec les lames du piézorhéomètre et  $s$  la surface de gel en contact simultanément avec les deux

lames. Il est clair que  $\chi = 0$  lorsque la réponse est uniquement celle du polymère, et que  $\chi = 1$  lorsqu'elle est uniquement celle du gel. Notons de plus que  $\chi$  doit augmenter lorsque l'épaisseur diminue, puisque le nombre d'amas du gel "percolant" est d'autant plus important que l'épaisseur est faible.

Voyons maintenant à quelle expression de la réponse mesurée à basse fréquence nous conduit ce modèle. Nous savons que la réponse basse fréquence du gel est donnée par

$$G'_g(\omega) = G_{pg} \quad \text{et} \quad G''_g(\omega) = \omega\eta_g \quad (5.6)$$

où  $G_{pg}$  est le module élastique du gel, et  $\eta_g$  sa viscosité. Les études sur le polystyrène conduisent par ailleurs à écrire la réponse basse fréquence du fondu de polymère de la manière suivante

$$G'_p(\omega) = \eta_p\tau_p\omega^2 + G_{pa} \quad \text{et} \quad G''_p(\omega) = \omega\eta_p \quad (5.7)$$

où  $\eta_p$  et  $\tau_p$  sont la viscosité et le temps de relaxation du polymère et où  $G_{pa}$  est la valeur du palier élastique correspondant aux amas pré-vitreux propres au fondu de polymère (on note que leur contribution à  $G''_p(\omega)$  est nulle puisqu'il s'agit de modes gelés). En conséquence, la partie basse fréquence de la réponse mesurée s'écrit :

$$G'(\omega) = \chi [G_{pg} - G_{pa} - \eta_p\tau_p\omega^2] + G_{pa} + \eta_p\tau_p\omega^2 \quad (5.8)$$

$$G''(\omega) = \omega [\chi(\eta_g - \eta_p) + \eta_p] \quad (5.9)$$

Nous allons maintenant voir comment les équations 5.8 et 5.9 permettent de décrire qualitativement l'ensemble des résultats obtenus.

Vérifions d'abord que les résultats concernant  $G'(\omega)$  sont compatibles avec l'équation 5.8. De manière générale, lorsque l'épaisseur de l'échantillon est importante, nous avons vu que  $\chi$  doit être voisin de 0, et nous savons (d'après les résultats obtenus sur le polystyrène) que  $G_{pa}$  est très faible : on observe donc seulement le comportement d'écoulement  $G'(\omega) = \eta_p\tau_p\omega^2$ . Lorsque l'épaisseur est fixée à une valeur d'environ 25  $\mu\text{m}$ , que nous pouvons appeler "intermédiaire", nous avons vu que, pour les deux concentrations en particules étudiées, la contribution à la réponse de type gel n'est pas observée : ceci signifie que  $\chi$  est toujours voisin de 0. Lorsque l'épaisseur d'échantillon vaut 16 ou 17  $\mu\text{m}$ , le gel contribue à la réponse mesurée : ceci implique que la valeur de  $\chi$  doit être nettement plus importante.

Vérifions maintenant que l'équation 5.9 permet de rendre compte des variations de la viscosité  $\eta$ . Nous présentons sur la Figure 5.18 les résultats obtenus pour la concentration de 2%. On observe que les valeurs de  $\eta$  sont quasiment identiques pour les épaisseurs de 53  $\mu\text{m}$ , 47  $\mu\text{m}$ , 33  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ , et qu'elles sont plus élevées pour l'épaisseur de 16  $\mu\text{m}$ . Or nous avons vu que,

pour cette épaisseur,  $\chi$  est suffisamment important pour que le gel contribue à la réponse sur  $G'(\omega)$ . Le gel doit donc également contribuer à la réponse sur  $G''(\omega)$ , et le fait que ceci entraîne une augmentation de la viscosité nous indique que  $\eta_g > \eta_p$ .

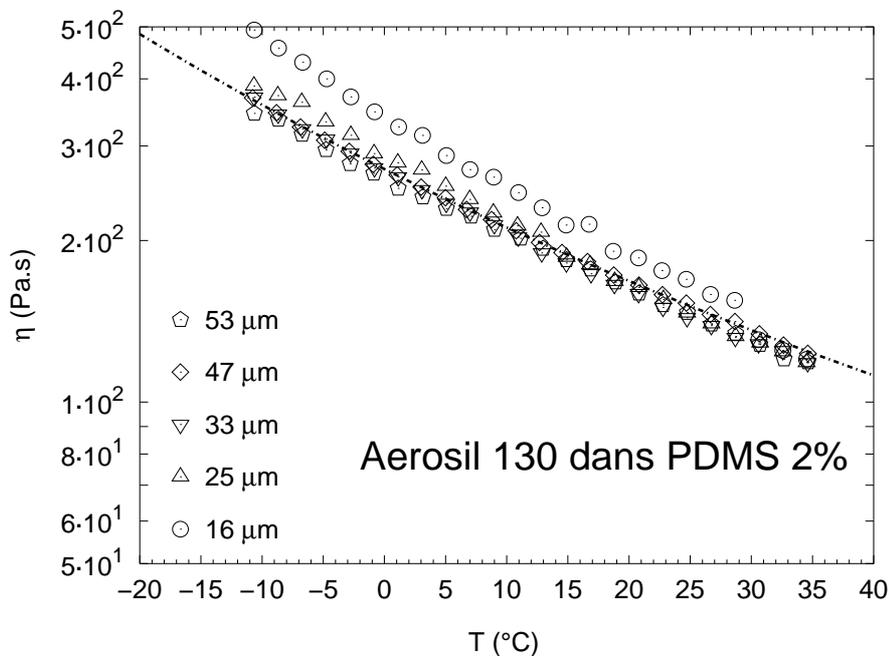


FIG. 5.18 – Variation de la viscosité  $\eta$  en fonction de la température  $T$  pour la dispersion de particules Aerosil 130 dans le PDMS à 2%. Les données correspondant aux épaisseurs comprises entre 53 et 25  $\mu\text{m}$  ont été ajustées par une loi de type WLF (équation 5.2). Les données correspondant à l'épaisseur de 16  $\mu\text{m}$  ne peuvent pas être ajustées avec une loi WLF.

Cet essai de modélisation permet donc de rendre compte des effets dus au gel formé par les particules de silice et les chaînes polymères adsorbées sur leur surface. D'autres expériences, effectuées avec de plus fortes concentrations en silice nous permettraient d'isoler, pour toutes les épaisseurs, la contribution des particules de silice, et de déterminer comment  $\chi$  varie avec l'épaisseur  $L$ .

## 5.4 Conclusion et perspectives

Les résultats de notre étude montrent bien l'intérêt que présentent des expériences de rhéologie effectuées en fonction du confinement imposé à l'échantillon. Nous avons en effet vu que, pour une concentration en particules de silice donnée, il est possible en réduisant l'épaisseur d'observer successivement la réponse classique d'écoulement d'un fondu de polymère, la réponse associée aux amas pré-vitreux, et la réponse associée à un gel de particules de silice.

Plus concrètement, il apparaît que cette étude apporte deux informations principales.

Premièrement, les résultats permettent de mieux comprendre le rôle des charges sur les fluctuations de densité associées à la transition vitreuse. Ces charges peuvent en effet, selon leur concentration, faire apparaître ou disparaître le module élastique correspondant aux amas pré-vitreux. L'apparition du module élastique, associée à une concentration en particules de silice de 1% peut être due, soit à un renforcement des amas par les charges, soit à une amélioration des conditions d'ancrage du fondu sur les lames du piézorhéomètre. Sa disparition, dans le cas d'une concentration en particules de silice de 2%, indique que les charges en forte concentration jouent un rôle destructeur sur les amas pré-vitreux. Il semble donc qu'une méthode pour étudier plus facilement les effets pré-vitreux consisterait à ajouter une faible concentration de charges au fondu.

Deuxièmement, les résultats montrent que des amas "particules-polymère" de taille micrométrique sont présents dans des composés très faiblement concentrés (1% et 2%). Une étude menée sur des mélanges de concentration supérieure à 2% devrait permettre de mieux comprendre la dynamique de la transition sol-gel associée au système "particules-polymère" en géométrie confinée.

Ce travail doit être considéré comme exploratoire, puisque les résultats que nous avons obtenus permettent à la fois de séparer nettement deux thèmes d'études, et de leur ouvrir la voie en fournissant des informations préliminaires.

## Références

- [1] G. Schorsch, L. Léger et J.-P. Cohen-Addad, *Pour la science*, **147**, 64 (1990).
- [2] G. M. S. El Shafei, dans E. Papirer *Adsorption on Silica Surfaces*, Marcel Dekker Inc., p. 35-62 (2000).
- [3] Y. Duchet, Thèse, Université Lyon 1 (1996).
- [4] L. Léger, H. Hervet et M. Deruelle, dans E. Papirer *Adsorption on Silica Surfaces*, Marcel Dekker Inc., p. 597-619 (2000).
- [5] L. Léger, E. Raphaël et H. Hervet, *Adv. Polymer Sci.*, **138**, 185 (1999).
- [6] M. Dorget, Thèse, Université Grenoble 1 (1995).
- [7] J.-P. Cohen-Addad, dans E. Papirer *Adsorption on Silica Surfaces*, Marcel Dekker Inc., p. 621-643 (2000).
- [8] R. S. Chahal et L. E. St. Pierre, *Macromolecules*, **2**, 193 (1969).
- [9] M. I. Aranguren, E. Mora, J. V. DeGroot Jr. et C. W. Macosko, *J. Rheol.*, **36**, 1165 (1992).
- [10] J. V. DeGroot Jr. et C. W. Macosko, dans P. Moldenaers and R. Keunings *Proceeding of the XI<sup>th</sup> Congress on Rheology, Brussels, Belgium, August 17-21 1992*, Elsevier, Amsterdam (1992).
- [11] M. I. Aranguren, *Polymer*, **39**, 4897 (1998).
- [12] J.-M. Piau, M. Dorget, J.-F. Palierne et A. Pouchelon, *J. Rheol.*, **43**, 305 (1999).
- [13] J. V. DeGroot Jr. et C. W. Macosko, *J. Coll. Interf. Science*, **217**, 86 (1999).
- [14] M. Kawaguchi, A. Mizutani, Y. Matsushita et T. Kato, *Langmuir*, **12**, 6179 (1996).
- [15] J. C. Castain et C. Allain, *Eur. Phys. B*, **10**, 61 (1999).
- [16] M. I. Aranguren, E. Mora, C. W. Macosko et J. Saam, *Rub. Chem. Technol.*, **67**, 820 (1994).
- [17] F. Clément, L. Bokobza, L. Monnerie et J. Varlet, *Les Cahiers de Rhéologie*, **16**, 39 (1999).
- [18] J.-P. Cohen-Addad, *Polymer*, **33**, 2762 (1992).
- [19] N. Morel, Thèse, Université Joseph Fourier (Grenoble) (1995).
- [20] E. Geissler, A.-M. Hecht, C. Rochas, F. Bley, F. Livet et M. Sutton, *Phys. Rev. E*, **62**, 1 (2000).
- [21] V. Arrighi, J. S. Higgins, A. N. Burgess et G. Floudas, *Polymer*, **39**, 6369 (1998).
- [22] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press (1999).
- [23] M. L. William, R. F. Landel et J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- [24] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymer*, John Wiley & Sons (1980).
- [25] D. Collin et P. Martinoty, à paraître dans *Physica A*.
- [26] L. Robert, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **J2730-1**.
- [27] G. Massey, Thèse, Université Paris 6 (1995).
- [28] J. Vig, dans K. L. Mittal *Treatise on Clean Surface Technology vol. 1*, Plenum Press, p. 1-26 (1987).
- [29] A. J. Barlow, G. Harrison et J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. of London*, **282**, 228 (1964).



# Conclusion



Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la conformation d'un polymère cristallin à chaînes latérales de type «peigne» et à la rhéologie en géométrie confinée d'un gel physique polymère et d'un polymère chargé par des particules solides.

### Conformation en solution diluée de polymères cristaux liquides à chaînes latérales de type «peigne» en fonction du taux de mésogènes greffés

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles nous ont permis d'évaluer, par la méthode de Zimm, le rayon de giration des PCLP étudiés : les résultats obtenus montrent clairement qu'il augmente lorsque le taux de mésogènes greffés varie de 0% à 100%. En considérant la présence des groupes latéraux comme un effet d'épaisseur, nous avons montré que le rayon de giration mesuré est presque identique à celui du squelette des chaînes, pour le degré de polymérisation étudié. Ceci implique que l'augmentation du rayon de giration observée est associée à une augmentation de la rigidité du squelette. Nous avons pu quantifier ce résultat en utilisant le modèle de la chaîne vermiciforme, et nous avons montré qu'entre le polymère sans groupes latéraux et le polymère totalement substitué,  $l_p$  augmente d'un facteur 3 à 5.

La mise en évidence de cette augmentation de la longueur de persistance du squelette des PCLP étudiés à l'état dilué lorsque le taux de mésogènes greffés augmente constitue le résultat important de ce travail. Il est à comparer aux résultats expérimentaux récents obtenus par d'autres auteurs, qui indiquent que la présence de mésogènes ne modifie pas significativement la rigidité de PCLP à l'état fondu. Ainsi, puisque l'augmentation de la longueur de persistance en solution est clairement une conséquence d'interaction intra-chaînes, il semble qu'une compensation entre des interactions intra et inter-chaînes soit responsable des valeurs quasiment inchangées de  $l_p$  en fondu. La longueur de persistance n'apparaît donc pas comme une propriété intrinsèque des polymères cristaux liquides à chaînes latérales.

### Rhéologie en géométrie confinée d'un gel physique polymère et d'un polymère chargé par des particules solides

L'étude menée sur le gel physique de PVC avait pour but de déterminer l'effet du confinement et du vieillissement sur les propriétés mécaniques de ce système. Nous avons caractérisé le vieillissement par l'évolution du plateau basse fréquence de la partie réelle du module de cisaillement,  $G_p$ . Les résultats obtenus en fonction du temps indiquent que  $G_p$  suit une loi de type logarithmique. Les résultats montrent également que  $G_p$  augmente lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue, alors que la cinétique de vieillissement reste la même. Enfin, l'exposant  $n$  associé au comportement haute fréquence du gel ( $G' \sim G'' \sim \omega^n$ ) est fonction de l'âge du

gel et de son épaisseur. Ces observations constituent des tests directs des prévisions du modèle de percolation et montrent que ce modèle, développé pour des gels chimiques, ne peut pas être étendu au gel physique que nous avons étudié. Au contraire des prédictions du modèle de percolation, nous avons observé qu'un gel confiné équivaut à un gel vieilli. Il est apparu qu'aucun modèle simple ne permet d'expliquer l'ensemble de nos résultats.

L'étude menée sur le PDMS chargé par des particules de silice avait pour but de préciser les mécanismes de formation des amas constitués par des particules et des chaînes polymères, ainsi que d'examiner l'influence de la nature du polymère et de la présence de charges solides sur le mode très basse fréquence associé à la transition vitreuse. Les résultats des expériences effectuées en fonction de la concentration en silice, de la température, et de l'épaisseur des échantillons apportent deux informations principales.

Ils permettent d'abord de préciser le rôle des charges sur les fluctuations de densité associées à la transition vitreuse. Ces charges peuvent en effet, selon leur concentration, faire apparaître ou disparaître le module élastique correspondant aux amas pré-vitreux. L'apparition du module élastique, associée à une concentration en particules de silice de 1% peut être due, soit à un renforcement des amas par les charges, soit à une amélioration des conditions d'ancrage du fondu sur les lames du piézorhéomètre. Sa disparition, dans le cas d'une concentration en particules de silice de 2%, indique que les charges en forte concentration jouent un rôle destructeur sur les amas pré-vitreux.

Les résultats montrent également que des amas "particules-polymère" de taille micrométrique sont présents dans des composés très faiblement concentrés (1% et 2%).

Ces deux études, effectuées à l'aide du piézorhéomètre, montrent bien l'intérêt que présentent des expériences de rhéologie réalisées en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les résultats obtenus conduisent en effet à renouveler la vision de la transition sol-gel des gels physiques. Ils mettent aussi en évidence, dans le domaine des fondus de polymères chargés, la présence d'un mode ultra-lent associé à la transition vitreuse, et la formation d'un gel de type "particules-polymères".

En ce qui concerne les gels physiques, d'autres travaux expérimentaux doivent être envisagés. Il paraît en effet nécessaire de savoir dans quelle mesure les effets observés dépendent de la structure du gel physique étudié. On peut donc proposer d'effectuer des études semblables sur :

- des gels formés par des microcristallites, mais ne présentant pas d'effets de complexation polymère/solvant, tels que des gels de PVC en solvant monoester, ou bien des gels de polyéthylène (PE), ou encore des gels d'alcool polyvinylique (PVA),

- des gels formés par des nodules, tels que des gels de polystyrène atactique (aPS),
- des gels formés par des structures en hélice, tels que des gels de gélatine.

Du point de vue théorique, il apparaît que les comportements observés présentent plus d'analogies avec la transition vitreuse qu'avec la transition sol-gel décrite en termes de percolation. Une description théorique nouvelle semble ainsi être nécessaire pour décrire précisément les propriétés des gels physiques.

En ce qui concerne les polymères chargés, deux types d'études expérimentales en géométrie confinée peuvent être proposées. Il semble en premier lieu qu'une méthode pour étudier plus facilement les effets pré-vitreux consisterait à ajouter une faible concentration de charges au fondu. En second lieu, une étude permettant de mieux comprendre la dynamique de la transition sol-gel associée au système "particules-polymères" semble possible si elle est menée sur des mélanges de concentration supérieure à 2%.





Cette thèse regroupe trois sujets distincts, mais qui portent tous sur des systèmes polymères.

Le premier est centré sur la question de la longueur de persistance  $l_p$  d'un polymère cristal liquide à chaînes latérales en peigne (PCLP). Il a pour origine une étude effectuée sur un PCLP à l'état de fondu montrant que  $l_p$  a une valeur pratiquement identique à celle du polymère «nu» correspondant. Cette observation surprenante nous a conduit à réaliser des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions diluées de PCLP. Les résultats obtenus montrent que  $l_p$  augmente significativement lorsque le taux de groupes latéraux greffés augmente. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus sur le fondu indique que la longueur de persistance dépend des interactions intra-chaîne et inter-chaîne.

Les deux autres sujets concernent les propriétés rhéologiques en géométrie confinée d'un gel physique polymère et d'un fondu de polymères chargé par des particules solides.

L'étude sur le gel physique, menée sur un gel de polychlorure de vinyle (PVC), a pour but de déterminer les effets du confinement et du vieillissement sur les propriétés mécaniques du gel. Les résultats obtenus montrent que les modèles de percolation ne s'appliquent pas, et qu'il existe une équivalence entre vieillissement et confinement du gel.

La dernière étude a été menée sur un fondu de polydiméthylsiloxane (PDMS), chargé par des particules de silice. Elle a pour but de déterminer les effets du confinement sur les propriétés mécaniques de ce système. Les résultats obtenus montrent que sa réponse basse fréquence passe d'un comportement d'écoulement à un comportement élastique lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue. Les expériences effectuées en fonction de la température et de la concentration en silice suggèrent que deux effets participent à la réponse élastique : l'un est dû à la percolation des amas de particules de silice, l'autre à la présence d'amas pré-vitreux dans le fondu.

**Mots-clés :** polymères cristaux liquides, diffusion de neutrons aux petits angles, rhéologie, gel de polychlorure de vinyle, percolation, vieillissement d'un gel physique, mélanges silice-polydiméthylsiloxane, transition vitreuse.

This thesis deals with three distinct subjects, all of which nevertheless concern polymeric systems.

The first is centered on the question of the persistence length  $l_p$  of a comb-like side-chain liquid crystal polymer (CLCP). It originates in a study carried out on a CLCP in the melt state showing that the value of  $l_p$  is practically identical to that of the corresponding "naked" polymer. This surprising observation led us to carry out small angle neutron scattering experiments on diluted solutions of CLCP. The results obtained show that  $l_p$  increases significantly when the rate of grafted side groups increases. Comparison of these results to those obtained on the melt indicates that the persistence length depends on the intra-chain and inter-chain interactions.

The two other subjects relate to the rheological properties in confined geometry of a polymeric physical gel and a polymer melt filled by solid particles.

The study on the physical gel, carried out on a polyvinyl chloride (PVC) gel, is aimed at determining the effects of confinement and aging on the mechanical properties of the gel. The results obtained show that the models of percolation do not apply, and that there is an equivalence between aging and confinement of the gel.

The last study was carried out on a polydimethylsiloxane (PDMS) melt, filled by silica particles. Its purpose is to determine the effects of confinement on the mechanical properties of this system. The results obtained show that its response at low frequency passes from a flow behavior to an elastic behavior when the thickness of the sample decreases. The experiments carried out as a function of the temperature and of the silica concentration suggest that two effects take part in the elastic response: one is due to the percolation of the silica particle clusters, the other to the presence of pre-vitreous clusters in the melt.

**Keywords :** liquid crystal polymers, small-angle neutron scattering, rheology, polyvinyl chloride gel, percolation, aging of a physical gel, silica/polydimethylsiloxane mixtures, glass transition.