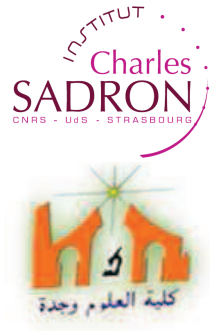




UNIVERSITE DE STRASBOURG
Institut Charles Sadron
UNIVERSITE MOHAMED PREMIER
Faculté des Sciences d'Oujda



THESE EN COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de :

Docteur

Par

Zakaria KAMAR

GAINAGE DE FIBRILLES DE POLYMERES COVALENT PAR DES NANOTUBULES AUTO- ASSEMBLES

Soutenue le 22 septembre 2010 devant la Commission d'Examen :

Pr. F. FETHI (Université Mohamed 1 ^{er} , Maroc)	Président
Pr. S. EL HASRI (Université Cadi Ayyad, Maroc)	Rapporteur Externe
Pr. Y. GROHENS (Université de Bretagne-Sud, France)	Rapporteur Externe
Dr. P. LUTZ (Université de Strasbourg, France)	Examineur
Pr. M. DAHMANI (Université Mohamed 1 ^{er} , Maroc)	Directeur de Thèse
Dr. J. M. GUENET (Université de Strasbourg, France)	Directeur de Thèse

Remerciements

L'écriture des remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureux d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à ma thèse. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Cette thèse est le fruit d'une cotutelle de thèse entre l'Institut Charles Sadron (Université de Strasbourg) et la Faculté des Science d'Oujda (Université Mohamed Premier).

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **J. M. GUENET**, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir dirigé ce travail avec patience et efficacité et pour m'avoir fait profiter de ses grandes compétences scientifiques. Grâce à ces conseils et suggestions, il m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances et de mener à bien ce travail.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **M. DAHMANI**, Professeur à l'Université Mohamed Premier d'Oujda, pour avoir dirigé ce travail. Grâce à ces conseils et suggestions, il m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances et de mener à bien ce travail.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **S. EL HASRI**, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech, à Monsieur **F. FETHI**, Professeur à l'Université Mohamed Premier d'Oujda, à Monsieur **Y. GROHENS**, Professeur à l'Université de Bretagne-sud, et à Monsieur **P. LUTZ**, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur **C. ROCHAS**, Directeur de recherche au CNRS, pour sa gentillesse et sa patience lors des expériences de Rayons X à l'ESRF.*

*Je remercie également **C. SATTEL** et **C. CONTAL**, pour les expériences de DSC et de l'AFM respectivement.*

*Je remercie également **D. DASGUPTA**, qui m'a beaucoup aidé à réaliser ce travail.*

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : MATERIELS ET TECHNIQUES	13
I.1 Matériaux.....	14
I.2 Etude thermodynamique des mélanges polymère-solvant	15
I.2.1 Règles générales	15
I.2.1.1 Règles de phase ou règle de Gibbs	15
I.2.1.2 Représentation de Tamman.....	16
I.2.2 Rappels théoriques sur les mélanges polymère-solvant	17
I.2.2.1 Diagramme de phase Température-Concentration	17
I.2.2.2 Solvation du polymère dans les mélanges	22
I.2.3 Nucléation	23
I.2.4 Technique expérimentale (DSC)	25
I.2.4.1 Introduction	25
I.2.4.2 Appareillage utilisé	27
I.3 Etude morphologique	28
I.3.1 Principe de l'AFM	28
I.3.2 Fonctionnement de l'AFM	29
I.3.3 Appareillage utilisé	31
I.4 Rhéologie	31
I.4.1 Dispositif de mesure (rhéomètre)	31
I.4.2 Conditions expérimentales	32
I.5 Diffusion et diffraction.....	34
I.5.1 Interaction rayonnement-matière : Intensité diffusée.....	34
I.5.1.1 Cas d'un mélange binaire : mélange d'un polymère et d'un solvant	37

1.5.1.2	Cas d'un mélange ternaire : mélange de deux polymère ; l'un hydrogéné, l'autre deutéré et le solvant	37
1.5.2	Domaines de diffusion	38
1.5.2.1	Domaine de Guinier : $qR_G \ll 1$	38
1.5.2.2	Domaine intermédiaire : $qR_G > 1$	39
1.5.3	Systèmes allongés	39
1.5.4	Systèmes semi-rigides	42
1.5.5	Chaîne régulièrement pliée	44
1.5.6	Effet de contraste	46
1.5.7	Techniques expérimentales	47
1.5.7.1	Comparaison entre les neutrons et les rayons X.....	47
1.5.7.2	Neutrons.....	48
1.5.7.3	Rayons X.....	51
CHAPITRE II : ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES BHPB-10/SOLVANT		54
II.1	Analyse thermique différentielle (DSC).....	55
II.2	Microscopie à force atomique (AFM).....	59
II.2.1	Système binaire BHPB-10/ <i>trans</i> -décaldine	60
II.2.2	Système binaire BHPB-10/ <i>cis</i> -décaldine.....	60
II.3	Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	63
II.3.1	Etude du système binaire BHPB-10/ <i>trans</i> -décaldine.....	64
II.3.2	Etude du système BHPB-10/ <i>cis</i> -décaldine.....	67
CHAPITRE III : SYSTEMES TERNAIRES IPS/BHPB-10/TRANS-DECALINE		69
III.1	Système ternaire iPS/BHPB-10/ <i>trans</i> -décaldine (7%/0,1%) (g/g).....	70
III.1.1	Etude thermodynamique par μ DSC.....	70
III.1.2	Etude morphologique par la microscopie à force atomique (AFM).....	74

III.1.3	Rayons X (SAXS et WAXS)	75
III.1.4	Test du processus d'emmaillotage par la variation du contraste en diffusion des neutrons (SANS)	78
III.1.5	Le mécanisme de gainage	83
III.2	Système ternaire iPS/BHPB-10/ <i>trans</i> -décaldine (7%/1%) (g/g).....	83
CHAPITRE IV : PROPRIETES MECANIQUES DES GELS ENCAPSULES.....		85
IV.1	Rappels théoriques	86
IV.1.1	Elasticité des gels	86
IV.1.2	Relation module élastique-concentration	89
IV.1.2.1	Elasticité d'origine enthalpique.....	90
IV.1.2.2	Elasticité d'origine entropique	92
IV.2	Résultats et discussion.....	93
CONCLUSION		98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		101
APPENDICE.....		106

INTRODUCTION



Au cours de la décennie écoulée, la synthèse et l'étude des propriétés de différents types de nanomatériaux ont fait l'objet d'intenses recherches. Dans de nombreux cas, ces matériaux se révèlent intéressants dans la mesure où ils présentent des propriétés électroniques et/ou magnétiques très particulières du fait de leurs dimensions nanométriques (**Andres et al, 1989 ; Ziolo et al, 1992**). De nouvelles morphologies et de nouvelles structures moléculaires peuvent être obtenues au travers de procédés physiques ou de réactions chimiques comme dans le cas des nanotubes de carbone par exemple (**Dresselhaus et al, 1996**).

La découverte en 1991 des nanotubes de carbone a montré l'intérêt qui pouvait être tiré des nano-objets de forme tubulaires ayant un grand facteur d'aspect pour le développement d'applications spécifiques.

A côté de ces composés entièrement covalents, il existe une myriade de composés capables de s'auto-assembler en solution essentiellement au travers de liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, interactions π - π , etc... pour former toutes sortes de structures et morphologies mettant en jeu des objets très allongés.

L'auto-assemblage est le principe selon lequel il y a génération d'organisation structurale à toutes les échelles, c'est un procédé réversible dans lequel des parties préexistantes ou des composantes désordonnées d'un système préexistant forment des structures avec un plus haut degré d'organisation. Il peut être classé comme étant statique ou dynamique. Si l'état ordonné du système se produit lorsqu'il est en équilibre et ne dissipe pas d'énergie, on dit que l'auto-assemblage est statique. Inversement, si l'état ordonné nécessite la dissipation d'énergie, on parle alors d'auto-assemblage dynamique. L'auto-assemblage est crucial pour l'assemblage des biomolécules dans le domaine des nanotechnologies, il est donc une méthode prometteuse pour l'assemblage des objets atomiques précis.

Parmi ces systèmes auto-assemblés on trouve les polymères supramoléculaires, ces polymères sont formés par auto-assemblage unidimensionnel de petites molécules qui ont tendance à former des structures tels que les rubans ou les fibrilles observés dans les organogels (**Lehn, 1995 ; Ajayagosh et George, 2001 et 2003**). Ces systèmes sont potentiellement

intéressant pour la préparation des matériaux fonctionnels comme les systèmes 1D ou les systèmes à caractère presque 1D avec la dispersion aléatoire du polymère supramoléculaire, les propriétés habituellement observées dans les solvants sont conservées après l'élimination du solvant.

Parmi ces nanomatériaux obtenus par auto-assemblage un bon nombre présente des propriétés fonctionnelles extrêmement intéressantes. Par exemple on mentionnera les propriétés opto-électroniques des organogels d'OPV (oligo phénylene vinylène) récemment observés par Ajayaghosh et Georges (**Georges et Ajayaghosh, 2005**) ou bien des gels de nanotubes décrits par Mesini et al. (**Diaz et al, 2005**). Si ces objets nanométriques présentent un intérêt certain pour la fabrication de matériaux fonctionnels, leurs propriétés rhéologiques, le plus souvent mauvaises, rendent leur mise en œuvre délicate et empêchent le plus souvent une utilisation où les sollicitations mécaniques peuvent être importantes. Ces types de molécules n'ont donc pas conduit à des applications à grandes échelles principalement. Il est donc clair que l'exploitation pratique des propriétés physiques originales de ces polymères passe par **l'étape cruciale de mise en forme**.

Un matériau est rarement composé d'un seul constituant. Par exemple on citera les alliages de métaux, les mélanges de polymères par le truchement de copolymères blocs, les polymères chargés (pneus où la charge est du noir de carbone), etc... Un mélange adéquat de plusieurs composés permet de bénéficier des propriétés de chacun, voire d'obtenir un effet synergique. Une approche nouvelle développée au laboratoire consiste à préparer des **matériaux hybrides polymère covalent/système auto-assemblés**. En particulier, on utilise l'état « gel physique » des polymères covalents pour atteindre ce but.

Les travaux précédents de Guenet et al. ont montré que l'on pouvait préparer un nouveau type de matériaux composites où des filaments formés par auto-assemblage d'un complexe bicuivrique sont encapsulés dans des fibrilles obtenues lors de la gélification physique (thermoréversible) du polystyrène isotactique (**Lopez et Guenet, 1999**). Qui plus est, le matériau obtenu présente des propriétés magnétiques nouvelles (**Guenet et al, 2003**) ce qui en fait un vrai *nanomatériau*. Dans la même veine, l'équipe de Guenet en collaboration avec A. Ajayaghosh a réussi à former un gel hybride consistant en un réseau « *entremêlé* » du gel fibrillaire du polymère covalent et de l'organogel d'OPV (**Dasgupta et al, 2009**). Dans ce

second type de matériaux les propriétés mécaniques des nanocomposites sont dramatiquement renforcées tandis que les propriétés opto-électroniques des empilements supramoléculaires des molécules d'OPV sont encore maintenues. Par exemple, on peut observer le changement de couleur à la transition GEL-SOL du constituant OPV tout en gardant un solide grâce au maintien du réseau du polymère covalent.

A côté des nanotubes de carbone, obtenus par liaisons covalentes entre atomes de carbone, d'autres nanotubes ou *nanotubules* peuvent être construits par auto-assemblage. Ces nanotubules ont généralement un diamètre plus grand que les nanotubules de carbones (de 3 à 200 nm contre 0,1 à 1 nm pour les nanotubules de carbone). Ils ne sont pas conducteurs, mais présentent des caractéristiques propres qui peuvent les rendre attractifs pour certaines applications : la dispersion de leurs diamètres est souvent très étroite voire proche de zéro. Ils sont faciles à synthétiser et peuvent être obtenus purs. De plus, la thermoréversibilité de leur assemblage permet leur mise en forme.

Les travaux récents ont permis la découverte de nouveaux nanotubules auto-assemblés ayant des diamètres entre l'échelle micron et les diamètres des nanotubules de carbone tels que les stéroïdes et les dérivés hexabenzocoronene de peptides (**Terech et Talmon, 2002 ; Vauthey et al, 2002 ; Hill, 2004**).

Récemment Mésini et al, ont réussi à préparer des nanotubules de diamide d'un composé possédant une structure chimique simple dans des solvants organiques (**Diaz et al, 2005**). La structure chimique est indiquée dans la figure (1).

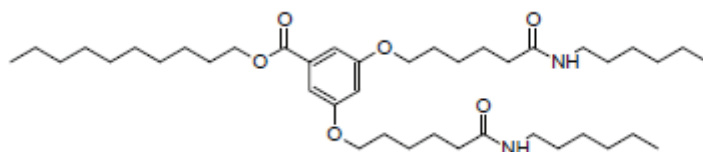


Figure (1) : Structure de la molécule BHPB-10 [3,5-Bis-(5-Hexylcarbamoyl-Pentoxy)-Benzoic acid decyl ester].

Le rayon intérieur de ces nanotubules est d'environ quelques nanomètres avec une très faible polydispersité comme nous le soulignons plus haut. L'image AFM présentée en figure (2) montre que ces nanotubules sont formés par enroulement de rubans sur eux-mêmes.

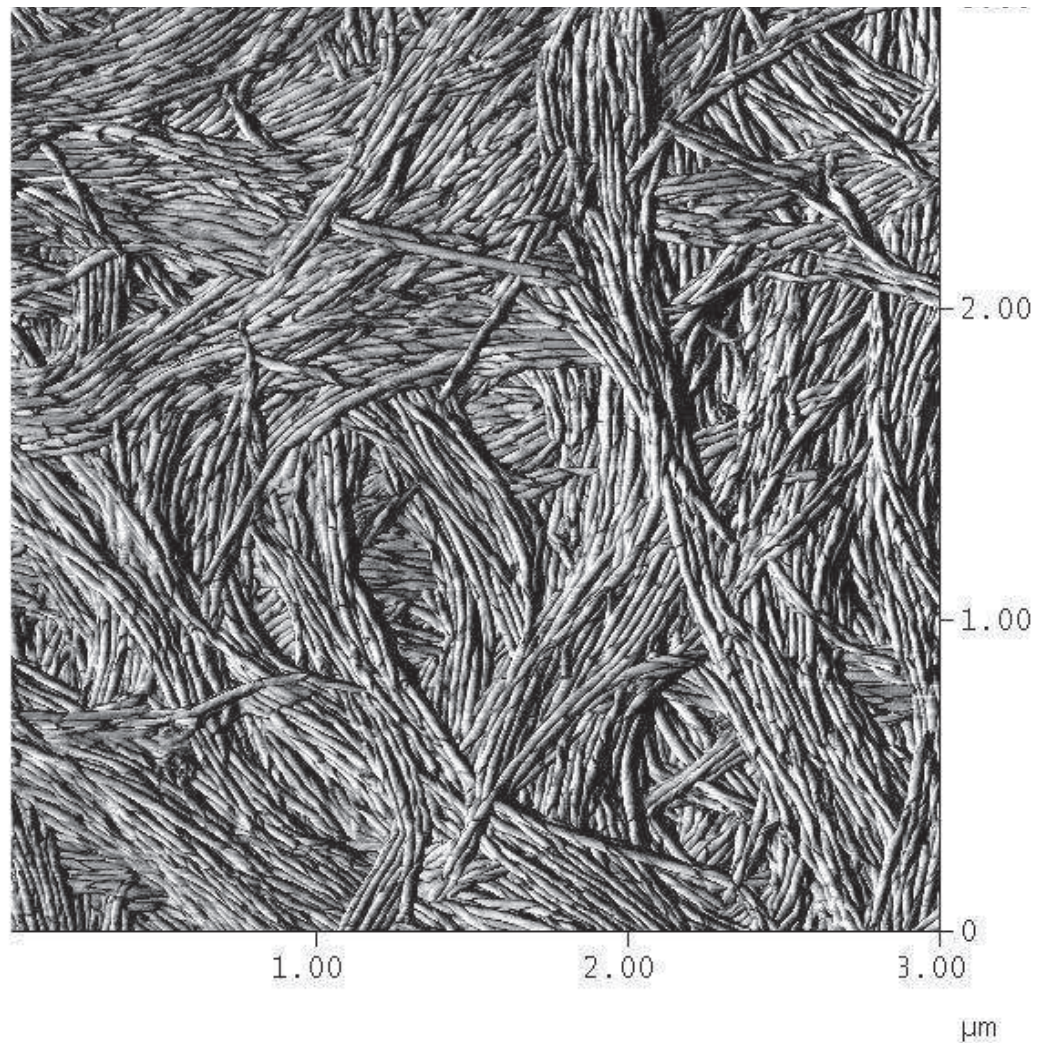


Figure (2) : Image AFM de nanotubules. En fait ces nanotubules sont obtenus par l'enroulement de rubans de largeur bien déterminée.

Comme nous allons le découvrir tout au long de cette thèse, nous allons essayer de montrer que l'on peut préparer des systèmes hybrides *gel thermoréversible de polymère covalent/nanotubules auto-assemblés* par gainage des fibrilles du gel. Mais avant de continuer, il convient de revenir brièvement sur la notion de gel physique thermoréversible.

Un gel peut être défini comme un réseau formant une ossature aléatoire au sein de laquelle le constituant majeur est liquide. Un gel est un réseau tridimensionnel d'objets connectés mutuellement et qui est gonflé par le solvant, constituant majoritaire. On distingue deux grandes classes de gels de polymères covalents : les gels chimiques irréversibles et les gels physiques thermoréversibles.

Dans le cas des gels chimiques les connections entre les chaînes de polymère mettent en jeu des liaisons covalentes. Les énergies de liaison mises en

jeu dans les chaînes et entre les chaînes sont de même nature, ce qui entraîne l'absence de réversibilité pour ce type de système lors d'une augmentation de température. En effet, la destruction par élévation de température des liaisons entre les chaînes entraîne inmanquablement la dégradation des chaînes. On ne pourra plus obtenir les systèmes de départ par refroidissement.

En revanche, dans le cas des gels physiques thermoréversibles, les connexions entre chaînes se font au travers de liaisons d'énergies beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes (Van der Waals, liaisons H,..) (voir par exemple **Guenet, 1992**). En conséquence, une élévation de température détruit seulement les liaisons interchaînes sans affecter l'intégrité des chaînes, d'où la réversibilité du processus de gélification au refroidissement.

Définir un gel thermoréversible n'est pas chose aisée. On définit d'habitude un gel comme un système possédant un module élastique à fréquence nulle. Cette définition peut être traduite autrement : si l'on impose au gel une déformation maintenue constante au cours du temps la contrainte résultante, après une étape de relaxation, devrait atteindre une valeur constante proportionnelle au module élastique. Un tel comportement est rarement observé pour les gels thermoréversibles pour lesquels il est fréquent de mesurer des taux de relaxation dépassant 15% par décade (**Mckenna et Guenet, 1988 ; Fazel et al, 1992**).

Il est clair qu'une définition simple est inadaptée pour caractériser un gel physique. Guenet a proposé de considérer deux critères majeurs pour tenter de définir le mieux possible et avec le moins d'ambiguïté un gel physique (**Guenet 1992**) :

- Le premier critère concerne la **topologie du gel**. Celui-ci doit posséder une structure de réseau tridimensionnel d'objets qui s'entrecroisent ou qui sont connectés les uns aux autres. Ce critère, en particulier le terme « réseau » implique que les objets possèdent une symétrie circulaire ce qui exclut les systèmes constitués de sphérolites.

- Le second critère concerne **la thermodynamique du gel** et plus particulièrement les transitions de phase mises en jeu lors de la formation ou de la fusion du gel. La transition de phase accompagnant la création et la fusion des connexions doit être du premier ordre.

Les gels thermoréversibles de polystyrène isotactique (iPS) obéissent à ces critères. Ils sont formés de fibrilles dont les diamètres sont de quelques nanomètres et présentent une maille de réseau dans le domaine micrométrique. Ce polymère a été synthétisé la première fois par le groupe de Natta dans les années cinquante en utilisant des catalyseurs hétérogènes connus comme le catalyseur Ziegler-Natta (**Natta et al, 1960**). C'est un polymère sur lequel existe une littérature abondante, en particulier sur ses propriétés en solution. A côté des systèmes iPS/solvant produisant des pâtes consistantes d'assemblage de sphérolites, de nombreux autres couples iPS/solvant produisent des gels fibrillaires thermoréversibles. C'est donc un polymère de choix pour mener à bien la préparation de matériaux hybrides.

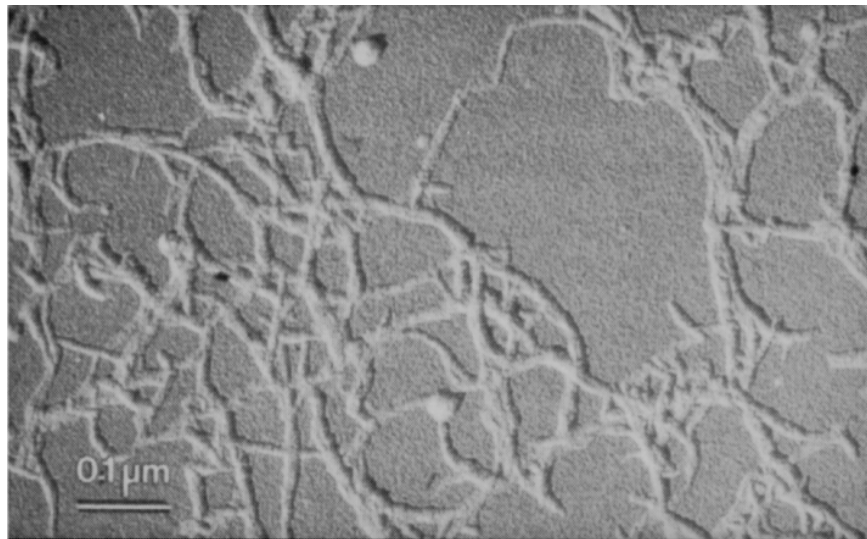


Figure (3) : Gel thermoréversible de polystyrène isotactique obtenu dans la *trans*-décaldine (**Guenet, 1985**).

Le rayon intérieur des nanotubules synthétisés par Mésini et al, est d'environ quelques nanomètres, ce qui correspond remarquablement au diamètre moyen des fibrilles des gels du polystyrène isotactique (**Guenet et al, 1985**). Il est bien évidemment tentant d'essayer « d'emballoter » ces fibrilles par des nanotubules afin de créer un matériau hybride. L'emballotage permettrait par exemple de modifier la surface des fibrilles en ne faisant appel qu'à des processus physiques, mettant ainsi en jeu une « modification douce ». Modifier la surface des fibrilles serait susceptible de trouver toutes sortes d'applications. Le gel servirait en quelque sorte de structure de base sur lequel on pourrait mettre les nanotubules nécessaires à une application spécifique. Il est aussi bon de souligner que le gel de polymère n'est pas autre chose qu'un système poreux à très grande surface spécifique une fois le solvant extrait

(extraction par CO₂ supercritique). On pourrait ainsi préparer des membranes réactives destinées à capturer des polluants tels que les pesticides ou adsorber des gaz nocif.

L'avantage de cette approche est qu'elle ne nécessite pas de synthétiser de nouveaux polymères, mais seulement de changer l'habillage des fibrilles par des molécules existantes. En particulier, les molécules gainées peuvent posséder des groupes fonctionnels différents tout en formant des nanotubules (**Nguyen et al, 2009**).

Dans cette thèse nous avons donc étudié la possibilité de gainer les fibrilles du polymère de polystyrène isotactique par les nanotubules de BHPB-10 en n'utilisant que des processus physiques tels que la gélification thermoréversible, la séparation de phase liquide-liquide, la nucléation hétérogène, l'auto-assemblage, etc... Nous avons choisi comme solvants la *cis*-décahydronaphtalène et la *trans*-décahydronaphtalène parce que de nombreuses études existent sur les gels de polystyrène isotactique dans ces solvants (voir **Guenet, 1992**).

Dans *le premier chapitre*, nous présenterons les aspects théoriques et les différentes techniques expérimentales utilisées lors de notre travail : analyse thermique différentiel (DSC et μ DSC), microscopie à force atomique (AFM), rhéologie et diffusion de rayonnement (diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles et diffusion des neutrons aux petits angles : SAXS, WAXS et SANS).

Le second chapitre concerne les résultats obtenus lors de notre étude sur les systèmes binaires BHPB-10/solvant c'est-à-dire l'étude de la formation des nanotubules dans les solvants *cis*-décahydronaphtalène (*cis*-décaline) et *trans*-décahydronaphtalène (*trans*-décaline).

Dans *le troisième chapitre* nous étudierons les systèmes hybrides iPS/BHPB-10/*trans*-décaline avec différentes concentrations du BHPB-10 et donc étudier le phénomène d'emmaillotage des fibrilles du polystyrène isotactique iPS par les nanotubules BHPB-10.

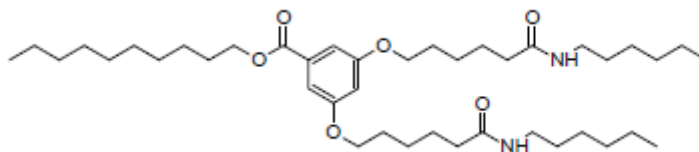
Dans *le dernier chapitre* nous examinerons les propriétés mécaniques des systèmes hybrides, et plus particulièrement leurs modules élastiques.

CHAPITRE I :

MATERIELS ET TECHNIQUES

I.1 Matériaux

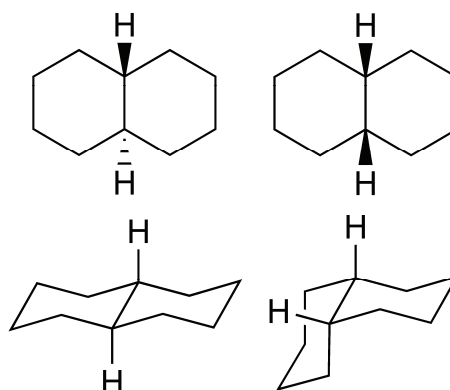
La molécule produisant les nanotubules dans certains solvants organiques, montrée ci-dessous, est du 3,5-Bis-(5-hexylcarbamoylpentyloxy)-benzoic acid decyl ester (BHPB-10 dans la suite).



La synthèse de BHPB-10 est décrite en détail par Diaz (**Diaz et al, 2005**).

Les échantillons de polystyrène isotactique hydrogéné (iPS_H) et deutéré (iPS_D) utilisés dans notre étude ont été synthétisés par la *méthode* de Natta (**Natta, 1955**). Après purification et plus précisément l'élimination de la fraction atactique grâce à la polymérisation thermique. Les mesures de RMN du proton ¹H ont montré une proportion de séquence isotactique supérieure à 99%. Les masses moléculaires et les polydispersités ont été déterminées à l'aide de la chromatographie à phase gazeuse (GPC) dans le tétrahydrofurane (THF) à température ambiante, on a trouvé donc les valeurs suivantes : pour le polystyrène hydrogéné (iPS_H) le poids moléculaire $M_w = 2,0 \cdot 10^5$ et l'indice de la polydispersité $I = M_w/M_n = 2,4$ et $M_w = 9,0 \cdot 10^4$ et $I = 1,4$ pour le polystyrène deutéré (iPS_D) (cet échantillon a été obtenu après fractionnement du polymère purifié).

Les solvants utilisés (voir ci-dessous) pour cette étude sont la *cis*-décahydronaphtalène (*cis*-décaline) et la *trans*-décahydronaphtalène (*trans*-décaline) dont les gels thermoréversibles formés avec le polystyrène isotactique sont bien documentés (**Guenet et McKenna, 1988**). Tous les solvants hydrogénés, de degré de pureté élevé, ont été achetés de Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire. La *trans*-décaline deutérée a été achetée chez EURISOTOP et également utilisée sans purification.



I.2 Etude thermodynamique des mélanges polymère-solvant

Lorsqu'une solution de polymère cristallisable est refroidie, on peut observer une transition liquide-solide lors de la gélification thermoréversible correspondant à la formation de phases organisées. La connaissance du diagramme de phase Température-Concentration apporte alors de précieux renseignements sur la nature des phases présentes (composé polymère-solvant, eutectique, solution solide etc ...) et sur les mécanismes appliqués lors de la formation des différentes phases.

Pour les systèmes à l'équilibre, il existe un certain nombre de règles qui permettent de tracer les diagrammes de phases (**Adkins, 1983**). Ces règles s'appliquent également à des systèmes formés hors équilibre et aux gels thermoréversibles pourvu que la vitesse de refroidissement et la température de trempe restent identiques pour toutes les concentrations étudiées (**Guenet, 1996**).

I.2.1 Règles générales

I.2.1.1 Règles de phase ou règle de Gibbs

Les diagrammes de phases doivent respecter la règle des phases ou règle de Gibbs. Cette règle donne le degré de liberté du système, c'est-à-dire sa variance v_G , et plus particulièrement le nombre maximum de phase coexistant pour un nombre donné de composants. Elle s'applique pour des systèmes en équilibre ou en quasi-équilibre (**Koeningsveld et al, 1990**).

En général, la composition est la même en tous les points dans une phase ainsi que ses propriétés physico-chimiques. La variance, v_G , peut être définie comme la dimension dans le diagramme T, X_1, X_2, \dots, X_i de la position où une transformation donnée se produit. Si Φ est le nombre de phase en équilibre et C le nombre de composants du système, la variance s'écrit alors :

$$V_G = C - \Phi + 2 \quad \text{(I.2-1)}$$

En travaillant à pression constante, l'expression de la variance se réduit à :

$$V_G = C - \Phi + 1 \quad \text{(I.2-2)}$$

Pour un système binaire (polymère + solvant), la variance s'écrit :

$$V_G = 3 - \Phi \quad \text{(I.2-3)}$$

La variance correspond également à la dimension de la frontière existant entre deux domaines contigus.

On sera donc confronté au maximum à des domaines à trois phases.

- $V_G = 0$, on se trouve en présence d'un domaine triphasique ($\Phi = 3$), la frontière se réduit à un point singulier ce qui entraîne l'existence d'invariants en température. La transition associée à $V_G = 0$ est alors invariante en température quelle que soit la composition du système.
- $V = 1$: On peut faire varier qu'un seul paramètre indépendamment dans un domaine biphasique ($\Phi = 2$). Soit pour une température donnée, les compositions X_α et X_β des deux phases en équilibre sont fixées.
- $V = 2$: On peut faire varier ($T =$ Température et $X =$ Composition du système) en restant dans le même domaine monophasique ($\Phi = 1$).

Par contre, on peut questionner la validité de la règle des phases qui reste valable dans le cas des systèmes formés en quasi-équilibre. Dans le cas des systèmes polymériques, on peut considérer un système comme étant à l'équilibre lorsque les phénomènes se produisant au refroidissement sont l'inverse de ceux qui produisent lors du chauffage (**He et al, 1987 ; Guenet, 1992**). Dans ce cas, on observe l'existence d'invariant en température comme le prédit la loi de Gibbs. Souvent il y a confusion entre équilibre thermodynamique et refroidissement lent. Ce dernier n'est pas forcément nécessaire à l'obtention d'un état à l'équilibre ou proche de l'équilibre. Il apparaît aussi que certains systèmes formés par trempe rapide à une température bien définie présentent le type d'invariant prédit par la loi de Gibbs (**He et al, 1988 et 1989**). Il est donc préférable de parler de phases stables à l'équilibre c'est-à-dire qui n'évolueront plus. Tout dépend de la dynamique des systèmes (par exemple, cinétique de cristallisation).

I.2.1.2 Représentation de Tamman

Pour un système binaire, lorsque trois phases coexistent, il y a une transition invariante du premier ordre avec une variation de l'enthalpie. Il est possible de déterminer la composition de chacune des trois phases : x_T , la composition pour laquelle les trois phases coexistent (eutectique par exemple), x_α , la composition de la phase pauvre en polymère et x_β , la composition de la phase riche en polymère. A x_T , un seul endotherme correspondant à l'enthalpie de transition ΔH_T sera observé et correspondra à la transformation des deux phases en une seule. On pourra alors écrire grâce à la loi du levier :

$$\text{Pour } x \leq x_T \quad \Delta H_T(x) = \frac{|x - x_\alpha|}{|x_T - x_\alpha|} \times \Delta H_T \quad (\text{I.2-4})$$

$$\text{Pour } x \geq x_T \quad \Delta H_T(x) = \frac{|x - x_\beta|}{|x_T - x_\beta|} \times \Delta H_T \quad (\text{I.2-5})$$

On doit d'abord observer une augmentation linéaire de $\Delta H_T(x)$ jusqu'à $x = x_T$ suivie d'une décroissance linéaire pour $x > x_T$. La représentation de $\Delta H_T(x)$ en fonction de x appelée représentation de Tamman permettra alors de déterminer x_T ($\Delta H_T(x)$ maximum), x_α et x_β ($\Delta H_T(x_\alpha) = \Delta H_T(x_\beta) = 0$).

Dans le cas de composés polymère-solvant, la représentation de Tamman permettra en particulier de déterminer la stœchiométrie du composé (nombre de molécules de solvant par motif monomère).

I.2.2 Rappels théoriques sur les mélanges polymère-solvant

I.2.2.1 Diagramme de phase Température-Concentration

Selon qu'un polymère est cristallisable ou non, différents diagrammes de phase peuvent être obtenus (**Papkov, 1979**).

A) Si le polymère est cristallisable, deux grands types de diagrammes de phase peuvent être obtenus :

1) Le polymère cristallise sous une forme "anhydre" avec rejet du solvant dans les parties amorphes et formation d'une solution solide (figure (I.2-1)). La concentration C_E représente la concentration pour laquelle un mélange eutectique est formé entre le solvant et le polymère cristallisé.

Pour un tel système, Flory (**Flory, 1953**) a calculé les équations des différents liquidus. A la température T_m , s'il n'y a pas de variation de la capacité calorifique entre l'état solide et l'état liquide, nous avons :

$$\frac{\Delta\mu}{T_m} = \frac{\mu(T_m) - \mu^0}{T_m} = \Delta H_m \left(\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (\text{I.2-6})$$

avec $\Delta\mu$ la variation du potentiel chimique, T_m la nouvelle température de fusion due à cette variation, T_m^0 la température de fusion pour $\Delta\mu = 0$ et ΔH_m l'enthalpie de fusion.

Le potentiel chimique $\Delta\mu_p$ du polymère et $\Delta\mu_s$ du solvant peut s'exprimer, grâce aux équations de flory-huggins, en fonction de la fraction volumique du solvant V_s et du paramètre d'interaction polymère-solvant χ .

$$\Delta\mu_s = RT \times [\ln v_s + \chi(1 - v_s)^2] \quad (1.2-7)$$

$$\Delta\mu_p = RT \times \left(\frac{V_p}{V_s} \right) \times (v_s - \chi v_s^2) \quad (1.2-8)$$

avec R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ j/mol.K}$). V_p le volume molaire du monomère et V_s le volume molaire du solvant.

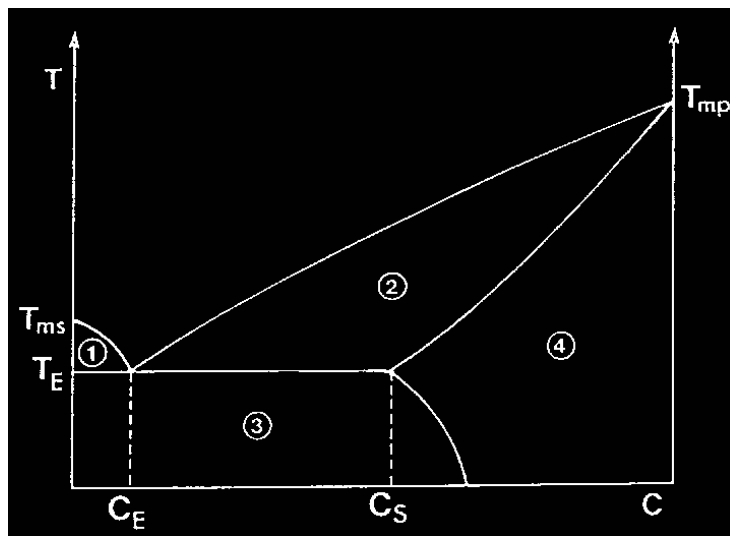


Figure (1.2-1) : Diagramme de phases théoriques avec formation d'une solution solide (zone 4). Zone 1 = cristaux de solvant + liquide, zone 2 = liquide + solution solide et zone 3 = cristaux de solvant + solution solide.

En combinant les équations (1.2-6), (1.2-7) et (1.2-8) on obtient les équations des liquidus pour le polymère et pour le solvant en fonction de la fraction volumique de solvant :

Pour le polymère :

$$\frac{1}{T_{m_p}} - \frac{1}{T_{m_p}^0} = \frac{RV_p}{\Delta H_{0_p} V_s} (v_s - \chi v_s^2) \quad (1.2-9)$$

Pour le solvant :

$$\frac{1}{T_{m_s}} - \frac{1}{T_{m_s}^0} = -\frac{R}{\Delta H_{0_s}} \times [\ln v_s - (1 - v_s) + \chi(1 - v_s)^2] \quad (1.2-10)$$

Lorsque la différence de température entre le point de fusion du solvant, d'une part, et le point de fusion du polymère, d'autre part, est grande (supérieure à 100°C), la concentration eutectique C_E est décalée vers zéro tout se passe comme si la température de fusion du solvant restait pratiquement constante (**Carbonnel et al, 1970 ; Rosso, 1973**) sur tout l'intervalle de composition.

2) Le polymère et le solvant cocrystallisent pour former un composé polymère solvant à fusion congruente ou incongruente (figures (I.2-2a) et (I.2-2b)). Il est à noter qu'un cas intermédiaire peut également être obtenu (figure (I.2-2c)).

Dans le cas d'un composé à fusion congruente, il est également possible de calculer la ligne de liquidus de la partie gauche du diagramme de phase (figure (I.2-2a)) en faisant une hypothèse supplémentaire. Dans la théorie de Flory, la phase cristalline est en équilibre avec une solution composée de chaînes de polymère et de solvant. Ici, nous supposons que le composé polymère-solvant organisé est en équilibre avec une phase constituée du composé polymère-solvant amorphe, de même composition que la forme organisée, et de solvant. On peut alors réécrire la relation de Flory en renormalisant la fraction volumique du polymère par la fraction volumique du solvant V_{cs} correspondant à la stœchiométrie du composé (on a ainsi la fraction volumique en composé) et en fonction du paramètre d'interaction entre le composé amorphe et le solvant Λ :

$$\frac{1}{T_{m_p}} - \frac{1}{T_{m_p}^0} = \frac{RV_c}{\Delta H_{0_c} V_s} \times \left[\frac{v_s}{v_{cs}} - \Lambda \left(\frac{v_s}{v_{cs}} \right)^2 \right] \quad (I.2-11)$$

avec V_c et ΔH_{0_c} le volume molaire et l'enthalpie de fusion du composé polymère-solvant

B) Si le polymère est amorphe, un troisième type de diagramme de phase est obtenu (figure (I.2-3)).

Le polystyrène syndiotactique étant un polymère cristallisable, seuls les diagrammes de phases des deux premiers types seront observés. Par contre dans le cas du polystyrène atactique des diagrammes de phase du dernier type ont pu être obtenus (**Klein et Guenet, 1989**).

Le polystyrène isotactique est un polymère lentement cristallisable avec un faible degré de cristallinité (50% est d'habitude la limite supérieur dans l'état de masse).

Les gels thermoréversibles sont formés dans un domaine de concentration allant de 5 à 30%, bien que cette déclaration sera s'appuyer sur la manière dont les scientifiques sont prêts à définir un gel.

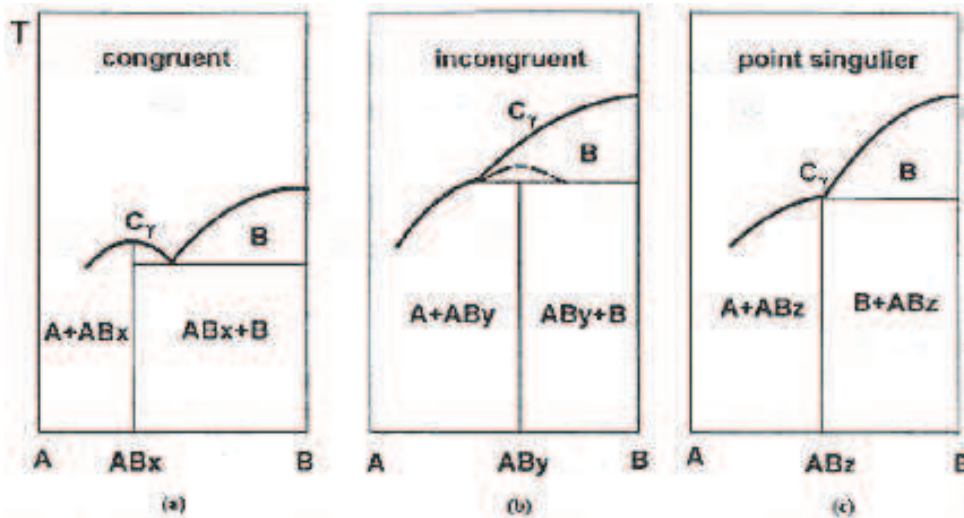


Figure (I.2-2) : Exemples de diagrammes de phases présentant des composés polymère-solvant. C_T composition stœchiométrique. La ligne pointillée pour le composé à fusion incongruente définit l'extension métastable.

Girolamo et al. (**Girolamo et al, 1976**) ont rapporté comment un gel peut être produit à partir d'une solution dans la décahydronaphtalène (décaline). Si la solution est très lentement refroidie ou bien au dessus de la température ambiante, les chaînes de cristaux pliés (sphérolites) vont se former. Habituellement le système qui en résulte est fortement turbide et friable. Inversement si le système est rapidement refroidi en dessous d'une certaine température, on observe une «prise en masse» de la solution : un système transparent, une entité légèrement bleutée est formée dont l'aspect ressemble beaucoup aux gels de biopolymères tels que les gels d'agarose aqueux. Cette entité peut être extraite du tube à essai en préservant sa forme préparée, ce qui prouve bien son statut de gel.

Alors que les premières études considéraient le solvant comme un simple diluant, il s'est vite rendu compte que son rôle dans le processus de gélification est plus important et plus subtile qu'on ne l'avait pensé. Cela était particulièrement remarquable avec la décaline pour laquelle deux conformères existent : la *cis*-décaline (dénommé conformation bateau) et la *trans*-décaline (dénommé conformation chaise). La transformation d'un conformère à l'autre est physiquement impossible sans casser les liaisons covalentes. Diverses données expérimentales

ont montré que le phénomène de gélification dépend fortement du conformère utilisé (Atkins et al, 1984, Guenet et McKenna 1988).

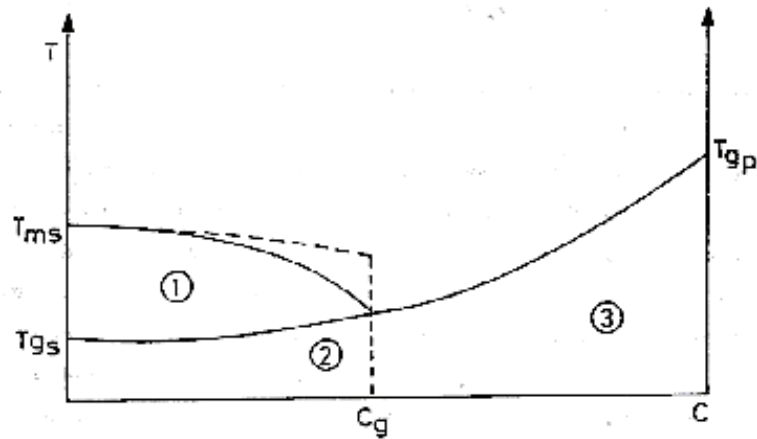


Figure (I.2-3) : Diagramme de phases théoriques pour un polymère amorphe en solution. Zone 1 : Cristaux de solvant + solution de polymère, zone 2 : cristaux de solvant ou solvant à l'état vitreux + solution de polymère et zone 3 : solution de polymère à l'état vitreux. La ligne pointillée représente le cas où il y a une discontinuité à C_g .

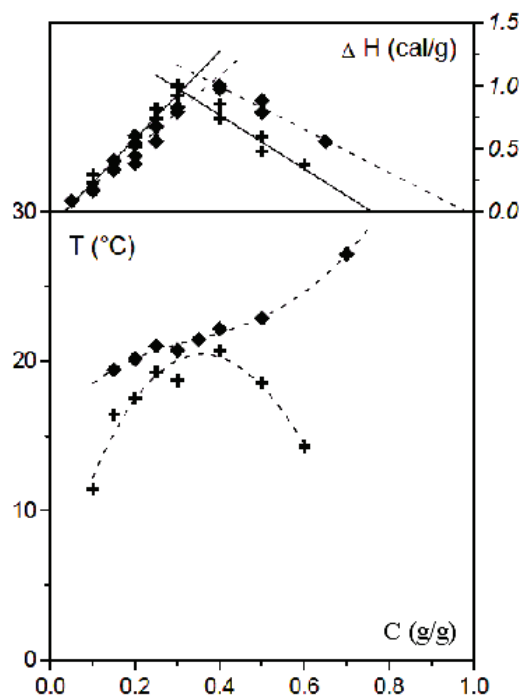


Figure (I.2-4) : Formation des diagrammes de phase et les diagrammes de Tamman correspondant pour les solutions iPS/*cis*-décaline (+) et les solutions iPS/*trans*-décaline (♦). Données de Guenet et de McKenna (1988).

L'effet du solvant est particulièrement bien prouvé par les diagrammes de phases Température-Concentration établi sur les deux conformères de la décaline. Guenet et McKenna (1988) ont établi deux types de diagrammes: le diagramme de formation du gel, déterminé par la formation de l'exotherme (à une vitesse de refroidissement de $-5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) et le diagramme de fusion de gel obtenu sur la base de la fusion endotherme (extrapolé à $0^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).

Les diagrammes de phase et de Tamman sont reportés sur la figure (I.2-4). Ils diffèrent essentiellement par deux aspects :

- Les températures de formation sont légèrement plus élevées dans la *trans*-décaline que dans la *cis*-décaline. Pourtant, la caractéristique principale est l'existence d'un maximum à $C_{pol} = 30\%$ (g/g) pour la *cis*-décaline contrairement à ce que nous voyons dans le cas de la *trans*-décaline.
- Dans les deux cas, les variations des enthalpies associés à l'isotherme (diagramme de Tamann) présentent un maximum, mais avec des concentrations différentes 30% pour la *cis*-décaline et 40% pour la *trans*-décaline.

Ces divergences ne peuvent être interprétées dans le cas de la théorie de Flory (Flory, 1953). Dans cette théorie, le paramètre d'interaction polymère-solvant (χ_1), régit le point de fusion d'un système cristallin où les cristaux de polymère sont entourés par les molécules de solvant. La dépression du point de fusion en raison de la présence de molécules de solvant est alors :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = C_{st} \times (v_s - \chi_1 v_s^2) \quad (\text{I.2-12})$$

I.2.2.2 Solvation du polymère dans les mélanges

Dans tous les cas de figures, il existe toujours une concentration en polymère au-delà de laquelle il n'y a plus de solvant libre. La concentration en polymère est alors suffisante pour que les molécules de solvant soient liées. Ici le terme "liées" n'implique pas que toutes les molécules de solvant soient piégées et immobiles le long de la chaîne mais seulement qu'elles ne puissent plus cristalliser à cause de l'interaction polymère-solvant.

La concentration pour laquelle il n'y a plus de molécules de solvant libres peut être déterminée expérimentalement en mesurant ΔH_S : l'enthalpie de fusion du

solvant dans le gel. ΔH_s peut s'exprimer, en appliquant la loi du levier, en fonction de la concentration en polymère C (en g/g) et de l'enthalpie de fusion du solvant pur ΔH_{0s} (**Guenet, 1986**) selon :

$$\Delta H_s = \Delta H_{0s} \left[1 - C \left(1 + \alpha \frac{m_s}{m_p} \right) \right] \quad (1.2-13)$$

avec m_s et m_p la masse molaire du solvant et du monomère et α le nombre moyen de molécules de solvant adsorbées par monomère.

En présence d'un composé polymère-solvant α est donné par :

$$\alpha = \frac{1 - C_0}{C_0} \times \frac{m_p}{m_s} \quad (1.2-14)$$

où C_0 est la concentration en polymère pour laquelle $\Delta H_s = 0$.

Dans le cas d'un composé polymère-solvant, α est simplement la stœchiométrie.

Lorsque le polymère cristallise sans inclusions de solvant, l'absence de solvant dans les parties cristallines amène à tenir compte du taux de cristallinité du mélange pour calculer la solvation des chaînes de polymère dans les parties amorphes.

On obtient :

$$\alpha = \frac{1 - (1 - x)C_0}{(1 - x)C_0} \times \frac{m_p}{m_s} \quad (1.2-15)$$

avec x le taux de cristallinité.

Il est à noter que la concentration C_0 à laquelle toutes les molécules de solvant sont liées correspond à C_s dans le cas d'une solution solide, à C_γ dans le cas d'un composé polymère-solvant et à C_g dans le cas d'un polymère amorphe.

1.2.3 Nucléation

Pour les phénomènes mettant en jeu des transitions du premier ordre, la formation implique toujours un phénomène de nucléation. La création d'un germe sur lequel se forme le cristal dans le cas d'une cristallisation, ou une goutte lors d'une liquéfaction ou d'une transition de phase liquide-liquide est cette étape indispensable de nucléation. On a alors à faire à un processus de *nucléation et croissance*.

Cette nucléation ne se produit pas nécessairement à la même température que la fusion mais a lieu le plus souvent en dessous. C'est en particulier le cas de la

nucléation homogène qui consiste à former un germe de même nature que le composé en train de subir la transition de phase. Une telle situation peut se produire pour des produits extrêmement purs. Dans la plupart des cas, les composés ne sont pas assez purs. Dans ce cas le germe sera une impureté sur laquelle démarrera la cristallisation. On parle alors de *nucléation hétérogène*.

Gibbs a expliqué ce phénomène en prenant en compte l'énergie de surface créée par la taille finie des objets.

L'énergie libre ΔF_0 d'un objet de taille infinie est donnée par la relation suivante :

$$\Delta F_0 = S\sigma - V\Delta f \quad (1.2-16)$$

avec : S = Surface de l'objet, V = Volume de l'objet, σ = Energie libre de surface et Δf = Energie libre par unité de volume

En introduisant la différence de température de fusion soit :

$$\Delta T = T_m^0 - T_m \quad (1.2-17)$$

avec : T_m^0 = Température de fusion pour un objet de taille infinie, T_m = Température de fusion pour un objet de taille finie

ainsi que l'enthalpie de fusion qui est en principe indépendante de la taille de l'objet, on peut réécrire la relation pour l'énergie libre par unité de volume Δf soit :

$$\Delta f = \Delta h_f \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0} \right) \quad (1.2-18)$$

A l'équilibre, $\Delta F_0 \leq 0$. On obtient donc la relation suivante :

$$T_m = T_m^0 [1 - (S\sigma/V\Delta h_f)] \quad (1.2-19)$$

Pour satisfaire la condition $\Delta F_0 \leq 0$, l'objet doit atteindre une certaine taille critique.

Pour une taille inférieure à cette taille critique, la particule se trouve dans un état instable où $\Delta F_0 > 0$ (figure (1.2-5)). En combinant les équations (1.2-17) et (1.2-19), on obtient l'expression de r_c soit :

$$r_c = \frac{\sigma T_m^0}{\Delta h_f \Delta T} \quad (1.2-20)$$

Cette relation montre qu'en l'absence de germes, une surfusion va se produire ce qui implique de descendre à une température plus basse que celle de fusion pour permettre au système de cristalliser.

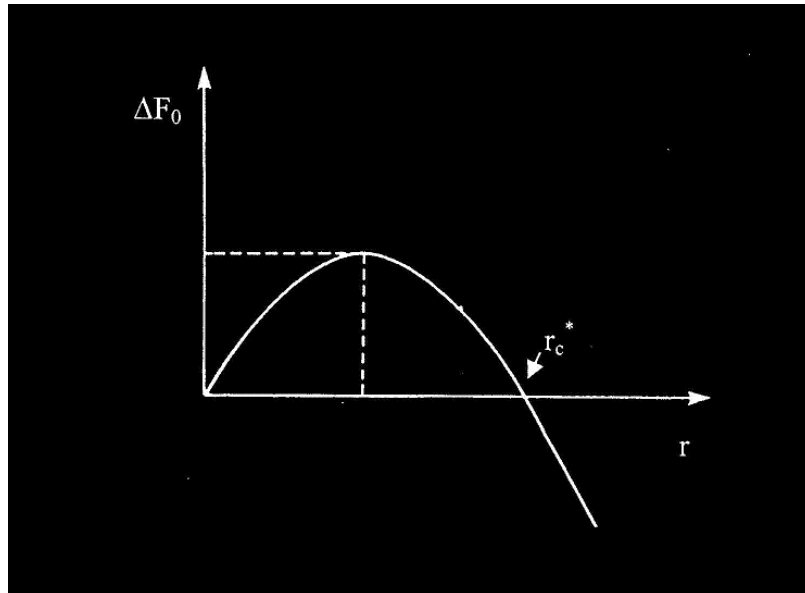


Figure (I.2-5) : Variation de l'énergie libre d'un germe en fonction de sa taille.

I.2.4 Technique expérimentale (DSC)

I.2.4.1 Introduction

Les calorimètres différentiels à balayage de température sont des appareils conçus pour mesurer directement les enthalpies des transformations qui ont lieu au sein d'un échantillon, en déterminant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence inerte à la même température.

L'échantillon à analyser ainsi que la référence sont placés sur des éléments chauffants séparés (figure (I.2-6)). Le système est divisé en deux boucles de contrôles indépendantes dont l'une sert au contrôle de la température du four.

Lorsqu'un événement thermique (transition du premier ou du second ordre) se produit l'autre boucle de contrôle ajuste la puissance de chauffe de la référence de manière à réduire la différence de température avec l'échantillon. Un signal proportionnel à la différence des chaleurs fournies à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré en fonction de la température. Ici l'aire des pics est directement proportionnelle à l'enthalpie correspondant à la transition.

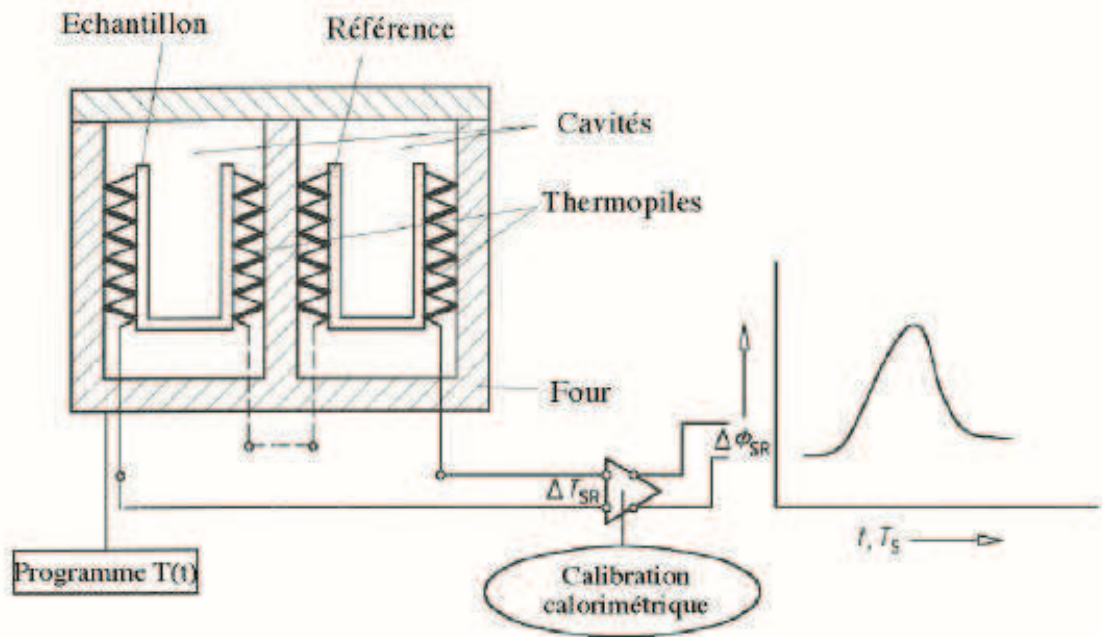


Figure (I.2-6) : Représentation schématique du principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) non compensée (**Hemminger et Sarge, 1998**).

On appelle thermoanalyse, les techniques au moyen desquelles une propriété physique d'une substance est mesurée en fonction de la température. La substance est soumise à un programme de température déterminé. Ce programme de température est isotherme, lorsque l'échantillon est mesuré à une température constante ou bien dynamique si l'échantillon est mesuré à température croissante ou décroissante.

L'analyse thermique est le moyen le plus commode pour établir un diagramme de phase. Lorsqu'un matériau subit une transition, on observe un effet thermique qui provoque un écart plus ou moins important par rapport à la ligne de base de l'enregistrement thermoanalytique (thermogramme). On observe généralement deux types de transitions :

- Les transitions du premier ordre pour lesquelles les dérivées premières de l'enthalpie libre de Gibbs, l'entropie S et le volume V , présentent une discontinuité pendant la transition et qui mettent en jeu une chaleur latente dites enthalpie de la transition.

L'étalonnage de l'appareil à l'aide d'un matériau d'enthalpie connue (Indium $\Delta H = 26,74$ J/g) permet de déterminer la valeur absolue de l'enthalpie du système étudié.

- Les transitions du second ordre pour lesquelles les dérivées premières de l'entropie S et le volume V sont continues et ne mettent en jeu aucune chaleur latente mais des changements de capacité calorifique C_p uniquement.

Il faut noter que certaines transitions telles que la transition λ , peuvent ressembler à des transitions du premier ordre.

Pour distinguer entre transitions du premier ordre et du second ordre on utilisera des vitesses de chauffe et de refroidissement différentes. Après extrapolation à vitesse nulle, une transition du premier ordre présente toujours une hystérèse entre la chauffe et le refroidissement à la différence d'une transition du second ordre. Ceci provient du fait qu'une transition du second ordre ne met pas en jeu de mécanisme de nucléation et de croissance responsable des effets de surfusion (hystérèse) (**Landau et Lifshitz, 1967**).

I.2.4.2 Appareillage utilisé

Les mesures calorimétriques ont été réalisées avec deux types de calorimètre différentiel à balayage selon la concentration en polymère BHPB-10 :

- Pour les échantillons de BHPB-10 avec une concentration $C_{BHPB-10} = 0,01$ g/cm³:

La DSC Diamond de Perkin Elmer équipé d'un programme de traitement des données (TA 72) permettant de calculer les enthalpies et les températures des transitions, le taux de chauffage et de refroidissement de l'appareil est de 2.5°C/min jusqu'à 20°C/min.

La cellule de mesure comporte la référence et l'échantillon à analyser qui est contenu dans un creuset en métal fermé hermétiquement. Le creuset de référence doit présenter un poids et une forme semblable au creuset de l'échantillon. En général on équilibre le poids du creuset de la référence en ajoutant une quantité de solvant égale à la quantité de gel dans le creuset échantillon. Ceci permet d'éviter les problèmes d'inertie thermique entre les deux creusets, si un événement thermique (transition du premier ou du deuxième ordre) se produit lors du balayage en température, une boucle de contrôle ajuste la puissance de chauffe de la référence de manière à réduire la différence de température avec l'échantillon. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré en fonction de la température.

- pour les échantillons de BHPB-10 de faible concentration $C_{BHPB-10} = 0,001$ g/cm³:

La μ DSC (DSC SETARAM) équipé d'un programme de traitement des données permettant de calculer les enthalpies et les températures des transitions, la μ DSC comprend deux cellules en acier inoxydable ; une de mesure notée (*M*) où nous mettons notre gel et l'autre de référence notée (*R*) remplie de solvant utilisé pour la préparation du gel. Le poids maximum du gel peut atteindre les 800 mg, nous devons avoir le même poids des cellules remplies. La μ DSC fonctionne avec un faible taux de chauffage et de refroidissement allant de 0,1 jusqu'à 0,25°C/min.

I.3 Etude morphologique

L'étude de la morphologie de nos systèmes ; systèmes binaires BHPB-10/solvant et systèmes ternaires iPS/BHPB-10/*trans*-décaline a été effectuée au moyen de la microscopie à force atomique (AFM).

I.3.1 Principe de l'AFM

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et Israelachvili (**Tabor et Winterton, 1969 ; Israelachvili et Adam, 1978**).

Les interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules à l'origine des forces de Van der Waals. Ces forces ont un caractère universel car elles interviennent lors de tout phénomène d'interaction atomique ou moléculaire même dans le cas des molécules non polaires. En effet, les fluctuations de densité électronique se manifestent généralement par la création de dipôles instantanés aboutissant à l'existence de ces forces.

La détection des forces inter-atomique peut s'effectuer dans deux modes différents : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif dans le cas où les distances sont inférieures à la distance d'équilibre. Ce dernier cas sera expérimentalement réalisé en effectuant un contact doux entre les particules en question. La détection de ces forces est la base même de la microscopie à forces atomiques. Des mesures de forces d'interaction entre surface (**Israelachvili et Tabor, 1972**) ou entre une sphère et une surface (**Tonck et al, 1988**) ont été réalisées bien avant l'invention du microscope à force atomique. Ce dernier a permis

d'augmenter la précision sur ces mesures tout en ayant un caractère local conduisant à une étude microscopique à très haute résolution.

Le principe consiste à balayer la surface de l'objet par un atome unique et détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en terme de force. Ceci est, pour l'instant, impossible à réaliser expérimentalement du fait de la difficulté de manipuler un atome isolé. Prenons le cas d'une pointe placée au voisinage d'un objet. Cette sonde va interagir, par le biais de ses atomes les plus proches de la surface d'un objet, avec les atomes de cet échantillon. On peut alors comprendre que seuls les quelques atomes de l'extrémité de la sonde vont intervenir dans le processus d'interaction avec les atomes de surface. Ceci est dû au fait que les forces mises en jeu décroissent rapidement quand la distance augmente.

I.3.2 Fonctionnement de l'AFM

Comme pour tous les microscopes à sonde locale, l'élément essentiel de l'AFM est la pointe. Cette dernière doit être particulièrement fine et sa composition chimique doit lui conférer des propriétés de dureté évidentes. La pointe est montée sur un micro-levier qui doit remplir des conditions encore plus drastiques. En effet, il doit avoir à la fois une grande fréquence de résonance et une faible raideur. Binnig, Quate et Gerber (**Binnig et al, 1986**) ont été les premiers à avoir l'idée d'intégrer la pointe sur l'extrémité libre d'un micro-levier.

Comme pour toutes les autres microscopies en champ proche, l'AFM admet deux modes de détection :

1. détection à pression variable où la pointe, en contact avec l'objet, va suivre les aspérités de l'objet en faisant fléchir le micro-levier. La position verticale de ce dernier va constituer le signal utile.
2. détection à pression constante où la position du levier est asservie, par voie électronique, sur une valeur de référence correspondant généralement à une faible pression de la pointe sur l'objet. Le signal enregistré est alors la tension appliquée sur la céramique piézo-électrique contrôlant la distance en z.

La figure (I.3-1) montre une représentation schématique du microscope. L'échantillon est porté par un ensemble de piézo-électrique. Le micro-levier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optique en champ proche, consiste à

déplacer l'objet et non pas la sonde. Ceci est dû au fait que la position du micro-levier doit être fixée par rapport au détecteur.

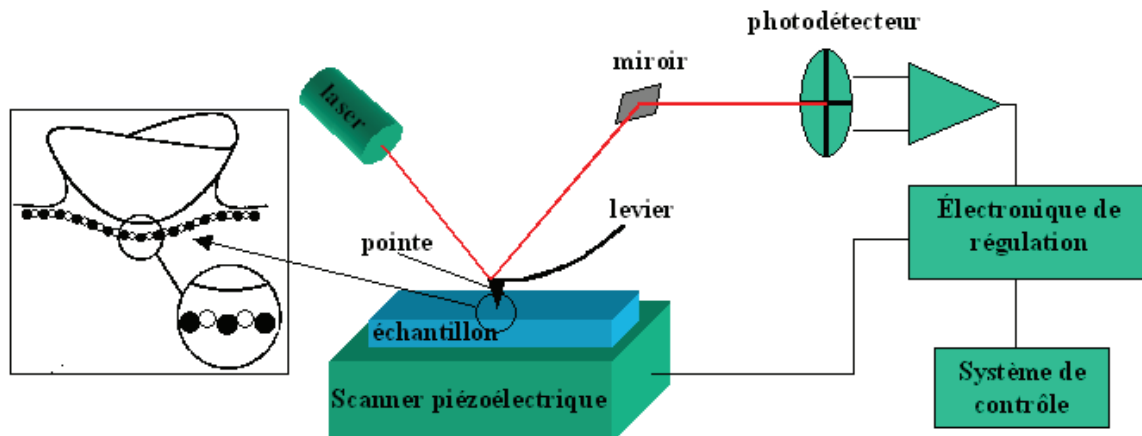


Figure (I.3-1): Représentation schématique d'un microscope à force atomique (AFM) Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du micro-levier) ou à deux quadrants (détection des déplacements transversaux seulement). Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode résonnant (**Zong et al, 1993**). Il consiste à faire vibrer dans un plan vertical, l'ensemble pointe et micro-levier, avec une faible amplitude en régime répulsif et une grande amplitude en régime attractif.

L'amplitude de vibration va dépendre de la distance séparant la position moyenne de la pointe par rapport à l'objet. En effet, lorsque la pointe va interagir avec la surface de l'objet, les forces résultantes auront tendance à modifier le facteur de qualité relatif à cette vibration. En asservissant, toujours par voie électronique, l'amplitude de la vibration sur une valeur correspondant à une interaction due à la faible distance entre la pointe et l'objet, le signal enregistré est alors la tension appliquée sur le piézo-électrique permettant des déplacements de l'objet à amplitude de vibration constante. L'origine des forces intervenant dans ce processus n'est pas encore bien déterminée. Bien qu'à l'origine, ces forces étaient supposées être dues aux vibrations de la viscosité de l'air existant entre la pointe et l'objet par effet de compression, les dernières expériences effectuées dans le vide montrent un comportement similaire concernant l'amplitude de la vibration du micro-levier. Il est alors plus probable que ces forces soient dues à une interaction directe entre l'objet et la pointe. Le tapping mode consiste à bouger la pointe d'un mouvement semblable à celui d'une aiguille d'une machine à coudre, la pointe ne touchant l'objet qu'aux points de mesure.

I.3.3 Appareillage utilisé

Les expériences de l'AFM ont été effectuées à température ambiante en utilisant le microscope nanoscope III (instrument digital, Santa Barbara, CA). L'imagerie a été obtenue grâce au cantilever de nitrure de silicium (Scientec, France) de source constante de 25-50 N/m et de fréquence de rotation de 280-365 kHz. Les films ont été préparés par dépôt d'une goutte d'une solution homogène déjà chauffée sur une lamelle en verre qui a été trempée à la température désirée 0°C. Après vieillissement ultérieur à cette température, le solvant a été évaporé. L'observation de la topographie de surface des films a été réalisée avec un taux de balayage variant de 1 à 2 Hz. Le mode d'écoute et le mode de phase ont été utilisés.

I.4 Rhéologie

I.4.1 Dispositif de mesure (rhéomètre)

Les études de relaxation mécanique ont été réalisées sur un rhéomètre à compression/extension uniaxiale, mis au point par Van de Kraats (figure (I.4-1)). Les échantillons ont une forme cylindrique et reposent sur l'une des bases. Sur l'autre base, on applique une compression par l'intermédiaire d'un plateau relié par un capteur de force à une vis micrométrique permettant un déplacement vertical. Un pont de mesure relié au capteur de force délivre une tension proportionnelle à la contrainte.

Ce type de rhéomètre travaillant en compression uniaxiale permet d'imposer une déformation constante à l'échantillon. La variable observée est la contrainte en fonction du temps. On représente la déformation $\lambda = (L + \Delta L)/L$ où L est la longueur avant déformation et ΔL la déformation imposée.

Nous avons utilisé principalement ce type de rhéomètre car il permet d'obtenir des grandes extensions en rhéologie non-linéaire. Ceci explique l'introduction du paramètre λ . En général, on peut séparer les effets non-linéaires de la relaxation de contrainte tel que :

$$\sigma(t, \lambda) = \Gamma(\lambda) \times E(t) \quad \text{(I.4-1)}$$

Il est impératif d'obtenir la fonction $\Gamma(\lambda)$, afin de pouvoir mesurer le module de Young $E(t)$ ainsi que le module de relaxation $G(t)$. L'approche la plus simple est de calculer la dilatation pour un échantillon de chaînes gaussiennes selon la thermodynamique statistique. Cette théorie montre une bonne concordance avec les

expériences en compression. D'après l'équation de Mooney-Rivlin (**Mooney-Rivlin ,1940 et 1948**), on obtient :

$$\Gamma(\lambda) = \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) / 3 \quad (\text{I.4-2})$$

En tenant compte de la variation de la surface de l'échantillon supposée incompressible sous compression, nous remplaçons la contrainte σ ($\sigma = F/S_0$ force divisée par la surface initiale) par la contrainte réelle $\sigma_{ré} = \sigma \times \lambda$ (force divisée par la surface après déformation). On obtient :

$$G(t) = \frac{1}{3} E(t) = \frac{-\sigma}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (\text{I.4-3})$$

D'après cette relation, nous obtenons facilement le module de relaxation $G(t)$.

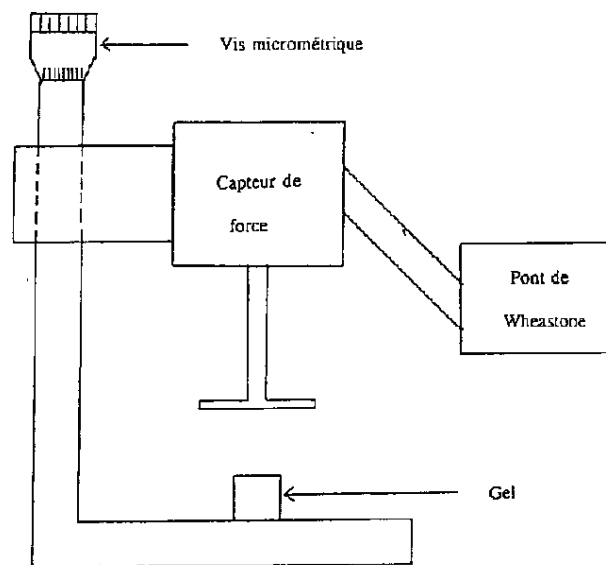


Figure (I.4-1) : Représentation schématique du rhéomètre.

I.4.2 Conditions expérimentales

Les expériences en compression uniaxiale exigent un échantillon cylindrique. Pour cela, nous avons du utilisé un moule spécifique. Après avoir homogénéisé les solutions dans un tube à essai, nous les injectons dans le moule à chaud avant de tremper l'ensemble à $T = 0^\circ\text{C}$ sur une pièce métallique liée à un système de refroidissement pendant 10 minutes. Le gel étant formé, nous enlevons les deux

faces parallèles du moule cylindrique pour extraire le gel à l'aide d'une pince. Les échantillons ont un diamètre de 11 mm et une hauteur de 8 mm (figure (I.4-2)). La surface des bases est de $A = 95,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$.

Afin d'éviter un dégonflement significatif des gels (évaporation de solvant) sous l'effet de la déformation, nous avons effectué qu'une seule mesure pour chaque échantillon (l'échantillon étant placé dans un milieu saturé en solvant). Dans ces conditions les échantillons peuvent pratiquement être considérés comme incompressibles puisque nous avons appliqué les mesures de relaxation juste après leurs préparations.

Les mesures consistent à appliquer différentes déformations λ (hauteur après déformation/hauteur initiale) pour chaque concentration. La mesure de relaxation est l'évolution de la contrainte en fonction du temps. L'intervalle de temps choisi entre deux points de mesure est $t = 5 \text{ sec}$. Nous avons fait les mesures à la température ambiante.

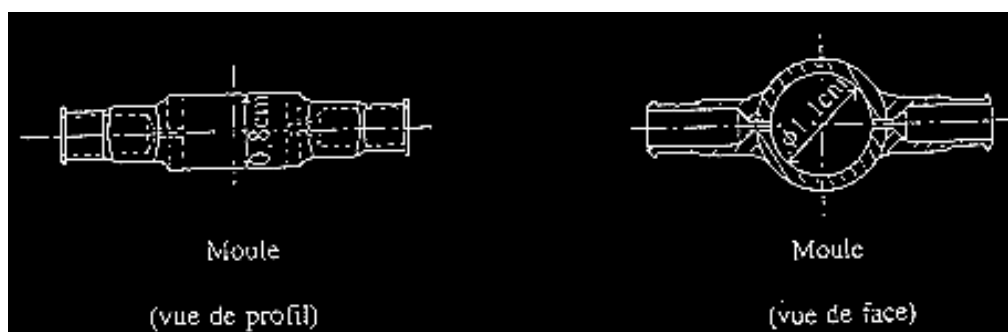
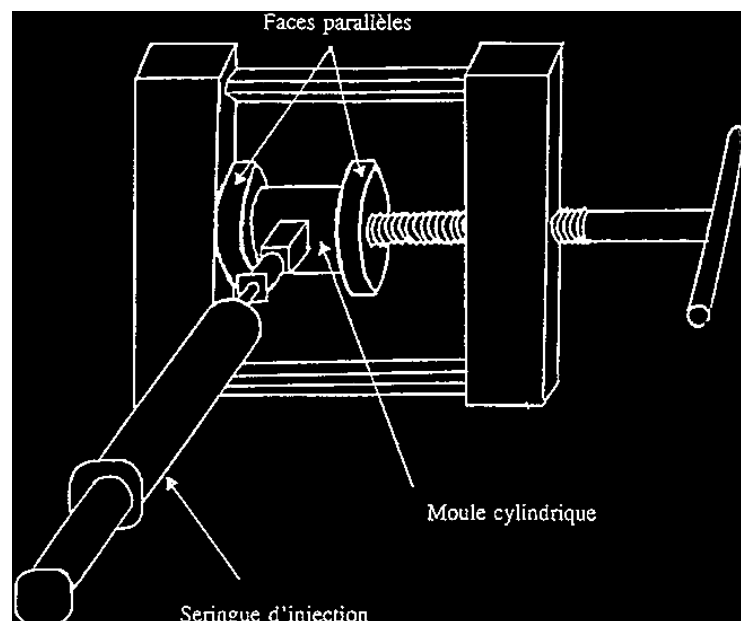


Figure (I.4-1) : Moule cylindrique de préparation des gels et des systèmes hybrides par injection de la solution à 120°C.

I.5 Diffusion et diffraction

La DSC et la rhéologie (plus de détail voir *chapitre IV*) seules ne sont pas des moyens adaptés à l'étude de la structure moléculaire d'un échantillon. Pour nos échantillons, la DSC ne détecte que les changements de la structure locale tandis que la rhéologie ne peut mesurer qu'une structure à grande échelle. De plus, ces deux techniques sont dites destructives puisqu'elles perturbent les systèmes analysés. Les techniques de diffusion de rayonnement permettent d'étudier la structure à l'échelle moléculaire sans perturber l'échantillon.

Au cours de notre étude, nous avons choisi la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles ainsi que la diffusion des neutrons aux petits angles.

Nous ne présenterons dans *ce chapitre* que quelques notions générales sur la diffusion. Une description beaucoup plus détaillée de ces techniques peut être trouvée dans de nombreux ouvrages (**Roth et al, 1974 ; Bacon, 1975**).

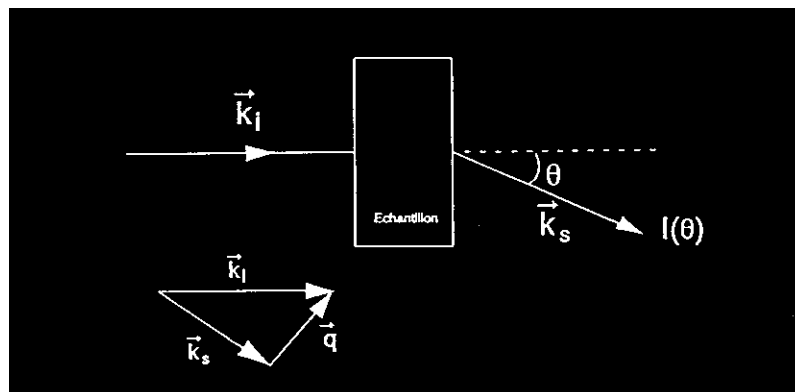


Figure (I.5-1) : Schéma de la diffusion.

I.5.1 Interaction rayonnement-matière : Intensité diffusée

Lorsqu'un faisceau (photons, neutrons, électrons, γ , rayons X) de vecteur d'onde k_i et d'énergie E traverse le système, il se produit une diffusion de rayonnement dans un angle solide $d\Omega$ autour de l'angle de diffusion θ le faisceau diffusé est alors caractérisé par un vecteur d'onde k_s et une énergie E' (figure (I.5-1))

Pour une diffusion élastique où λ est la longueur d'onde du faisceau reste inchangée, on a $\|\vec{k}_s\| = \|\vec{k}_i\| = 2\pi/\lambda$. On peut alors définir le vecteur de diffusion q tel que :

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (I.5-1)$$

$$\|\vec{q}\| = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2) \quad (1.5-2)$$

L'amplitude de diffusion est fonction de :

- la densité des centres diffuseurs de l'échantillon $\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$
- l'interaction centre diffuseur-rayonnement b_i

On a donc :

$$A(q) = \int e^{i\vec{q}\vec{r}} \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1.5-3)$$

La fonction de diffusion $S(q)$ s'écrit comme le module de l'amplitude de diffusion à savoir :

$$S(q) = \langle A(q), A(-q) \rangle = \sum_{i,j} \langle b_i b_j e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = \sum_{i,j} \langle b_i b_j \rangle \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (1.5-4)$$

Soit en décomposant les deux termes :

$$S^{coh}(q) = \sum_{j,j} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (1.5-5)$$

$$S^{inc}(q) = \sum_i b_i^2 \quad (1.5-6)$$

On obtient :

$$S(q) = S^{coh}(q) + S^{inc}(q) \quad (1.5-7)$$

$S^{coh}(q)$ représente la fonction cohérente du système et $S^{inc}(q)$ la fonction de diffusion incohérente. Contrairement à $S^{coh}(q)$, $S^{inc}(q)$ ne rend pas compte des corrélations de position entre les différents centre diffuseurs et est indépendante du vecteur de diffusion. De ce fait, l'information sur la structure étant entièrement contenue dans la partie cohérente de l'intensité, on s'attachera lors des expériences de diffusion à retirer la partie incohérente et garder la partie cohérente de la diffusion.

La fonction de diffusion $S(q)$ exprime les caractéristiques physiques de l'interaction échantillon-rayonnement mais l'intensité mesurée expérimentalement tient aussi compte de l'appareillage et de la géométrie de l'échantillon. L'intensité est donc :

$$I(q) = BS(q) = B(S^{coh}(q) + S^{inc}(q)) \quad (1.5-8)$$

où B a pour expression :

$$B = F_i \phi_0 t A T e \mathfrak{K} \Omega \quad (1.5-9)$$

avec :

F_i : l'efficacité du compteur pour la cellule i

Φ_0 : le flux incident

$\delta\Omega$: l'angle solide sous lequel est vu la cellule depuis l'échantillon

t : le temps de comptage

A : la surface irradiée de l'échantillon

T : la transmission de l'échantillon

e : l'épaisseur de l'échantillon

D'après l'équation établie pour la fonction de diffusion, on peut écrire :

$$S(q) = S^{coh}(q) = \sum_{i=1} \sum_{j=1} a_i a_j S_{ij}(q) \quad (\text{I.5-10})$$

où $a_i = \langle b_i \rangle$ et $a_j = \langle b_j \rangle$ sont les longueurs moyennes respectives des diffuseurs i et j et S_{ij} , la fonction de corrélation entre les espèces i et j . En diffusion aux petits angles, les longueurs de corrélation mesurées sont grandes vis-à-vis des distances interatomiques. On pourra donc négliger la fluctuation des densités atomiques. Le système est dit alors incompressible. Soit pour un système à $n+1$ constituants, l'expression de $S(q)$ est :

$$S(q) = \sum_{i=1}^n (a_i - Y_i a_0)^2 S_{ii}(q) + \sum_{j \neq i=1}^n (a_i - Y_i a_0)(a_j - Y_j a_0) S_{ij}(q) \quad (\text{I.5-11})$$

avec :

$S_{ij}(q)$: fonction de diffusion intermoléculaire

$S_{ii}(q)$: fonction de diffusion intramoléculaire

a_i, a_j, a_0 : longueurs moyennes de diffusion des espèces i, j et o

$Y_i = v_i/v_0$: rapport des volumes molaires des espèces i et o

$Y_j = v_j/v_0$: rapport des volumes molaires des espèces j et o

Dans cette expression, on peut remarquer qu'il n'y a pas de fonction de corrélation impliquant l'espèce 0 . On considère que cette espèce remplit simplement les espaces libres laissés par les autres espèces.

Dans la suite, nous examinerons deux cas de figure : le cas des systèmes à deux constituants (polymère hydrogéné et solvant deutéré) ainsi que les systèmes à trois constituants (polymères hydrogéné, polymère deutéré et solvant hydrogéné).

I.5.1.1 Cas d'un mélange binaire : mélange d'un polymère et d'un solvant

La fonction efficace de diffusion est :

$$S(q) = (a_p - a_s)^2 S_{pp}(q) \quad (\text{I.5-12})$$

avec:

a_p, a_s : longueurs moyennes de diffusion du polymère et du solvant

S_{pp} : fonction de diffusion du polymère tenant compte des diffusions inter-chaîne et intra-chaîne de celui-ci

$Y = v_p/v_s$: rapport des volumes molaires du polymère et du solvant

On peut exprimer $S_{pp}(q)$ en fonction du nombre de chaîne N et du nombre de monomères par chaîne z grâce à la relation suivante :

$$S_{pp}(q) = Nz^2 P(q) + N^2 z^2 Q(q) \quad (\text{I.5-13})$$

avec :

$P(q)$: fonction de diffusion intra-chaîne ou facteur de forme

$Q(q)$: fonction de diffusion inter-chaîne

I.5.1.2 Cas d'un mélange ternaire : mélange de deux polymère ; l'un hydrogéné, l'autre deutéré et le solvant

Pour examiner la conformation d'une chaîne au sein du gel, nous devons impérativement utiliser un système à trois constituants : polymère hydrogéné, polymère deutéré et le solvant.

Termes cohérents

Si on applique l'équation (I.5-11) pour un système à trois constituants, on obtient :

$$S(q) = (a_D - Y_D a_S)^2 S_{DD}(q) + (a_H - Y_H a_S)^2 S_{HH}(q) + 2(a_D - Y_D a_S)(a_H - Y_H a_S) S_{HD}(q) \quad (\text{I.5-14})$$

avec : a_D, a_H et a_S : longueurs moyennes de diffusion des espèces deutérées, hydrogénées et du solvant, S_{DD}, S_{HH} et S_{HD} : fonctions de corrélation des espèces deutérées, hydrogénées et entre les constituants hydrogénés et deutérés, $Y_D = v_D/v_S$: rapport des volumes molaires de l'espèce deutérée et du solvant, $Y_H = v_H/v_S$: rapport des volumes molaires de l'espèce hydrogénée et du solvant

Pour nos expériences, nous cherchons à déterminer uniquement la fonction de corrélation $S_{HH}(q)$. Il faut donc annuler la diffusion due aux autres termes. Ceci est obtenu à l'aide d'un mélange isotopique de solvant deutéré et hydrogéné qui permet

d'annuler la diffusion cohérente du polymère deutéré. On a donc $(a_D - Y_{DaS}) = 0$. La proportion de solvant deutéré est obtenue avec :

$$\frac{a_D}{v_D} = x_{SD} \frac{a_{SD}}{v_{SD}} + (1 - x_{SD}) \frac{a_{SH}}{v_{SH}} \quad (I.5-15)$$

d'où :

$$x_{SD} = \frac{\frac{a_D}{v_D} - \frac{a_{SH}}{v_{SH}}}{\frac{a_{SD}}{v_{SD}} - \frac{a_{SH}}{v_{SH}}} \quad (I.5-16)$$

avec : x_{SD} : fraction volumique en solvant deutéré, a_D , a_{SH} et a_{SD} : longueurs moyennes de diffusion respectives du polymère deutéré, du solvant hydrogéné et du solvant deutéré, v_D , v_{SH} et v_{SD} : volumes molaires respectifs du polymère deutéré, du solvant hydrogéné et du solvant deutéré

Termes incohérents

On trouve deux termes de diffusion incohérente, $S_{inc}^H(q)$ du polymère hydrogéné et $S_{inc}^{mat}(q)$ de la matrice composée du polymère deutéré et du mélange de solvant hydrogéné et deutéré. On négligera la diffusion incohérente du polymère hydrogéné et celle de la matrice sera extraite expérimentalement. Pour cela, on mesure l'intensité diffusée par un échantillon témoin ne contenant que les chaînes deutérées et le mélange isotopique de solvant.

I.5.2 Domaines de diffusion

Selon le domaine de vecteurs d'onde, on pourra extraire plusieurs informations de la courbe de diffusion.

I.5.2.1 Domaine de Guinier : $qR_G \ll 1$

Dans ce domaine, on peut développer $P(q)$ et trouver :

$$I(q) = KCM_w \left[1 - \frac{q \langle R_G^2 \rangle}{3} \right] (1 - 2A_2C) \quad (I.5-17)$$

On peut réécrire cette équation tel que :

$$KCI^{-1}(q) = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{q \langle R_G^2 \rangle}{3} \right] + 2A_2C \quad (I.5-18)$$

Cette relation permet de déterminer le rayon de giration R_G , la masse moléculaire M_W ainsi que le second coefficient de Viriel A_2 des diffuseurs en représentant KCr^{-1} en fonction de q^2 (ZIMM-Plot).

I.5.2.2 Domaine intermédiaire : $qR_G > 1$

Dans ce domaine de vecteurs d'onde, il est possible de réécrire l'expression de $P(q)$ en puissance de q . Le facteur de structure est :

$$P(q) = \frac{1}{q^n} \quad (\text{I.5-19})$$

où n est un exposant dépendant de la conformation de la chaîne. Par exemple :

$n = 1$ pour un bâtonnet

$n = 5/3$ pour une chaîne à volume exclu

$n = 2$ pour une chaîne gaussienne

$n = 4$ pour un objet 3D de densité de diffusion différente de son environnement

L'intensité diffusée pour un bâtonnet s'écrit par exemple:

$$I(q) = KC\mu q^{-1} \quad (\text{I.5-20})$$

où μ représente la masse par unité de longueur. D'après l'équation, on voit qu'aux grandes valeurs de q , la masse moléculaire n'a plus d'influence sur l'intensité diffusée.

I.5.3 Systèmes allongés

Pour un bâtonnet de longueur L et d'épaisseur négligeable, le facteur de forme $P(q)$ s'écrit :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} S_i(qL) - \frac{\sin^2(qL/2)}{(qL/2)} \quad (\text{I.5-21})$$

avec

$$S_i(u) = \int_0^x \frac{\sin u}{u} du$$

Lorsque le bâtonnet a une section non négligeable il est assimilable à un cylindre dont Fournet a établi la formule générale pour le facteur de forme. Un cylindre uniforme de longueur L et de rayon r_H (**Fournet, 1951**) diffuse selon:

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qL \cos \theta)}{q^2 L^2 \cos^2 \theta} \frac{4 J_1^2(qr_H \sin \theta)}{q^2 r_H^2 \sin^2 \theta} \sin \theta d\theta \quad (\text{I.5-22})$$

où θ est l'angle compris entre le vecteur de diffusion q et l'axe du cylindre.

Dans le cas où $L \gg r_H$ et $qL \gg 1$ le terme : $\frac{\sin^2(qL \cos \theta)}{q^2 L^2 \cos^2 \theta}$ devient nul sauf pour

$qL \cos \theta \approx 0$, c'est-à-dire pour $\theta \approx \pi/2$ (**Pringle et Schmitt, 1971**). Ceci signifie que seuls les cylindres perpendiculaires au vecteur de diffusion contribuent à la diffusion.

$P(q)$ s'écrit alors :

$$P(q) = \frac{4J_1^2(qr_H)}{q^2 r_H^2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(qL \cos \theta)}{q^2 L^2 \cos^2 \theta} \sin \theta d\theta \quad (1.5-23)$$

Après intégration on obtient :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} \frac{4J_1^2(qr_H)}{q^2 r_H^2} \quad (1.5-24)$$

Cette relation peut être généralisée à toutes sortes de sections efficaces :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} \phi(q\sigma) \quad (1.5-25)$$

où $\phi(q\sigma)$ est la diffusion par la section efficace de taille caractéristique σ . $\phi(q\sigma)$ est écrit sous la forme suivante :

$$\phi(q\sigma) = \frac{\int_{\sigma} \rho(r) J_0(qr) 2\pi r dr}{\int_{\sigma} \rho(r) 2\pi r dr} \quad (1.5-26)$$

où $2\pi r \rho(r) dr$ est la fonction de distribution des sites de diffusion.

Pour un cylindre creux de rayon extérieur r_H et intérieur γr_H la relation suivante est dérivée :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} \left\{ \frac{2}{(1-\gamma^2) q r_H} (J_1(qr_H) - \gamma J_1(q\gamma r_H)) \right\}^2 \quad (1.5-27)$$

qui pour $\gamma \approx 1$ se réduit à :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} J_0^2(qr_H) \quad (1.5-28)$$

Comme l'intensité est proportionnelle à $MP(q)$, l'intensité contient toujours le rapport $M/L = \mu_L$ qui est la masse par unité de longueur du cylindre.

Dans le cas d'un amas de cylindres, Oster et Riley (**Oster et Riley, 1952**) ont calculé le facteur de forme d'une collection de n cylindres :

$$P(q) = \frac{\pi\mu L}{qn^2} \varphi(q\sigma) \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n J_0(qr_{jk}) \quad (\text{I.5-29})$$

Encore une fois la forte corrélation entre cylindres n'existe que s'ils sont parallèles les uns aux autres. Guenet a montré (**Guenet, 1994**) que ces corrélations disparaissent pour une paire de cylindres orientés aléatoirement l'un par rapport à l'autre.

L'équation (I.5-29) est utile lorsque les agrégats sont constitués d'un nombre discret de structure cylindrique. Dans le cas des fibres, qui peuvent contenir des milliers de structures hélicoïdales, Guenet a donné une autre approche (**Guenet 1994**) par analogie avec les agrégats chimiques (**Daoud et al, 1984**). Le rayon de ces fibres est caractérisé par une fonction de distribution de type $w(r) \sim r^{-\lambda}$, où $0 < \lambda < 3$ et avec deux rayons de coupure, r_{min} et r_{max} . Deux régimes sont alors considérés : le régime transitionnel, qui est pris pour $qr_{max} > 1$ mais sans condition particulière sur qr , et le régime de Porod bien connu qui est pris pour $qr_{min} > 1$. Pour des raisons qui seront évidentes dans la suite, le produit $q^4 I(q)$ sera plus utilisé que $I(q)$. Dans le régime transitionnel l'intensité s'écrit alors :

$$\frac{q^4 I_A(q)}{C} = 4\pi^2 \rho \left[A(\lambda) q^\lambda - \frac{1}{\lambda r_{max}^\lambda} \right] \int_{r_{min}}^{r_{max}} w(r) dr \quad (\text{I.5-30})$$

ρ est la densité et $A(\lambda)$ s'écrit sous forme :

$$A(\lambda) = \frac{\Gamma(\lambda) \Gamma(\frac{3-\lambda}{2})}{2^\lambda \Gamma(\frac{\lambda+1}{2}) \Gamma(\frac{\lambda+3}{2}) \Gamma(\frac{\lambda+1}{2})} \quad (\text{I.5-31})$$

Ce qui donne finalement pour $\lambda = 1$:

$$\frac{q^4 I_A(q)}{C} = \left[2\pi^2 \rho q - \frac{4\pi\rho}{r_{max}} \right] \times \frac{1}{\text{Log}(r_{max} / r_{min})} \quad (\text{I.5-32})$$

Dans tous les cas l'extrapolation q_0 sur l'axe des q donne r_{max} en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{1}{r_{max}} = [\lambda \pi A(\lambda)]^{1/\lambda} q_0 \quad (\text{I.5-33})$$

qui, pour $\lambda = 1$ se réduit à :

$$r_{max} = \frac{2}{\pi q_0} \quad (\text{I.5-34})$$

Dans le domaine de Porod l'intensité se réduit à une forme bien connue :

$$\frac{q^4 I_A(q)}{C} = 4\pi\rho \int_{r_{min}}^{r_{max}} \left[1 + \frac{3}{8q^2 r^2} + \dots \right] w(r) dr \bigg/ \int_{r_{min}}^{r_{max}} w(r) dr \quad (1.5-35)$$

La relation (1.5-35) s'écrit pour $\lambda = 1$:

$$\frac{q^4 I_A(q)}{C} = 4\pi\rho \left[\frac{1}{r_n} + \left(8q^2 r_{min}^3 \text{Log} \frac{r_{max}}{r_{min}} \right)^{-1} \right] \quad (1.5-36)$$

où r_n est le nombre moyen d'utilisation du rayon de giration de la section efficace.

Notez que le domaine de Porod est généralement atteint au dessus dû au terme supplémentaire $1/q^6$ qui donne lieu à un maximum dans la représentation $q^4 I(q)$ en fonction de q . Ces termes $1/q^6$ sont améliorés lorsque les différentes courbes, c'est-à-dire le croisement entre les cylindres, sont présentes. La grandeur du maximum est donc liée au nombre de croisement entre cylindres (c'est-à-dire entre les fibres).

Le vecteur de diffusion, q^* dont le domaine transitionnel et le domaine de Porod se croisent est le suivant :

$$\frac{1}{r_{min}} = [\lambda \pi A(\lambda)]^{1/\lambda} q^* \quad (1.5-37)$$

qui, pour $\lambda = 1$ se réduit à :

$$r_{min} = \frac{2}{\pi q^*} \quad (1.5-38)$$

La détermination de q_0 et q^* donne r_{min} et r_{max} sans besoin de calibration absolue. En conséquence, un système de r_{min} et r_{max} et de densité connus peut être utilisé comme standard de calibration. Notez que pour $\lambda = 1$, on aboutit à la relation simple :

$$\frac{r_{min}}{r_{max}} = \frac{q_0}{q^*} \quad (1.5-39)$$

1.5.4 Systèmes semi-rigides

Jusqu'à présent, les cylindres rigides et droits ont été traités. Si une structure est localement droite alors elle peut être globalement vermiforme. L'exemple typique d'une chaîne vermiforme : pour une distance inférieure à « soi-disant » la longueur de persistance l_p elle diffuse comme une tige tandis que pour les grandes distances les statistiques sont browniens (**Heine et al, 1961, Luzzati et Benoit, 1961**). Le calcul du facteur de forme d'une telle structure avec une longueur finie L n'est pas facile et jusqu'à présent seulement les expressions semi-analytiques ont été établies

(Yoshisaki et Yamakawa 1980). Les asymptotes du facteur de forme peuvent être dérivées rigoureusement seulement dans la limite des chaînes très longues (Des Cloizeaux, 1973). Deux régimes sont attendus:

$$P(q) \propto \frac{6}{q^2 l_p^2} \quad ql_p < 1 \quad (I.5-40)$$

$$P(q) \propto \frac{\pi}{ql_p} + \frac{2}{3q^2 l_p^2} \quad ql_p > 1 \quad (I.5-41)$$

Dans la représentation $q^2 l(q)$ en fonction de q , on devrait donc observer deux asymptotes : une asymptote plate à faibles q et une ligne droite à grands q . l'intersection de ces deux domaines donne q^* qui égale à :

$$q^* = \frac{16}{3\pi l_p} \quad (I.5-42)$$

Cependant, en pratique, en raison de la taille finie des chaînes, l'asymptote plate n'est pas carrément observée sauf si L/l_p est très grand. La meilleure façon de déterminer l_p est d'ajuster les données à l'aide de l'expression pseudo-analytique obtenue par Yoshisaki et Yamakawa (Yoshisaki et Yamakawa, 1980). Brûlet et al ont proposé d'utiliser trois fonctions différentes dépendent du domaine de q (Brûlet et al, 1996) :

- Pour $ql_p \leq 2$

$$P_1(q) = \frac{2}{X} (\exp - X - 1 + X) + \frac{2l_p}{15L} \left[4 + \frac{7}{X} - \left(11 + \frac{7}{X} \right) \exp - X \right] \quad (I.5-43)$$

où $X = q^2 l_p L / 3$

- Pour $2 < ql_p < 4$

$$q^2 l_p P_2(q) = 6 + 0.547(ql_p)^2 - 0.01569(ql_p)^3 - 0.002816(ql_p)^4 \quad (I.5-44)$$

et la relation (I.4-41) pour $ql_p \geq 2$. $P_1(q)$ avait été établi par Sharp et Bloomfield (Sharp et Bloomfield, 1968), tandis que $P_2(q)$ par Yoshisaki et Yamakawa (Yoshisaki et Yamakawa, 1980).

Notez que la chaîne, ayant localement la forme de la tige, mais ne prend pas globalement brownien. En conséquence, l'expression la plus généralisée peut être écrite pour $ql_p < 1$ en considérant « soi-disant » la dimension fractale D_f .

$$P(q) \propto \frac{1}{(ql_p)^{D_f}} \quad (I.5-45)$$

Dans le cas des objets avec un rayon de section fini r_σ , la condition $l_p > r_\sigma$ est toujours valable. En conséquence, toutes les expressions ci-dessus peuvent être utilisées sans modification à condition que $ql_p > 1$.

D'autres modèles de chaînes semi-rigides ont été développés. Hermans et Hermans ont considéré le cas de N tiges librement réticulé (**Hermans et Hermans 1958**). Ils ont obtenu l'expression suivante :

$$P(q) = \frac{1}{N} \left[2A(\beta) - \frac{4}{\beta^2} \sin^2 \frac{\beta}{2} \right] + \frac{2}{N^2} A^2(\beta) \left[\frac{N(1-\nu) - (1-\nu^N)}{(1-\nu)^2} \right] \quad (1.5-46)$$

avec $\beta = ql_r$, l_r étant la longueur des tiges, $\nu = \sin\beta/\beta$, et avec :

$$A(\beta) = \frac{1}{\beta} \int \frac{\sin t}{t} dt = \frac{1}{\beta} Si(\beta) \quad (1.5-47)$$

Un modèle encore plus perfectionné a été examiné par Muroga (**Muroga, 1988**). Il est composé de N tiges de longueurs A alternés avec des séquences gaussiennes contenant n éléments de longueurs a . Introduisant la fraction des tiges $f = NA/L$ (longueur du contour de la chaîne), et $\omega = qna^2/6$, Muroga a obtenu l'expression suivante :

$$\begin{aligned} P(q) = & \frac{f^2}{N} \left[2A(\beta) - \frac{4}{\beta^2} \sin^2 \beta / 2 \right] + \frac{2f^2}{N} A^2(\beta) \left[\frac{\exp(-\omega)}{1-\nu \exp(-\omega)} \right] \\ & - \frac{2f^2}{N^2} A^2(\beta) \left[\frac{\exp(-\omega)}{1-\nu \exp(-\omega)} \right] \left[\frac{1-(\nu \exp(-\omega))^N}{1-\nu \exp(-\omega)} \right] \\ & + (1-f)^2 \left[\frac{2}{N\omega} - 2 \left(\frac{1-\exp(-\omega)}{N\omega} \right)^2 \left(\frac{\nu(1-(\nu \exp(-\omega))^N)}{(1-\nu \exp(-\omega))^2} \right) \right. \\ & \left. - 2 \frac{(1-\exp(-\omega))(1-\nu)}{N\omega^2(1-\nu \exp(-\omega))} \right] \\ & + \frac{2(f-f^2)A(\beta)(1-\exp(-\omega))}{N\omega(1-\exp(-\omega))} \left[2 - \frac{(1+\exp(-\omega))(1-(\nu \exp(-\omega))^N)}{N(1-\exp(-\omega))} \right] \end{aligned} \quad (1.5-48)$$

1.5.5 Chaîne régulièrement pliée

Une chaîne régulièrement pliée le long de la face de croissance d'un cristal peut être considérée comme une plaque de longueur L_c , de largeur l_c et d'épaisseur δ_c (voir figure (1.5-2)). Cette hypothèse est valable pour $L_c \gg d_c$, où d_c est la distance

moyenne entre les tiges adjacentes, et pour $\delta_c = d_c$ où δ_c est le diamètre de la tige. Cette dernière condition implique que le pliage est adjacent ou à proximité.

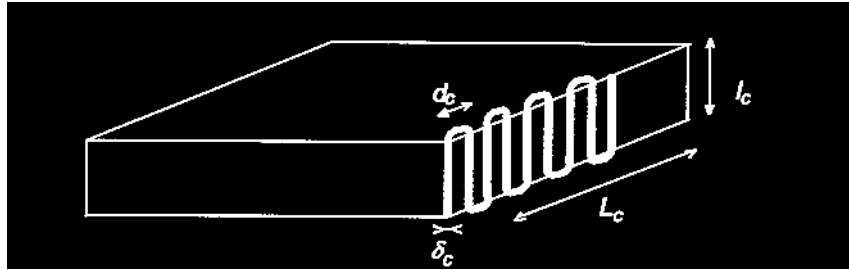


Figure (I.5-2): Chaîne régulièrement pliée le long d'une face de croissance d'un monocristal (pliage adjacent).

Pour $L_c \gg l_c$, l'expression analytique dérivée par Porod pour des feuilles infiniment minces ($\delta_c \approx 0$) peut être utilisée (**Porod, 1948 et 1952**):

$$P(q) = \frac{2}{qL_c} \left\{ \frac{\pi}{ql_c} \left(\int_0^{q l_c} \frac{J_1(x)}{x} dx \right) + \frac{1}{qL_c} \left(\frac{\sin q l_c / 2}{q l_c / 2} \right)^2 \frac{\sin q L_c}{(q L_c)^2} \right\} \quad (\text{I.5-49})$$

où π' est une fonction complexe qui atteint rapidement la valeur de π au-delà du domaine de Guinier. Deux domaines principaux sont attendus pour $qL_c >$ avec $ql_c < 1$, d'une part, et pour $qL_c >$ et $ql_c > 1$, d'autre part. Pour $qL_c >$ avec $ql_c < 1$ les deux derniers termes ne peuvent être abandonnés et la fonction de Bessel peut être développée, on obtient finalement :

$$P(q) \approx \frac{\pi}{qL_c} \exp - q^2 l_c^2 / 24 \quad (\text{I.5-50})$$

Pour $qL_c >$ et $ql_c > 1$ l'intégration peut être effectuée de 0 jusqu'à l' ∞ , on obtient :

$$P(q) \approx \frac{2\pi}{q^2 l_c L_c} \quad (\text{I.5-51})$$

Pour tenir compte de l'effet de l'épaisseur de la plaque une autre approche peut être utilisée. Elle consiste à considérer les objets de longue tige (longueur L_c) possédant une section rectangulaire de longueur l_c et de largeur δ_c . Le facteur de forme d'une telle structure a été obtenu par Mittelbach et Porod à condition que :

$L_c \gg l_c$ et $l_c > \delta_c$ (**Mittelbach et Porod, 1961**):

$$P(q) \approx \frac{\pi}{qL_c} \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[\frac{\sin q l_c / 2 \cos \theta}{q l_c / 2 \cos \theta} \times \frac{\sin q \delta_c / 2 \sin \theta}{q \delta_c / 2 \sin \theta} \right]^2 \sin \theta d\theta \quad (\text{I.5-52})$$

Cela donne pour $qL_c >$ et $ql_c > 1$ avec $q\delta_c < 1$:

$$P(q) \approx \frac{2\pi}{q^2 l_c L_c} \times \exp - q^2 \delta_c^2 / 12 \quad (1.5-53)$$

Notez que l'intensité est proportionnelle à $M/L_c l_c$, une quantité qui est sous forme de masse par unité de surface (μ_s).

Il s'agit d'un modèle simple qui peut être pertinent pour les monocristaux préparés à partir d'une solution ou de cristaux obtenus près de la température de fusion (**Guenet 1980 ; Guenet et Picot, 1983**). Dans d'autres conditions de cristallisation, le repliement régulier tend à être interrompu par la concurrence entre deux chaînes cristallisant sur le même plan de croissance ou des chaînes venant de différentes lamelles (**Sadler et Keller, 1977 ; Spels et Sadler 1984**). Spels et al., ont abordé cette question en considérant la probabilité de repliement adjacent, et ont développé des modèles par simulation (**Spels et Sadler, 1984 ; Sadler et Spels 1984 ; Sonntag et al, 1995**).

1.5.6 Effet de contraste

Prenons le cas d'une hélice où la partie extérieure est constituée de molécules de solvant en fortes interaction avec celle-ci (*cas 1*) ou le cas d'une double hélice avec du solvant intercalé entre les deux brins (*cas 2*). Dans ces conditions le contraste dans la structure n'est plus homogène. Déterminons la section efficace du facteur de forme $\phi(qr_H)$ pour le cas 1 dans le domaine basse-résolution :

$$\phi(qr_H) = \left[\int_0^{r_H} A_{in} J_0(qr) 2\pi r dr + \int_{r_H}^{r_H} A_{ext} J_0(qr) 2\pi r dr \right] / A \quad (1.5-54)$$

où A égal :

$$A = \int_0^{r_H} A_{in} 2\pi r dr + \int_{r_H}^{r_H} A_{ext} 2\pi r dr \quad (1.5-55)$$

A_{in} et A_{ext} sont respectivement les puissances de diffusion de la partie intérieure et extérieure.

L'amplitude moyenne A_m s'écrit :

$$A_m = \gamma^2 A_{in} + (1 - \gamma^2) A_{ext} = A / \pi r_H^2 \quad (1.5-56)$$

$\phi(qr_H)$ s'écrit après intégration :

$$\varphi(qr_H) = \left[\frac{2A_{in}\gamma}{A_m qr_H} J_1(qr_H) + \frac{2A_{ext}}{A_m qr_H} (J_1(qr_H) - \gamma J_1(qr_H)) \right]^2 \quad (1.5-57)$$

Dans le domaine de q où $qr_H < 1$, l'équation (1.5-57) se réduit à:

$$\varphi(qr_H) = 1 - \frac{q^2}{4} \frac{r_H^2}{A_m} \{A_{in}\gamma^4 + A_{ext}(1 - \gamma^4)\} + \dots \quad (1.5-58)$$

Cette équation met en évidence que seulement un rayon de section apparent peut être déterminé dans ce domaine de q sauf pour $A_{in} = A_{ext}$. En jouant sur l'amplitude de diffusion du solvant, le modèle de diffusion peut être considérablement modifié. Un exemple typique d'une telle situation se trouve dans les complexes polyélectrolyte/surfactant où le polymère est deutéré et le surfactant est hydrogéné (Ray et al, 2003). L'utilisation des solvants deutérés ou hydrogénés donne des modèles de diffusion totalement différents.

1.5.7 Techniques expérimentales

1.5.7.1 Comparaison entre les neutrons et les rayons X

Du à la similarité des longueurs d'ondes, les tailles des diffuseurs analysés par la diffusion des neutrons aux petits angles et par la diffusion des rayons X aux petits angles sont semblables. La différence entre la diffusion des neutrons et celle des rayons X repose sur la nature des interactions du rayonnement avec l'atome. Le rayonnement électromagnétique X va interagir avec les électrons de l'atome tandis que le neutron interagit directement avec le noyau atomique où l'interaction est forte et ponctuelle.

Dans le cas des neutrons, la longueur de diffusion de chaque atome dépend du noyau et varie d'un isotope à l'autre. Cette grandeur est fonction du potentiel nucléaire. Il est important de signaler la différence entre les longueurs de diffusion de l'hydrogène et du deutérium qui sont de signe opposés, à savoir :

$$b_H = -0,374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_D = 0,667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

Ainsi la substitution isotopique H/D est un moyen idéal de marquage de certaines chaînes du polymère, voire du solvant, sans changer fondamentalement les propriétés physico-chimiques et permet ainsi d'obtenir un contraste très important. On peut par exemple mélanger un solvant hydrogéné avec son

homologue deutéré et faire varier ainsi l'amplitude de diffusion du mélange en modifiant simplement les proportions des constituants.

Quant aux rayons X, l'amplitude diffusée A_D est proportionnelle à la densité électronique qui pour un atome donné est proportionnelle au numéro atomique Z et à un terme A_e égale à e^2/mC^2 où e est la charge de l'électron, m sa masse et C la vitesse de la lumière dans le vide. A_e a pour valeur dans le système CGS $0,282 \cdot 10^{-12}$ cm.

$$A_D \propto A_e \left(Z_0 - \frac{v_0}{v_m} Z_m \right) \quad (I.5-59)$$

Dans le tableau (I.5-1), nous résumons les différentes valeurs des longueurs de diffusion pour chaque atome utilisé lors de notre étude, pour la diffusion des neutrons ainsi que pour la diffusion des rayons X.

Elements	Neutrons (10^{-12} cm) b	Rayons X (10^{-12} cm) b
H	-0,374	0,282
D	0,667	0,282
C	0,665	1,69
N	0,936	
O	0,58	2,26

Tableau (I.5-1) : Valeurs des amplitudes de diffusion cohérente des atomes utilisés dans cette étude.

On peut facilement se rendre compte que si l'atome est lourd alors il permet d'obtenir un bon contraste en diffusion des rayons X. cependant, les neutrons restent indispensables dans la mesure où l'obtention d'une intensité calibrée de manière absolue est sans conteste beaucoup plus facile.

I.5.7.2 Neutrons

Toutes les expériences de diffusion des neutrons (SANS) ont été réalisées au sein de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Le spectromètre dispose d'un détecteur bidimensionnel à fluorure de bore comportant 128×128 cellules de 0,25

cm² où il est possible de faire varier la distance échantillon-compteur entre 1 et 40 m (figure (I.5-3)). Nos expériences ont été réalisées à trois distances différentes, $D = 34$ m, $D = 10$ m et $D = 3$ m. Rappelons que le vecteur de diffusion est tel que $q = 4\pi/\lambda \sin\theta/2$ avec $\theta = r/D$ où D est la distance détecteur-échantillon et r la distance sur le compteur du centre du faisceau incident à la cellule de comptage. Le choix de la configuration se fait donc selon le domaine désiré du vecteur de diffusion à savoir q_{min} et q_{max} . Pour satisfaire ces conditions, on peut donc faire varier deux paramètres : λ la longueur d'onde et D la distance échantillon-détecteur. Le flux des neutrons est maximum aux courtes longueurs d'onde, plus particulièrement à $\lambda = 0.6$ nm. D'après les valeurs utilisées pour D , le domaine des vecteurs q accessible est :

$$0.03 < q(\text{nm}^{-1}) < 2.1$$

La configuration du spectromètre nécessite une normalisation du détecteur. Pour tenir compte de l'efficacité de chaque cellule de comptage, nous avons utilisé de l'eau légère dont la diffusion est essentiellement incohérente.

La diffusion cohérente et incohérente du solvant sont déterminées simplement en utilisant un échantillon de solvant pur. Tous les spectres sont ainsi normalisés par l'échantillon d'eau et la cellule vide. L'intensité normalisée s'écrit alors :

$$I_N(q) = \frac{\frac{I_{ech}(q)}{T_{ech}\delta_{ech}} - (1-\phi) \times \frac{I_0(q)}{T_0\delta_0}}{\frac{I_{eau}(q)}{T_{eau}\delta_{eau}} - \frac{I_{CV}(q)}{T_{CV}\delta_{CV}}} - \phi \times 8.35 \times N_p \quad (\text{I.5-60})$$

avec I_{ech} , I_0 , I_{eau} et I_{CV} : intensités diffusées respectivement par l'échantillon, par le solvant pur, par l'eau et par la cellule vide, δ_{ech} , δ_0 , δ_{eau} , et δ_{CV} : épaisseurs de l'échantillon, du solvant, de l'eau et de la cellule vide, T_{ech} , T_0 , T_{eau} et T_{CV} : transmissions de l'échantillon, du solvant, de l'eau et de la cellule vide, Φ : fraction volumique du polymère, N_p : nombre de protons par monomère du polymère, L'intensité absolue diffusée par les chaînes de polymère est :

$$I_A = \frac{I_N(q)}{K} = C_H \times S_H(q) \quad (\text{I.5-61})$$

avec $S(q)$ le facteur de structure du polymère, C_H sa concentration et K la constante de calibration qui est donnée par la relation suivante :

$$K = \frac{4\pi\delta_{eau} N_A T_{eau} (a_H - Y a_{SD})^2}{g(\lambda) m_0^2 (1 - T_{eau})} \quad (\text{I.5-62})$$

où N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_H l'amplitude de diffusion du polymère, a_{SD} l'amplitude de diffusion du solvant deutéré, m_0 le poids moléculaire du monomère du polymère, Y le rapport des volumes molaires ($Y = d_{SD}m_0/d_0m_{SD}$ avec d_{SD} = densité du solvant deutéré, d_0 = densité du polymère et m_{SD} = poids moléculaire du solvant deutéré) et $g(\lambda)$ un facteur de correction qui dépend de la longueur d'onde des neutrons et du type de spectromètre. Ce facteur correction est déterminé par la méthode de Cotton (Cotton, 1991).

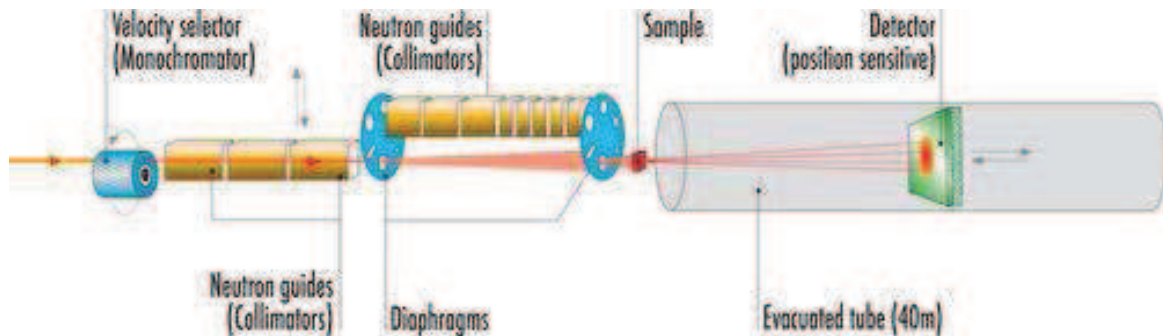


Figure (I.5-3) : Représentation schématique de l'appareil de diffusion des neutrons aux petits angles (spectromètre D11 de l'Institut Laue Langevin).

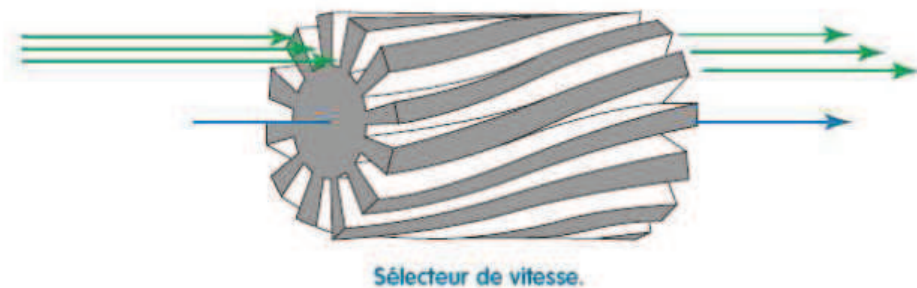


Figure (I.5-4) : monochromateur à sélection de vitesse. La flèche bleue donne l'axe de rotation de sélecteur. Les flèches vertes représentent schématiquement le faisceau de neutron.

I.5.7.3 Rayons X

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles ont été effectuées au sein de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. La figure (I.5-5) : montre un plan de synchrotron. Parmi la quarantaine de sources de rayonnement synchrotron, l'ESRF est actuellement celle qui fournit le rayonnement le plus brillant. Ce dernier est produit par des électrons de très grande énergie qui circulent dans un anneau de 850 mètres de circonférence.

Ce rayonnement, essentiellement composé de rayons X, permet d'explorer des échantillons de matières placés sous des lignes de lumière réparties tout autour de l'anneau et fonctionnant 24 heures sur 24.

Les caractéristiques d'un tel rayonnement sont :

- l'émission très directionnelle et de structure temporelle pulsée : le rayonnement est extrait de l'anneau de stockage par une pupille à laquelle est connectée une ligne sous vide. On observe de cette pupille une impulsion lumineuse à chaque passage d'électron. Entre deux impulsions, l'émission est nulle.
- le rayonnement blanc est très intense : le spectre d'émission est continu et s'étend jusqu'au domaine des rayons X.
- le rayonnement est fortement polarisé avec un vecteur champ électrique dans le plan de l'orbite.

Pour les principaux avantages du rayonnement synchrotron, on peut noter :

- la continuité du spectre permet de choisir la longueur d'onde la plus appropriée aux études effectuées.
- le rayonnement est peu divergent dans le plan vertical mais est confiné dans une nappe étalée dans le plan horizontal. Après focalisation, il est possible de travailler avec un faisceau quasi-ponctuel, qui ne crée aucune déformation instrumentale sur l'enregistrement.

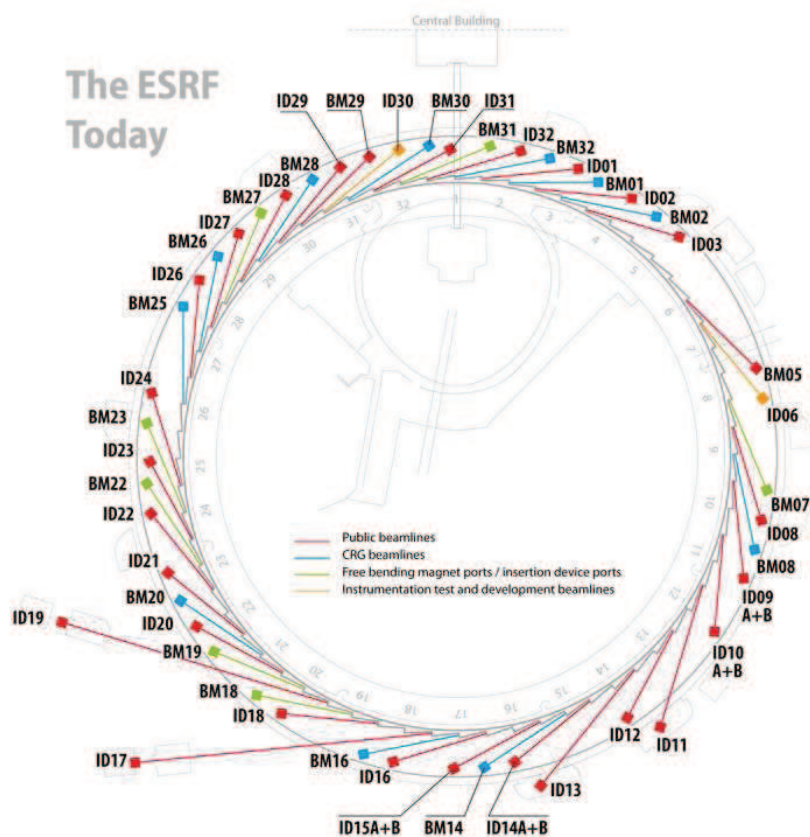


Figure (I.5-5): Parmi la quarantaine de sources de rayonnement synchrotron, l'ESRF est actuellement celle qui fournit le rayonnement le plus brillant. Ce dernier est produit par des électrons de très grande énergie qui circulent dans un anneau de 850 mètres de circonférence.

Pour nos expériences, nous avons utilisé la ligne **D2AM**. Le principe utilisé pour la focalisation et la monochromatisation du rayonnement est représenté sur la figure (I.5-6). Le rayonnement issu de la source passe par un jeu de fentes. Ces dernières limitent le faisceau à une largeur de 8 cm et une hauteur de 1 cm. Ce faisceau divergent tombe ensuite sur le miroir 1. Il le touche à angle rasant avant d'être réfléchi. Ce miroir sert à rendre le faisceau parallèle dans la direction verticale. On choisit une inclinaison en fonction de la longueur d'onde principale que l'on sélectionne à l'aide du monochromateur composé des cristaux 1 et 2. Ensuite pour rendre le faisceau convergent et le focaliser sur l'échantillon, le deuxième miroir ainsi que le cristal 2 sont courbés dans le sens vertical. Le jeu de fentes placé juste avant l'échantillon sert à retirer les ombres et les réflexions parasites de sorte que le faisceau soit le mieux défini. Les miroirs et les cristaux sont en silicium. L'intensité diffusée est mesurée à l'aide d'un détecteur à fil. Ce dernier est composé d'une

enceinte remplie d'Argon et de Xénon et dont le tube possède une fenêtre de Béryllium de largeur 5 mm et dont la longueur s'étend sur tout le fil. Le photon qui va entrer dans le détecteur ionise les atomes de gaz et le nombre d'électrons libérés est multiplié par un effet d'avalanche d'un facteur de 10^4 . A l'arrivée, les électrons sont collectés sur le fil à haute tension où ils vont produire le signal vers la gauche ou vers la droite de ce fil. Cette ligne est équipée d'un détecteur bidimensionnel.

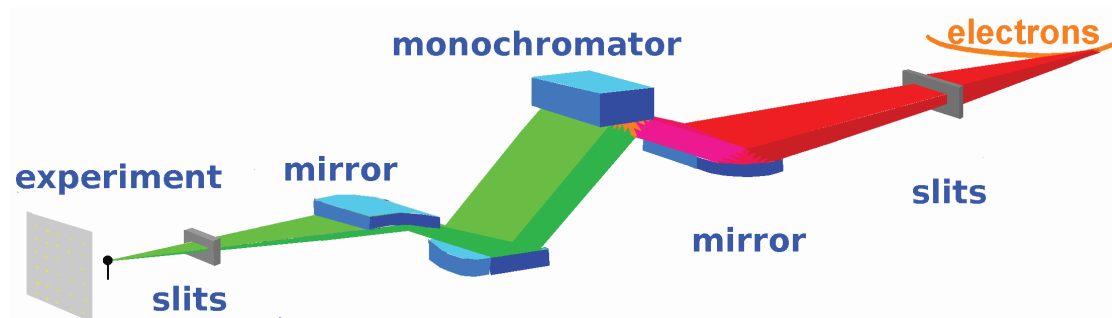


Figure (I.5-6) : Focalisation et monochromatisation du rayonnement synchrotron : Principe du dispositif utilisé sur la ligne **D2AM**.

CHAPITRE II :

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES BHPB-10/solvant

Dans *ce chapitre*, nous allons examiner l'influence du type de solvant, à savoir le solvant conformère (*trans*-décàline et *cis*-décàline), sur la thermodynamique des systèmes binaires BHPB-10/solvant ainsi que sur la formation des nanotubules. Pour ce faire nous avons utilisé différentes techniques expérimentales : tout d'abord l'analyse thermique différentielle (DSC) afin de déterminer les températures et enthalpies de fusions et de formations mises en jeu, ensuite la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la morphologie et donc avoir accès à observer la surface des structures obtenues et enfin la diffusion des rayons X aux petits angles pour déterminer la structure moléculaires de ces systèmes.

II.1 Analyse thermique différentielle (DSC)

Le BHPB-10 et le solvant (*cis*-décàline ou *trans*-décàline) ont été mélangés selon la concentration souhaitée dans des tubes à essai hermétiquement fermés puis chauffés sous agitation à une température ne dépassant pas les 120°C. Ces solutions homogènes ont été ensuite refroidies à température ambiante puis transférés immédiatement dans les capsules en acier inoxydable pour les expériences réalisées avec la DSC Perkin-Elmer. Environ 20 à 30 mg de ce mélange est utilisé. Ces mélanges sont de nouveau fondus dans les capsules avant toute mesure afin d'avoir le meilleur contact thermique possible. On en profite pour vérifier l'étanchéité de l'ensemble par une pesée afin de déterminer d'éventuelles pertes de solvant.

Les thermogrammes obtenus pour différentes concentrations en polymère sont représentés sur les figures (II.1-1), (II.1-2), (II.1-3) et (II.1-4) : pour les systèmes binaires BHPB-10/*cis*-décàlin les figures (II.1-1) et (II.1-2), les représentent, tandis que les figures (II.1-3) et (II.1-4) représentent les systèmes binaires BHPB-10/*trans*-décàline. Ceux-ci ont été réalisés avec une vitesse de refroidissement de 10°C/min après une pause de cinq minutes à 100°C et avec une vitesse de chauffe égale à celle du refroidissement après une trempe rapide (une minute) à 0°C.

On rappelle que la surface et la position du pic correspondent respectivement à l'enthalpie et à la température de fusion ou de formation.

Les endothermes de fusion et les exothermes de formation sont très nettes pour les deux systèmes. Comme attendu, les enthalpies associées à chaque endotherme et à chaque exotherme augmentent avec l'augmentation de la concentration des systèmes.

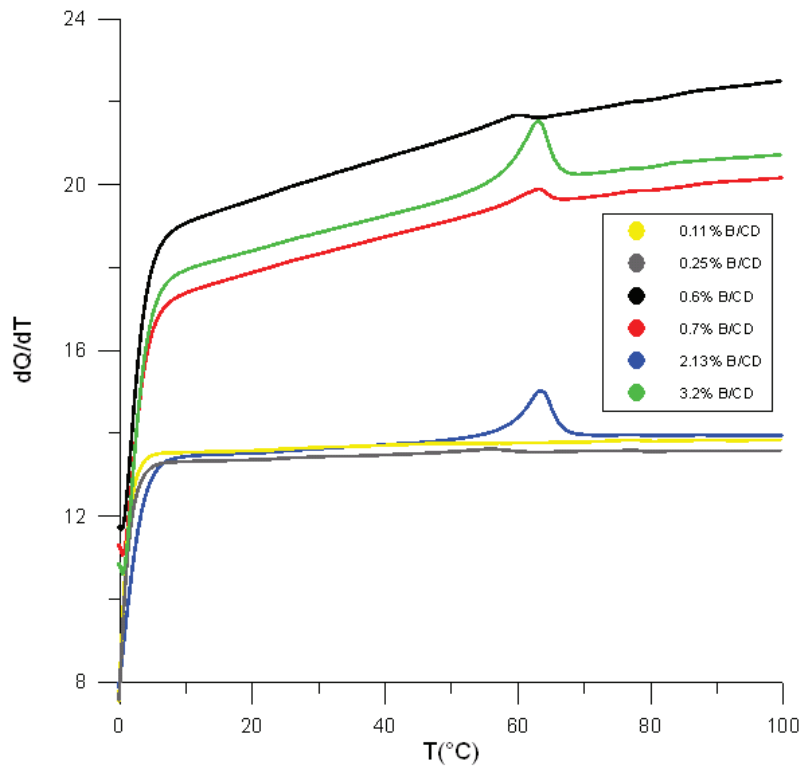


Figure (II.1-1) : Endothermes de fusion des systèmes BHPB-10/*cis*-décaldine.

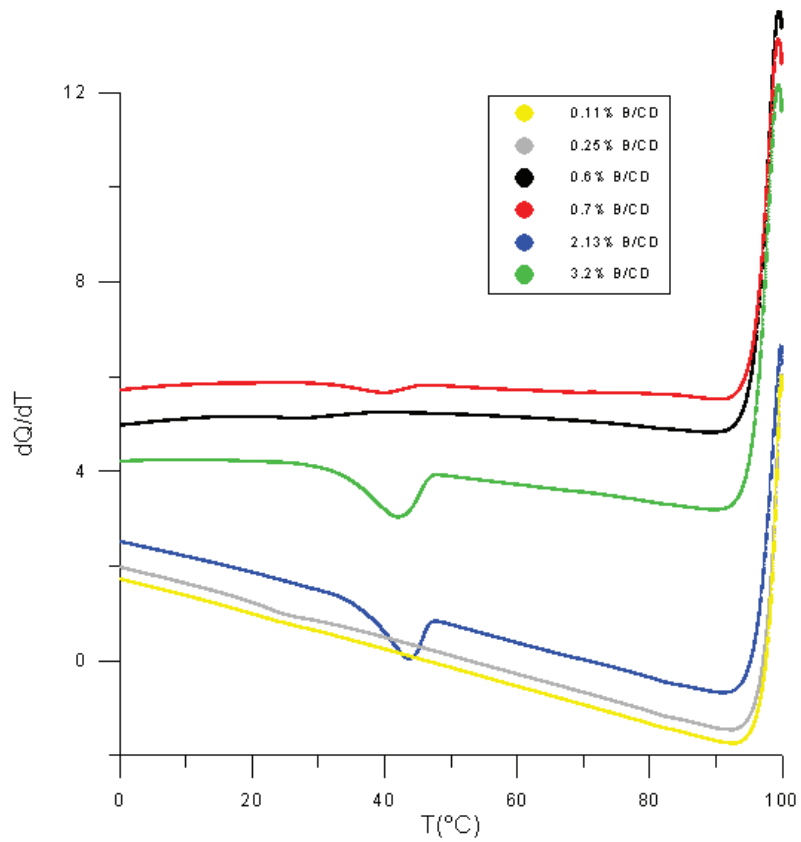


Figure (II.1-2) : Exothermes de formation des systèmes BHPB-10/*cis*-décaldine.

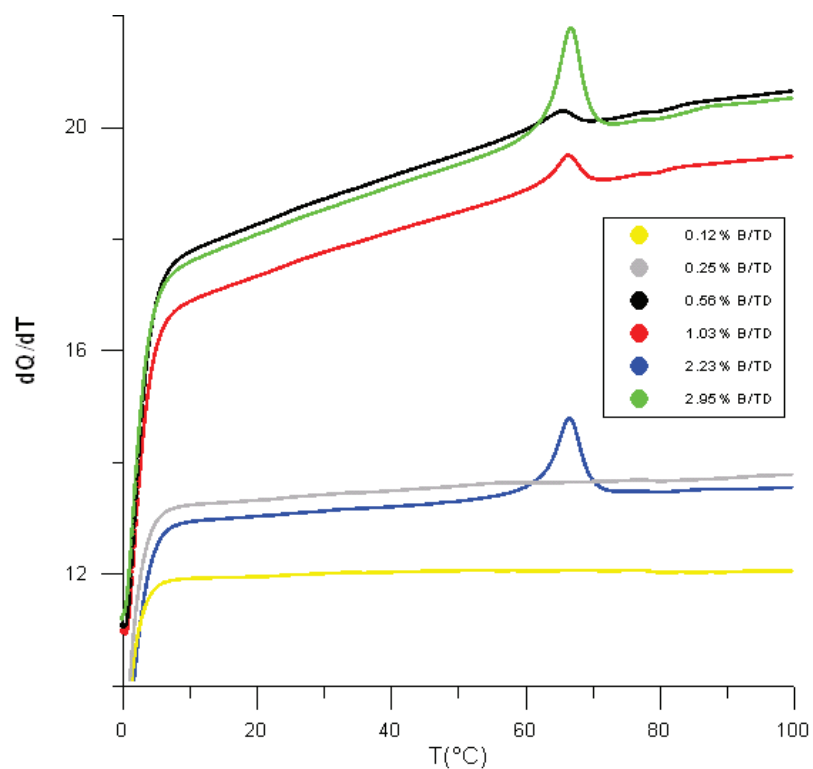


Figure (II.1-3) : Endothermes de fusion des systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine.

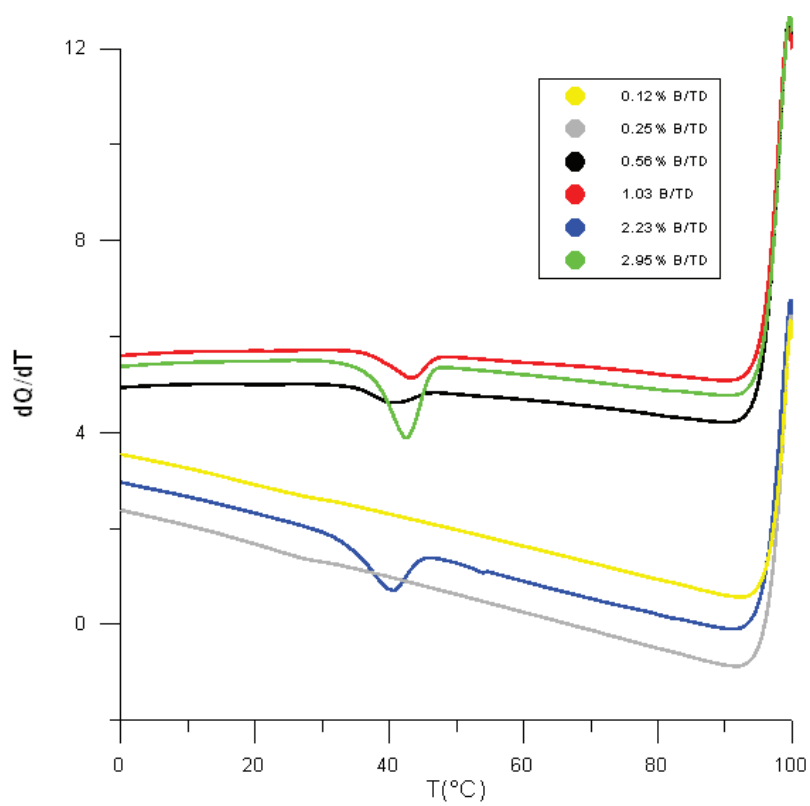


Figure (II.1-4) : Exothermes de formation des systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine.

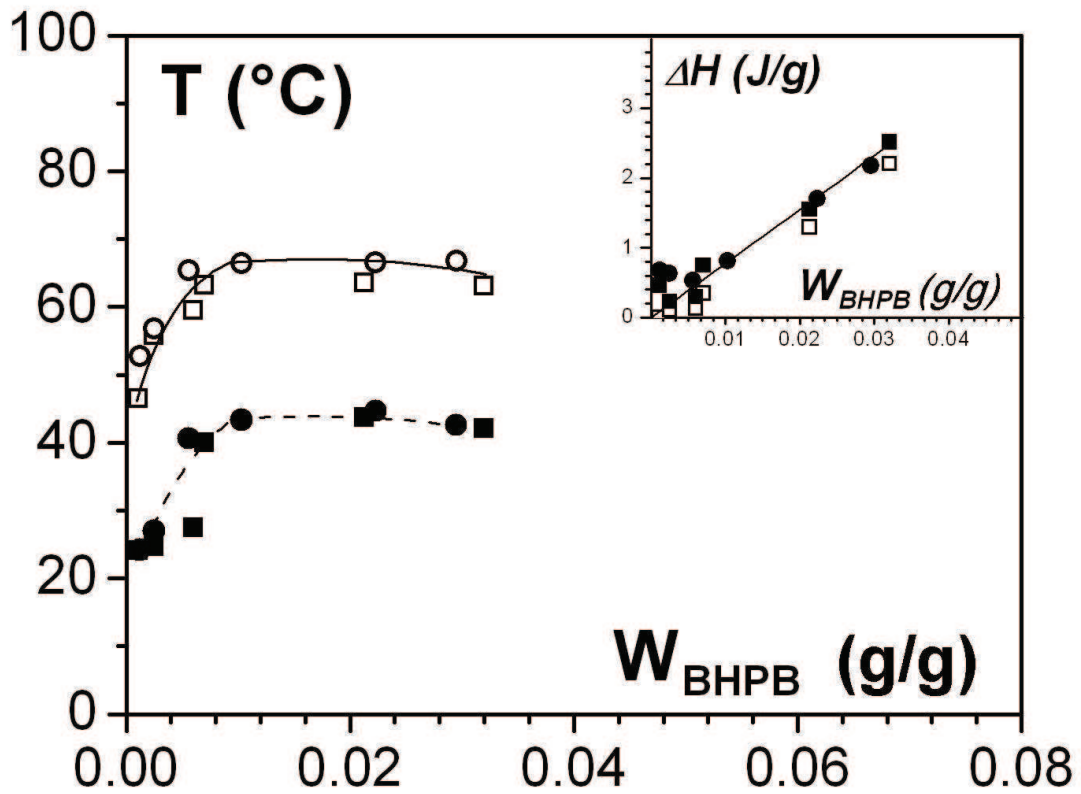


Figure (II.1-5) : Diagramme de phase Température-Concentration du système BHPB-10/*cis*-décaldine (\square, \blacksquare), et du système BHPB-10/*trans*-décaldine (\circ, \bullet), les symboles ouverts représentent la fusion, les symboles noirs représentent la formation, et la chaleur latente correspondante.

Quant aux températures de fusion et de formation associées à chaque endotherme et exotherme elles augmentent très rapidement pour des concentrations $C_{BHPB} < 0,008 \text{ g/cm}^3$ et tendent à devenir pratiquement constantes au-delà.

Les valeurs de températures et des enthalpies associées à chaque endotherme et à chaque exotherme permettent alors de tracer le diagramme de phase Température-Concentration et le diagramme de Tammann des systèmes BHPB-10/*cis*-décaldine et BHPB-10/*trans*-décaldine (figure (II.1-5)).

Nous constatons qu'il n'y a pas de différence entre les deux systèmes binaires en ce qui concerne les températures de fusion et de formation d'une part, et d'autre part les enthalpies des deux systèmes se trouvent à peu près sur une ligne droite.

Il n'y a donc pas de différence notable entre les systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine et BHPB-10/*cis*-décaldine au niveau des propriétés thermodynamiques.

Nous allons cependant découvrir par le biais de la microscopie à force atomique (AFM) que les morphologies de ces deux systèmes binaires diffèrent de manière très significative.

II.2 Microscopie à force atomique (AFM)

De nombreux analogues du BHPB-10 sont capables de s'auto-assembler (**Diaz et al, 2005 ; Simon et al, 2007**) pour former des objets fibrillaires de quelques microns de long et de quelques dizaines de nm de large. La forme de ces auto-assemblages a été étudiée par microscopie électronique sur des échantillons préparés par cryofracture des organogels correspondant (**Diaz et al, 2005 ; Simon et al, 2007**). Selon la structure de l'analogue, il s'agit soit de rubans plats, soit, comme dans le cas de BHPB-10 lui-même, de nanotubules.

Pour notre part, nous avons utilisé la technique d'étude par AFM, qui bien que ne donnant une image que de la surface, permet cependant d'avoir une idée de la morphologie voire de la structure moléculaire d'un système donné. Comme nous le verrons dans la suite, nous avons systématiquement corroboré nos résultats par diffusion de radiation aux petits angles, technique qui est une technique de « volume ».

La préparation des échantillons est une phase délicate car elle nécessite l'obtention de surfaces les plus planes possibles afin que la pointe AFM puisse sonder au mieux la structure moléculaire.

Les solutions de BHPB-10 dans la *cis*-décaldine ou la *trans*-décaldine sont aussi préparées dans des tubes à essai à la concentration désirée, puis chauffées à 120°C. L'étape de préparation de l'échantillon à sonder consiste à déposer une goutte de cette solution sur une lamelle en verre puis de tremper celle-ci à 0°C pendant au moins 20 minutes. Enfin, la lamelle est mise à l'étuve à vide pendant trois jours afin d'évaporer le solvant. Cette technique simple a permis d'obtenir des échantillons de très bonne qualité pour être examinés par AFM.

II.2.1 Système binaire BHPB-10/*trans*-décaldine

L'étude de la morphologie de ce système ($C_{BHPB-10} = 0.001 \text{ g/cm}^3$, figure (II.2-1)) par AFM révèle en fait deux types de structures. Nous pouvons clairement observer des rubans tordus (boucle nommé *N*) qui forment des nanotubules creux. Le rayon de ces nanotubules déterminé par AFM est $r_N = 15 \pm 3 \text{ nm}$, cette valeur est en bon accord avec les résultats de l'intensité diffusée (voir le paragraphe suivant). Bien que les nanotubules sont les plus abondants, certains objets sous forme de lamelles sont observés (marqués *L*). Dans certains cas on observe un nanotubule qui sort d'un agrégat lamellaire (domaine entouré dans la figure (II.2-1)).

II.2.2 Système binaire BHPB-10/*cis*-décaldine

Les études effectuées par AFM pour le système binaire BHPB-10/*cis*-décaldine ($C_{BHPB-10} = 0.001 \text{ g/cm}^3$, figure (II.2-2)) montrent bien que les structures tordues nommés nanotubules (observés dans le système BHPB-10/*trans*-décaldine) sont absentes. Nous observons plutôt des structures plates sous forme de lamelles. La largeur minimale de ces objets lamellaires est d'environ $90 \pm 10 \text{ nm}$, une valeur clairement différente à celle du rayon extérieur des nanotubules (Voir figure (II.2-2)).

Notons que, contrairement à ce qui a été conclu dans l'étude thermodynamique (c'est-à-dire il n'y a pas de différence entre les deux systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine et BHPB-10/*cis*-décaldine concernant les propriétés thermodynamique), la morphologie révèle une grande différence entre ces deux systèmes ; puisque avec le système BHPB-10/*trans*-décaldine nous avons pu obtenir des nanotubules, par contre que des lamelles avec le système BHPB-10/*cis*-décaldine.

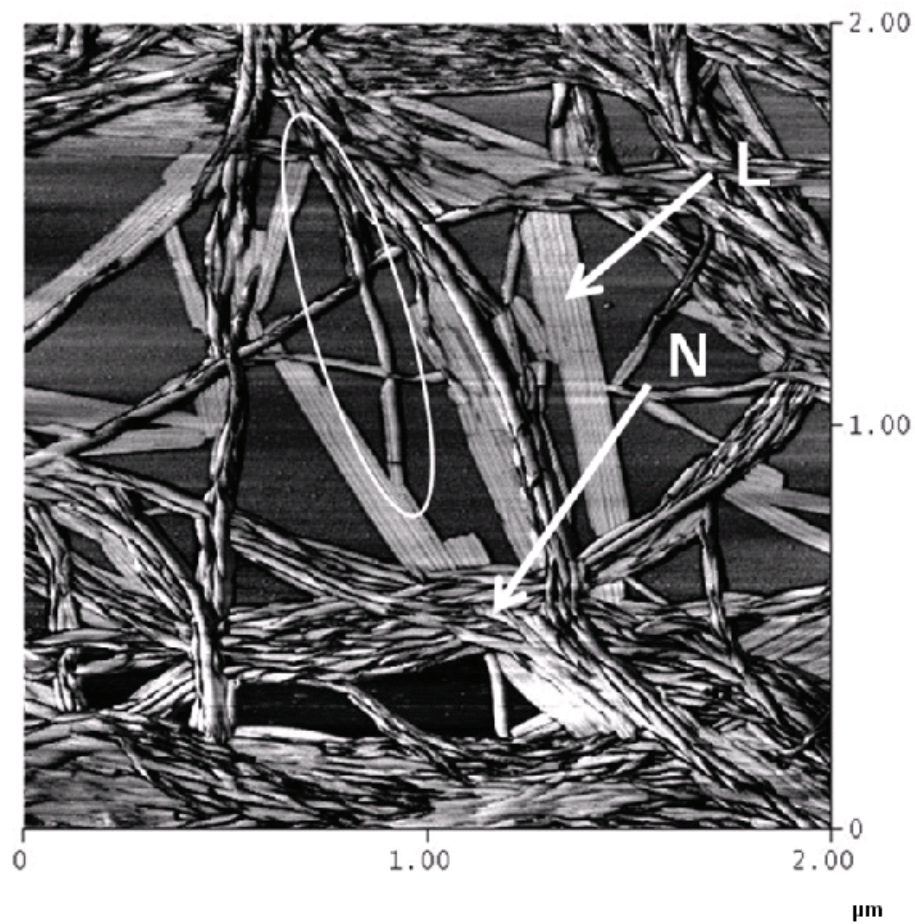


Figure (II.2-1) : Image de l'AFM du système BHPB-10/*trans*-décaldine ($C_{BHPB} = 0.001 \text{ g/cm}^3$). On peut distinguer 2 types d'objets : des nanotubes (marquées *N*) dont on s'aperçoit qu'ils sont dûs à l'enroulement sur eux-mêmes de rubans. Des lamelles arrangées parallèlement entre elles (notées *L*). Le domaine entouré en blanc montre la transformation de ces lamelles en nanotubes.

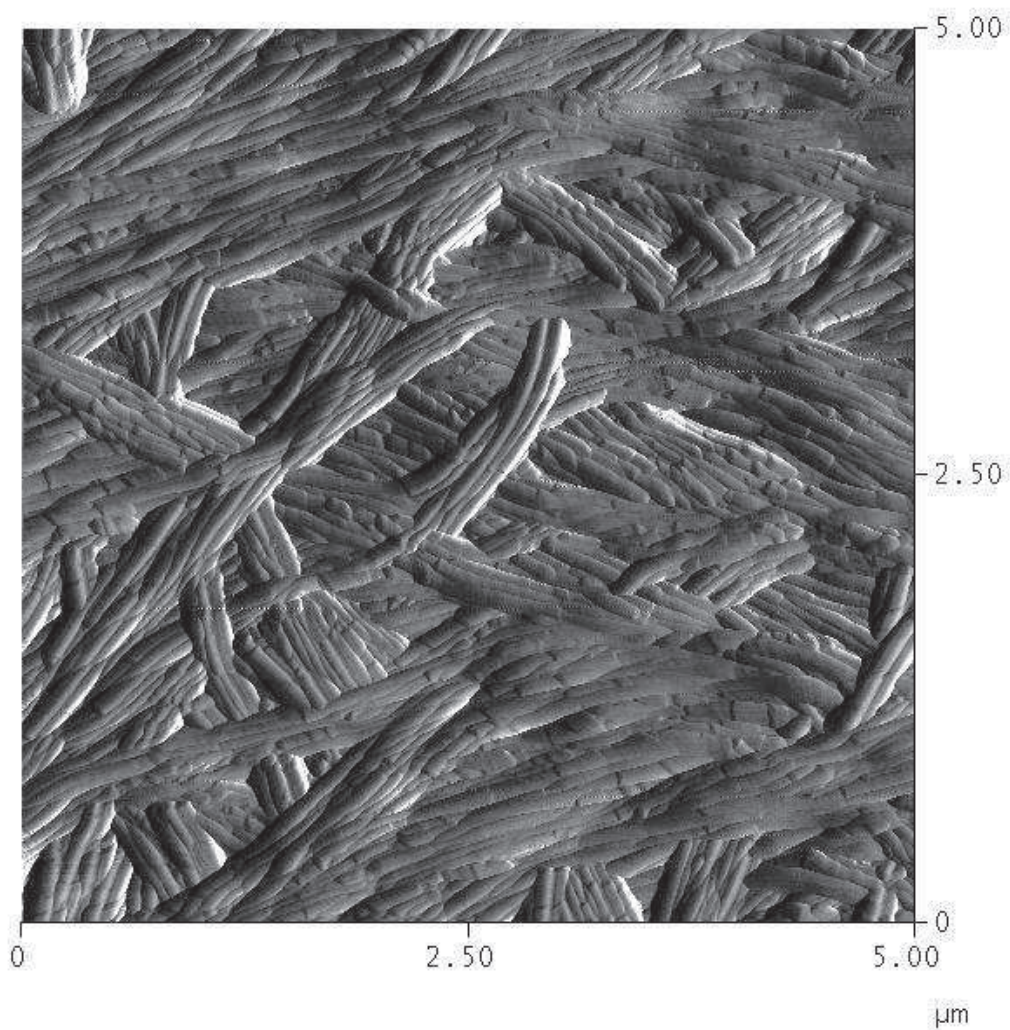


Figure (II.2-2) : Image de l'AFM du système BHPB-10/*cis*-décaline ($C_{BHPB} = 0.001 \text{ g/cm}^3$). L'échelle montre très nettement que la « section » de ces objets est nettement plus grande que les nanotubules observés dans la *trans*-décaline. Les valeurs sont autour de $90 \pm 10 \text{ nm}$. En fait ces objets sont très probablement des lamelles relativement épaisses.

II.3 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les expériences de rayons X ont été réalisées sur le faisceau **D2AM** à l'European Synchrotron Radiation Facility (**ESRF**) de Grenoble en France (les détails sont disposés dans *le chapitre I* et plus d'information sont disponibles au site <http://www.esrf.fr>). L'énergie de ce faisceau a été fixée à 15,8 Kev qui correspond à la longueur d'onde $\lambda = 7,86 \cdot 10^{-2}$ nm. A la position de l'échantillon le faisceau collimateur a été focalisé avec une section transversale de $0,1 \times 0,3$ mm². Les photons diffusés ont été collectés sur un détecteur bi-dimensionnel CCD avec des temps d'acquisition typique de l'ordre de 10-20 s. Ceci permet d'effectuer des expériences en temps résolu avec un taux de chauffage d'environ 2 °C/min, cette valeur est similaire au taux de chauffage utilisé pour les expériences de DSC.

Les intensités diffusées ont été systématiquement corrigées pour la réponse du détecteur, le courant d'obscurité, la cellule vide, la transmission et l'épaisseur de l'échantillon. Les données ont été radialement regroupées de façon à obtenir un modèle de rayon X uni-dimensionnel à partir des images numérisées bi-dimensionnelles. Le Béhénate argent a été utilisé pour la calibration de l'échelle q du détecteur.

Le domaine de diffusion aux petits angles a été réalisé en éloignant l'échantillon au détecteur par une distance $D = 1,52$ m. Dans ces conditions le vecteur de diffusion q sera compris entre : $0,15 < q(\text{nm}^{-1}) < 2$, avec $q = 4\pi/\lambda \times \sin(\theta/2)$, λ est la longueur d'onde du faisceau et θ est l'angle de diffusion.

L'intensité diffusée $I_e(q)$ par les espèces s'écrit :

$$I_e(q) = I_{\text{échantillon}}(q) - [(1 - \varphi) \times I_{\text{sol}}(q)] \quad (\text{II.3-1})$$

où $I_{\text{sol}}(q)$ est l'intensité diffusée par le solvant et φ est la fraction volumique des espèces diffusées.

Grâce à la section très étroite du faisceau de photons X, tout se passe comme si des conteneurs à parois parallèles étaient utilisés, ce qui simplifie nettement le traitement des données. A noter que le verre est pratiquement transparent aux rayons X de longueur d'onde $\lambda = 7,86 \cdot 10^{-2}$ nm, dans le domaine de q étudié ce qui permet d'avoir des bonnes transmissions.

Les systèmes à étudier ont été directement préparés dans des tubes de verre cylindrique de 3 mm de diamètre intérieur à paroi mince (0,1 mm d'épaisseur) dont

les dimensions sont très bien calibrées. Ces tubes ont été scellés. Les mélanges ont subi le même traitement thermique que celui imposé aux échantillons étudiés par DSC.

II.3.1 Etude du système binaire BHPB-10/trans-décaldine

La courbe de diffusion obtenue pour la solution de 1% BHPB-10/trans-décaldine est représentée sur la figure (II.3-1) en utilisant la représentation de Kratky c'est-à-dire $q^2 I(q)$ en fonction de q . Nous constatons que la courbe expérimentale présente plusieurs oscillations.

La notion de nanotubes développée par Diaz (**Diaz et al, 2005**) peut être confrontée à cette courbe expérimentale. On peut dans ce cas considérer un modèle de cylindre creux. Si la condition $qL_c \gg 1$, où L_c est la longueur du cylindre, est remplie, l'intensité de diffusion s'écrit dans la représentation de Kratky (**Mittelbach et Porod, 1961**) :

$$q^2 I(q) = \left[2\pi q C \mu_L \left[\frac{2}{(1-\gamma^2)r_{ext}} \times \{J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext})\} \right]^2 \right] \quad (\text{II.3-2})$$

où r_{ext} est le rayon extérieur du nanotube, et γ est le rapport des deux rayons intérieur (r_{int}) et extérieur (r_{ext}), J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre et du premier degré.

Nous avons ajusté la courbe expérimentale avec ce modèle en prenant $r_{ext} = 12,75$ nm et $r_{int} = 9,435$ nm ($\gamma = 0,74$) (voir figure (III.3-1)). On s'aperçoit que la courbe théorique est en bon accord avec la courbe expérimentale pour les faibles valeurs de q , En revanche, pour les grandes valeurs de q l'intensité de la courbe expérimentale est manifestement beaucoup plus élevée que celle théoriquement prévue, bien que les positions des maxima soient en bon accord.

Afin de découvrir l'origine de cet écart important, nous avons tout d'abord exploré l'association de plusieurs nanotubes. L'intensité s'exprime alors (**Oster et Riley, 1952**) :

$$q^2 I(q) = \left[2\pi q C \mu_L \left[\frac{2}{(1-\gamma^2)r_{ext}} \times \{J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext})\} \right]^2 \right] \times \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n J_0(qr_{jk}) \quad (\text{II.3-3})$$

où J_0 est la fonction de Bessel du premier ordre et zéro degré, r_{jk} est la distance entre les cylindres j^{th} et k^{th}

Une approche simple est d'abord envisagée en considérant l'association de trois nanotubes. Pour trois cylindres adjacents l'intensité se réduit à:

$$q^2 I(q) = \left[2\pi q C \mu_L \left[\frac{2}{(1-\gamma^2)r_{ext}} \times \{J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext})\} \right]^2 \right] \times [1 + 2J_0(2qr_{ext})] \quad (\text{II.3-4})$$

Comme nous voyons sur la figure (II.3-1) (ligne discontinue) ceci améliore légèrement l'ajustement mais ne rend toujours pas compte de l'intensité élevée pour les grandes valeurs de q . En fait l'effet de l'association de plusieurs nanotubes n'a d'effet notable qu'aux très petits angles comme nous le verrons dans *le chapitre suivant*.

Cette intensité additionnelle semble présenter un maximum autour de $1,92 \text{ nm}^{-1}$. Ceci correspond probablement à un ordre additionnel. Alors que les relations de (II.3-2) à (II.3-4) décrivent correctement la diffusion par des cylindres creux, elles ne tiennent pas compte de l'ordre moléculaire à l'intérieur des nanotubes. Il est bon de noter que ce type de maximum a été observé dans les systèmes fibrillaires avec d'autres molécules auto-assemblés dont les tailles des molécules possèdent des dimensions similaires (**Dasgupta et al, 2009**). Dans ce cas, le maximum correspond bien à l'arrangement entre les molécules.

Un ajustement peut être tenté en considérant une intensité additionnelle de type :

$$q^2 I(q) = k \exp(-a(q - 1,92)) \quad (\text{II.3-5})$$

avec k et a des constantes d'ajustement.

Comme nous pouvons le voir sur la figure (II.3-2), nous obtenons un très bon ajustement.

Ce maximum situé à $q = 1,92 \text{ nm}^{-1}$ est dû à l'arrangement moléculaire des atomes reste à traduire en terme de structure.

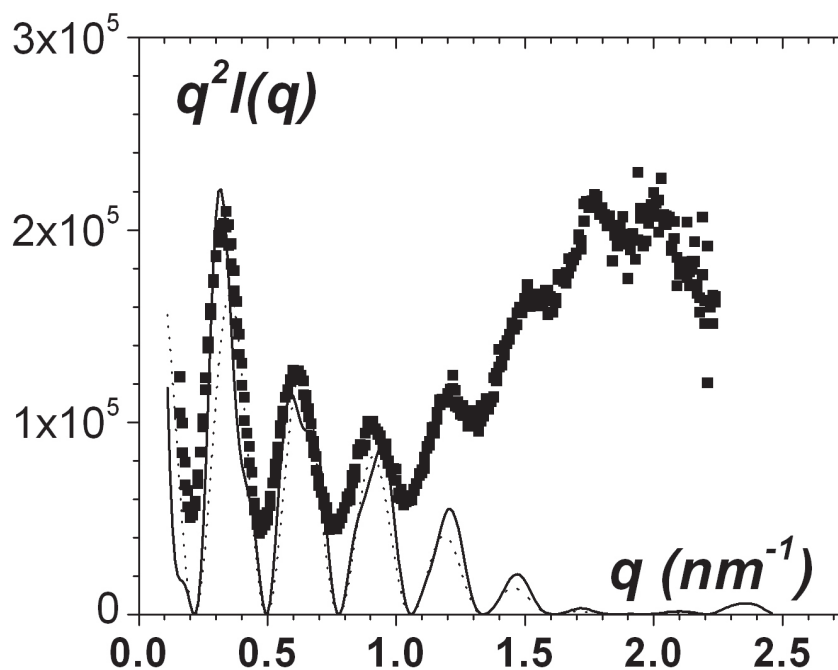


Figure (II.3-1) : Résultats de SAXS au moyen de la représentation de Kratky ($q^2 I(q)$ en fonction de q) pour les systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine ($C_{BHPB-10} = 0.01 \text{ g/cm}^3$). Ligne continue = ajustement théorique en utilisant l'équation (II.3-2).

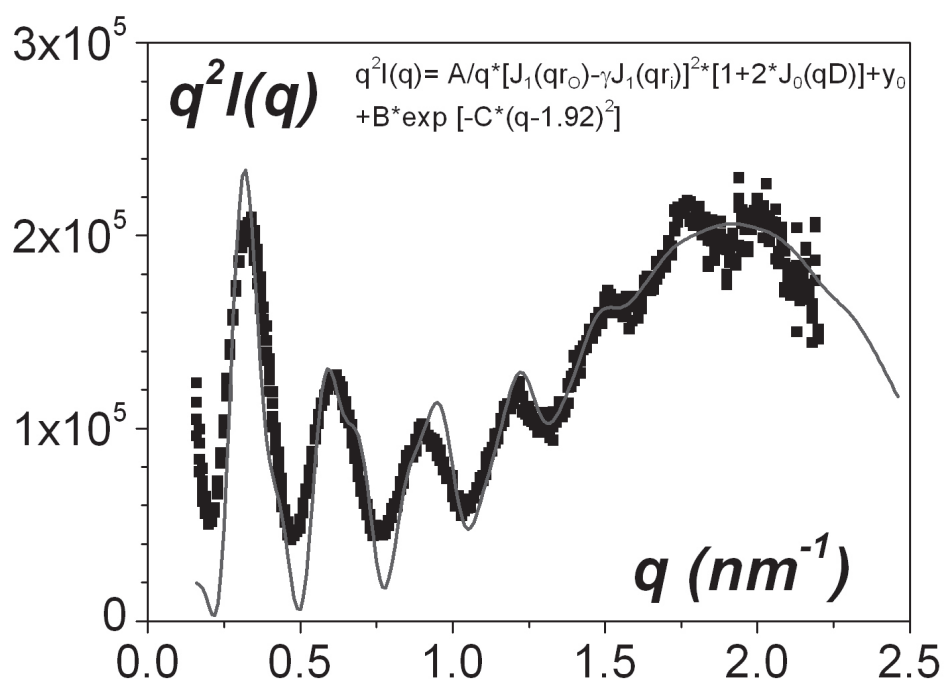


Figure (II.3-2): Résultats de SAXS au moyen de la représentation de Kratky ($q^2 I(q)$ en fonction de q) pour les systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine ($C_{BHPB-10} = 0.01 \text{ g/cm}^3$). Ligne continue = ajustement théorique en faisant la somme des équations (II.3-2) et (II.3-5).

II.3.2 Etude du système BHPB-10/*cis*-décaldine

Bien que les nanotubules dans le cas du système BHPB-10/*trans*-décaldine sont sans doute les plus abondants, certains objets sous formes de lamelles en apparence sont perçus (objets nommés *L* sur la figure (II.3-1)). Dans certains cas on peut même observer un nanotubule émerge d'un agrégat lamellaire (sur la même figure).

Contrairement à ce qui a été conclu en comparant les propriétés thermodynamiques (pas de différence entre les deux systèmes binaires), la structure moléculaire et la morphologie des systèmes binaires BHPB-10/*cis*-décaldine diffèrent sensiblement de celles des systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine (figures (II.2-1), (II.2-2), (II.3-2) et (II.3-3)). La courbe obtenue avec la *cis*-décaldine montre moins d'oscillations que dans le cas de la *trans*-décaldine, nous obtenons que deux oscillations dont le maximum d'intensité est un pic situé vers $q = 1,85 \pm 0,1 \text{ nm}^{-1}$.

Ce maximum se situe à la même position que celui observé dans le cas de la *trans*-décaldine et suggère l'existence de la même structure moléculaire dans les deux systèmes. En outre la courbe de diffusion suggère que les nanotubules ne sont peut être pas tellement présents dans ce type de système. Plusieurs oscillations sont absentes en comparant avec les systèmes obtenus avec la *trans*-décaldine.

Notons que les résultats de SAXS des systèmes BHPB-10/*cis*-décaldine peuvent être également ajustés en tenant compte des lamelles de très grande épaisseur δ . L'intensité de diffusion pour une telle lamelle s'écrit :

$$q^2 I(q) \approx \frac{8\pi\rho \sin^2(q\delta/2)}{q^2 \delta} \quad (\text{II.3-6})$$

où ρ est la densité de la lamelle. Comme nous observons sur la figure (II.3-3) les deux premiers maxima peuvent être ajustés en prenant $\delta = 28 \text{ nm}$. Un meilleur ajustement pourrait être probablement obtenu en considérant une faible polydispersité en épaisseur.

En évidence cet ajustement est conçu uniquement pour souligner que la courbe de diffusion du BHPB-10/*cis*-décaldine peut être comparée à un modèle lamellaire.

Ces résultats montrent que le type de conformère du solvant joue un rôle très important dans la formation des nanotubules. Il semblerait que le solvant contrôle le gauchissement des rubans ce qui donne finalement la naissance des nanotubules.

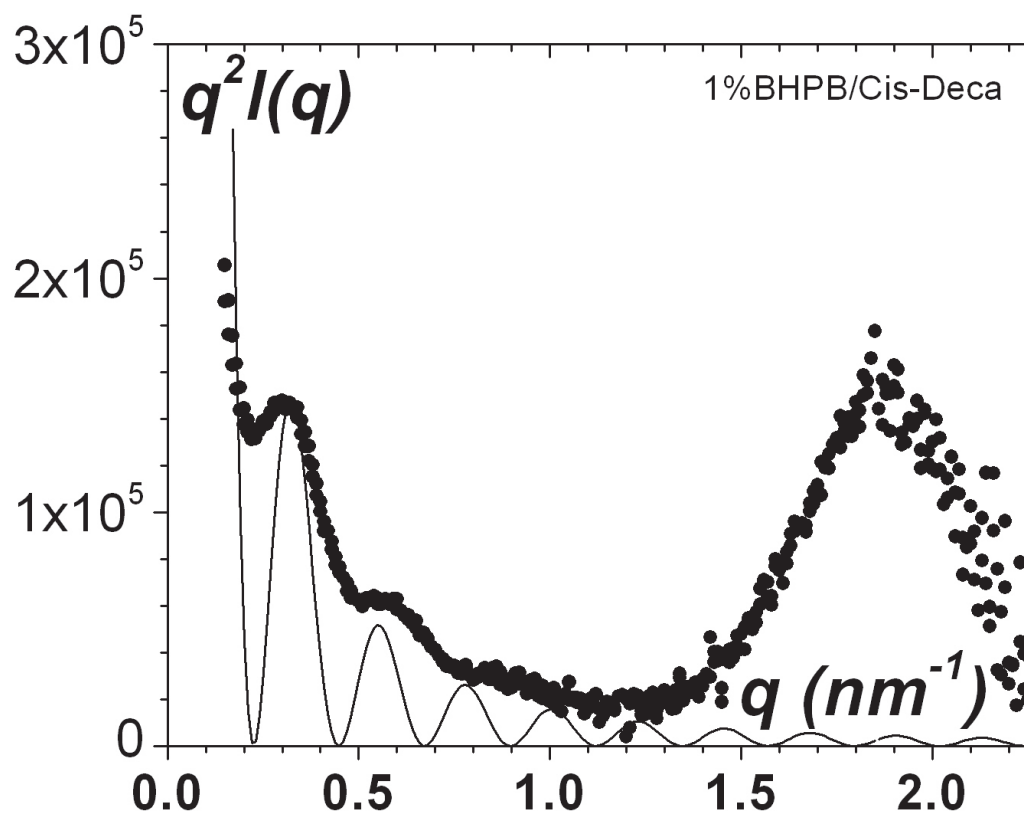


Figure (II.3-3) : Résultats de SAXS des systèmes BHPB-10/*cis*-décaldine ($C_{BHPB} = 0,01 \text{ g/cm}^3$) au moyen de la représentation de Kratky ($q^2 I(q)$ en fonction de q). La ligne continue est le résultat d'ajustement de l'équation (II.3-6) en prenant $\delta = 28 \text{ nm}$.

CHAPITRE III :

SYSTEMES TERNAIRES iPS/BHPB-10/*trans*-décaldine

Nous avons vu dans *le chapitre précédent*, lors de l'étude des deux systèmes binaires BHPB-10/*trans*-décaldine et BHPB-10/*cis*-décaldine, que les nanotubules s'obtiennent seulement dans le cas de l'utilisation de la *trans*-décaldine comme solvant puisque nous avons vu clairement les nanotubules abondants ainsi que des séries de lamelles, au contraire avec le solvant *cis*-décaldine où il y a uniquement la formation des rubans. Pour cette raison nous allons nous intéresser à l'étude des systèmes ternaires uniquement dans le solvant *trans*-décaldine à différentes concentrations.

Nous étudions ces systèmes ternaires par différentes techniques expérimentales disposées au *chapitre précédent* et par d'autres techniques telles que la diffusion des neutrons à petits angles (SANS), la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et la μ DSC.

III.1 Système ternaire iPS/BHPB-10/*trans*-décaldine (7%/0,1%) (g/g)

III.1.1 Etude thermodynamique par μ DSC

Puisque le but de cette étude était l'encapsulation des fibrilles de polystyrène isotactique iPS par les nanotubules BHPB-10, un rapport de concentration élevé $C_{iPS}/C_{BHPB-10}$ a été tout d'abord examiné. La concentration de l'iPS a été fixée à $C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$, et celle du BHPB-10 à $C_{BHPB-10} = 0,001 \text{ g/cm}^3$, ce qui donne un rapport $C_{iPS}/C_{BHPB-10} = 70$ (nous étudierons par la suite un rapport beaucoup moins élevé). Le rapport des masses molaires correspondant est : $m_{iPS}/m_{BHPB-10} = 435$. Cependant nous avons utilisé seulement la *trans*-décaldine comme solvant puisque avec la *cis*-décaldine ils ne se forment pas les nanotubules.

Dans le cas présent, étant donnée les faibles concentrations en BHPB-10, et donc les faibles enthalpies attendues, nous avons utilisé la micro-DSC (μ DSC SETARAM). Le principe est le même que pour la DSC, seuls changements sont les quantités d'échantillon et les vitesses de balayage ($< 0,5^\circ\text{C}/\text{mn}$). Le polymère BHPB-10 et le gel iPS ont été mélangés avec la *trans*-décaldine selon la concentration désirée dans des tubes à essai et chauffés à 120°C . Une fois l'obtention de solutions homogènes, le système est refroidi à température ambiante, puis transféré dans les cellules de mesure en acier inoxydable dont l'étanchéité est assurée par un joint torique. Les systèmes sont systématiquement fondus avant toute prise de donnée. La quantité d'échantillon introduite dans la cellule est d'environ 800 mg.

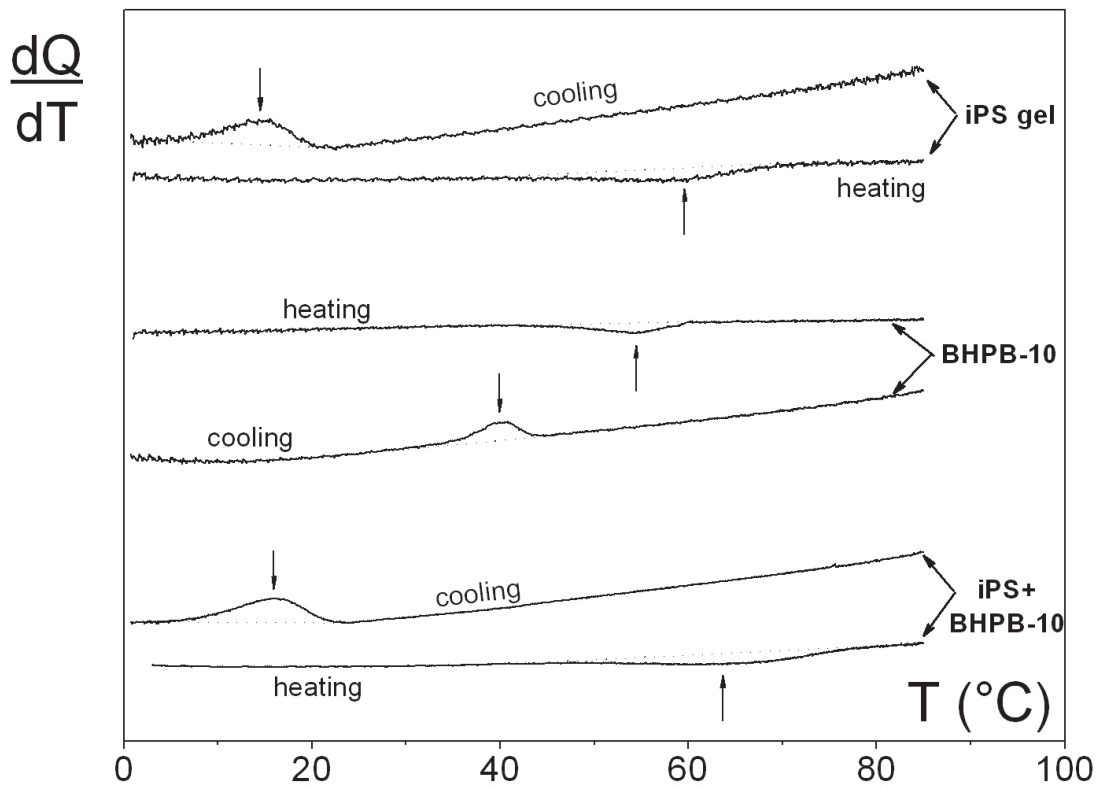


Figure (III.1-1): Courbes de la micro-DSC des trois systèmes ; **haut** : iPS/*trans*-décaldine ; **milieu** : BHPB-10/*trans*-décaldine ; **bas** : BHPB-10/iPS/*trans*-décaldine. ($C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$ et $C_{BHPB-10} = 0,001 \text{ g/cm}^3$).

L'étude thermodynamique au moyen de la micro-DSC des trois systèmes, les 2 systèmes binaires : iPS/*trans*-décaldine, BHPB-10/*trans*-décaldine et le système ternaire iPS/BHPB-10/*trans*-décaldine (avec $C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$ et $C_{BHPB-10} = 0,001\text{g/cm}^3$), est représentée sur la figure (III.1-1). Cette figure représente le flux de chaleur dQ/dT en fonction de la température obtenu à des vitesses de balayage de $0,3 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Le premier système binaire : iPS/*trans*-décaldine, présente un exotherme à $T = 14 \text{ }^\circ\text{C}$ qui correspond à la formation du gel telle qu'elle a été rapportée par Guenet et McKenna (**Guenet et McKenna, 1988**). On observe la fusion du gel (endotherme) vers $T = 60^\circ\text{C}$. Les enthalpies associées sont $\Delta H_{iPS} = 0,24 \pm 0,02 \text{ J/g}$, Toutes ces valeurs sont en accord avec celle publiées par Guenet et McKenna (**Guenet et McKenna 1988**).

Le second système binaire BHPB-10/*trans*-décaldine présente un exotherme à la température $T = 40^\circ\text{C}$ qui correspond à la formation et à l'agrégation des nanotubules. La fusion de cet ensemble se situe vers $T = 54^\circ\text{C}$. Les enthalpies associées à l'exotherme et à l'endotherme de ce système sont $\Delta H_{BHPB-10} = 0,08 \pm 0,02 \text{ J/g}$.

Nous constatons donc que les structures associées au BHPB-10 se forment à une température notablement plus élevée que celle correspondant à la gélification du polystyrène isotactique dans la *trans*-décaldine. En revanche, les enthalpies mises en jeu ne diffèrent que d'un facteur 3 en dépit du grand écart de concentration entre l'iPS et le BHPB-10.

Dans le cas du système ternaire, on observe un exotherme à une température de $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ et un endotherme à une température de $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces valeurs correspondent aux températures relevées pour le système binaire iPS/*trans*-décaldine. Aucune exotherme à $T = 40^\circ\text{C}$ ni d'endotherme à $T = 54^\circ\text{C}$ ne sont détectables. L'enthalpie correspondant à l'événement exothermique est de $\Delta H = 0,29 \pm 0,03 \text{ J/g}$, c'est-à-dire très voisine de l'enthalpie mesurée pour le système binaire iPS/*trans*-décaldine.

Ces résultats suggèrent que la formation des nanotubules en présence d'une quantité importante de polystyrène est empêchée à la température observée pour le système binaire. La formation des structures de BHPB-10 est arrêtée au moins à leurs températures habituelles.

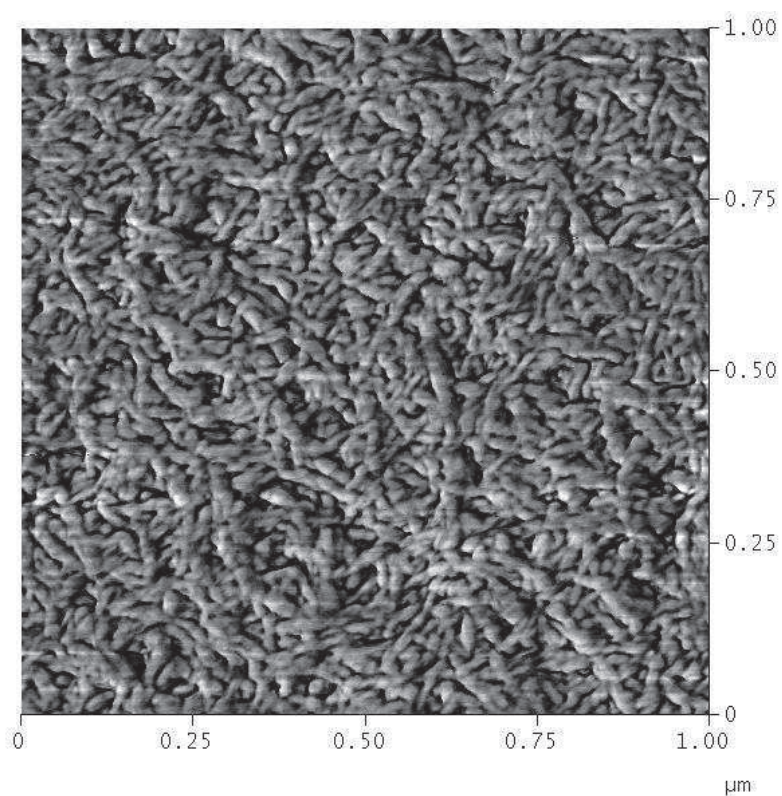
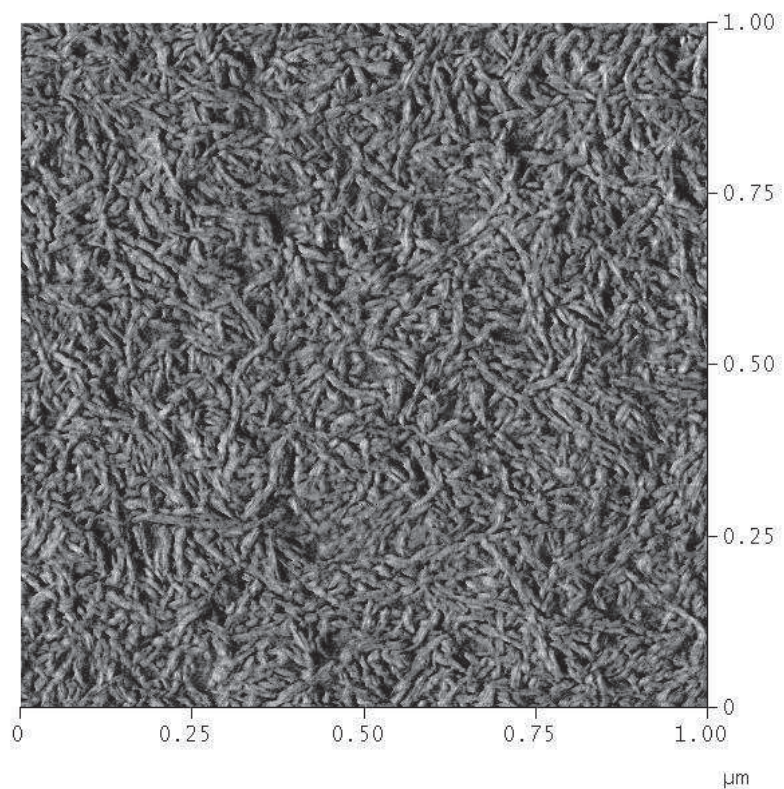


Figure (III.1-2) : *haut* : Image de l'AFM du gel iPS/*trans*-décaldine ($C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$); *bas* : Image de l'AFM du système ternaire BHPB-10/iPS/*trans*-décaldine ($C_{BHPB-10} = 0,001 \text{ g/cm}^3$; $C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$). Valeurs des sections des fibrilles $7 \pm 3 \text{ nm}$ (image haut) $16 \pm 3 \text{ nm}$ (image bas).

Comme nous allons le découvrir dans la suite de ce mémoire, les nanotubules se sont effectivement formés, mais en encapsulant les fibrilles de polymère. Ainsi, ils se sont formés après les fibrilles d'iPS. Ceci suggère que la formation des nanotubules met en jeu un *mécanisme de nucléation hétérogène* : les fibrilles servent de germe hétérogène pour leur croissance.

III.1.2 Etude morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)

A l'aide de la microscopie à force atomique, nous avons comparé le gel iPS/*trans*-décaldine avec le système ternaire (figure (III.1-2)). On voit clairement une différence dans la taille des fibrilles. En revanche, on n'observe plus les structures nanotubulaires telles que nous les avons identifiées dans le système binaire.

Alors que les fibrilles ont des sections typiquement autour de 7 ± 3 nm, telles qu'on les a mesurées dans le gel, cette valeur monte à 16 ± 3 nm dans le système ternaire.

On pourrait supposer que les nanotubules ne se sont pas formés dans le système ternaire comme le laisserait suggérer l'absence des structures mises en évidence dans le système BHPB-10/*trans*-décaldine. L'absence d'exotherme à $T = 40$ °C dans le système ternaire serait alors attribuable à l'absence de formation des nanotubules. Le fait que la taille des fibrilles augmente dans le système ternaire est cependant en contradiction avec cette supposition. De plus, comme nous le montrerons par diffusion des neutrons aux petits angles en utilisant la méthode de la variation de contraste, la structure moléculaire des nanotubules est toujours présente.

Ces résultats sont donc compatibles avec un processus de gainage des fibrilles de l'iPS par les rubans de BHPB-10, comme le montre le schéma de la figure (III.1-3).

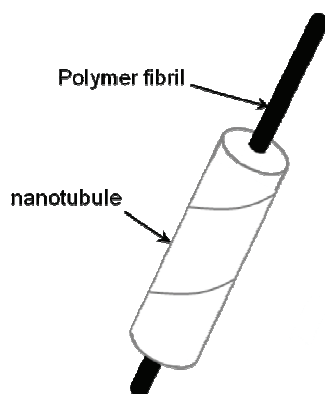


Figure (III.1-3): Modèle d'une fibrille iPS gainée par un nanotubule BHPB-10.

III.1.3 Rayons X (SAXS et WAXS)

Nous avons étudié le système ternaire par diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles. Pour ce faire, il suffit de changer la distance entre le détecteur de photons X et l'échantillon ($S-D = 0,16$ m pour les WAXS et $S-D = 1,52$ m pour les SAXS). Dans ces conditions le domaine de vecteur de diffusion balayé sera compris entre $1,5 < q \text{ (nm}^{-1}\text{)} < 10$.

Nous allons discuter les résultats de WAXS dans un premier temps. La Figure (III.1-4) représente les courbes du gel iPS 7% (g/g)/*trans*-décaldine et du système ternaire iPS 7% (g/g)/BHPB-10 0,1%(g/g)/*trans*-décaldine. Le système binaire BHPB-10 0.1% (g/g)/*trans*-décaldine n'est pas représenté sur la figure tout simplement à cause de sa très faible intensité par rapport aux intensités des autres systèmes. En revanche, nous avons représenté le système binaire BHPB-10 1% (g/g)/*trans*-décaldine afin de visualiser la position des pics de diffraction des nanotubules.

La courbe de diffusion du gel iPS/*trans*-décaldine est assez monotone à l'exception d'un maximum qui se situe aux alentours de $q = 4.2 \text{ nm}^{-1}$, maximum dont l'existence a été déjà rapportée par Guenet (**Guenet et al, 1994**).

Par contre, deux pics relativement étroits sont visibles à $q = 1,85 \text{ nm}^{-1}$ et $q = 7,05 \text{ nm}^{-1}$ pour le système ternaire iPS 7% (g/g) /BHPB-10 0.1% (g/g)/*trans*-décaldine. Le premier pic est susceptible de correspondre au pic observé à $q = 1,92 \text{ nm}^{-1}$ dans le cas des nanotubules. Quant au second pic, nous n'avons pour l'heure pas d'explication mais est sûrement aussi relié à la structure des nanotubules. Néanmoins ces expériences montrent qu'il y a création d'une organisation importante des nanotubules dans le cas du système ternaire. Pourquoi cette organisation est plus marquée dans le système ternaire ? Cela reste une question posée pour l'instant.

Nous avons également effectué des investigations par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) des trois systèmes à savoir iPS 7% (g/g)/*trans*-décaldine, BHPB-10 0,1% (g/g)/*trans*-décaldine, et iPS 7% (g/g)/BHPB-10 0,1%/i*trans*-décaldine, (figure (III.1-5)). Nous voyons que l'intensité diffusée par le système hybride iPS 7% (g/g)/ BHPB-10 0,1% (g/g) /*trans*-décaldine diffère complètement de la somme des intensités diffusées par les deux systèmes binaires. Ceci montre qu'il y a donc une interaction entre les molécules formant les nanotubules et le polystyrène isotactique. Si les nanotubules étaient indépendants du réseau d'iPS l'intensité devrait être simplement la somme des deux intensités.

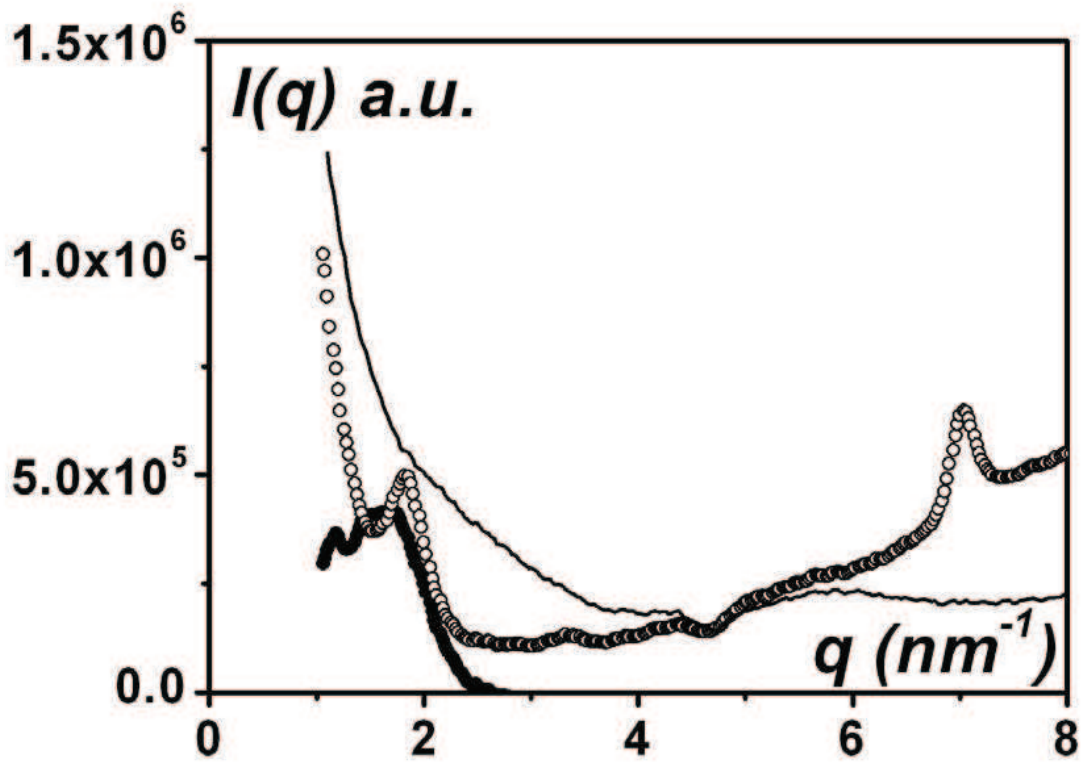


Figure (III.1-4) : Résultats du WAXS ; ligne continue = gels iPS/*trans*-décaldine ($C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$) ; (●) = systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine ($C_{BHPB-10} = 0,01 \text{ g/cm}^3$) ; (○) = système hybride BHPB-10/iPS/*trans*-décaldine ($C_{BHPB-10} = 0,001 \text{ g/cm}^3$; $C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$).

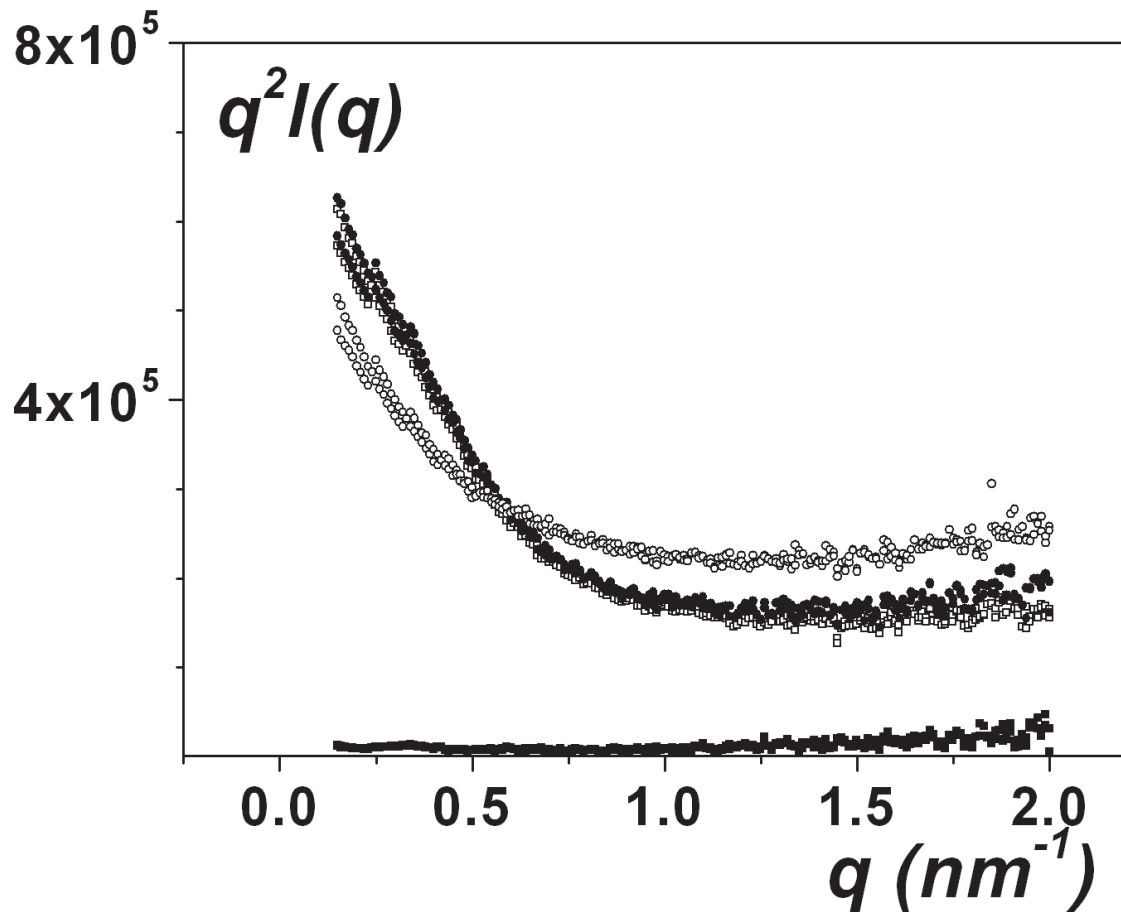


Figure (III.1-5) : Résultats du SAXS ; représentation de Kratky ($q^2 I(q)$) en fonction de q ; (\blacksquare) = systèmes BHPB-10/*trans*-décaldine ($C_{\text{BHPB-10}} = 0,001 \text{ g/cm}^3$) ; (\square) = gels iPS/*trans*-décaldine ($C_{\text{iPS}} = 0,07 \text{ g/cm}^3$) ; (\bullet) = la somme des intensités diffusées par les deux systèmes binaires ; (\circ) l'intensité diffusée par le système hybride BHPB-10/iPS/*trans*-décaldine.

III.1.4 Test du processus d'emmaillotage par la variation du contraste en diffusion des neutrons (SANS)

Si les molécules de BHPB-10 peuvent effectivement gagner les fibrilles du polymère ainsi que cela est décrit dans la figure (III.1-3), l'utilisation de la diffusion des neutrons en employant la méthode de la variation de contraste peut apporter des informations supplémentaires permettant de confirmer ou d'infirmer le processus (**Higgins et Benoit, 1994**). Le facteur de forme des deux cylindres co-axiaux infiniment longs s'écrit dans une représentation de Kratly (**Saiani et Guenet 1997**) :

$$q^2 I(q) \approx \pi q \mu_L \times \left\{ \frac{2A_{in}\gamma}{A_m q r_{ext}} J_1(q r_{ext}) + \frac{2A_{ext}}{A_m q r_{ext}} [J_1(q r_{ext}) - \gamma J_1(q r_{ext})] \right\}^2 \quad (III.1-1)$$

où A_{in} et A_{ext} sont les amplitudes de diffusion du cylindre intérieur et du cylindre extérieur, respectivement, par rapport au milieu environnant (à savoir le solvant dans le cas présent), r_{ext} est le rayon du cylindre extérieur et $\gamma = r_{in}/r_{ext}$.

L'amplitude de diffusion moyenne A_m s'écrit :

$$A_m = \gamma^2 A_{in} + (1 - \gamma^2) A_{ext} \quad (III.1-2)$$

Selon que le solvant ou/et le polymère sont hydrogénés ou deutériés, les aspects intensités diffusées devraient radicalement différer. Par exemple si $A_{in} = 0$ tandis que $A_{ext} \neq 0$ l'objet diffuse comme un cylindre creux. Par contre, si $A_{in} \approx A_{ext}$ ou $A_{ext} = 0$ tandis que $A_{in} \neq 0$, l'objet diffusera comme un cylindre plein. La position des oscillations dépendra bien évidemment des ces différentes options de marquage.

Nos expériences ont été effectuées avec les quatre types d'échantillons suivants:

$$\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_H/\text{trans-décaline}_D = A_{int} \approx A_{ext}$$

$$\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_D/\text{trans-décaline}_D = A_{int} = 0 \text{ tandis que } A_{ext} \neq 0$$

$$\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_D/\text{trans-décaline}_H = A_{ext} = 0 \text{ tandis que } A_{int} \neq 0$$

$$\text{BHPB-10}_H/\text{trans-décaline}_D = \text{seulement nanotubules.}$$

Les résultats de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) du système binaire BHPB-10_H/trans-décaline_D et du système ternaire BHPB-10_H/iPS_D/trans-décaline_D sont portés sur la figure (III.1-6).

On retrouve bien les oscillations observées par rayons X dans le cas du système binaire BHPB-10_H/trans-décaline_D. Cependant, le maximum autour de $q \approx$

1,9 nm⁻¹ observé dans le cas des résultats de SAXS est à peine détectable dans le cas des neutrons. Cela suggère que ce maximum provient de l'organisation des molécules au sein des nanotubules. Dans ces conditions ce qui importe est la comparaison du facteur de contraste par rapport au solvant $(A_H - A_D)^2$ aux amplitudes de diffusion des molécules de BHPB-10, A_H^2 , où A_i sont les amplitudes diffusées normalisées au volume molaire du composant correspondant. L'amplitude de diffusion des molécules hydrogénées BHPB-10 est d'environ 150 fois plus petites que l'amplitude de diffusion en rayons X. En outre, la densité électronique dans les molécules de BHPB-10 n'est pas uniforme, elle est sensiblement plus élevée au voisinage du groupement phényle du fait de la présence de quatre atomes d'oxygène. Cela est susceptible de produire un fort maximum de diffusion lorsqu'il y a un ordre moléculaire bien défini. En revanche, les longueurs de diffusion neutronique ne diffèrent pas autant vu que l'oxygène et le carbone ont des valeurs très proches.

On notera néanmoins que dans le système binaire le premier maximum ne peut être ajusté théoriquement que si l'on considère des interactions entre les nanotubules. On voit très bien que ce n'est plus le cas pour le système ternaire BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-décaldine_D.

En ce qui concerne le système ternaire, tout se passe comme si les nanotubules étaient « dilués ». Ce résultat est tout à fait conforme à l'idée d'une encapsulation des fibrilles. En effet, les fibrilles sont orientées de manière aléatoire les unes par rapport aux autres, ce qui doit être de même pour les nanotubules emmaillottant. On s'attend bien alors à ne pas avoir de terme d'interaction entre les nanotubules.

Il est à noter que les images AFM des systèmes ternaires diffèrent de celles des systèmes binaires, en cela que l'aspect « boucle de cheveux » n'est plus visible. Comme les neutrons montrent de façon incontestable une structure de cylindre creux, cela suggère que la structure « boucle de cheveux » a évolué vers un véritable nanotubule.

Un autre argument en faveur du modèle d'emmaillotage est donné par la comparaison des courbes de diffusion pour différents marquages de l'iPS par rapport à la *trans*-décaldine (à savoir iPS_D/*trans*-décaldine_D et iPS_H/*trans*-décaldine_D) montrés sur la figure (III.1-8). Comme nous observons dans cette figure, les oscillations sont totalement absentes pour le système BHPB-10_H/iPS_H/*trans*-décaldine_D.

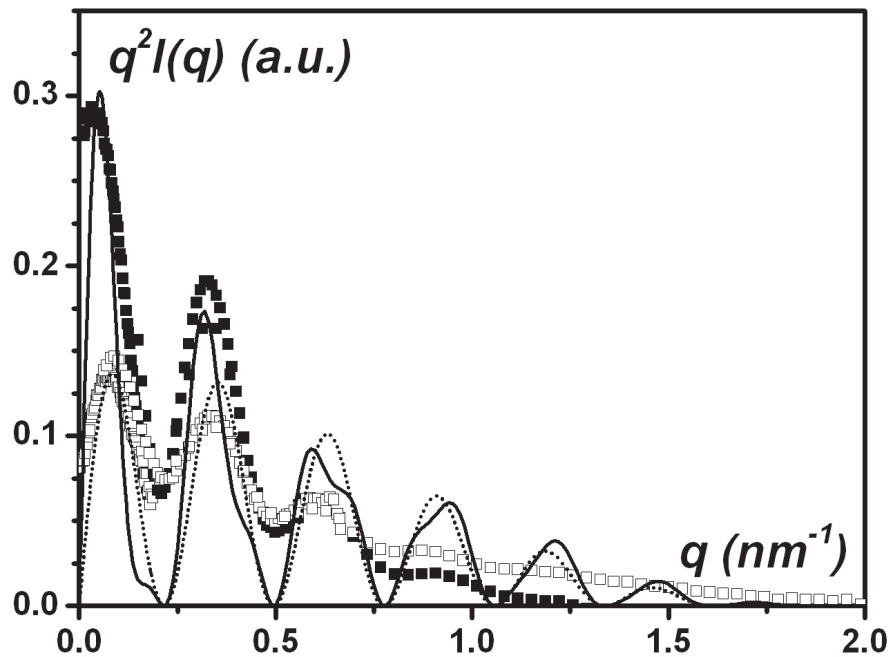


Figure (III.1-6) : Représentation de Kratky ($q^2 I(q)$) en fonction de q ; (■) = système BHPB-10_H/*trans*-décaldine_D ($C_{BHPB-10} = 0,001 \text{ g/cm}^3$); (□) = système hybride BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-décaldine_D. La ligne continue = ajustement théorique effectué en utilisant l'équation (II.3-4) *chapitre II* (■), et la ligne discontinue = ajustement théorique effectué en utilisant l'équation (II.3-2) *chapitre II* (□).

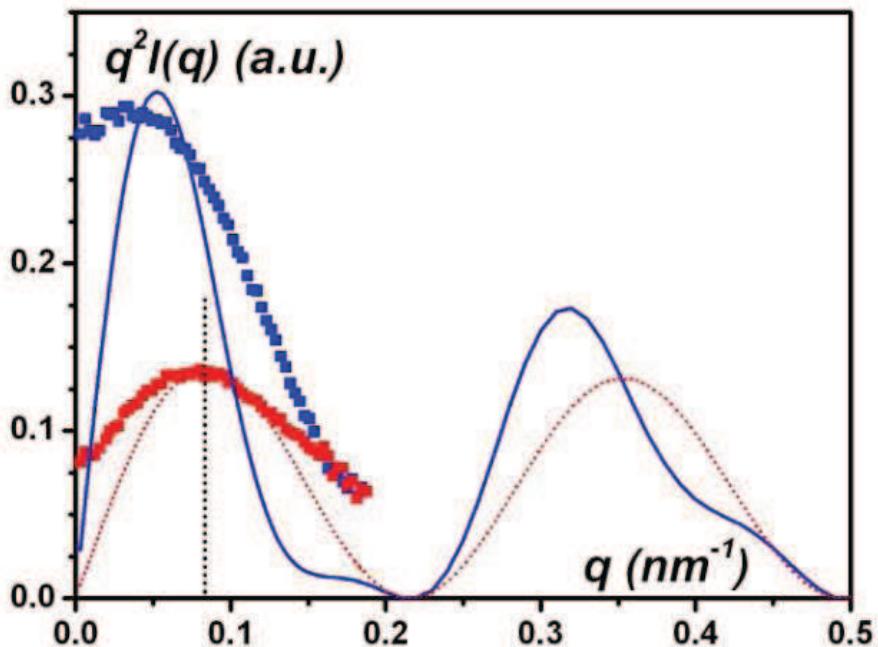


Figure (III.1-7): Représentation de Kratky ($q^2 I(q)$) en fonction de q ; (■) = système BHPB-10_H/*trans*-décaldine_D ($C_{BHPB} = 0,001 \text{ g/cm}^3$); (■) = système hybride BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-décaldine_D. Ici, on a tracé les valeurs des intensités pour les petites valeurs du vecteur d'onde q .

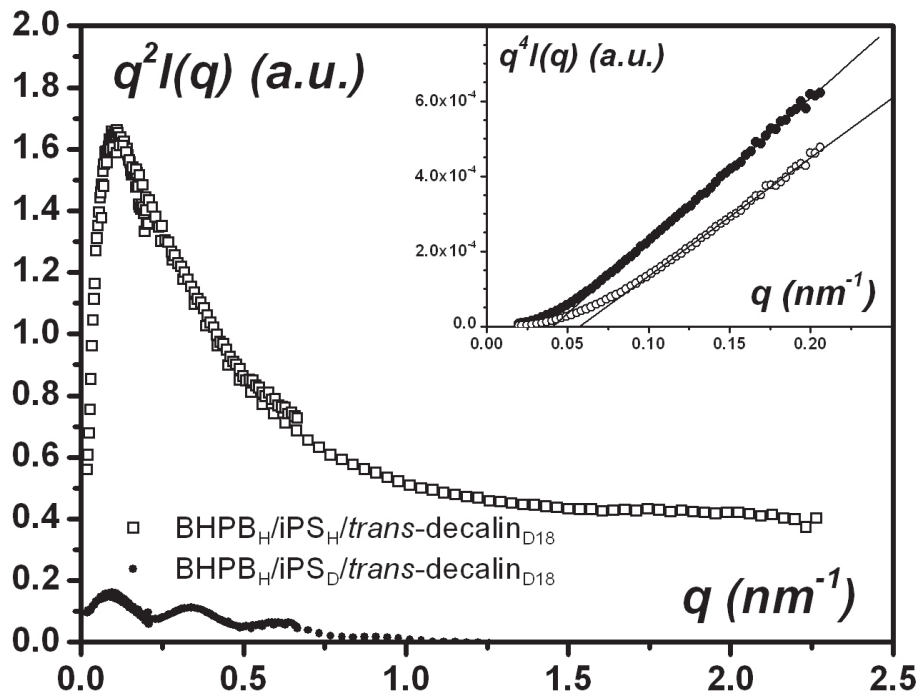


Figure (III.1-8): Représentation de Kratky ($q^2 I(q)$ en fonction de q); différents marquages du système hybride ($C_{BHPB-10} = 0,001 \text{ g/cm}^3$; $C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$); (●) = BHPB-10_H/iPS_D/trans-décaline_D; (□) = BHPB-10_H/iPS_H/trans-décaline_D. en haut : représentation $q^4 I(q)$ en fonction de q pour les faibles angles pour BHPB-10_H/iPS_H/trans-décaline_D (○) et BHPB-10_H/iPS_D/trans-décaline_H (●).

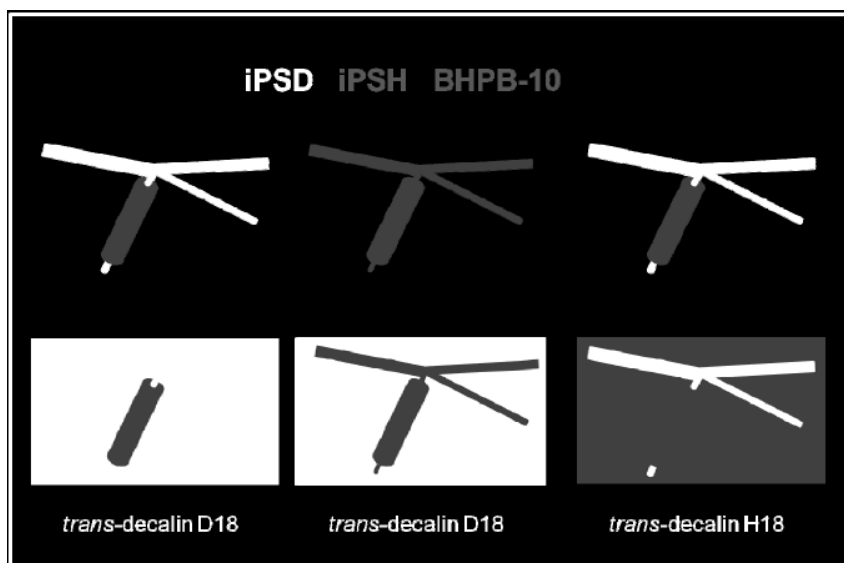


Figure (III.1-9) : Représentation schématique de différents marquages. Les molécules deutérées sont représentées en noir tandis que les molécules hydrogénées sont montrées en gris. **A gauche**, cas dans la *trans*-décaline_D la diffusion cohérente du polymère deutéré est pratiquement nulle, tandis que la diffusion du BHPB-10 est très élevée, **milieu** : cas où le BHPB-10 et le polymère ont des facteurs de contraste neutronique pratiquement identiques dans la *trans*-décaline_D deutéré; **droite** : cas où le facteur de contraste du BHPB-10 dans la *trans*-decalin_H hydrogéné est pratiquement nul tandis que celui du polymère est maximum.

Lorsque les facteurs de contraste neutronique des deux composés ; le polymère iPS et les molécules de BHPB-10, ne diffèrent pas de façon significative, on s'aperçoit que les oscillations provenant de la diffusion par les nanotubules disparaissent (voir figure (III.1-8)).

L'observation des oscillations des courbes de diffusion du système ternaire lorsque le BHPB-10 seul possède un contraste neutronique non nul et l'absence d'oscillations quand le polymère et le BHPB ont un contraste non nul suggère deux réflexions :

1) si les nanotubules n'emmaillotaient pas les fibrilles mais étaient indépendants du réseau polymère on devrait toujours observer les oscillations.

2) l'absence d'oscillation dans le second cas est probablement liée à la dispersité en sections des fibrilles (**Guenet en 1992**). Cette polydispersité des sections des fibrilles s'exprime à travers une fonction de distribution de type $w(r) \sim r^{-1}$ avec deux rayons de coupure (r_{min} et r_{max}). (Calcul détaillé dans le chapitre I).

Ces considérations sont résumées par les représentations schématiques de la figure (III.1-9). Quand les deux composants ont le même contraste neutronique les nanotubules ne sont plus distinguables de l'ensemble du réseau d'où la disparition des oscillations. Cela suggère en retour soit que les nanotubules n'emmaillotent pas nécessairement toutes les fibrilles, mais uniquement celles dont la section correspond à leurs rayon interne soit que les nanotubules adaptent leur rayon interne à la polydispersité des sections.

Notons un même comportement de diffusion pour les deux systèmes : BHPB-10_H/iPS_H/trans-décaldine_D et BHPB-10_H/iPS_D/trans-décaldine_H. Pour ces deux systèmes, l'analyse du domaine transitionnel défini par Guenet (**Guenet 1994**) (voir chapitre I) révèle une loi de distribution du type $w(r) \sim r^{-1}$ (voir encart dans la figure (III.1-9)). Dans ce domaine et dans ces conditions l'intensité s'écrit (**Guenet 1994**) :

$$q^4 I(q) \approx \left[\pi q - \frac{2}{r_{max}} \right] \quad \text{(III.1-3)}$$

L'extrapolation de $I(q) = 0$ donne q_0 :

$$q_0 = \frac{2}{\pi r_{max}} \quad \text{(III.1-4)}$$

Les valeurs de r_{max} sont :

- $r_{max} = 11$ nm pour le système BHPB-10_H/iPS_H/trans-décaldine_D

- $r_{max} = 15$ nm pour le système BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-décaldine_H

Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs déterminées par AFM, et montrent bien une augmentation significative dans le cas du système ternaire correspondant.

III.1.5 Le mécanisme de gainage

Le mécanisme de gainage des fibrilles de polymère par les nanotubules BHPB-10 est susceptible de résulter d'un processus de *nucléation hétérogène*. Les expériences de micro-DSC montrent que les nanotubules BHPB-10 ne se forment pas à leur température de formation habituelle mais seulement lorsque les fibrilles de gel iPS sont apparues. Cela suggère fortement que les fibrilles de polymères agissent en tant que germes hétérogènes pour la croissance des nanotubules. C'est ce phénomène qui permet le processus de gainage. En outre, cela implique que les nanotubules se trouvent dans un 'meilleur solvant' dans la solution iPS/*trans*-décaldine ce qui abaisse considérablement leur température de formation. La nucléation hétérogène d'une structure cylindrique par une autre structure cylindrique a été déjà rapporté (**Lopez et Guenet, 1999**). Dans ce cas la croissance des fibrilles d'iPS était nucléée par un filament rigide d'un complexe bi-cuivre.

III.2 Système ternaire iPS/BHPB-10/*trans*-décaldine (7%/1%) (g/g)

Nous avons rapidement examiné le système ternaire où la concentration du BHPB-10 a été augmentée d'un facteur de dix ($C_{BHPB-10} = 0,01$ g/cm³ et $m_{iPS}/m_{BHPB-10} = 43,5$). Les résultats diffèrent radicalement (figure (III.2-1)).

En AFM, l'aspect « boucle de cheveux » est clairement visible de nouveau et l'on retrouve des rayons de section de même valeur que ceux observés dans le cas des systèmes binaires. Le fond révèle le gel d'iPS, mais il est difficile de dire si les fibrilles sont aussi emmaillotées.

Les courbes de SAXS (voir figure (III.2-2)) montrent que l'intensité diffusée du système ternaire est pratiquement identique à l'intensité obtenue en faisant la somme des intensités diffusées par les deux systèmes binaires.

Manifestement, les interactions entre l'iPS et le BHPB-10 sont réduites au minimum dans ces conditions. Pour autant, aucune séparation de phase macroscopique n'a eu lieu, ce qui implique que l'ordre des nanotubules reste très compatible avec le réseau de polystyrène isotactique (iPS).

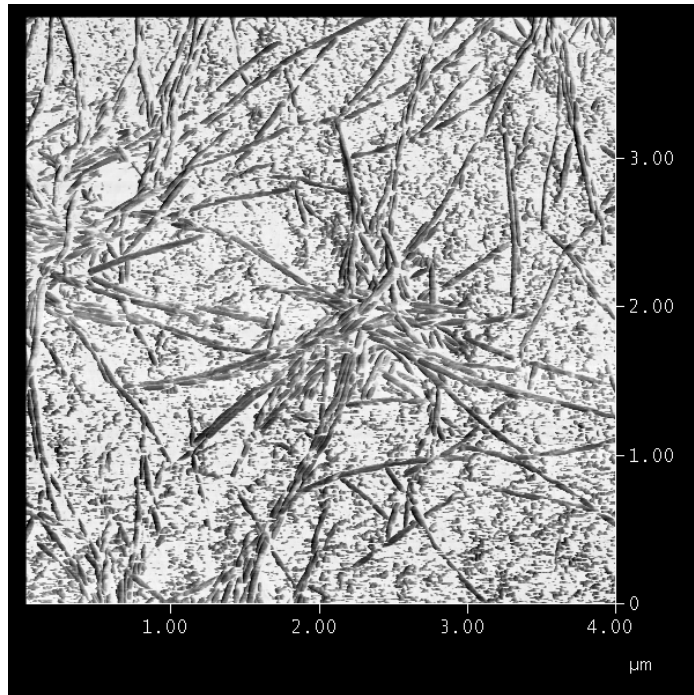


Figure (III.2-1) : Image de l'AFM du système BHPB-10/iPS/trans-décaline ($C_{BHPB-10} = 0,01 \text{ g/cm}^3$; $C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$).

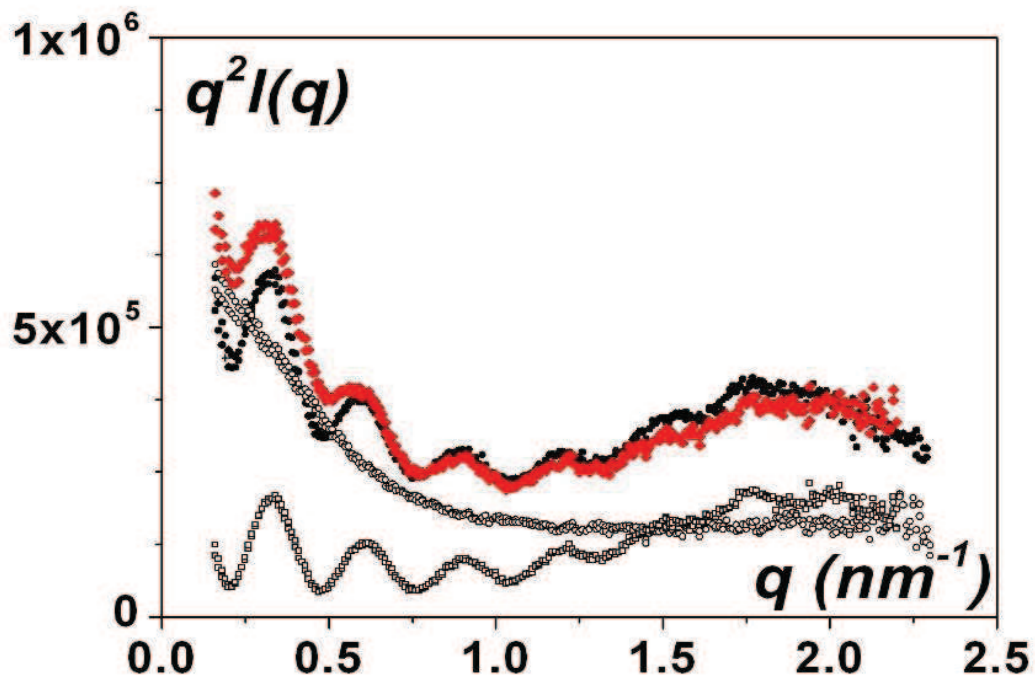


Figure (III.2-2) : Résultats du SAXS ; (\square) = système BHPB-10/trans-décaline ($C_{BHPB-10} = 0,01 \text{ g/cm}^3$) ; (\circ) = gels iPS/trans-décaline ($C_{iPS} = 0,07 \text{ g/cm}^3$) ; (\blacklozenge) = la somme des intensités diffusées par les systèmes binaires ; (\bullet) = l'intensité diffusée par le système hybride BHPB-10/iPS/trans-décaline.

CHAPITRE IV :

PROPRIETES MECANIQUES DES GELS

ENCAPSULES

L'étude rhéologique des gels thermoréversibles avec ou sans « emmaillotage » a consisté à étudier la variation de la contrainte sous déformation imposée. Pour réaliser nos expériences, nous avons utilisé un rhéomètre (modulomètre) à compression uniaxiale, décrit dans *le chapitre I*, qui permet de mesurer l'évolution de la contrainte en fonction du temps à déformation constante. Avant de présenter les résultats, nous allons rappeler brièvement les théories adaptées à l'interprétation des résultats sur ce type de matériaux.

IV.1 Rappels théoriques

IV.1.1 Elasticité des gels

A partir de la mesure du module élastique de gel il est en principe possible d'évaluer le nombre de chaînes élastiques efficaces et leur masse moléculaire moyenne, dans la mesure où le gel étudié se rapproche d'un gel gaussien. C'est à Kuhn (**Kuhn, 1936 et 1939**) que l'on doit la première estimation quantitative du module élastique, bien que la voie de l'explication dynamique des propriétés du caoutchouc ait été ouverte par Mark et Guth (**Guth et al, 1943**). L'approche établie par Kuhn est fondée sur un ensemble d'hypothèses très fortes :

1) La réticulation immobilise les jonctions. Entre deux points de réticulation, une chaîne peut prendre toutes les configurations compatibles avec la valeur désormais figée de son vecteur bout-à-bout.

2) La fonction de distribution de l'ensemble des vecteurs bout-à-bout n'est pas affectée par la réticulation : elle reste gaussienne.

3) Les positions des points de réticulations sont déformées de manière affine à la déformation macroscopique.

Considérons une déformation homogène, soit un échantillon élastique de dimensions L_x^0, L_y^0, L_z^0 , rapportées à un système d'axe principaux de la déformation. Après la déformation, elles sont transformées en L_x, L_y, L_z . on définit le tenseur :

$$\underline{\underline{\lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix} \quad (\text{IV.1-1})$$

avec $\lambda_x = L_x/L_x^0$, $\lambda_y = L_y/L_y^0$ et $\lambda_z = L_z/L_z^0$

Le tenseur $\underline{\lambda}$ nous permet d'avoir les composantes R_i de la position du point de réticulation i après la déformation $R_i = \lambda R_i^0$. La variation d'énergie libre associée à la fixation à la valeur R du vecteur bout-à-bout d'une chaîne donnée s'exprime par :

$$F = F_0 + \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{\langle R_0^2 \rangle} \quad (\text{IV.1-2})$$

où F_0 est une constante indépendante de R , k_B la constante de Boltzman, T la température absolue et $\langle R_0^2 \rangle$ désigne la moyenne du carré de la distance bout-à-bout des chaînes entre jonctions

L'énergie libre du réseau s'écrit alors :

$$F_{\text{réseau}} = \frac{3}{2} k_B T \nu \sum_{i=1}^{\nu} \frac{R_i^2}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{3}{2} k_B T \nu \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} \quad (\text{IV.1-3})$$

ν représente le nombre total de chaînes.

Pour un réseau non déformé, l'énergie libre F_0 s'écrit :

$$F_0 = \frac{3}{2} k_B T \nu \quad (\text{IV.1-4})$$

Pour un réseau déformé, l'énergie libre $F(\lambda)$ s'écrit :

$$F(\underline{\lambda}) = \frac{1}{2} k_B T \nu (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \quad (\text{IV.1-5})$$

On remarque que :

$$\langle X_0^2 \rangle = \langle Y_0^2 \rangle = \langle Z_0^2 \rangle = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{3} \quad (\text{IV.1-6})$$

La variation de l'énergie libre $\Delta F(\underline{\lambda})$ associée à la déformation s'écrit donc :

$$\Delta F(\underline{\lambda}) = \frac{1}{2} k_B T \nu (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{IV.1-7})$$

dans le cas d'une déformation uniaxiale à volume constant, on peut écrire :

$$\lambda_x = \frac{L_x}{L_x^0}, \quad \lambda_y^2 = \lambda_z^2 = \frac{1}{\lambda_x} \quad \text{et} \quad \lambda_x \lambda_y \lambda_z = \frac{V}{V_0} = 1 \quad (\text{IV.1-8})$$

L'axe OX est l'axe d'élongation et L_x^0 est la longueur au repos. V_0 et V sont respectivement dans le cas général, les volumes de l'échantillon au repos et à l'état déformé.

Le module f de la forme élastique est égal à :

$$f = \left[\frac{\partial \Delta F(\underline{\lambda})}{\partial L_x} \right]_T = \frac{1}{L_x^0} \left[\frac{\partial \Delta F(\underline{\lambda})}{\partial \lambda_x} \right]_T \quad (\text{IV.1-9})$$

Appelons σ_0 la force par unité de surface non déformée (c'est-à-dire la surface de l'échantillon perpendiculaire à l'élongation avant la mise en œuvre de celle-ci). On obtient :

$$\sigma_0 = \frac{f}{S_0} = \frac{1}{L_x^0 L_y^0 L_z^0} \left[\frac{\partial \Delta F(\underline{\lambda})}{\partial \lambda_x} \right]_T = \nu^* k_B T \left[\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right] \quad (\text{IV.1-10})$$

où ν^* désigne le nombre de chaînes élastiques élémentaires par unité de volume. On appelle module élastique la quantité :

$$E = \frac{\sigma_0}{\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2}} \quad (\text{IV.1-11})$$

De nombreuses théories ont été élaborées pour rendre de l'élasticité des caoutchoucs, en modifiant les hypothèses de Kuhn. Leurs conclusions sont assez proches, elles prévoient une variation de la contrainte en fonction de la déformation de type :

$$\sigma = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 2C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (\text{IV.1-12})$$

où la déformation λ est égale au rapport de la longueur de l'échantillon sous contrainte à la longueur initiale. C_1 et C_2 sont des constantes indépendantes de la déformation λ dans la plupart des théories.

En outre, sur des bases macroscopiques de mécanique des milieux continus, indépendamment des théories moléculaires, Mooney (**Mooney 1940**) et Rivlin (**Rivlin 1948**) ont retrouvé la relation (IV.1-12). Leur modèle semi-empirique consiste à exprimer l'énergie libre du caoutchouc en fonction des invariants du tenseur de déformation. Cette dernière approche rend la relation (IV.1-12) valable aussi bien pour les gels chimiques que les gels physiques.

On remarque que :

- Pour le modèle de Kuhn $C_1 = E/2 = \nu^* k_B T/2$ et $C_2 = 0$
- Pour des gels gonflés le terme C_2 est généralement nul, toutes les théories donnent à ν la même forme que celle de Kuhn (IV.1-10).

Il se trouve que dans la plupart des gels physiques présentant un module à fréquence nulle, la relation (IV.1-12) s'applique avec $C_2 = 0$. On peut donc déterminer un module élastique en appliquant l'équation (IV.1-12) avec $C_2 = 0$.

IV.1.2 Relation module élastique-concentration

Jones et Marques (**Jones et Marques, 1990**) ont développé une approche théorique en loi de puissance entre le module élastique du gel et la concentration en polymère. Cette approche fait appel à la dimension fractale des objets connectant les jonctions. Ils envisagent deux types d'élasticités : l'élasticité enthalpique et l'élasticité entropique.

- l'élasticité du type enthalpique est liée à la déformation des objets rigides, comme la flexion d'un bâtonnet dont la conformation reste non modifiée. On modifie donc l'énergie du système sans modifier la partie entropique due à sa conformation.

- l'élasticité du type entropique, au contraire, trouve son changement de conformation qui peut intervenir lors de la déformation d'objets flexibles tels qu'une chaîne gaussienne. Dans ce cas, on ne change pratiquement pas l'énergie du système mais on modifie considérablement l'entropie conformationnelle.

Dans le cas des gels physiques, si les jonctions et les objets connectés sont rigides, alors, on observera seulement de l'élasticité enthalpique. Dans le cas

contraire, si les jonctions sont flexibles, quelle que soit la rigidité ou la flexibilité des objets connectés, on est susceptible d'observer de l'élasticité entropique. Par flexibilité des jonctions on entend qu'il n'y a pas d'empêchement sur les angles formés par les objets qui se connectent sur une même jonction.

IV.1.2.1. Elasticité d'origine enthalpique

Soient n éléments de longueur L attachés à une jonction. Ces éléments ont une section de rayon r . Si F représente la force agissante sur chaque élément du réseau et comme il y a n éléments dans un volume L^3 la contrainte σ peut s'écrire :

$$\sigma = \frac{nF}{L^2} \quad (\text{IV.1-13})$$

Soit X la déformation de l'élément sous l'effet d'une force F . la déformation ε s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{X}{L} \quad (\text{IV.1-14})$$

Le module de Young E_r étant le rapport entre la contrainte et la déformation, on trouve :

$$E_r = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{nF}{XL} \quad (\text{IV.1-15})$$

La force F est considérée simplement comme la force de rappel d'un ressort de constante k , soit :

$$F = kX \quad (\text{IV.1-16})$$

Jones et Marques donnent pour k l'expression suivante :

$$k = \frac{Ba}{NaL^2} \quad (\text{IV.1-17})$$

où B est la constante de rappel de l'élément et a sa longueur élémentaire. Si on introduit la dimension fractale D_F de l'élément, on obtient :

$$L = N^{1/D_F} a \quad (\text{IV.1-18})$$

où N est le nombre de sous-élément. Pour un bâtonnet de rayon r , k est d'après Landau et Lifshitz (Landau et Lifshitz, 1967) :

$$k = \frac{er^4}{L^3} \quad (\text{IV.1-19})$$

où e est le module intrinsèque du matériau.

Pour un bâtonnet où $D_F = 1$ et d'après les équations (IV.1-17) (IV.1-18) et (IV.1-19) on trouve :

$$Ba = er^4 \quad (\text{IV.1-20})$$

Si on prend une dimension fractale arbitraire sous la condition implicite $L \gg r$, on obtient finalement pour le module de Young:

$$E_r = \frac{er^4 n}{N^{3/D_F+1} a^4} \quad (\text{IV.1-21})$$

La concentration du réseau s'exprime de la façon suivante :

$$\varphi = \frac{nNa^4}{L^3} = nN^{1-3/D_F} \frac{r^2}{a^2} \quad (\text{IV.1-22})$$

Si on suppose que la concentration du réseau est identique à la concentration en polymère, le module de Young sera :

$$E_r = \frac{er^4 n}{a^4} \times \left[\frac{\varphi a^2}{nr^2} \right]^{\frac{3/D_F+1}{3/D_F-1}} \quad (\text{IV.1-23})$$

Pour un bâtonnet où $D_F = 1$, on a la relation :

$$E_r = \frac{e\varphi^2}{n} \quad (\text{IV.1-24})$$

On remarque que E_r est dans ce cas précis indépendant de la section des objets.

Ces équations peuvent être appliquées directement au cas des gels physiques pourvu que $L \gg r$ et pourvu que la taille des jonctions soit aussi petite devant L . Par ailleurs, il est important de signaler que la concentration en polymère φ_{poly} peut différer de manière significative de la concentration du réseau φ . En effet, les chaînes libres ne contribuent pas à l'élasticité du réseau ce qui entraîne dans la

plupart des cas $\varphi_{poly} > \varphi$. Ceci peut donc conduire à fournir un exposant expérimental apparent.

Concernant les gels physiques, il ne faut pas perdre de vue que ce sont en général des systèmes biphasiques : une phase généralement très diluée en polymère et une phase concentrée en polymère. Seule la phase concentrée en polymère constitue l'ossature du gel et donc détermine ses propriétés mécaniques. La proportion de cette phase, φ_{net} est simplement donnée par la loi du levier :

$$\varphi_{net} = \frac{\varphi_{poly} - \varphi_d}{\varphi_c - \varphi_d} \quad (\text{IV.1-25})$$

où φ_{poly} est la concentration en polymère, φ_d la concentration de phase diluée et φ_c celle de la phase concentrée. Si l'on a $\varphi_d \approx 0$, φ_{net} est simplement proportionnelle à φ_{poly} et les relations développées ci-dessus sont applicables. Néanmoins, les relations dérivées par Jones et Marques, et en général toutes les relations module-concentration, sous-entendent que la fraction volumique de l'ossature du gel est petite devant 1 ($\varphi < 1$). Ceci n'est alors plus le cas pour des concentrations $\varphi_{poly} \approx \varphi_c$ où φ_{net} devient de l'ordre de 1. Un tel cas peut se produire avec les composés polymère-solvant. Par exemple, dans le cas du système polystyrène isotactique/*cis*-décaldène, $\varphi_c = 30\%$ dû au fait que la stœchiométrie du composé contient environ 2 molécules de solvant par monomère (**Mckenna et Guenet, 1988**). Il est donc nécessaire d'utiliser cette théorie avec toutes les restrictions existantes dans le cas des gels physiques.

Notons enfin qu'ici aussi la concentration du réseau n'est pas celle en polymère. Pour l'obtenir il faut diviser la concentration en polymère par la concentration stœchiométrique afin de tenir compte du solvant inclus dans les fibrilles. Par cette opération on peut obtenir un comportement universel (**Guenet 1999**).

IV.1.2.2. Elasticité d'origine entropique

D'après de Gennes (**de Gennes, 1979**), dans le cas de l'élasticité entropique, le module E_e est proportionnel à l'inverse du cube de la taille des mailles ξ ($E_e = \xi^{-3}$). D'autres auteurs (**Daoud et al, 1975 ; Jones et Marques, 1990**) ont montré que ξ varie en fonction de la concentration en polymère comme :

$$\xi = \varphi^{\frac{-1}{3-D_F}} \quad (\text{IV.1-26})$$

où D_F est la dimension fractale de l'objet entre deux points de jonction.

Remplaçons ξ par sa valeur, on obtient :

$$E_e = \varphi^{\frac{3}{3-D_F}} \quad (\text{IV.1-27})$$

Dans le cas d'un bâtonnet ($D = 1$) on a :

$$E_e = \varphi^{3/2} \quad (\text{IV.1-28})$$

Notons enfin qu'il est possible qu'un même système présente les deux types d'élasticité (par exemple si une partie de jonction est flexible). Jones et Marques considèrent que, dès lors, ces effets agissent en parallèle, d'où l'expression du module global :

$$E^{-1} = E_e^{-1} + E_r^{-1} \quad (\text{IV.1-29})$$

Les remarques concernant la fraction volumique du réseau dans le cas des systèmes biphasiques s'appliquent aussi ici.

Dans ces conditions, la variation du module en fonction de la concentration ne devrait pas obéir à une loi d'échelle quoique les erreurs expérimentales puissent conduire à une loi d'échelle apparente avec un exposant de valeur intermédiaire entre la valeur basse de l'élasticité entropique et la valeur haute de l'élasticité enthalpique. Dans le cas des bâtonnets par exemple, on devrait donc se situer entre 1,5 et 2.

IV.2 Résultats et discussion

Les études de relaxation mécanique ont été réalisées sur un rhéomètre à compression/extension uniaxiale, mis au point par Van de Kraats (voir *chapitre I*). Les échantillons ont une forme cylindrique et reposent sur l'une des bases. Sur l'autre base, on applique une compression par l'intermédiaire d'un plateau relié par un capteur de force à une vis micrométrique permettant un déplacement vertical. Un pont de mesure relié au capteur de force délivre une tension proportionnelle à la contrainte.

Ce type de rhéomètre travaillant en compression uniaxiale permet d'imposer une déformation constante à l'échantillon. La variable observée est la contrainte en

fonction du temps. On représente la déformation $\lambda = \frac{L + \Delta L}{L}$ où L est la longueur avant déformation et ΔL la déformation imposée.

Nous avons utilisé principalement ce type de rhéomètre car il permet d'obtenir des grandes extensions en rhéologie non-linéaire. Ceci explique l'introduction du paramètre λ . En général, on peut séparer les effets non-linéaires de la relaxation de contrainte tel que :

$$\sigma(t, \lambda) = \Gamma(\lambda) \times E(t) \quad \text{(IV.2-1)}$$

Il est impératif d'obtenir la fonction $\Gamma(\lambda)$, afin de pouvoir mesurer le module de Young $E(t)$ ainsi que le module de relaxation $G(t)$. L'approche la plus simple calcule la dilatation pour un échantillon de chaînes gaussiennes selon la thermodynamique statistique. Cette théorie montre une bonne concordance avec les expériences en compression. D'après l'équation de Mooney-Rivlin (**1940 et 1948**), on obtient :

$$\Gamma(\lambda) = \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) / 3 \quad \text{(IV.2-2)}$$

En tenant compte de la variation de la surface de l'échantillon supposée incompressible, nous remplaçons la contrainte σ ($\sigma = F/S_0$ force divisée par la surface initiale) par la contrainte réelle $\sigma_{ré} = \sigma \times \lambda$ (force divisée par la surface après déformation). On obtient :

$$G(t) = \frac{1}{3} E(t) = \frac{-\sigma}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad \text{(IV.2-3)}$$

D'après cette relation, nous obtenons facilement le module de relaxation $G(t)$. Afin de comparer la réponse du gel à concentration constante et à différentes déformations, nous avons choisi d'exprimer les résultats de la relaxation des contraintes en termes de vraie contrainte σ , où :

$$\sigma = \frac{P\lambda}{A_0} \quad \text{(IV.2-4)}$$

avec P est la force appliquée, A_0 est la surface de l'échantillon, et λ est le rapport défini ci-dessus.

Pour comparer des gels ayant différentes concentrations, nous avons choisi de représenter la réponse en terme de contrainte réduite σ_R , qui souvent utilisée dans les théories de l'élasticité des milieux continus.

$$\sigma_R = \sigma / (\lambda^2 - 1/\lambda) = \frac{P}{A_0(\lambda - 1/\lambda^2)} \quad (\text{IV.2-5})$$

où σ , P , A_0 , et λ ont été défini auparavant.

La figure (IV.2-1) représente les courbes de relaxation de la contrainte réduite σ_R en fonction du temps selon une représentation double-logarithmique pour le gel iPS(7%)/*trans*-décaldine et pour le système hybride BHPB-10(0.1%)/iPS(7%)/*trans*-décaldine. Trois déformations ont été considérées : $\lambda = 0,9$, $\lambda = 0,85$ et $\lambda = 0,8$.

Pour une même déformation, on constate que la contrainte réduite du système hybride est systématiquement plus élevée que le gel, le facteur étant d'environ 26% pour une déformation $\lambda = 0,9$ et $\lambda = 0,85$, celui-ci diminuant à 15% pour $\lambda = 0,8$. On voit cependant que la contrainte réduite est en général plus basse pour $\lambda = 0,8$ alors qu'elle devrait peu varier. Ceci est probablement dû au fait que pour une telle déformation on modifie plus fortement la structure du gel et donc le régime décrit par l'équation (IV.2-4).

Un tel résultat est cohérent avec la notion d'emmaillotage. En effet, l'équation (IV-1.21) montre que le module, c'est-à-dire dans le cas présent la contrainte réduite, dépend très fortement de la section des fibrilles. L'emmaillotage doit donc augmenter cette section sans changer les autres paramètres du gel. Si l'on considère toutes choses étant égales le rapport des modules en partant de l'équation (IV.1-21) :

$$\frac{E}{E_0} \approx \frac{r^4}{r_0^4} \quad (\text{IV.2-6})$$

où E et r sont le module et la section des fibrilles après emmaillotage, E_0 et r_0 les paramètres du gel non-emmailloté. Pour un rapport expérimental de 1.26 cela signifie une augmentation de 6% du rayon de section. C'est en dessous de la valeur attendue si l'on considère le passage de 7 à 15 nm vu par AFM. Il faut cependant garder à l'esprit que toutes les fibrilles ne sont pas emmaillotées.

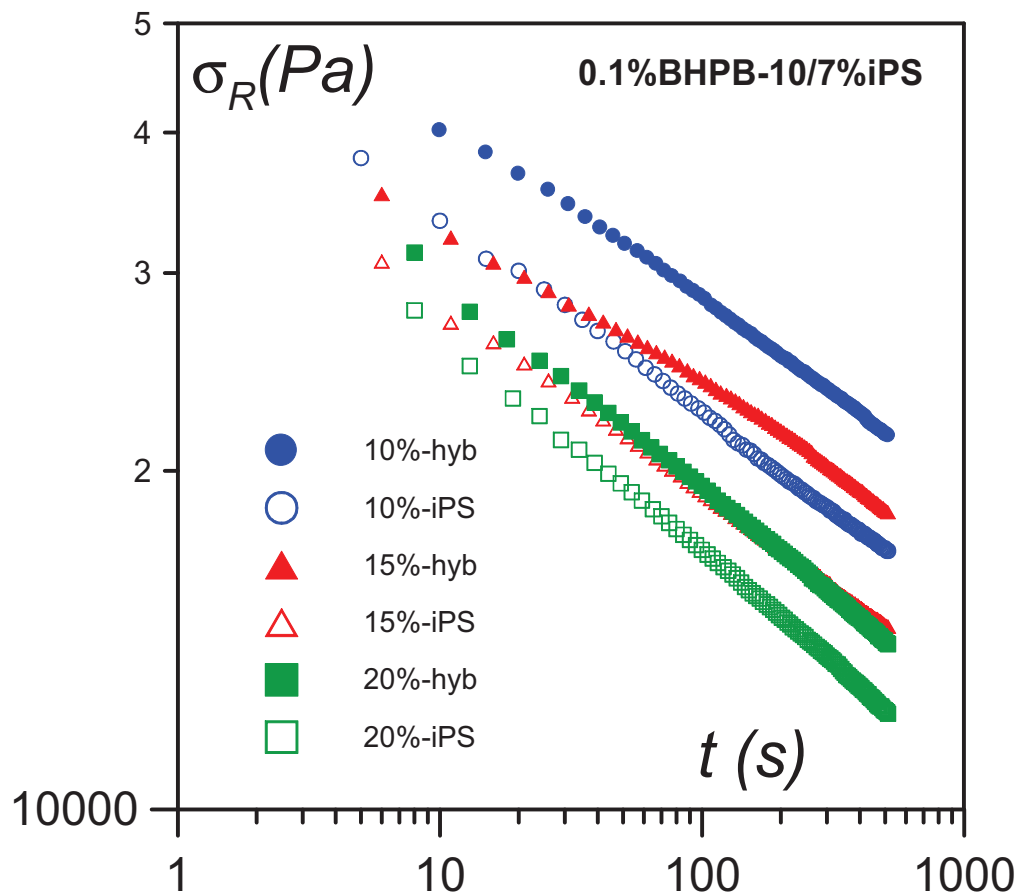


Figure IV.2-1 : Relaxation des contraintes réduites pour le gel iPS(7%) /*trans*-décaldine et pour le système hybride BHPB-10(0,1%) / iPS(7%) /*trans*-décaldine.

Quand on augmente la concentration en BHPB-10 on ne note pas d'augmentation supplémentaire de la contrainte réduite (figure IV.2-2). En revanche, on note une convergence des contraintes réduites aux plus grands temps de relaxation, comportement totalement différent de celui observé précédemment.

Il est clair qu'au-delà d'une certaine fraction de BHPB-10, le processus d'emmaillotage n'est pas aussi important, voire peut-être même inexistant. En effet, l'écart entre le gel et le système hybride aux temps courts de relaxation provient peut-être d'un effet de renforcement du gel par les nanotubules qui, à cette concentration forment aussi un gel.

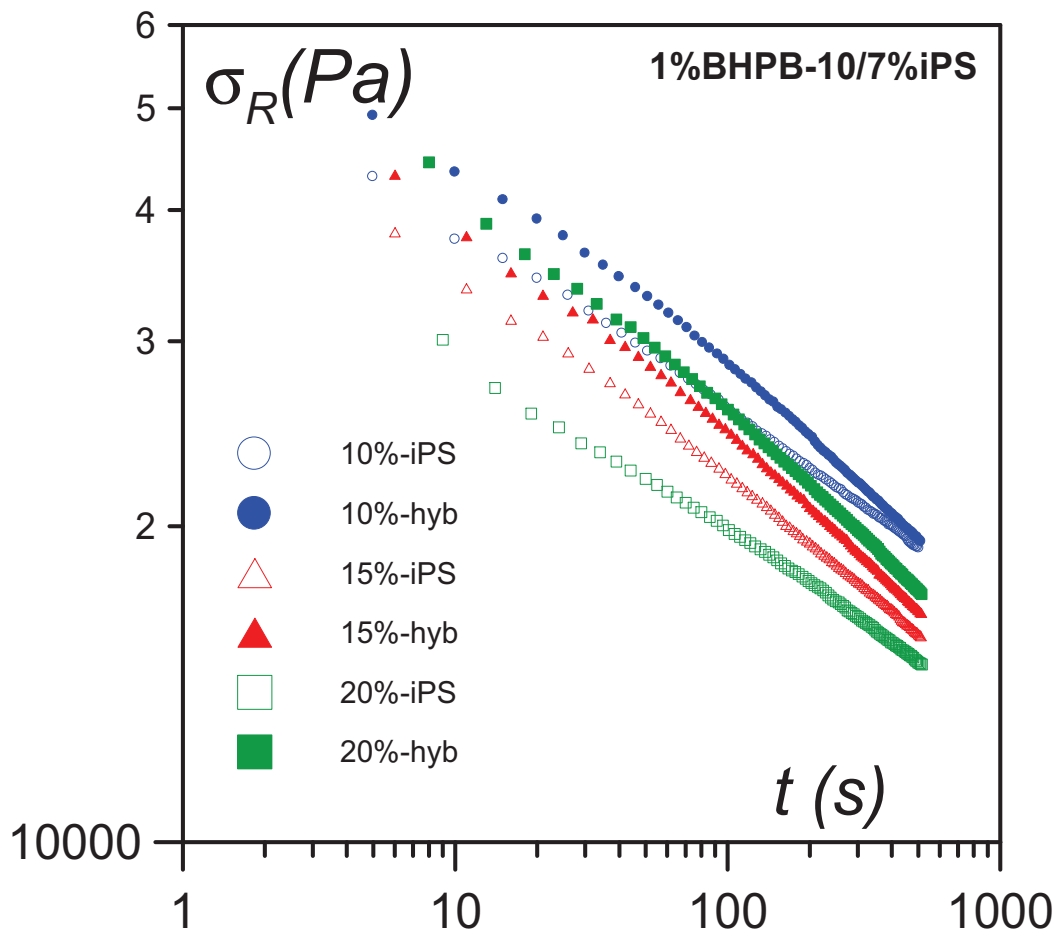


Figure IV.2-2 : Relaxation des contraintes réduites pour le gel iPS(7%) /*trans*-décaldine et pour le système hybride BHPB-10(1%) / iPS(7%) /*trans*-décaldine.

CONCLUSION

Ce travail nous a amené à préparer un système hybride original entre un polymère covalent et un système auto-assemblable. Le cahier des charges était « d'emmailloter » les fibrilles du polymère (polystyrène isotactique), produites par gélification physique, au moyen de nanotubes, ces derniers étant produits par auto-assemblage d'une molécule organique.

Nous avons tout d'abord défini un solvant où les deux composés sont solubles, et surtout compatibles en solution. La décaline, *cis* ou *trans*, était un choix assez évident. Le comportement du polystyrène isotactique est bien connu dans les deux conformères. Par contre, il a fallu faire une étude un peu plus poussée sur la molécule organique dans ces solvants. L'étude du comportement thermodynamique de notre molécule organique, c'est-à-dire en formation et en fusion, n'a pas révélé de différence notable entre les deux systèmes binaires. En revanche, l'étude de la morphologie par l'AFM, a clairement mis en évidence la formation de deux types de structures : avec la *trans*-décaline il y a bien formation de nanotubes tandis que des lamelles sont obtenues avec la *cis*-décaline. Ces résultats ont reçu confirmation par des études au moyen des rayons X.

Nous avons donc limité notre étude des systèmes ternaires à la *trans*-décaline dans le but de préparer les matériaux hybrides décrits dans le cahier des charges.

L'étude des systèmes ternaires par micro-DSC a montré un comportement différent de celui des systèmes binaires. En particulier, la formation des nanotubes, ayant lieu normalement à température plus élevée que le gel de polystyrène isotactique, est complètement absente. Des images AFM montrent un accroissement des sections des fibrilles ce qui suggère un processus d'emmaillotage. Des études par diffusion des neutrons en faisant appel à la technique de la variation de contraste montrent que la structure nanotubes est bien présente, ce qui confirme les conclusions tirées des images AFM.

Au vu de cet ensemble d'études par des techniques et approches très différentes, le processus d'emmaillotage mis en jeu est très probablement du type « nucléation hétérogène ». Les fibrilles du polystyrène isotactique servent de germes hétérogènes pour la formation des nanotubules de la molécule organique. Ainsi on aboutit à un matériau hybride.

Les perspectives pour la suite de ce travail sont de deux ordres. Notre étude montre que toutes les fibrilles ne sont pas emmaillotées car elles n'ont pas toutes un rayon de section proche ou égal au rayon interne des nanotubules. Pour emmailloter toutes les fibrilles il faudrait faire appel à des mélanges de molécules organiques s'assemblant sous forme de nanotubules avec différents rayons. Ces molécules existent déjà. L'autre aspect est la suite logique de ce travail à savoir les applications potentielles. Il faudrait ainsi utiliser des molécules organiques portant des fonctions chimiques réactives particulières afin d'utiliser cette dispersion pour des usages tels que la catalyse ou la capture des polluants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adkins, C. J. *“Equilibrium Thermodynamics”* Cambridge University Press **1983**
- Andres, R. P et al. *J. Mater. Res.*, **1989**, 4, 704
- Atkins, E. D. T.; Hill, M. J.; Jarvis, D. A.; Keller, A.; Sarhene, E.; Shapiro, J. S. *Colloid Polym. Sci.* **1984**, 262, 22
- Ajayaghosh, A.; George, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5148
- Ajayaghosh, A.; George, S. J. *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 346
- Bacon, G. E. *Neutron Diffraction Clarendon Press Oxford* **1975**
- Binning, G.; Quate, C.; Gerber, G. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930
- Brûlet, A.; Boué, F.; Cotton, J. P. *J. Phys. II (France)* **1996**, 6, 885
- Carbonnel, L.; Guieu, R.; Rosso, J.C. *Bull. Soc. Chim.* **1970**, 8-9, 2855
- Cotton, J.P. *“Neutron, X-Ray and Light Scattering”* Linder, P., Zemb, T., Eds. Elsevier Amsterdam **1991**
- Daoud, M.; Cotton, J. P.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Sarma, G.; Benoit, H.; Duplessix, R.; Picot, C.; de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1975**, 8, 804
- Daoud, M.; Family, F.; Jannink, G. *J. Phys. Lett. France* **1984**, 45, 199
- Dasgupta, D.; Srinivasan, S.; Rochas, C.; Ajayaghosh, A.; Guenet, J. M. *Langmuir* **2009**, 25, 8593
- de Gennes, P.G. *in Scaling Concepts in Polymer Science* Cornell Univ. Press, N.Y. **1979**
- Diaz, N.; Simon, F. X.; Schmutz, M.; Rawiso, M.; Decher, G.; Jestin, J.; Mesini, P. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3260
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G, Eklund, P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotube* Academic Press London **1996**
- Fazel, Z.; Fazel, N.; Guenet, J. M. *J. Phys. II (Les Ulys)* **1992**, 2, 1745
- Flory, P.J. *in Principles of Polymer Chemistry* Cornell Univ. Press, N.Y. **1953**
- Fournet, G. *Bull. Soc. Franç. Minèr. Crist.* **1951**, 74, 39
- George, S.J; Ajayagosh, A. *“Chemistry A European Journal”* **2005** 11 3217
- Girolamo, M.; Keller, A.; Miyasaka, K.; Overbergh, N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 39
- Guenet, J. M. *Macromolecules* **1980**, 13, 387
- Guenet, J. M.; Picot, C. *Macromolecules* **1983**, 16, 205
- Guenet, J. M. *Polym. Bull.* **1985**, 14, 10

- Guenet, J.M.; Lotz, B.; Wittmann, J.C. *Macromolecules* **1985**, 18, 420
- Guenet, J. M. *Macromolecules* **1986**, 19, 1960
- Guenet, J. M.; McKenna, G. B. *Macromolecules*, **1988**, 21, 1752
- Guenet, J. M. in *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers Academic Press, London* **1992**
- Guenet, J. M.; *J. Phys. II* **1994**, 4, 1077
- Guenet, J. M.; Menelle, A.; Schaffhauser, V.; Terech, P.; Thierry, A. *Colloid and Polym. Sci.* **1994**, 272, 36
- Guenet, J. M. *Thermochim. Acta.* **1996**, 284, 67
- Guenet, J. M. *Polymer-solvent organization in relation to chain microstructure in Molecular Interactions and Time-space Organization in Macromolecular Systems Y. Morishima, T. Norisuye and K. Tashiro Eds. Springer Berlin-Heidelberg* **1999** 71
- Guenet, J. M.; Poux, S.; Lopez, D.; Thierry, A. Mathis, A., Green, M. M.; Liu, W. *Macromol. Symp.* **2003**, 200, 9
- Guth, j. M.; Mark, H. *Monatshefte für Chemie* **1934**, 65, 93
- He, X. W., Herz, J., Guenet, J. M. *Macromolecules* **1987**, 20, 2003
- He, X. W.; Herz, J.; Guenet, J. M. *Macromolecules* **1988**, 21, 1757
- Heine, S.; Kratky, O.; Porod, G.; Schmitz, J.P. *Makromol. Chem.* **1961**, 44, 682
- Hemminger, W.; Sarge, S. M. *Definitions, Nomenclature, Terms and Literature. In Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. 1: Principles and Practice (Brown, M. E., ed.), Vol. 1. 3 vols. Elsevier.* **1998**
- Hermans, J.; Hermans, J. J. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 1543
- Hill, J. P. *Science*, **2004**, 304, 1481
- Higgins, J. S; Benoit, H. *Polymer and Neutron Scattering* Clarendon Press. Oxford. **1994**
- Israelachvili, J. N.; Tabor, D. *Proc. Roy. Soc.* **1972**, 331, 19
- Israelachvili, J. N.; Adam, G. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, 74, 975
- Jones, J. L.; Marquès, C. M. *J. Phys. (Les Ullis)* **1990**, 51, 1113
- Klein, M.; Guenet, J. M. *Macromolecules* **1989**, 22, 3716
- Koeningsveld, R.; Stockmayer, W.H.; Nies, E. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1990**, 39, 1
- Kuhn, W. *Kolloid Zeitschrift* **1936**, 76, 258

- Kuhn, W. *Kolloid Zeitschrift* **1939**, 87, 3
- Landau, L.; Lifshitz, E. *“Theory of Elasticity” Mir Edition Moscow* **1967**
- Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH-Weinheim, N.Y. **1995**
- Lopez, D; Guenet, J. M. *Eur. Phys. J. B*, **1999**, 12, 405
- Luzzati, V.; Benoit, H. *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 297
- McKenna, G. B.; Guenet, J. M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1988**, 26,267
- Mittelbach, P.; Porod, G. *Acta Phys. Austriaca* **1961**, 14, 185
- Mooney, M. *J. Appl. Polym. Phys.* **1940**, 11, 582
- Muroga, Y. *Macromolecules* **1988**, 21, 2751
- Natta G. J. *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143
- Natta, G. J.; Corradini, P.; Bassi, I. W. *Nuov. Cim. Suppl.* **1960**, 15, 68
- Nguyen, T.-T.-T.; Simon, F.X.; Schmutz, M.; Mesini, P.J. *Chem. Commun.*, **2009**, 23, 3457
- Oster, G.; Riley, D. P. *Acta Crystallogr.*, **1952**, 5, 272
- Papkov, S. P *Polym. Sci. URSS* **1979**, 20, 2884
- Porod, G. *Acta Phys. Austr.* **1948**, 2, 255
- Porod, G. *Koll. Z.* **1952**, 125, 51
- Pringle, O. A.; Schmidt, P. W. *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, 4, 290
- Ray, B.; ElHasri, S.; Guenet, J. M. *European Physical Journal E* **2003**, 11, 315
- Rivlin, R. S. *J. Appl. Polym. Phys.* **1948**, 18, 44
- Rosso, J. C.; Guieu, R.; Ponge, C.; Carbonnel, L. *Bull. Soc. Chim.* **1973**, 9-10, 2780
- Roth, M.; Cotton, J. P.; Ober, R. *“Introduction à la spectroscopie neutronique”, Cours du CEN, Scalay* **1974**
- Sadler, D. M.; Keller, A. *Macromolecules* **1977**, 10, 1128
- Sadler, D. M.; Spells, S. J. *Polymer* **1984**, 25, 1219
- Sadler, D. M.; Spells, S. J.; Keller, A.; Guenet, J. M. *Wide-angle neutron scattering from isotactic polystyrene : the fold arrangement in solution grown crystals. Polym. Commun.* **1984**, 25, 290
- Saiani, A.; Guenet, J. M. *Macromolecules* **1997**, 30, 966
- Sharp, P.; Bloomfield, V. A. *Biopolymers* **1968**, 6, 1201

- Simon, F. X.; Khelfallah, N. S.; Schmutz, M.; Diaz, N.; Mesini, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3788
- Sonntag, P.; Care, C. M.; Spells, S. J.; Halliday, I. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2593
- Spells, S. J.; Sadler, D. M. *Polymer* **1984**, *25*, 739
- Tabor, D.; Winterton, R.H.S. *Proc. Roy. Soc.* **1969**, *312*, 451
- Terech, P.; Talmon, Y. *Langmuir*, **2002**, *18*, 7240
- Tonck, A.; Georges, J. M.; Loubet, J. L. *Colloid and Interface Sci.* **1988**, *126*, 1
- Vauthey, S.; Santoso, S.; Gong, H. Y.; Watson, N.; Zhang, S. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 5355
- Yoshisaki, T.; Yamakawa, H. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1518
- Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B. A.; O'Horo, M.; Ganguly, B. N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science* **1992**, *257*, 219
- Zong, Q.; Innis, D.; Kjoller, K.; Elings, V.B. *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *290*, 688

APPENDICE

Design of hybrid networks by sheathing polymer fibrils with self-assembled nanotubules†

Debarshi Dasgupta,^a Zakaria Kamar,^{ab} Cyrille Rochas,^c Mohammed Dahmani,^b Philippe Mesini^a and Jean Michel Guenet^{*a}

Received 6th November 2009, Accepted 30th March 2010

DOI: 10.1039/b923282f

This paper examines the possibility of sheathing polymer nanofibrils, prepared from a thermoreversible gel, by nanotubules, obtained through self-assembly of a complex ester. The method for preparing this hybrid system consists of cooling ternary solutions until gelation is achieved. The sheathing mechanism most probably occurs through heterogeneous nucleation: polymer fibrils act as heterogeneous nuclei, and so trigger the growth of nanotubules around them. The occurrence of the sheathing process is investigated by DSC, AFM, SAXS and SANS. In the latter case, the contrast variation method is used.

Introduction

Supramolecular polymers that are built up from the self-assembly of small molecules tend to form 1D or nearly 1D structures, such as ribbons or fibrils observed in organogels.^{1–4} These systems are of potential interest for preparing functional materials provided that the 1D or nearly 1D character together with the random dispersion of the supramolecular polymer, properties which are usually obtained in a solvent medium, are kept after solvent removal. In spite of a very large library of this type of molecule they have not led so far to large-scale applications chiefly due to their lack of tractability and/or processability, and to their poor mechanical properties.^{5,6} As a rule, a material is seldom composed of only one component, but is rather a composite. To prepare composites with such systems, covalent polymers are likely to be good candidates. Covalent polymers of all types and various properties, manufactured in very large quantities, are readily available for the making of such materials.

We have already succeeded in preparing two types of these composite materials: a system consisting of an encapsulated filament of a self-assembled bicopper complex in isotactic polystyrene microfibrils⁷ and a hybrid gel composed of an intermingled network of a covalent polymer gel and of an organogel.⁸ In the first material, new magnetic properties are observed.⁹ In the second case, the mechanical properties of this type of nanocomposite are dramatically enhanced while the opto-electronic properties of the supramolecular are still maintained.

Numerous molecules can self-assemble so as to form 1D objects, such as ribbons or fibrils, yet only a few of them produce

hollow nanotubules. For some systems, such as lipids, the diameters are in the order of microns and display polydispersity. Recent work has enabled the discovery of new self-assembled nanotubules with diameters that fill the gap between the micron scale and the diameter of the carbon nanotubes (1 to 3 nm), such as steroids, peptides and hexabenzocoronene derivatives.^{10,11,12} Recently we have succeeded in preparing nanotubules in organic solvents¹³ from a diamide compound possessing a simple chemical structure (shown in the experimental section). The inner radius of these nanotubules is a few nanometres with very low polydispersity, which is in register with the fibril cross-section of polymer thermoreversible gels, such as isotactic polystyrene gels.¹⁴ The present paper investigates the possibility of sheathing polymer fibrils with these nanotubules by using physical processes only. The advantage of this approach is that there is no need to design and synthesize new compounds or polymers bearing specific functions. In so doing we expect to combine the mechanical properties of the polymer together with the high specific area of the sheathing molecules that can bear various functional groups. We have shown that the sheathing molecules can bear some functional groups and can react under their self-assembled state.¹⁵ These properties can be exploited to make new reactive or catalytic materials that possess the processability of the polymers. These catalysts prepared at relatively low temperature may be re-used, which is of interest given the current concern about sustainable development. The polymer component also confers a porous morphology (micro to *meso*), which facilitates the transport of matter necessary for catalysts. Also, the reactive membranes can be prepared from them to be used for capturing pollutants, such as pesticides or for adsorbing harmful gases.

Experimental

Materials

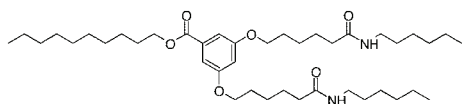
The molecule producing nanotubules in some organic solvents is 3,5-bis-(5-hexylcarbamoylethoxy)-benzoic acid decyl ester (abbreviated as BHPB-10 in what follows), whose chemical structure is shown below.

^aInstitut Charles Sadron, Université de Strasbourg-CNRS UPR 22, 23 rue du Loess, BP 84047, F-67034 Strasbourg Cedex2, France. E-mail: guenet@ics.u-strasbg.fr; Fax: +33(0)388414099; Tel: +33(0)388414087

^bFaculté des Sciences, Université Mohamed Ier, Bd Mohamed VI, B.P. 717, MA-60000 Oujda, Morocco. E-mail: mdahmani2004@yahoo.fr; Fax: +212 536500609; Tel: +212 536500612

^cCERMAV, CNRS UPR5301, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France. E-mail: cyrille.rochas@cermav.cnrs.fr; Fax: +33(0) 476547203; Tel: +33(0)476037603

† Electronic supplementary information (ESI) available: Supplementary figs 1 and 2. See DOI: 10.1039/b923282f



The synthesis of BHPB-10 is described in detail in ref. 13.

The *isotactic polystyrene* sample (iPS_H and iPS_D) were synthesized following the method devised by Natta.¹⁶ After purification, more specifically after the removal of the atactic fraction due to thermal polymerization, ¹H NMR characterization showed that the content of isotactic triads was over 99%. The molecular weight distribution was determined by GPC in THF at room temperature yielding the following values: $M_w = 2.0 \times 10^5$ with $M_w/M_n = 2.4$ for iPS_H, and $M_w = 9.0 \times 10^4$ with $M_w/M_n = 1.4$ for iPS_D (this sample has been obtained after fractionation of the as-polymerized polymer).

The solvent, *cis*-decalin and *trans*-decalin, were chosen thanks to their properties of triggering the formation of thermoreversible gels with *isotactic polystyrene*.¹⁷ All the hydrogenous solvents, of high purity grade, were purchased from Aldrich and were used without further purification. The perdeuterated *trans*-decalin (C₁₀D₁₈) was purchased from EURISOTOP and also used as-received.

Techniques

Differential scanning calorimetry. Depending on the BHPB-10 concentration, different DSC apparatus were used. For samples with a BHPB-10 concentration $C_{BHPB-10} = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$, investigations were carried out with the Diamond DSC from Perkin Elmer with heating and cooling rates ranging from $2.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

For samples with a BHPB-10 concentration $C_{BHPB-10} = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$, a μ DSC from SETARAM was used with heating and cooling rates ranging from 0.1 to $0.25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Homogeneous solutions were prepared by heating while gently stirring at the desired temperature in a hermetically closed test tube that contained a mixture of the appropriate amount of polymer, BHPB-10 and solvent. These systems were then cooled at room temperature and immediately transferred into a “volatile sample” pan (stainless steel) (DSC) or a stainless steel container (μ DSC) that was hermetically closed.

Atomic force microscopy. AFM experiments were carried out at room temperature by means of a Nanoscope III instrument (Digital Instruments, Santa Barbara, CA). Imaging was obtained with a silicon nitride cantilever (Scientec, France) with a spring constant of $25\text{--}50 \text{ N m}^{-1}$ and a rotating frequency of 280–365 kHz. Films were prepared by deposition of a drop of hot, homogeneous solution onto a glass slide, which was quenched to the requested temperature. After subsequent ageing at this temperature, the solvent was allowed to evaporate. The observation of the surface topography of the films was performed with a scanning rate varying from 1 to 2 Hz. The tapping mode and the phase mode were both used.

X-Ray diffraction. The X-ray experiments were performed on beamline BM2 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France (further information is available at

<http://www.esrf.fr>). The energy of the beam was set at 15.8 keV, which corresponds to a wavelength of $\lambda = 7.86 \times 10^{-2} \text{ nm}$. At the sample position the collimated beam was focused with a typical cross section of $0.1 \times 0.3 \text{ mm}^2$. The scattered photons were collected on a two-dimensional CCD detector with typical acquisition times of about 10–20 s. This allows one to carry out time-resolved experiments at a heating rate of about $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a value similar to the heating rate used for the DSC experiments.

The scattering intensities were systematically corrected for detector response, dark current, empty cell, sample transmission and sample thickness. Data were radially regrouped so as to obtain a one-dimensional X-ray pattern out of the two-dimensional digitalized pictures. Silver behenate was used for calibration of the q scale of the detector.

The small angle scattering range (SAXS) was investigated by setting the sample-to-detector distance at $D = 1.52 \text{ m}$. Under these conditions, the scattering vectors range extended from $0.15 < q \text{ (nm}^{-1}) < 2$, with $q = 4\pi/\lambda \times \sin(\theta/2)$, where λ is the beam wavelength and θ the scattering angle.

The intensity scattered $I_s(q)$ by the species reads:

$$I_s(q) = I_{\text{sample}}(q) - [(1 - \phi) \times I_{\text{sol}}(q)] \quad (1)$$

where $I_{\text{sol}}(q)$ is the scattering by the solvent and ϕ is the volume fraction of the scattering species.

The wide angle scattering range (WAXS) was accessed by setting the sample-to-detector distance at $D = 0.16 \text{ m}$. Under these conditions, the scattering vectors range extended from $1.5 < q \text{ (nm}^{-1}) < 10$.

The systems were dissolved beforehand in test tubes, and then transferred into well-calibrated cylindrical thin-walled ($\approx 0.1 \text{ mm}$ thick) glass tubes of 3 mm inner diameter. These tubes were finally sealed, the systems reheated for obtaining homogeneous solutions again, and the same thermal treatment as that imposed for the DSC experiments was applied.

Thanks to the small beam cross-section, all this happens as if containers with parallel walls were used, which clearly simplifies data processing. Note that glass is virtually transparent to X-rays of wavelength $\lambda = 7.86 \times 10^{-2} \text{ nm}$, and in the q -range investigated, the scattering due to glass heterogeneities is negligible.

Neutron scattering. Small-angle neutron scattering experiments (SANS) were performed on D11, a camera located at the Institut Laue-Langevin (Grenoble, France). A wavelength of $\lambda_m = 0.6 \text{ nm}$ was used with $\Delta\lambda/\lambda_m = 9\%$. A built-in two-dimensional sensitive detector was used (further details available on the ILL website <http://www.ill.fr>). By varying the sample-detector distance (34 m, 10 m, 3 m) the following q -range was accessed: $0.03 < q \text{ (nm}^{-1}) < 2.1$; where $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, θ being the scattering angle. Detector efficiency correction was achieved by means of light water. Corrections for transmissions as well as subtraction from the intensity scattered by the empty cell, and calibration by the water cross-section were systematically performed prior to solvent scattering and incoherent background subtractions. In order to subtract the incoherent scattering due to the hydrogen atoms of the hydrogenous species, the Fazel *et al.*¹⁸ method was used:

$$I_{\text{inc}} = \phi_H \times 8.65 \frac{N_H}{V_H} \quad (2)$$

in which ϕ_H is the hydrogenous species volume fraction, N_H is the number of proton per hydrogenous species and V_H their molar volume.

Results and discussion

We shall first examine the influence of the solvent type, namely the solvent conformer, on the thermodynamics of the system BHPB-10/solvent, and on the formation of the nanotubules, and then study the ternary systems.

BHPB-10/solvent systems

Cooling homogeneous solutions of BHPB-10/*trans*-decalin or BHPB-10/*cis*-decalin to room temperature or below produces organized structures that form a gel-like material once concentration is increased to some critical value. DSC experiments show that this process occurs through a first order transition as latent heat is released. Correspondingly, heating gives rise to a melting endotherm. This process therefore occurs through a *nucleation-and-growth* mechanism as highlighted by the hysteresis observed between the gel formation temperature and the gel melting point. A temperature concentration phase-diagram can be mapped out in the domain of concentration of interest, as displayed in Fig. 1. As can be seen, there is no difference between BHPB-10/*trans*-decalin systems and BHPB-10/*cis*-decalin systems as far as thermodynamic properties are concerned.

Conversely, the molecular structure, as revealed by SAXS, and the morphology, as observed by AFM, highlight significant differences.

The scattering curve obtained for a 1% BHPB-10/*trans*-decalin solution is plotted in Fig. 2 by means of a Kratky-plot $q^2 I(q)$ vs q . The model of hollow nanotubules put forward by Díaz *et al.*¹³ can be examined first. Provided that the condition $qL_c \gg 1$, where L_c is the nanotubule long axis length, is fulfilled, then the scattered intensity is written in the Kratky representation¹⁹:

$$q^2 I(q) = \left[2\pi q C \mu_L \left[\frac{2}{(1-\gamma^2)r_{ext}} \times \{J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext})\} \right]^2 \right] \quad (3)$$

where r_{ext} is the outer radius of the nanotubule, and γ the ratio of the inner radius (r_{in}) over the outer radius. J_l is the Bessel function of first kind and first order.

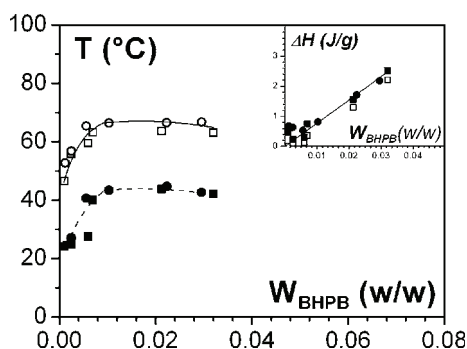


Fig. 1 The temperature-concentration phase diagram BHPB-10/*cis*-decalin (○, ●), BHPB-10/*trans*-decalin (□, ■); open symbols = melting, black symbols = formation; inset the corresponding latent heats.

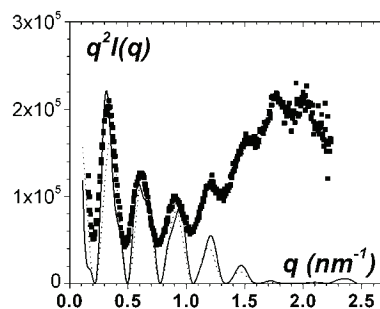


Fig. 2 SAXS data plotted by means of a Kratky-plot ($q^2 I(q)$ vs q) for BHPB-10/*trans*-decalin systems ($C = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$). Solid line = fit with relation 3 (namely no bunching); dotted line = fit with three nanotubules bunched together.

The fit shows good agreement in the low- q range by taking $r_{ext} = 12.75 \text{ nm}$ and $\gamma = 0.74$. Yet, while the position of the maxima are still in register, the intensity in the high- q range is clearly much higher than theoretically expected.

A possible origin of this discrepancy may arise from the effect of bunching several nanotubules together. The intensity is then expressed through:²⁰

$$q^2 I(q) = \left[2\pi q C \mu_L \left[\frac{2}{(1-\gamma^2)r_{ext}} \times \{J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext})\} \right]^2 \right] \times \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n J_0(qr_{jk}) \quad (4)$$

where J_0 is the Bessel function of first kind and zeroth order, and r_{jk} the distance between the j^{th} and the k^{th} cylinders. A simple approach is contemplated first: the bunching of *three nanotubules*, which eventually yields:

$$q^2 I(q) = \left[2\pi q C \mu_L \left[\frac{2}{(1-\gamma^2)r_{ext}} \times \{J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext})\} \right]^2 \right] \times [1 + 2J_0(2qr_{ext})] \quad (5)$$

As can be seen in Fig. 2 this slightly improves the fit, but does not account for the excess intensity in the high- q range. We shall find out from the neutron scattering experiments detailed in the last section that the occurrence of bunching alters the intensity only at very low q .

Evidently, this additional intensity, which peaks around $q = 1.92 \text{ nm}^{-1}$, arises from some additional type of order. While relations 3 to 5 correctly describe the scattering by hollow cylinders, they do not take into account the molecular order inside the nanotubules. It is worth noticing that this type of maximum has been observed in fibrillar systems with other types of self-assembling molecules of about the same dimensions.⁸

A fit can be attempted by considering an additional intensity of the type:

$$q^2 I(q) = k \exp - a(q - 1.92)^2 \quad (6)$$

where a and k are fitting constants. As can be seen in Fig. 3, one can then account for the entire scattering pattern.

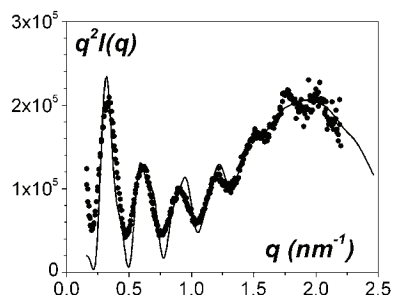


Fig. 3 SAXS data plotted by means of a Kratky-plot ($q^2 I(q)$ vs q) for BHPB-10/*trans*-decalin systems ($C = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$). Solid line = theoretical fit with eqn (3) + 6.

Investigating the morphology of these systems by AFM actually reveals two types of feature ($C_{\text{BHPB-10}} = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$, Fig. 4). One can clearly observe tightly twisted ribbons (“ring-lets” labelled as N) that form hollow nanotubes. The cross-section of these nanotubes, as determined by AFM, is $r_N = 15 \pm 3 \text{ nm}$, a value in rather good agreement with the outcome from the scattered intensity. Note that in the present q -range twisted ribbons or hollow nanotubes scatter exactly like a hollow cylinder,²¹ so that the use of eqn (3) is relevant.

Although the nanotubes are undoubtedly more abundant, some objects seemingly made up with lamellae are seen (labelled L). In some cases one can even observe a nanotubule emerging from a lamellar aggregate (oval domain in Fig. 4).

Interestingly, unlike what was concluded from the thermodynamic properties, the molecular structure and the morphology of BHPB-10/*cis*-decalin differ markedly from their counterpart in *trans*-decalin. The scattered intensity plotted in Fig. 5 reveals only two oscillations in the q -range and a conspicuous maximum peaking at $q = 1.85 \pm 0.1 \text{ nm}^{-1}$.

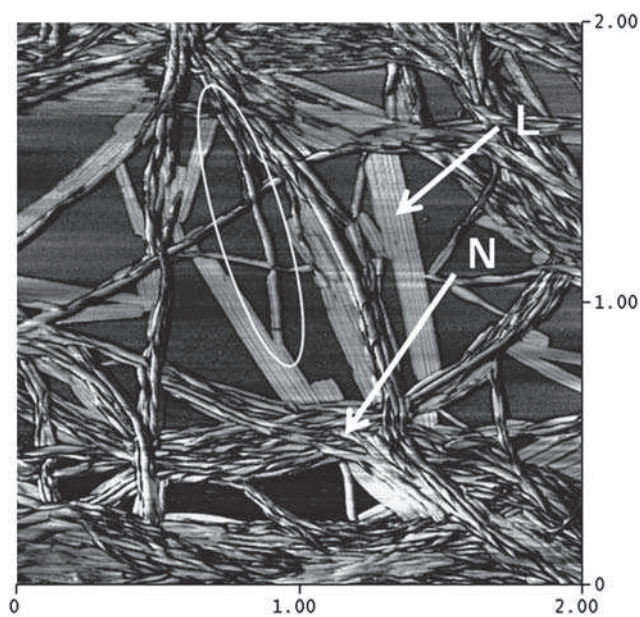


Fig. 4 An AFM picture of BHPB-10/*trans*-decalin systems ($C = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$). L = lamellae, N = nanotubules, highlighted area = material originating from a lamellar-like structure and transforming into a nanotubule.

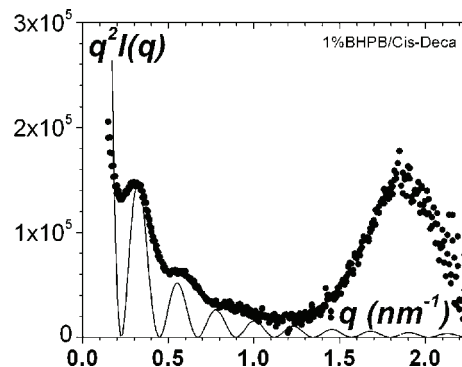


Fig. 5 SAXS data plotted by means of a Kratky-plot ($q^2 I(q)$ vs q) for BHPB-10/*cis*-decalin systems ($C = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$). The solid line is a tentative fit with eqn (7) by taking $\delta = 28 \text{ nm}$.

This maximum stands at the same position as that seen in *trans*-decalin, and therefore suggests a common short-range molecular structure in both systems. The scattering curve further suggests that nanotubes are possibly not so much present in this system. Many oscillations are missing with respect to systems formed in *trans*-decalin.

Investigation by AFM does show that the twisted structure, namely the nanotubes, are rather absent (Fig. 6). Flat structures, reminiscent of lamellae are seen instead. The minimum width of these lamellar-like objects is about $90 \pm 10 \text{ nm}$, a value clearly at variance with the nanotubule outer cross-section. Note that the SAXS results for BHPB-10/*cis*-decalin can also be fitted by considering very large lamellae of thickness δ . The scattered intensity for such lamellae reads¹⁹:

$$q^2 I(q) \sim \frac{8\pi\rho \sin^2(q\delta/2)}{q^2\delta} \quad (7)$$

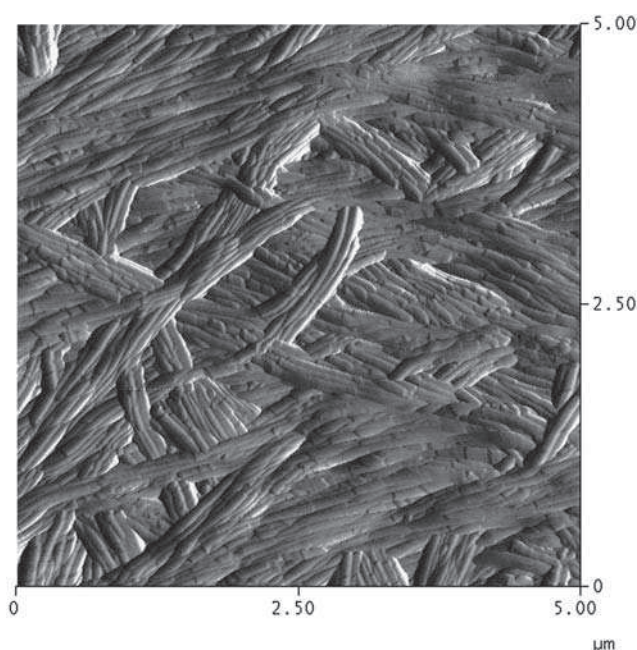


Fig. 6 An AFM picture of BHPB-10/*cis*-decalin systems ($C = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$).

where ρ is the lamellae density. As can be seen in Fig. 5 the two first maxima can be fitted by taking $\delta = 28$ nm. A better fit could be most probably obtained by contemplating a small amount of thickness polydispersity. Clearly, this fit is only intended for emphasizing that the scattering curve for BHPB-10 in *cis*-decalin is consistent with a lamellar model as well.

These results show that the solvent conformer plays a major role in the formation of the nanotubule. The involvement of the solvent in the molecular arrangements is therefore something to be contemplated. It may control the warping of original ribbons that eventually gives birth to the nanotubules.

The hybrid materials: isotactic polystyrene/BHPB-10/*trans*-decalin

As the ultimate goal of this investigation is the attempt to sheathe iPS polymer fibrils with BHPB-10 nanotubules, a high $C_{iPS}/C_{BHPB-10}$ ratio was first examined. iPS concentration was fixed at $C_{iPS} = 0.07$ g cm⁻³, and the BHPB-10 concentration was fixed at $C_{BHPB-10} = 0.001$ g cm⁻³, which gives $C_{iPS}/C_{BHPB-10} = 70$. The corresponding molar ratio is accordingly $m_{iPS}/m_{BHPB-10} = 435$. Also, only *trans*-decalin was used as the solvent, as nanotubules are hardly produced with *cis*-decalin.

The thermodynamic study by means of μ DSC is shown in Fig. 7. The iPS/*trans*-decalin gel forms at $T = 14$ °C and the melting endotherm is maximal at $T = 60$ °C. The associated enthalpy is $\Delta H_{iPS} = 0.24 \pm 0.02$ J g⁻¹. The BHPB-10/*trans*-decalin system forms structures at $T = 40$ °C and the melting endotherm maximum is at $T = 54$ °C. The associated enthalpy is $\Delta H_{BHPB-10} = 0.08 \pm 0.02$ J g⁻¹. It is worth stressing that the BHPB-10 structures form well above the iPS gelation threshold in *trans*-decalin. For the ternary systems, structure formation occurs at $T = 15$ °C, and melting at $T = 65$ °C, that is at temperatures virtually identical to that of the iPS/*trans*-decalin binary system. No exotherm at $T = 40$ °C can be detected. The exotherm enthalpy is 0.29 ± 0.03 J g⁻¹. This therefore suggests that the presence of iPS hinders the formation of BHPB-10 structures, at least at their usual temperature.

In fact, a new hybrid structure is formed, as shown by AFM investigations (Fig. 8). As can be seen, the morphology of this

hybrid system differs markedly from that of the nanotubules and from that of the iPS gel (Fig. 8b) as far as the fibrils' cross-section are concerned. At this level of resolution one observes fibrils with larger cross-sectional radii in the case of the hybrid system (typically 16 ± 3 nm) with respect to with the iPS gel (typically 7 ± 3 nm). These values (16 ± 3 nm) compare to the cross-sectional radius of the nanotubules, as observed in Fig. 4.

These results are therefore consistent with the occurrence of a sheathing process of the iPS fibrils by BHPB-10 ribbons as portrayed in Fig. 9.

Additional support to the special interaction between iPS fibrils and BHPB-10 ribbons is given by a wide-angle X-ray

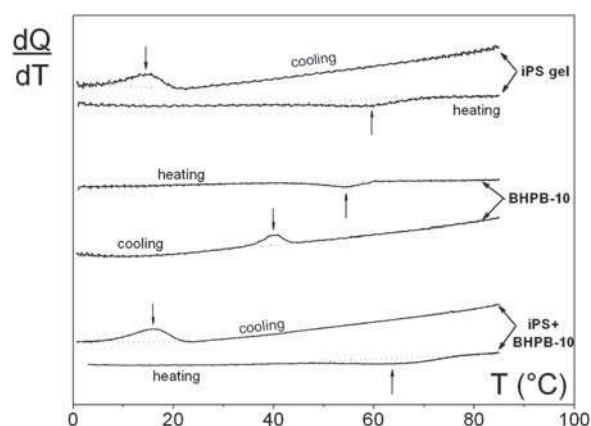


Fig. 7 The μ DSC investigation: upper curves = iPS/*trans*-decalin gel ($C = 0.07$ g cm⁻³); middle curves = (BHPB-10/*trans*-decalin systems ($C = 0.001$ g cm⁻³); lower curves = the hybrid system.

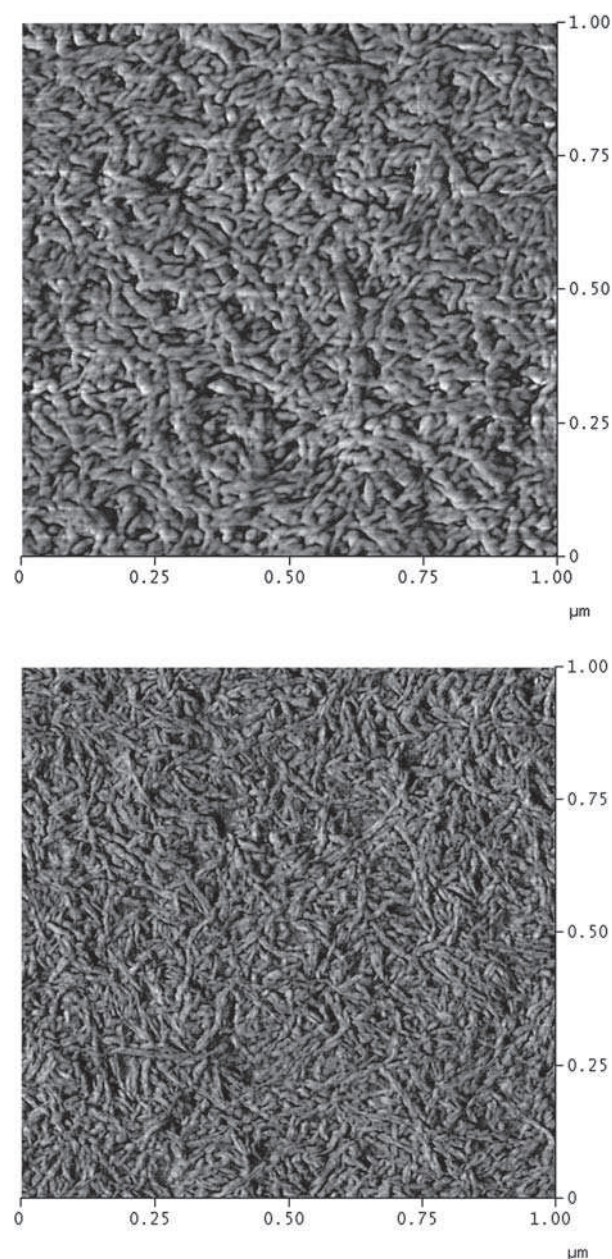


Fig. 8 AFM pictures of: *top*: BHPB-10/iPS/*trans*-decalin systems ($C_{BHPB-10} = 0.001$ g cm⁻³; $C_{iPS} = 0.07$ g cm⁻³); *bottom*: iPS/*trans*-decalin systems ($C_{iPS} = 0.07$ g cm⁻³).

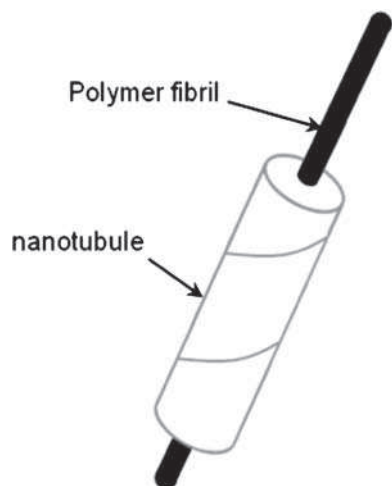


Fig. 9 A sketch of an iPS fibril sheathed by nanotubes.

scattering study. The WAXS patterns of 7% iPS gel, of 7% iPS/0.1% BHPB-10 system, and of 1%BHPB-10 nanotubes are plotted in Fig. 10. The 0.1% BHPB-10 system is not shown as its intensity is negligible with respect to the other three spectra. The diffraction pattern of the iPS/*trans*-decalin system is rather featureless except for a maximum near $q = 4.2 \text{ nm}^{-1}$, which has already been reported elsewhere.²²

Conversely, two conspicuous peaks are observed at $q = 1.85 \text{ nm}^{-1}$ and $q = 7.05 \text{ nm}^{-1}$ for the 7% iPS/0.1% BHPB-10/*trans*-decalin system. Evidently, the diffraction pattern for the ternary system differs from the sum of the diffraction pattern of each binary system as would have been the case if no special interactions existed. The first peak most probably corresponds to that already observed for BHPB-10 solutions while the second has not been observed so far. At this stage of the investigation we are not in a position to account for this peak.

The SAXS results are consistent with the WAXS outcomes. The scattering pattern for the 7% iPS/0.1% BHPB-10 system differs significantly from the simple sum of the scattering patterns of each binary system (Fig. 1 in the ESI†).

Conversely, as the BHPB-10 fraction is increased with respect to the polymer (0.01 g cm^{-3} , that is $m_{\text{iPS}}/m_{\text{BHPB-10}} = 43.5$), results are dramatically different (Fig. 11). The nanotubes are clearly

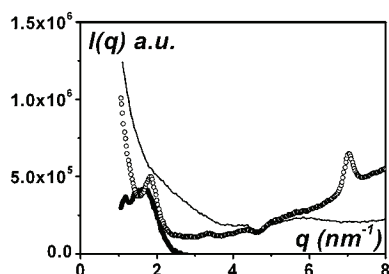


Fig. 10 WAXS data; solid line = iPS/*trans*-decalin gels ($C = 0.07 \text{ g cm}^{-3}$); (●) = BHPB-10/*trans*-decalin systems ($C = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$); (○) the hybrid system BHPB-10/iPS/*trans*-decalin ($C_{\text{BHPB-10}} = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$; $C_{\text{iPS}} = 0.07 \text{ g cm}^{-3}$). The BHPB-10/*trans*-decalin systems ($C = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$) is not shown as it is hardly visible compared to the other three diffraction spectra.

seen again, with cross-sections of about the same value as was observed for the binary systems. The salt-and-paper texture in the background corresponds to the iPS gel.

Small-angle scattering experiments reveal that the scattering pattern of the ternary system is virtually identical to the sum of the intensities scattered by each binary systems (Fig. 2 in the ESI†). Yet, no macroscopic phase separation takes place, which implies that the array of nanotubes remains rather compatible to the iPS network to a very large extent.

Testing the sheathing process by means of neutron contrast variation

If the BHPB-10 molecules tend to sheathe the polymer fibrils as portrayed in Fig. 9 then the use of neutron scattering together with the variation of neutron contrast can throw some light on the actual process.²³ As a matter of fact, the form factor for two co-axial, infinitely-long cylinders with different scattering densities is written as:²⁴

$$q^2 I(q) \sim \pi q \mu L \times \left\{ \frac{2A_{in}\gamma}{A_m q r_{ext}} J_1(q\gamma r_{ext}) + \frac{2A_{ext}}{A_m q r_{ext}} \left[J_1(qr_{ext}) - \gamma J_1(q\gamma r_{ext}) \right] \right\}^2 \quad (8)$$

A_{in} and A_{ext} are the scattering amplitudes of the inner cylinder and of the external cylinder with respect to the surrounding medium (namely the solvent in the present case), respectively, r_{ext} is again the *radius* of the external cylinder and $\gamma = r_{in}/r_{ext}$. A_m reads:

$$A_m = \gamma^2 A_{in} + (1 - \gamma^2) A_{ext} \quad (9)$$

By using hydrogenous or deuterated solvents, as well as hydrogenous or deuterated polymers, one should change the

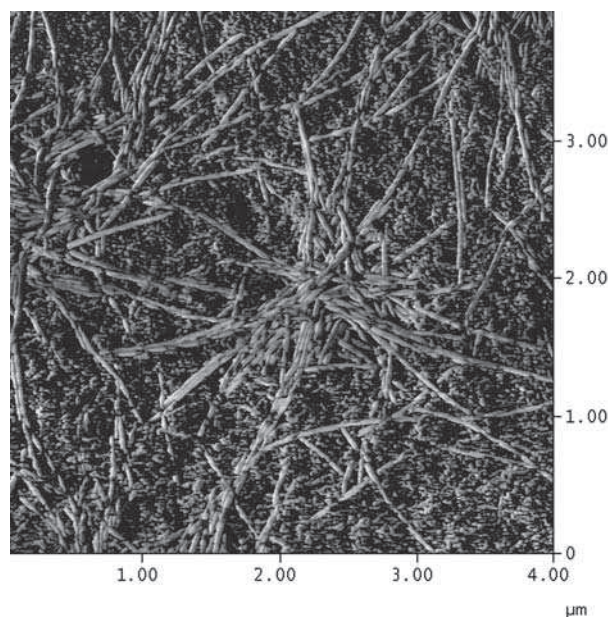


Fig. 11 An AFM picture of the BHPB-10/iPS/*trans*-decalin system ($C_{\text{BHPB-10}} = 0.01 \text{ g cm}^{-3}$; $C_{\text{iPS}} = 0.07 \text{ g cm}^{-3}$).

resulting scattering dramatically. For instance, if $A_{in} = 0$ while $A_{ext} \neq 0$ then the object scatters as a hollow cylinder; if $A_{in} \approx A_{ext}$, or $A_{ext} = 0$ while $A_{in} \neq 0$ then the object scatters like a solid cylinder.

The experiments have been carried out with the following four types of samples:

- case 1 BHPB-10_H/iPS_H/*trans*-decalin_D = $A_{in} \approx A_{ext}$.
- case 2 BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_D = $A_{in} = 0$ while $A_{ext} \neq 0$.
- case 3 BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_H = $A_{ext} = 0$ while $A_{in} \neq 0$.
- case 4 BHPB-10_H/*trans*-decalin_D = nanotubes only.

Results for the binary system BHPB-10_H/*trans*-decalin_D (case 4) and the ternary system BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_D (case 2) are given in Fig. 12. Note that the q range here is extended towards lower values, as compared to the SAXS data.

In the ternary system, where only the BHPB-10 molecules have a neutron contrast different from zero, oscillations are still observed. This clearly indicates that a BHPB-10 structure in the ternary system is quite similar to those “ringlets” observed in the binary system. Yet, AFM images of ternary systems are rather at variance with those from the binary systems (Fig. 8 top), which suggests that the “ringlet” structure has now evolved into a real nanotubule sheathing the polymer fibrils.

There are two salient features that can be observed depending on whether the BHPB-10 is in a binary or a ternary system: (i) the magnitude of the intensities in the very small q range differs significantly, and (ii) the position of the first maximum are shifted. This difference depends simply on whether nanotubules bunch or not. A fit with eqns (3) and (5) points to the occurrence of bunching in the binary system, hence the shifting of the first maximum to lower q values, and to its absence in the ternary system.

This outcome makes sense if one realizes that an iPS physical network is a randomly-dispersed medium.¹⁴ If the nanotubules do sheathe the fibrils, then they are also randomly dispersed with little probability for bunching.

Incidentally, concerning the large q values, the maximum around $q \approx 1.9 \text{ nm}^{-1}$ in SAXS is hardly detectable in the case of neutrons. This further suggests that this maximum arises from molecules ordering in the nanotubules. Under these conditions,

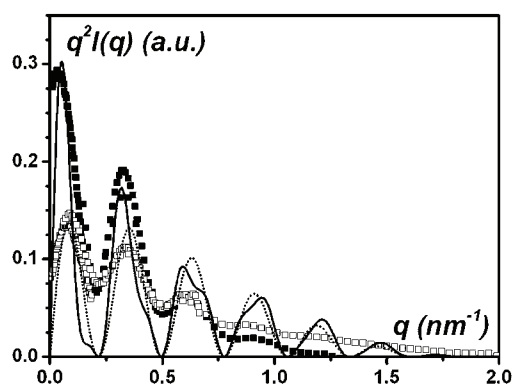


Fig. 12 SANS data plotted by means of a Kratky-plot ($q^2 I(q)$ vs q); (■) = BHPB-10_H/*trans*-decalin_D system ($C = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$); (□) = the hybrid system BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_D; solid line = theoretical fits performed with eqn (5) for (■), and dotted line = theoretical fits performed with eqn (3) for (□).

what matters is the comparison of the contrast factor with respect to the surrounding solvent $(A_H - A_D)^2$ to the scattering amplitudes of the BHPB-10 molecules, A_H^2 , where A_i are scattering amplitudes normalized to the molar volume of the corresponding component. The scattering amplitude of hydrogenous BHPB-10 molecules is about 150 lower with respect to the neutron contrast whereas it is the reverse situation for X-rays. Also, the electron density is not uniform in the BHPB-10 molecules; the density is significantly higher in the vicinity of the phenyl ring due to the four oxygen atoms. This is likely to produce a strong scattering maximum when there is a well-defined molecular order. Conversely, the neutron scattering lengths do not differ so much, as oxygen and carbon have very close values.

A comparison of the neutron scattering curves for different labelling of iPS with respect to *trans*-decalin (namely BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_H, case 2 and BHPB-10_H/iPS_H/*trans*-decalin_D, case 1) is shown in Fig. 13. As can be seen, oscillations of the scattering curve are totally absent for BHPB-10_H/iPS_H/*trans*-decalin_D. Clearly, when the neutron contrast factor of both the polymer and the BHPB-10 molecules do not significantly differ as both are hydrogenous, the scattering behaviour arising from the nanotubule structure disappears.

This can be highlighted through a sketch (Fig. 14). It has been shown²⁵ that there exists a polydispersity of the fibrils cross-sections, which is expressed through a distribution function of the type $w(r) \sim r^{-1}$ and two cut-off cross-sectional radii (r_{min} and r_{max}). The observation of oscillations for the scattering curve of the ternary system when only BHPB-10 possesses a contrast while iPS neutron contrast is nought with respect to the solvent (case 2) suggests that not all the fibrils are sheathed, but only those possessing a cross-sectional radius in register with the inner nanotubules radius (Fig. 14). If all the fibrils were sheathed, then nanotubules would also display a distribution of cross-sections, which would eventually result in the absence of oscillations. Therefore, when iPS and BHPB-10 are both hydrogenous (case 1), whether fibrils are sheathed or not does not make any marked difference in the fibrils’ cross-section distribution. The scattering

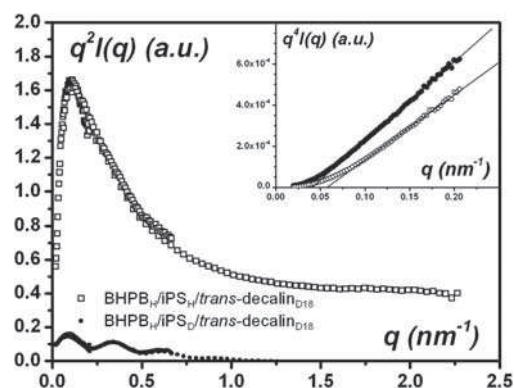


Fig. 13 SANS data plotted by means of a Kratky-plot ($q^2 I(q)$ vs q) for different labelling of the hybrid system ($C_{\text{BHPB-10}} = 0.001 \text{ g cm}^{-3}$; $C_{\text{iPS}} = 0.07 \text{ g cm}^{-3}$); (●) = BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_D; (○) = BHPB-10_H/iPS_H/*trans*-decalin_D. *Inset*: a plot of the very low-angle data by means of a $q^4 I(q)$ vs q representation for BHPB-10_H/iPS_H/*trans*-decalin_D (○), and BHPB-10_H/iPS_D/*trans*-decalin_H (●).

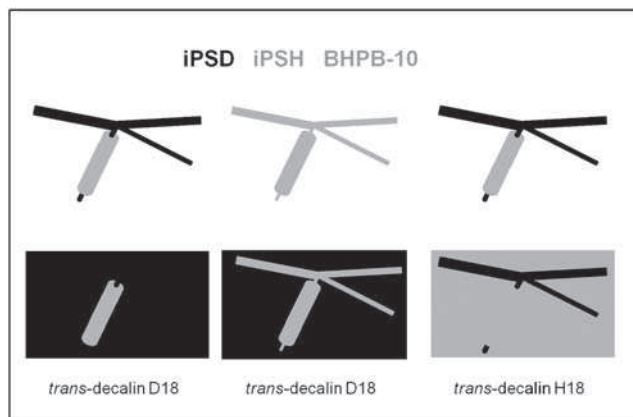


Fig. 14 A sketch highlighting the effect of the different labelling. Deuterium labelled molecules are represented in black, and hydrogenous molecules in grey. *Left*: in deuterated trans-decalin_D the deuterated polymer coherent scattering is virtually zero, while the BHPB-10 scattering is at its maximum; *middle*: the BHPB-10 and the hydrogenous polymer have nearly identical neutron contrast factors in deuterated trans-decalin_D ; *right*: the contrast factor of BHPB-10 in hydrogenous trans-decalin_H is virtually zero while that of the deuterated polymer is at its maximum.

function of the ternary system is therefore not significantly different from that of the “bare” gel.

To summarize, if the hybrid system consisted of nanotubules on the one hand and the iPS gel on the other hand (no sheathing), then the intensity should simply be the sum of the intensities of each system, and one should still see oscillations in case 1 as a result. The fact that the oscillations are absent is clearly because the nanotubules are sheathing the iPS fibrils.

Nearly the same scattering behaviour is seen for $\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_H/\text{trans-decalin}_D$ (case 1) and $\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_D/\text{trans-decalin}_H$ (case 3). Analysis of the transitional domain for these two systems²⁵ (qr taking any value) does reveal a distribution law of the type $w(r) \sim r^{-1}$ (see inset Fig. 13) since the intensity is written under these conditions:²⁵

$$q^4 I(q) \sim \left[\pi q - \frac{2}{r_{\max}} \right] \quad (10)$$

Extrapolation to $I(q) = 0$ yields q_o :

$$q_o = \frac{2}{\pi r_{\max}} \quad (11)$$

Values of r_{\max} are $r_{\max} \approx 11$ nm for $\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_H/\text{trans-decalin}_D$ and $r_{\max} \approx 15$ nm for $\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_D/\text{trans-decalin}_H$, values in very good agreement with those derived from AFM.

SANS results provide one with strong evidence for the sheathing process. Indeed, under proper labelling, ($\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_D/\text{trans-decalin}_D$) where only the scattering by BHPB-10 is seen in the ternary system, the scattering function is clearly consistent with **hollow nanotubules**. If these hollow tubes are not independent of the iPS network, which is demonstrated by the **absence of oscillations** under another type of labelling ($\text{BHPB-10}_H/\text{iPS}_H/\text{trans-decalin}_D$), and also by the AFM pictures, then the only remaining possibility is that they sheathe the iPS fibrils.

On the sheathing mechanism

The sheathing mechanism of the polymer fibrils by the BHPB-10 nanotubules is likely to arise from a *heterogeneous nucleation* process. The DSC experiments reported above show that BHPB-10 nanotubules do not appear at their usual formation temperature, only once the iPS gel fibrils have grown. This strongly suggests that the polymer fibrils act as heterogeneous nuclei for the growth of the nanotubules, which eventually entails the sheathing process. This further implies that nanotubules stand in a “better solvent” in iPS/ trans-decalin solution as their formation temperature is dramatically lowered. The heterogeneous nucleation of a cylinder-like structure by another cylinder-like structure has already been reported;⁷ in this case, iPS fibrils growth was nucleated by the rigid filaments of a bicopper complex.

Conclusions

The investigation detailed in this paper has shown that the occurrence of nanotubules strongly depends on the solvent molecule, and especially on the conformer used. The origin of this phenomenon, which is most probably related to the warping process of the precursor ribbons, is still unknown.

In the case of ternary systems BHPB-10/iPS/ trans-decalin hybrid materials are formed for a high molar ratio iPS/BHPB-10. Neutron scattering investigations by playing with the contrast of the different species suggest that ribbons of BHPB-10 sheath the polymer fibrils that possess a cross-sectional radius of about the same magnitude as the inner nanotubules radius. The sheathing process is likely to arise from the heterogeneous nucleation of the nanotubules by the polymer fibrils. Which part of the BHPB-10 molecule points outward off the sheathed fibrils remains to be seen. It might be the key to account for the effect of solvent conformer.

Acknowledgements

The authors are indebted to Cathy SAETTEL and Christophe CONTAL for their continuous technical assistance for the DSC experiments and for the AFM characterization, respectively. They also want to express their gratitude to Dr Ralph SCHWEINS for his assistance on D11 camera and for the processing of the raw neutron data. The authors wish to thank the International Center for Frontier Research in Chemistry (icFRC) for support.

References

- 1 J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH-Weinheim, N.Y., 1995.
- 2 *Molecular gels: materials with self-assembled fibrillar networks*, ed. R. G. Weiss and P. Terech, Springer Verlag, Dordrecht, 2006.
- 3 A. Ajayaghosh and S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5148.
- 4 A. Ajayaghosh and S. J. George, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 346.
- 5 D. D. Diaz, K. Rajagopal, E. Strable, J. Schneider and M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6056.
- 6 D. D. Diaz, J. J. Cid, P. Vazquez and T. Torres, *Chem.-Eur. J.*, 2008, **14**, 9261.
- 7 D. Lopez and J. M. Guenet, *Eur. Phys. J. B*, 1999, **12**, 405.
- 8 D. Dasgupta, S. Srinivasan, C. Rochas, A. Ajayaghosh and J. M. Guenet, *Langmuir*, 2009, **25**, 8593.
- 9 J. M. Guenet, S. Poux, D. Lopez, A. Thierry, A. Mathis, M. M. Green and W. Liu, *Macromol. Symp.*, 2003, **200**, 9.

-
- 10 P. Terech and Y. Talmon, *Langmuir*, 2002, **18**, 7240.
 - 11 S. Vauthey, S. Santoso, H. Y. Gong, N. Watson and S. G. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 5355.
 - 12 J. P. Hill, *Science*, 2004, **304**, 1481.
 - 13 N. Díaz, F.-X. Simon, M. Schmutz, M. Rawiso, G. Decher, J. Jestin and P. Mésini, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 3260.
 - 14 J. M. Guenet, *Polymer-solvent Molecular Compounds*, Elsevier, London, 2008.
 - 15 T.-T.-T. Nguyen, F. X. Simon, M. Schmutz and P. J. Mésini, *Chem. Commun.*, 2009, 3457.
 - 16 G. J. Natta, *J. Polym. Sci.*, 1955, **16**, 143.
 - 17 J. M. Guenet and G. B. McKenna, *Macromolecules*, 1988, **21**, 1752.
 - 18 N. Fazel, A. Brület and J. M. Guenet, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3836.
 - 19 P. Mittelbach and G. Porod, *Acta Phys. Austriaca*, 1961, **14**, 185.
 - 20 G. Oster and D. P. Riley, *Acta Crystallogr.*, 1952, **5**, 272.
 - 21 O. A. Pringle and P. W. Schmidt, *J. Appl. Crystallogr.*, 1971, **4**, 290.
 - 22 J. M. Guenet, A. Menelle, V. Schaffhauser, P. Terech and A. Thierry, *Colloid Polym. Sci.*, 1994, **272**, 36.
 - 23 J. S. Higgins and H. Benoit, *Polymer and Neutron Scattering 1994* Clarendon Press, Oxford.
 - 24 A. Saiani and J. M. Guenet, *Macromolecules*, 1997, **30**, 966.
 - 25 J. M. Guenet, *J. Phys. II*, 1994, **4**, 1077.