



**HAL**  
open science

# IDENTIFICATION D'UN COMPORTEMENT TERMINAL ELASTIQUE DANS LES FONDUS DE POLYMERES, DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES ET ANALYSE DE LA TRANSITION DE PHASE INDUITE PAR CISAILLEMENT

Hakima Mendil

► **To cite this version:**

Hakima Mendil. IDENTIFICATION D'UN COMPORTEMENT TERMINAL ELASTIQUE DANS LES FONDUS DE POLYMERES, DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES ET ANALYSE DE LA TRANSITION DE PHASE INDUITE PAR CISAILLEMENT. Physique [physics]. Université Paris Sud - Orsay, 2006. Français. NNT: . tel-00230247

**HAL Id: tel-00230247**

**<https://theses.hal.science/tel-00230247>**

Submitted on 31 Jan 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2006

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

UNIVERSITE PARIS SUD – ORSAY  
U.F.R. Scientifique d'Orsay

THESE

Présentée par

**Hakima MENDIL**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR en SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS Saclay, Gif-sur-Yvette

IDENTIFICATION D'UN COMPORTEMENT TERMINAL ELASTIQUE DANS  
LES FONDUS DE POLYMERES, DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES ET  
ANALYSE DE LA TRANSITION DE PHASE INDUITE PAR CISAILLEMENT

Soutenue le 29 Septembre 2006 devant la commission d'examen composée de :

**M. P.G. de GENNES**

**M<sup>me</sup> D. LANGEVIN**

**M. G. MARRUCCI**

**M. G.B. McKENNA**

Rapporteur

**M. J. MEUNIER**

**M<sup>me</sup> L. NOIREZ**

**M. G. REITER**

Rapporteur



*A la mémoire de ma mère...*



*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Léon Brillouin. Je tiens tout d'abord à remercier Pierre Monceau puis Philippe Mangin pour m'avoir accueillie.*

*Je voudrais remercier Pierre-Gilles de Gennes, Dominique Langevin, Giuseppe Marrucci ainsi que Jacques Meunier de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et tout particulièrement Gregory B. McKenna et Günter Reiter pour avoir accepté d'être rapporteurs et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à ma directrice de thèse Laurence Noirez pour sa disponibilité sans faille, sa pédagogie, sa sympathie, son enthousiasme et pour la confiance qu'elle m'a témoigné durant ces trois années.*

*Merci à Patrick Baroni pour son aide précieuse durant ces trois années et pour cette collaboration fructueuse.*

*Merci à Gérard Pépy pour son aide et ses explications concernant le programme pxy.*

*Je voudrais remercier Hélène Montès du Laboratoire de Physico Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'ESPCI pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner.*

*Merci à Aïcha Ba et Christopher Stillings pour m'avoir aidée à ne pas manquer de monomère cristal liquide. Merci au Prof. J.H. Wendorff pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire "Physikalische und Molekulare Chemie, Philipps-Universität-Marburg" ainsi qu'à Christopher, Christoph Knoop pour m'avoir initiée à la polymérisation radicalaire contrôlée. Merci à Julien Canto pour l'étude du profil de vitesse.*

*Je voudrais remercier Mathieu Porchet, Pascal Boulanger, Sylviane Zaninotti ainsi qu'Aloïse Franck de "TA Instruments" pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à notre brevet.*

*Merci à Chantal Marais, à Chantal Pomeau et à Claude Rouse pour leur sympathie et leur aide.*

*Je tiens aussi à remercier Pascale Kober-Lehouelleur, Lydie Bourgeois, Anca Apetrei, Saâd Jakani, Stéphane Pailhès, Pedro Peixoto-Teles pour tous les bons moments, les pauses-café les repas dans la bonne humeur et les discussions partagées sans oublier Odile Gavard, Karine Lebuhan, Sandra Desvergne, Abdeslam El-Harrak pour leur sympathie.*

*Merci à Linda Chikh et Nadjet Khelidj pour toutes ces années partagées où l'on a beaucoup ri.*

*Je tiens ici tout particulièrement à remercier toute ma famille qui m'a apportée dans les moments les plus difficiles un soutien que je n'oublierai jamais. Un grand merci donc à mes chers parents, à mes frères et sœurs Farida (Fad !), Samira (Sam !), Amel (Mélou !), Nordine (Nono !) mes beaux frères Fethi, Samir et Fouzi et à mes neveux pour tous les moments uniques. Merci à Hicham pour son soutien, son écoute et sa patience quotidienne ainsi qu'à toute ma belle-famille.*



# Sommaire

<b><u>Introduction</u></b>	1
<b><u>Chapitre I : Situation bibliographique : propriétés dynamiques et questions ouvertes sur les fondus de polymères ordinaires et de polymères cristaux liquides</u></b>	7
<b><u>PARTIE I : DYNAMIQUE DES POLYMERES ENCHEVETRES : PROGRES ET PROBLEMES</u></b>	10
1.1. <u>HISTORIQUE</u>	10
1.1.1. DU MODELE DE ROUSE AU CONCEPT DE LA REPTATION	10
1.1.1.1. Du concept de l'enchevêtrement à la définition du tube	10
1.1.1.2. Les réussites du modèle de la reptation	12
1.1.1.3. Les problèmes du modèle	13
1.1.2. INTRODUCTION DE NOUVEAUX MECANISMES	14
1.1.2.1. "The Contour Length Fluctuations" (CLF)	14
1.1.2.2. "The Convective Constraint Release" (CCR)	16
1.1.2.3. Les extensions du mécanisme CCR	17
1.2. <u>LES AVANCEES RECENTES ET LES QUESTIONS OUVERTES</u>	19
<b><u>PARTIE II : PROPRIETES DYNAMIQUES INATTENDUES DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE EN PHASE ISOTROPE</u></b>	22
2.1. <u>RHEOLOGIE LINEAIRE</u>	22
2.2.. <u>BIREFRINGENCE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT DANS LA PHASE ISOTROPE DES PCLP</u>	25
2.2.1. APPROCHE THEORIQUE EN TERMES DE TRANSITION DE PHASE ISOTROPE-NEMATIQUE HORS-EQUILIBRE	25
2.2.1.1. Introduction à la transition isotrope-nématique à l'équilibre	25

2.2.1.2. Prévision théorique de la transition isotrope-nématique induite par cisaillement	26
2.2.2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET PROBLEMES OUVERTS	27
2.2.2.1. Introduction	27
2.2.2.2. Analyse comparée de la biréfringence induite par le cisaillement dans les solutions micellaires et les PCLP	28
<b><u>CONCLUSIONS</u></b>	33

## **Chapitre II : De la biréfringence induite par cisaillement à l'identification d'un comportement élastique dans les fondus de polymères cristaux liquides**

37

### **PARTIE I : BIREFRINGENCE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT : PROPRIETE GENERIQUE DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE**

40

#### 1.1 ILLUSTRATION PAR L'EXEMPLE D'UN PCLP : LE PACN

41

#### 1.2. EFFET DE LA TEMPERATURE

43

#### 1.3. CONFRONTATION DES TEMPS CARACTERISTIQUES DE LA BIREFRINGENCE INDUITE AVEC LE TEMPS DE VIE DES FLUCTUATIONS D'ORIENTATION PRETRANSITIONNELLES

45

#### 1.4. IDENTIFICATION D'UN PHENOMENE DE GLISSEMENT PAR LES MESURES DE BIREFRINGENCE

46

##### 1.4.1. EFFET DE L'EPaisseur SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE

46

##### 1.4.2. INTERPRETATION EN TERMES DE TRANSITION DE GLISSEMENT

48

### **PARTIE II : ETUDE DE LA RELAXATION DYNAMIQUE : REVELATION D'UN CARACTERE ELASTIQUE FONDAMENTAL DES PCLP**

52

#### 2.1. MISE EN EVIDENCE D'UNE ANOMALIE A BASSES FREQUENCES

54

#### 2.2. QUELLES SONT LES GRANDEURS QUI INFLUENCENT LA REPONSE ELASTIQUE ?

57

##### 2.2.1. INFLUENCE DE LA PHASE ET DE LA TEMPERATURE SUR LA REPONSE

ELASTIQUE	57
2.2.2. INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION SUR LA REPONSE ELASTIQUE	59
2.2.2.1. Mise en évidence des caractères linéaire et non linéaire du plateau élastique	59
2.2.2.2. Modélisation du comportement élastique	61
2.3. <u>CONFORMATION DES CHAINES DU PACN DANS LA PHASE ISOTROPE SOUS ECOULEMENT PAR DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES</u>	63
2.4. <u>CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LES ETUDES PIEZORHEOLOGIQUES SUR FILMS MINCES</u>	65
2.5. <u>CONCLUSIONS</u>	67
<b><u>Chapitre III : Comportements rhéologiques originaux dans les polymères ordinaires</u></b>	<b>73</b>
<b><u>PARTIE I : IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT ELASTIQUE FONDAMENTAL DES POLYMERES "ORDINAIRES"</u></b>	<b>76</b>
1.1. <u>MISE EN EVIDENCE</u>	76
1.1.1. QUANTIFICATION DES INTERACTIONS POLYMERE/SUBSTRAT	77
1.1.2. IDENTIFICATION D'UNE PROPRIETE ELASTICITE FONDAMENTALE	79
1.1.2.1. Cas du polybutylacrylate	79
1.1.2.2. Le mode élastique : propriété générique des polymères	82
1.1.2.3. Relaxation de la contrainte	85
1.1.3. CONFORMATION DES CHAINES DE POLYBUTADIENE ET DE POLYBUTYLACRYLATE SOUS ECOULEMENT	86
1.2. <u>QUELLES SONT LES PARAMETRES QUI INFLUENCENT LA REPONSE ELASTIQUE ?</u>	91
1.2.1. L'ÉPAISSEUR	91
1.2.2. L'AMPLITUDE DE DEFORMATION	93
1.2.3. LA MASSE MOLECULAIRE	96
1.2.4. LA TEMPERATURE	99
<b><u>PARTIE II : CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LES ARTEFACTS DE MESURE ET ANALYSE DE L'ORIGINE DE L'ELASTICITE INTRINSEQUE</u></b>	<b>102</b>

<u>2.1. L'ELASTICITE REVELEE N'EST PAS UN ARTEFACT DE MESURE : DISCUSSION ET DEMONSTRATION</u>	102
1.1. LA NANOCAVITATION	103
1.2. L'EFFET "POKER CHIP"	103
<u>2.2. SIMILARITES ET DIFFERENCES AVEC L'ELASTICITE MESUREE PAR D'AUTRES TECHNIQUES</u>	
2.2.1. MESURES PIEZORHEOLOGIQUES	105
2.2.2. MICRO RHEOLOGIE ET NANO RHEOLOGIE	112
2.2.2.1. Micro rhéologie	112
2.2.2.2. Effet du confinement : de la transition vitreuse à la nano rhéologie	115
<u>CONCLUSIONS</u>	120

## **Chapitre IV : Effet des interactions moléculaires sur le mode élastique terminal et sur la biréfringence induite par cisaillement en phase isotrope**

127

### **PARTIE I : MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DE LA NATURE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LE MODE ELASTIQUE**

131

#### **1.1. COMPARAISON DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ELASTICITE DES POLYMERES PACN ET POLYBUTYLACRYLATE**

131

#### **1.2. EFFET DES INTERACTIONS SMECTIQUES SUR LE MODE ELASTIQUE TERMINAL : ETUDE DU POLYMERE PAOCH<sub>3</sub>**

134

##### **1.2.1. MISE EN EVIDENCE D'UNE COHESION DE TYPE SOLIDE A GRANDES EPAISSEURS**

135

###### **1.2.1.1. Comparaison des comportements élastiques du PAOCH<sub>3</sub> et du PACN**

135

###### **1.2.1.2. Influence de la température sur la réponse élastique linéaire du PAOCH<sub>3</sub>**

137

##### **1.2.2. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR SUR LA REPOSE SOLIDE DU PAOCH<sub>3</sub>**

138

##### **1.2.3. EFFET DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION SUR LA REPOSE SOLIDE DU PAOCH<sub>3</sub>**

140

#### **1.3. IDENTIFICATION D'UN EFFET MEMOIRE PAR TREMPE DE LA PHASE ISOTROPE**

145

### **PARTIE II : RETOUR SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE PAR CISAILLEMENT EN PHASE ISOTROPE : EFFET DE LA TRANSITION VITREUSE ET PHENOMENE DE GLISSEMENT**

150

---

2.1. <u>LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE A-T-ELLE UN EFFET SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE ?</u>	150
2.2. <u>MISE EN EVIDENCE D'UN PHENOMENE DE GLISSEMENT DANS LA COURBE D'ECOULEMENT DU PANO<sub>2</sub></u>	153
<u>CONCLUSIONS</u>	157
<b><u>Conclusions générales et perspectives</u></b>	161
<b><u>ANNEXES</u></b>	
<b><u>Annexe A : Comportements dynamiques des polymères : le modèle de Rouse et le modèle de reptation</u></b>	171
1. <u>LE MODELE DE ROUSE</u>	171
2. <u>LE MODELE DE REPTATION</u>	172
<b><u>Annexe B : Instrumentation et protocoles expérimentaux</u></b>	177
<b><u>PARTIE I : LA RHEO-OPTIQUE</u></b>	178
1.1. <u>LA TECHNIQUE</u>	178
1.2. <u>LA CELLULE DE CISAILLEMENT</u>	181
<b><u>PARTIE II : LA RHEOLOGIE</u></b>	183
2.1. <u>DEFINITION : TENSEURS DE CONTRAINTE ET DE DEFORMATION, CISAILLEMENT</u>	183
2.2. <u>LE CISAILLEMENT SIMPLE</u>	184
2.3. <u>LE CISAILLEMENT CONTINU</u>	185
2.4. <u>LE CISAILLEMENT OSCILLATOIRE</u>	185
2.5. <u>LE RHEOMETRE ET LES GEOMETRIES DE CISAILLEMENT</u>	188
<b><u>PARTIE III : LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)</u></b>	191
3.1. <u>PRINCIPE DE LA TECHNIQUE</u>	191
3.2. <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TRAITEMENT DES DONNEES</u>	194
3.3. <u>LA CELLULE DE CISAILLEMENT ADAPTEE A LA DNPA</u>	196

<b><u>Annexe C</u> : Synthèse du polymère PANO<sub>2</sub> par polymérisation radicalaire contrôlée</b>	199
1. <u>SYNTHESE DU MONOMERE</u>	199
2. <u>POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE</u>	201

# Introduction

A partir de quand peut on définir la frontière séparant l'état liquide du solide ? La question n'est pas triviale, elle est même le fruit de nombreuses réflexions qui ont traversé les siècles et les disciplines.

Déjà, le philosophe grec Heraclitus (536-470 av. J-C) déclarait : "παντα ρει" : "tout s'écoule" !

Une jolie illustration est apportée par l'étude de Thomas Parnell "*pitch drop experiment*". Un bloc de bitume, *a priori solide*, est placé dans un entonnoir scellé, depuis 1927 [1], afin d'illustrer, à des fins pédagogiques le concept de la viscosité. Entre 1930 et l'an 2000, seules huit gouttes sont tombées, soit une fréquence de 8 à 9 ans entre chaque goutte. Le bitume a donc été défini comme un liquide qui s'écoule très lentement. L'échelle des temps d'observation est donc déterminante pour décrire la nature d'un système.



*Pitch drop experiment*

Le fait que l'écoulement soit une notion à la fois fondamentale et complexe conduit Eugène Cook Bingham à proposer, en 1928, le mot "rhéologie" pour désigner la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière. Plus exactement, l'objet de la rhéologie est l'étude du comportement mécanique, c'est à dire des relations entre les déformations et les contraintes.

Même si l'expérience quotidienne suggère de distinguer les solides des fluides, cela perd souvent son sens en rhéologie. Il est souvent préférable de parler de corps peu ou très déformable et donc de seuil de déformabilité, ou encore de régime linéaire et non-linéaire.

La rhéologie a connu rapidement une réelle émergence par le développement des polymères et de leurs applications industrielles, et par la construction des premiers rhéomètres (~1970). Les polymères sont décrits, aux échelles de temps accessibles

expérimentalement ( $10^{-4}$  à  $10^6$  s), par un comportement intermédiaire entre un **solide élastique** et un **liquide visqueux**, et montrent, en particulier à basses fréquences, un régime dit d'écoulement pour lequel la contribution visqueuse devient majoritaire.

La condition de non-glissement à la paroi est le fondement même des mesures rhéologiques. Si les conditions aux limites ne sont pas remplies, les grandeurs mesurées ne sont plus macroscopiques.

L'analyse du comportement rhéologique très complexe des polymères, et en particulier celle des polymères enchevêtrés, a suscité un intérêt considérable et est encore l'objet d'études expérimentales et de développement théoriques.

La théorie de la reptation [2] est un fait majeur dans la description du comportement dynamique des polymères enchevêtrés. Néanmoins, malgré les avancées réalisées, des observations rhéologiques incontournables, bien connues des expérimentateurs, comme la rhéofluidification, ne trouvent toujours pas d'approche consensuelle et son interprétation est source de controverse. Ce phénomène apparaît lorsqu'il y a interaction entre la dynamique du matériau et l'écoulement : il s'agit du régime des déformations non-linéaires qui se manifeste par un comportement non-newtonien.

Les défauts d'extrusion [3], le glissement à la paroi [4-8], l'apparition de bandes de cisaillement [9-13] ou l'apparition de transitions de phases induites par cisaillement dans les solutions micellaires géantes [11,12] ainsi que dans les fondus de polymères cristaux liquides [14] sont quelques illustrations de ces phénomènes non-linéaires, et aussi spectaculaires qu'ils soient, leur origine reste encore à élucider.

Nous allons montrer dans le cadre de ce travail de thèse, qu'une **cohésion supramoléculaire macroscopique** remplace le comportement d'écoulement [15,16,17] dans les fondus homogènes de polymère, qu'ils soient ou non enchevêtrés, aux échelles de temps usuelles ( $10^{-3}$  s- $10^5$  s). Cette observation va donc à l'encontre de la description conventionnelle de la viscoélasticité.

Cette élasticité est mise en évidence en assurant de strictes conditions de non-glissement à la paroi, qui n'étaient pas remplies dans les mesures rhéologiques conventionnelles.

Elle est révélée à des échelles (millimétriques) qui excluent toute interprétation en termes d'hétérogénéités. Il s'agit donc d'une propriété intrinsèque.

L'existence de cette cohésion et de sa sollicitation dynamique sont de nature à expliquer les phénomènes non-linéaires cités plus hauts.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres.

- Le premier chapitre présente, dans une première partie, une synthèse des approches développées pour aborder la dynamique complexe des polymères enchevêtrés.

Il apparaît que la modélisation d'observations expérimentales et que la vérification de certaines lois empiriques ne sont pas toujours satisfaisante.

Les travaux actuels restent concentrés sur l'étude des polymères enchevêtrés et des polymères aux architectures complexes. Par contre, la dynamique des polymères non enchevêtrés est considérée comme étant acquise. Le comportement de type Rouse leur est clairement associé.

Nous montrerons cependant, qu'une catégorie de polymères, qui sont, très majoritairement, **non enchevêtrés**, présente des comportements dynamiques **inattendus**. Il s'agit des fondus de polymères cristaux liquides en peigne (PCLP).

D'une part, les études de rhéologie linéaire montrent que ces polymères n'obéissent pas à la dynamique de Rouse même lorsqu'ils sont étudiés en phase isotrope !

D'autre part, le cisaillement induit, dans la phase isotrope, l'apparition d'une forte biréfringence à partir d'un taux de cisaillement critique [14]. Ce phénomène non-linéaire, qui est assimilée à une transition de phase isotrope-nématique hors équilibre, est l'analogie de celui qui avait été identifié, dès 1994, dans les systèmes lyotropes de micelles géantes.

Malgré son caractère spectaculaire, la biréfringence induite par le cisaillement laisse place à des questions ouvertes et son origine physique reste à élucider.

- Dans la première partie du deuxième chapitre, nous étudions les propriétés de biréfringence induite par cisaillement en fonction de l'épaisseur et de la température, dans la phase isotrope d'un polymère cristal liquide. Nous montrons, à partir d'un taux de cisaillement critique un comportement inattendu. En effet, un phénomène de

glissement macroscopique est identifié pour des taux de cisaillement correspondant à des échelles de temps bien plus grandes que celles décrites par la dynamique conventionnelle.

Il est révélateur des propriétés cohésives.

Dans une deuxième partie, l'étude de la relaxation dynamique révèle, à basses fréquences ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ rad/s), **un comportement élastique**, en particulier en phase isotrope, et à une échelle macroscopique !

Nous avons donc établi que le **module de cisaillement élastique  $G'$  du fondu ne tend donc pas vers zéro à fréquence nulle**, ce qui implique que **la zone d'écoulement n'est pas le comportement terminal !**

- Le troisième chapitre démontre que la propriété élastique révélée dans les PCLP s'applique aussi aux polymères ordinaires (polybutylacrylate, polyméthylacrylate, polybutadiène). Il s'agit donc d'un **comportement élastique générique**. Cette étude, essentiellement réalisée sur des fondus de polybutylacrylate, nous permet d'identifier les paramètres qui influencent cette réponse élastique. Ce sont la dimension de l'échantillon, l'amplitude de déformation, la température et la masse moléculaire.

La seconde partie est consacrée à l'analyse des résultats. Nous confirmons que l'élasticité révélée n'est pas un artéfact expérimental. Par ailleurs, nous exposons les similarités et les différences qu'il existe entre l'élasticité révélée et celle mesurée par d'autres techniques.

- Le quatrième et dernier chapitre démontre que la nature des interactions moléculaires détermine l'importance du mode élastique terminal. Cette démonstration est basée sur l'étude de polymères ordinaires et de polymère cristaux liquides présentant des mésophases différentes (PACN et PAOCH<sub>3</sub>).

Nous confirmons, par une trempe de la phase isotrope du PAOCH<sub>3</sub>, que l'anisotropie de conformation des chaînes persiste, sur des échelles de temps longs, en phase isotrope.

Dans une seconde partie, nous étudions l'effet du rapprochement de la température de transition vitreuse par rapport à la température de transition isotrope-nématique afin

d'en déterminer l'impact sur l'induction et la relaxation de la biréfringence induite. Les polymères étudiés (PACN et PANO<sub>2</sub>) ne permettent pas d'établir une conclusion pertinente.

Enfin, nous examinons la courbe d'écoulement présenté par les PCLP. Nous verrons que le plateau de contrainte de la courbe d'écoulement, qui décrit conventionnellement une transition de phase induite du premier ordre sous forme de bandes de cisaillement, peut être interprété par une transition de glissement.

La compréhension de la biréfringence induite par cisaillement doit donc tenir compte de l'élasticité supramoléculaire mise en évidence et des temps longs qui y associés.

Enfin, nous soulignerons le lien qu'il existe entre l'identification de cette propriété cohésive dans les PCLP puis les polymères ordinaires et la compréhension des phénomènes complexes de surfaces comme l'adhésion, la lubrification ou le mouillage.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] R. Edgeworth, B. J. Dalton & T. Parnell, *Eur. J. Phys.* 198 (1984)
- [2] P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
- [3] M. M. Denn, *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, **22**, 13 (1990) ;  
M. M. Denn, *Annu. Rev. Fluid. Mech.* **33**, 265 (2001);  
P. P. Drda, S.-Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2698 (1995);
- [4] P. G. de Gennes *C.R.A.S.* **288 B**, 219 (1979);
- [5] M.E. Mackay, D.J. Henson, *J. Rheol.* **42**, 1505 (1998);
- [6] Y. Inn, S.-Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 467 (1996);  
S.-Q. Wang, P. P. Drda, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 673 (1997);
- [7] V. Mhetar, L.A. Archer, *Macromol.*, **13**, 6639 (1998) ;  
L. A. Archer, D. Ternet, R. G. Larson, *Rheol. Acta*, **36**, 579 (1997);
- [8] R.Pit, H. Hervet, L. Léger, *Tribol. Lett.*, **7**, 147 (1999);  
R.Pit, H. Hervet, L. Léger, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 980 (2000)
- [9] R.W. Mair and P.T. Callaghan, *Europhys. Lett.* **36**, 719 (1996);  
M.M. Britton and P.T. Callaghan, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4930 (1997);  
E. Fisher, P.T. Callaghan, *Europhys. Lett.*, **50**, 803 (2000);  
E. Fisher, P.T. Callaghan, *Phys. Rev. E*, **64**, 11501 (2001)
- [10] P.D. Olmsted, C.-Y. D. Lu, *Phys. Rev. E*, **60**, 4397 (1999)
- [11] J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, and P. Lindner, *Europhys.Lett.*, **25**, 521 (1994);  
J.F. Berret, D.C. Roux, and G. Porte, *J. Phys. II*, **4**, 1261 (1994);  
J.F. Berret, G. Porte, and J.P. Decruppe, *Phys. Rev. E*, **55**, 1668 (1997)
- [12] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, and D. Roux, *Langmuir*, **10**, 955 (1994)
- [13] D. Bonn *et al.*, *Phys. Rev. E*, **58**, 2115 (1998)
- [14] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Nature (London)*, **409**, 167 (2001) ;  
C. Pujolle-Robic., P. D. Olmsted, L. Noirez, *Europhys. Lett.*, **59**, 364 (2002)
- [15] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Europhys. Lett.*, **72**, 983 (2005)
- [16] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 77(2006)
- [17] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 077801 (2006)

# Chapitre I

## **Situation Bibliographique : Propriétés dynamiques et questions ouvertes sur les fondus de polymères ordinaires et de polymères cristaux liquides**

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons le cheminement des recherches et des développements expérimentaux consacrés à la compréhension de la dynamique des polymères enchevêtrés.

Si le concept de la reptation est essentiel à la description du rôle des enchevêtrements, il ne suffit pas à décrire exhaustivement la dynamique des chaînes. De nouveaux mécanismes ("Contour Length Fluctuation" (CLF), "Convective Constraint Release" (CCR)) ont été ajoutés et ont ainsi permis de mieux refléter les résultats expérimentaux. Malgré les avancées considérables, il semble nécessaire d'améliorer la description de comportements rhéologiques des polymères linéaires enchevêtrés, car l'interprétation des comportements simples, comme la rhéofluidification ("*shear-thinning*"), ne trouve toujours pas de réel consensus.

Y aurait-il un mécanisme essentiel oublié dans la description globale de la dynamique des polymères ? Dans quelle mesure la rhéologie peut-elle refléter complètement la dynamique des chaînes de polymères ?

Si la dynamique des polymères de faible masse moléculaire est considérée comme résolue par le modèle de Rouse, une catégorie de polymères, majoritairement non enchevêtrés, montre des comportements très inattendus et qui restent à élucider. Il s'agit des fondus de polymères cristaux liquides en peigne (PCLP). Pour nous affranchir des propriétés d'ordre structural à longue portée, nous décrivons les expériences menées en **phase isotrope**, phase dans laquelle les PCLP sont supposés être rhéologiquement simples (c'est à dire obéissant au modèle de Rouse).

Nous décrivons dans cette deuxième partie, les premières expériences montrant que la dynamique de ces polymères, bien que non enchevêtrés, n'obéit pas au modèle de Rouse dans l'état isotrope.

Nous décrivons, en particulier, l'effet du cisaillement dans la phase isotrope : une phase uniformément biréfringente apparaît au delà d'un taux de cisaillement critique. Cette biréfringence, qui est assimilée à une transition de phase isotrope-nématique hors-équilibre, est un phénomène analogue à celui qui avait été identifié, dès 1994, dans les systèmes lyotropes de micelles géantes.

L'origine physique de cette transition, bien que spectaculaire, laisse pourtant place à de nombreuses questions qui seront le fil conducteur de ce travail de recherche.

## Plan du Chapitre I

<b><u>PARTIE I : DYNAMIQUE DES POLYMERES ENCHEVETRES : PROGRES ET PROBLEMES</u></b>	<b>10</b>
1.1. <u>HISTORIQUE</u>	10
1.1.1. DU MODELE DE ROUSE AU CONCEPT DE LA REPTATION	10
1.1.1.1. Du concept de l'enchevêtrement à la définition du tube	10
1.1.1.2. Les réussites du modèle de la reptation	12
1.1.1.3. Les problèmes du modèle	13
1.1.2. INTRODUCTION DE NOUVEAUX MECANISMES	14
1.1.2.1. "The contour length fluctuations" (CLF)	14
1.1.2.2. "The convective constraint release" (CCR)	16
1.1.2.3. Les extensions du mécanisme CCR	17
1.2. <u>LES AVANCEES RECENTES ET LES QUESTIONS OUVERTES</u>	19
<b><u>PARTIE II : PROPRIETES DYNAMIQUES INATTENDUES DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE EN PHASE ISOTROPE</u></b>	<b>22</b>
2.1. <u>RHEOLOGIE LINEAIRE</u>	22
2.2.. <u>BIREFRINGENCE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT DANS LA PHASE ISOTROPE DES PCLP</u>	25
2.2.1. APPROCHE THEORIQUE EN TERMES DE TRANSITION DE PHASE ISOTROPE-NEMATIQUE HORS-EQUILIBRE	25
2.2.1.1. Introduction à la transition isotrope-nématique (I-N) à l'équilibre	25
2.2.1.2. Prévission théorique de la transition isotrope-nématique induite par cisaillement	26
2.2.2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET PROBLEMES OUVERTS	27
2.2.2.1. Introduction	27
2.2.2.2. Analyse comparée de la biréfringence induite par le cisaillement dans les solutions micellaires et les PCLP	28
<b><u>CONCLUSIONS</u></b>	<b>33</b>

## PARTIE I

### DYNAMIQUE DES POLYMERES ENCHEVETRES :

#### PROGRES ET PROBLEMES

### 1.1. HISTORIQUE

La rhéologie des polymères fondus est, depuis déjà plusieurs décennies, le sujet de nombreux développements scientifiques et techniques. Ces dernières années, de nombreuses simulations numériques et de nouvelles théories, consacrées essentiellement à l'étude de l'écoulement et des déformations des polymères enchevêtrés, sont apparues.

#### 1.1.1. DU MODELE DE ROUSE AU CONCEPT DE LA REPTATION

Le constat actuel est que les prévisions du modèle de Rouse [1] (Annexe A) semblent refléter le comportement dynamique des courtes chaînes de polymères. Le modèle prédit en accord avec les expériences conventionnelles [2] que le temps de relaxation  $\tau_{\text{Rouse}}$  varie en  $M^2$ , et que la viscosité à fréquence nulle  $\eta_0$  varie en  $M$ ;  $M$  étant la masse moléculaire du polymère.

##### 1.1.1.1. Du concept de l'enchevêtrement à la définition du tube

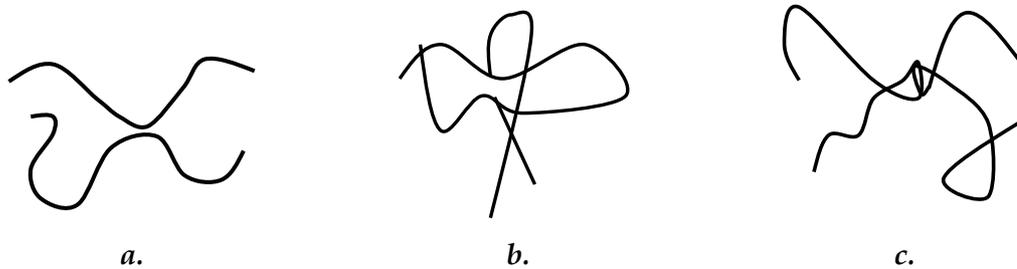
Néanmoins, le modèle de Rouse ne reflète pas le comportement des chaînes de haut poids moléculaires. Cet échec a été attribué à la présence d'**enchevêtrements** (figure 1.1.).



*Figure 1.1. : Illustration du concept de l'enchevêtrement.*

Les longues chaînes se nouent entre elles et la dynamique est donc fortement influencée par les contraintes résultantes.

Cependant, la nature même de ces enchevêtrements n'est pas encore cernée à l'heure actuelle. Plusieurs mécanismes peuvent être proposés (voir figure 1.2.), comme une gêne stérique, des attractions locales (*a.*) ou des nœuds topologiques plus (*b.*) ou moins (*c.*) difficile à défaire.



**Figure 1.2. :** Hypothèses envisagées pour représenter un enchevêtrement

Il est néanmoins possible de quantifier les enchevêtrements. Le paramètre clé est la masse moléculaire moyenne du segment de chaîne séparant deux jonctions physiques interchaînes  $Me$  (ou la masse entre enchevêtrements).

Une première méthode consiste à raisonner par analogie avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique décrivant les réseaux chimiques [3] (dans lesquels les chaînes sont liées de manière covalente). La hauteur du plateau caoutchoutique  $G_N^0$  est lié à  $Me$  par :

$$G_N^0 \approx \frac{\rho RT}{Me}$$

(Cette définition a été proposée par Doi et Edwards [4] et par Ferry [2]).

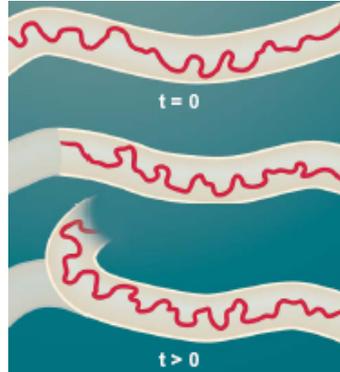
Cependant, le fait d'utiliser cette analogie suppose que le réseau se déforme de manière affine. Or, dans un réseau enchevêtré, les connections sont physiques et contrairement aux point de réticulation, elles autorisent donc la chaîne à glisser le long de son parcours : l'hypothèse de déformation affine n'est donc pas garantie.

Il est également possible de déterminer la masse moléculaire critique  $Mc$  à partir de la viscosité. Celle-ci subit un cross-over entre les régimes non-enchevêtré et enchevêtré.  $Me$  est alors obtenue par :

$$Mc \approx 2.Me.$$

En 1967, Edwards [5] a introduit le tube comme étant le lieu où se confinent les contraintes exercées sur une chaîne par les chaînes environnantes.

Un peu plus tard, en 1971, de Gennes [6] a résolu un aspect fondamental de la dynamique des polymères enchevêtrés en décrivant la diffusion de la chaîne sur un chemin primitif le long de sa propre longueur. Il a nommé ce processus la "reptation" (figure 1.3.).



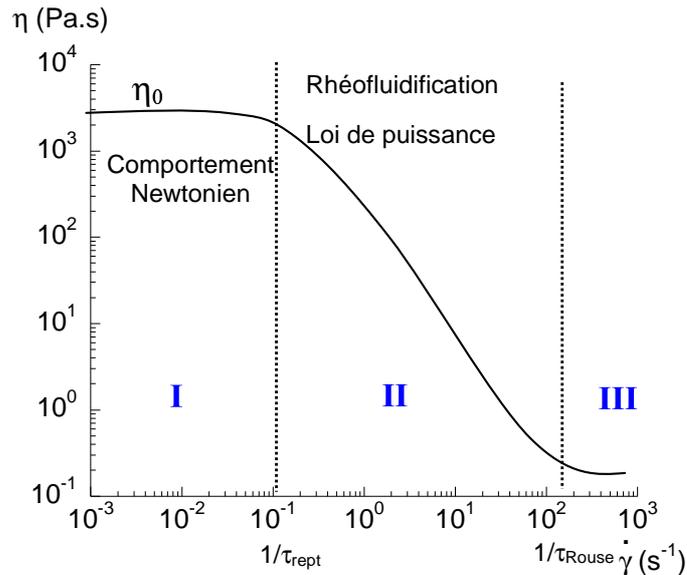
**Figure 1.3. :** Illustration du concept de la reptation. Renewellement du tube.

Dès 1978, Doi et Edwards [7] (DE) ont étendu ce concept aux solutions de polymères concentrées et aux fondus de polymères enchevêtrés en combinant l'idée du tube et de la reptation. Les mêmes auteurs [4] ont amélioré cette conception en permettant à la chaîne d'être étirée lorsque elle est fortement cisailée.

### 1.1.1.2. Les réussites du modèle de la reptation

Il apparaît que la théorie de la reptation explique :

❶ dans le cadre de la rhéologie non linéaire (courbes d'écoulement et fonction de viscosité), l'origine de la rhéofluidification, communément appelé le "*shear-thinning*". Ce comportement particulier trouve son origine physique dans l'existence des enchevêtrements. Au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente apparaît le comportement rhéofluidifiant, c'est à dire une chute considérable en loi de puissance de la viscosité sur quelques décades de vitesse de cisaillement. L'inverse du temps caractéristique de la reptation  $\tau_{\text{rept}}$  correspond à la vitesse de cisaillement qui sépare la zone du comportement newtonien et de la rhéofluidification (figure 1.4.). L'interprétation du comportement rhéofluidifiant des polymères de masse moléculaire élevée repose sur l'alignement des chaînes dans la direction de l'écoulement.



**Figure 1.4.** : Evolution typique de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (fonction de viscosité) pour un polymère fondu enchevêtré. Les zones I, II et III correspondent aux zones de la figure 1.6.

② dans le cadre de la rhéologie linéaire, l'origine du plateau caoutchoutique dans la courbe du module dynamique élastique  $G'(\omega)$  (Annexe A) dont la hauteur  $G_N^0$  est une mesure de la distance entre enchevêtrements. La meilleure détermination expérimentale de  $G_N^0$  consiste à prendre la valeur du module élastique  $G'$  pour laquelle le module  $G''$  est minimum [8].

### 1.1.1.3. Les problèmes du modèle

Cependant, le modèle laisse place à des imperfections notables, que ce soit dans le cadre de la rhéologie non linéaire (①) et linéaire (②). En effet,

- la théorie de la reptation prédit que le temps caractéristique de la reptation varie comme  $\tau_{\text{rept}} \sim M^3$  alors que de nombreuses expériences de rhéologie donnent  $\tau_{\text{rept}} \sim M^{3.4}$  [2] ;
- pour des fréquences supérieures à  $\tau_{\text{rept}}^{-1}$ , la théorie Doi-Edwards [4] (DE) prédit que le module dynamique visqueux  $G''(\omega)$  varie en  $\omega^{-1/2}$ , alors que les expériences [9] trouvent une loi de puissance plus faible qui varie, selon la longueur de chaîne, entre 0 et  $-1/4$ .

## 1.1.2. INTRODUCTION DE NOUVEAUX MECANISMES

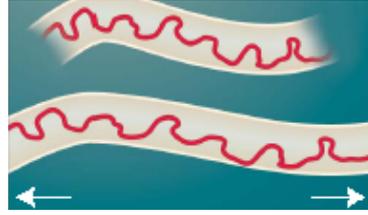
### 1.1.2.1. "The Contour Length Fluctuations" (CLF)

Il est convenu que l'origine physique du coefficient 3.4 de la loi  $\tau_{\text{rept}} \sim M^{3.4}$  correspond à la relaxation de contrainte de quelques portions du tube par un processus **plus rapide** que la reptation. L'importance de ce processus rapide décroît avec la longueur des chaînes. Doi a imputé ce processus rapide à ce qu'il a appelé "*Contour Length Fluctuations*" (CLF), c'est à dire les contractions de la chaîne le long du tube [10]. Les extrémités explorent de nouvelles configurations de tube sans décrire de mouvement de reptation. Les CLF permettent donc de relaxer l'orientation au niveau des bouts de chaîne.

Rubinstein [11] a montré, sur la base d'un modèle de discrétisation de la dynamique des polymères enchevêtrés, qu'en combinant la reptation et les CLF, la loi d'échelle  $\tau_{\text{rept}} \sim M^{3.4}$  est retrouvée. Rubinstein *et al.* [12] ont proposé de décrire les bouts de chaînes par une dynamique de Rouse, ce qui explique la loi en  $G''(\omega) \sim \omega^{-1/4}$  aux fréquences élevées.

Il est progressivement apparu clair que le modèle DE [4] n'était pas assez puissant pour rendre compte de la réalité expérimentale : il échoue par exemple à la prédiction de la relaxation de contrainte dans les polymères enchevêtrés après l'arrêt du cisaillement. Par ailleurs, et toujours dans le cadre de la rhéologie non linéaire, en augmentant le taux de cisaillement au delà du taux de cisaillement associé à  $\tau_{\text{rept}}$ , le modèle DE prédit que la contrainte de cisaillement est supposée passer par un maximum ("*overshoot*" souvent appelé "*spurt effect*"). Ce comportement implique la formation de bandes de cisaillement, qui ont été observées dans le cas de solutions de micelles géantes [13], mais jusqu'alors, *jamais* dans le cas des polymères flexibles linéaires. McLeish et Ball [14] ont proposé une équation constitutive pour expliquer le "*spurt effect*". Cependant, cette contrainte est ensuite supposée décroître indéfiniment, ce qui est physiquement irréaliste.

A ce titre, Marrucci et Grizzuti [15] proposent une amélioration de la théorie DE ("*DEMG*"), qui autorise l'étirement des chaînes par l'élongation du tube par l'écoulement (figure 1.5.).



**Figure 1.5. :** Illustration de l'étirement du tube pendant l'écoulement à fort taux de cisaillement

Le problème d'excès de contrainte n'est cependant pas résolu et la version *DEMG* ne permet pas de corriger de nombreux échecs des prévisions *DE* [16,17]. Ce modèle a dû être modifié par la suite pour tenir compte des différents mécanismes présents dans le système. Pour supprimer ce maximum de contrainte, Cates, McLeish et Marrucci [18] ont suggéré d'introduire un nouveau mécanisme. La dimension transverse des chaînes est considérée comme étant finie pendant l'écoulement. Les différentes parties de la chaîne sont donc soumises à des vitesses de cisaillement différentes, ce qui induit une **extension** des chaînes.

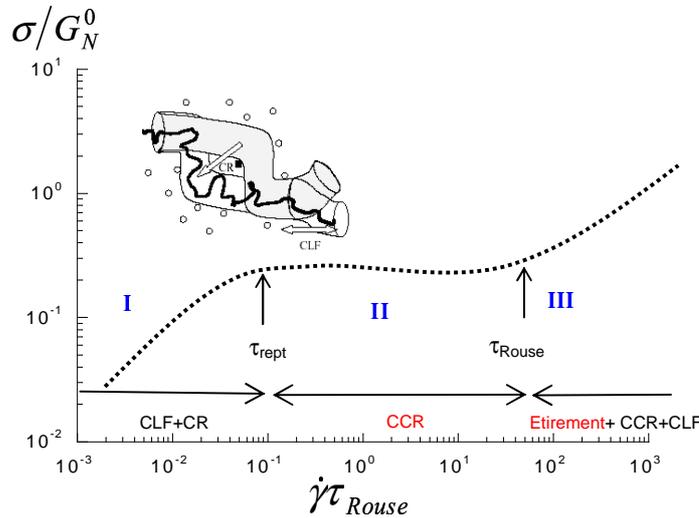
La courbe d'écoulement résultante est donc constituée de **trois zones** : une branche Newtonienne *stable* (**I**), suivie d'un plateau de contrainte *instable* (**II**), puis d'une branche Newtonienne *stable* (**III**) (figure 1.6.). La zone d'instabilité (**II**) se traduit par la formation de bandes de cisaillement dont la proportion est telle que le gradient de cisaillement moyen est maintenu sur le plateau de contrainte (loi de levier) :

$$\dot{\gamma} = \Phi_1 \dot{\gamma}_1 + \Phi_2 \dot{\gamma}_2$$

avec  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  les fractions volumiques de la phase de faible taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_1$  et de fort taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_2$  respectivement. La théorie prévoit que l'étirement du tube se produit le long de cette dernière branche, à de forts taux de cisaillement.

Expérimentalement, cela pose un problème car à grandes vitesses de cisaillement, des zones de turbulences, se traduisant par une altération de la périphérie de l'échantillon apparaissent se soldant par son expulsion. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la dernière partie de la courbe n'est reportée que très rarement. Cates *et al.* [18] suggèrent qu'il existe un cas favorable pour observer ce mécanisme : il s'agit d'utiliser des solutions de polymères qui présentent des masses moléculaires très supérieures à la masse moléculaire entre enchevêtrement  $Me$  (solutions semi-diluées). En effet, le taux de cisaillement pour lequel l'étirement du tube se produit diminue fortement avec la

masse moléculaire. Bercea *et al.* [19] ont montré que les courbes d'écoulement de solutions de poly(methyl methacrylate) de très haut poids moléculaire présentaient, en effet, de fortes similarités avec celles prédites par le modèle de Cates *et al.* [18] comme l'illustre la figure 1.6.



**Figure 1.6.** : Contrainte normalisée en fonction du taux de cisaillement. Les mécanismes dynamiques prépondérants  $\gamma$  sont associés. En considérant le mécanisme CR (cf. §1.1.2.2.), un enchevêtrement peut disparaître (carré plein) ce qui permet des relaxations conformationnelles de cette portion de tube, sans mouvement de reptation de la chaîne. Avant la relaxation, la configuration du tube est grisée, après la relaxation, elle est en blanc.  $G_N^0$  est le module au plateau caoutchoutique,  $\tau_{rept}$  est le temps de reptation et  $\tau_{Rouse}$ , le temps de Rouse.

### 1.1.2.2. "The Convective Constraint Release" (CCR)

Selon la loi empirique de Cox-Merz (CM) [20], la viscosité d'écoulement permanent  $\eta(\dot{\gamma})$  et le module de la viscosité complexe  $|\eta^*(\omega)$  coïncident lorsque gradient de vitesse et pulsation sont égaux :

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega, 0)|$$

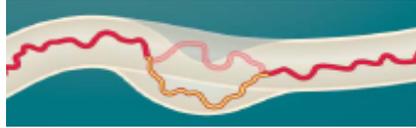
pour  $\dot{\gamma} = \omega$

Cette équation est supposée relier les propriétés linéaires et non linéaires des polymères enchevêtrés et des solutions de polymères.

Cependant, malgré les importantes avancées théoriques, des lois comme celle de CM ne sont pas totalement vérifiées.

Cette loi de puissance, communément appelée "shear thinning", est surestimée, ce qui serait à l'origine d'écoulements fortement instables. Marrucci et Ianniruberto [21]

introduisent alors dans les équations constitutives, un mécanisme de dégagement des contraintes convectives ("Convective Constraint Release"(CCR [16,17])) (figure 1.7.).



**Figure 1.7. :** Illustration du concept de dégagement des contraintes convectives : "Convective Constraint Release" qui permet la disparition (portion jaune) et le renouvellement (portion rouge) des contraintes topologiques d'enchevêtrement.

Ce mécanisme devient prédominant à fort taux de cisaillement et est essentiel à la prédiction de la loi de puissance dans la zone de rhéofluidification.

La grande différence avec le modèle original du tube réside dans le fait que les contraintes topologiques d'enchevêtrement définissant le tube et agissant sur une chaîne ne **sont pas fixées**. Ces contraintes disparaissent (et se renouvellent) car les chaînes environnantes sont libres de se rétracter. Chaque chaîne est donc plus libre de relaxer et de se mouvoir que ne le permet le pur modèle de la reptation. Ce mécanisme, incorporé dans la théorie *DE*, parvient à prédire le **plateau de contrainte** dans la courbe d'écoulement. Néanmoins, il subsiste toujours un maximum de contrainte. Le modèle est cependant, capable de prédire de nombreuses caractéristiques des écoulements sous cisaillement qu'ils soient transitoires ou à l'équilibre, et en particulier à des gradients de cisaillement supérieurs à l'inverse du temps de reptation (cisaillement fort). Il s'agit de la gamme des vitesses pour lesquels les théories *DE* et *DEMG* échouent.

Ces développements ont été perçus comme une réelle percée dans la compréhension de la dynamique complexe des polymères. Cependant, de nombreux comportements expérimentaux [16,17] ne sont pas en accord avec les théories *DE* et *DEMG*.

### 1.1.2.3. Les extensions du mécanisme CCR

Mead *et al.* [17] transcrivent le modèle *CCR* et étendent la théorie *DEMG* dans un modèle moléculaire complet qui s'applique à la rhéologie non-linéaire. Le

mécanisme CCR permet ici la rétraction du tube ainsi que la réorientation des segments dans le tube. Les auteurs ont donc proposé d'ajouter aux théories existantes une importante simplification : pendant l'écoulement, chaque partie de la molécule partage la même orientation et le même degré d'étirement. Les prédictions semblent être satisfaisantes car elles prévoient le plateau de contrainte reporté par Bercea *et al.* [19] et prédit par ailleurs [18]. Cependant, il reste toujours des imperfections. Marrucci et Ianniruberto [21] ont d'ailleurs proposé d'ajouter à ce modèle moléculaire complet [17] une possible perte de l'isotropie de la coupe transverse du tube qui est due à la déformation (coupe elliptique).

Finalement, il subsiste de nombreuses incompréhensions [16,17,21] qui laissent place à des problèmes ouverts. Il semble difficile de développer **une théorie complète et unique** qui soit capable de résoudre à la fois les problèmes des théories précédentes tout en gardant les acquis.

Hua [22] analyse différentes lois empiriques dans le cadre de la théorie qu'il appelle "*full-chain reptation theory*" [23], développée avec Schieber. Hua réintègre dans ses calculs qui régissent l'écoulement toutes les interactions qui sont négligées par le modèle *DE* (connectivité des chaînes, rétraction (qui peuvent causer un CCR), étirement des chaînes) et ajoute un mécanisme qui peut être causé par la fluctuation des longueurs de chaînes (*CLF*) : le "*Diffusive Constraint Release*" (*DCR*). Il montre que les rôles des CCR et des DCR sont différents et qu'ils n'interviennent pas aux mêmes vitesses de cisaillement. Le succès de ses prévisions théoriques vient du fait que, contrairement aux autres modèles, il ne traite pas indépendamment les mécanismes de CR. Par ailleurs, il montre, à l'inverse de la plupart des travaux précédents, que le mouvement de reptation affecte toujours significativement la réponse rhéologique dans la zone de rhéofluidification. Son approche s'avère très puissante à la prédiction de différentes lois empiriques (la règle de Laun qui lie la première différence des forces normales à la rhéologie linéaire et la relation de Gleissle qui décrit la relation entre la viscosité d'écoulement permanent et transitoire). Cependant, malgré les progrès réalisés, la théorie ne parvient pourtant pas à prédire de manière satisfaisante les lois empiriques comme la loi de CM [20]. Une cause potentielle pourrait être le fait que le mouvement restrictif latéral de la chaîne de polymère confinée est négligé.

Il subsiste également un *faible* maximum de contrainte dans la courbe d'écoulement. Hua conclue que des effets **certainement très importants** sont probablement **oubliés** dans les modèles. De nombreux points doivent encore être améliorés.

Pour résumer, afin que le spectre global des relaxations prédites soit quantitatif, il est désormais clair qu'il est impératif de tenir compte des processus dynamiques autres que la reptation. La courbe reportée sur la figure 1.6. [24] illustre schématiquement la contrainte en fonction du taux de cisaillement. Les mécanismes dynamiques prépondérants y sont associés.

## **1.2. LES AVANCEES RECENTES ET LES QUESTIONS OUVERTES**

Malgré plus de 20 années de recherche et d'efforts continus, aucune justification théorique n'a été trouvée pour expliquer la discontinuité (II) (fig. 1.4. et 1.6.) des courbes constitutives des polymères enchevêtrés. De possibles anomalies qui pourraient se produire dans des géométries de cisaillement comme le cône-plan ont été progressivement envisagées.

Par ailleurs, des efforts de recherche sont menés pour compléter les résultats des mesures rhéologiques des fluides complexes par des informations structurales qui peuvent être obtenues par biréfringence d'écoulement [25], diffusion de la lumière [26], diffusion des neutrons [24] et des rayons X [27].

En effet, Bent *et al.* [24] mettent en œuvre un écoulement complexe (le polymère subit une contraction en entrée, un écoulement de Poiseuille à travers une fente et enfin une expansion en sortie) et l'analysent par biréfringence et par diffusion des neutrons. Ils observent ainsi les échelles de la chaîne des fondus de polystyrène allant du rayon de giration à la distance entre enchevêtrements. La théorie développée par Mead *et al.* [17], puis par Likhtman *et al.* [17] prédit, et l'expérience de Bent *et al.* [24] confirme, que le diamètre du tube ne relaxe pas à la même vitesse que la contrainte qui intervient pendant l'écoulement. Les chaînes de polymère peuvent donc rester orientées alors que l'échantillon ne subit plus de contrainte. Les auteurs concluent que les théories de bases sont donc fiables et que l'écoulement des polymères peut être mieux appréhendé.

Cependant, les analyses de structures *in situ* donnent accès à des informations spatialement moyennées et n'explorent pas les possibles différences structurales entre les différentes couches dans l'épaisseur cisailée.

Plus récemment, Tapadia et Wang [28] étudient le comportement rhéologique de solutions de polybutadiène très enchevêtrées ( $M_w=47.Me$ ) grâce aux géométries de cisaillement plan-plan, cône-plan et Couette, en imposant la contrainte de cisaillement. Ils montrent que la courbe d'écoulement contient un plateau de contrainte analogue à celui reporté plus tôt [19], indépendamment de la géométrie de cisaillement. Ils proposent d'expliquer cette discontinuité par l'existence d'une transition seuil d'"enchevêtrement-désenchevêtrement" des chaînes de polymères. Cette transition s'annonce comme étant un grand défi pour les équations constitutives qui existent à ce jour. L'origine des comportements, pourtant bien connus des expérimentateurs, comme le "*shear-thinning*", pourrait enfin être élucidée.

Les mêmes auteurs [29] ont élaboré une technique permettant de visualiser le mouvement de particules semées dans le polymère enchevêtré qui a été étudié par ailleurs [28]. L'enjeu est de vérifier expérimentalement qu'un cisaillement généré par un cône-plan est bien homogène. La réponse à cette question est fondamentale car les mesures rhéologiques sont supposées refléter la dynamique des polymères.

Ils montrent que le profil de vitesse est non linéaire entre le cône et le plan lorsque le polymère est cisailé au delà de la branche newtonienne, *i.e.* dans la zone du plateau de contrainte (zone du "*shear-thinning*" (II)) ce qui semble révéler un état de frustration du polymère. Ce résultat est en accord avec la transition d'"enchevêtrement-désenchevêtrement" proposée [28]. Cependant l'échantillon utilisé est **polydisperse**, ce qui pourrait induire un étirement sélectif des chaînes selon leur masse moléculaire [30] et expliquer l'origine du profil de vitesse inhomogène dans l'entrefer.

Inn et *al.* [31] ont d'ailleurs récemment montré que l'altération de la périphérie de l'échantillon, qui se traduit par la **fracturation et l'éjection de produit**, conduit à des comportements très similaires [19,28]. Il s'agit d'un artefact communément rencontré en rhéologie. Contrairement à Tapadia et Wang [28], les auteurs concluent que le plateau de contrainte ne peut être attribué à une transition constitutive d'"enchevêtrement-désenchevêtrement".

## CONCLUSIONS

Quelles conclusions peut-on tirer de toutes ces études ? Pourquoi la compréhension de la dynamique des polymères n'a toujours pas trouvée de réel consensus à ce jour ?

Malgré les efforts et les progrès considérables [32] déjà réalisés, il semble nécessaire d'améliorer la description des comportements rhéologiques car l'interprétation de comportements comme l'écoulement sous cisaillement de polymères linéaires enchevêtrés, reste évasif, et demeure le sujet de nombreuses discussions et controverses.

Est ce que les mesures rhéologiques actuelles révèlent complètement la dynamique des polymères ? La question reste ouverte [28,29,31].

Les défis de la recherche actuelle restent focalisés sur l'étude des polymères **enchevêtrés** et des polymères aux architectures complexes [33] afin d'établir de nouveaux modèles capables de résoudre la dynamique des polymères.

Par contre, la dynamique des polymères **non enchevêtrés** est considérée comme étant bien connue et résolue par le modèle de Rouse [2].

Cependant, les fondus de polymères cristaux liquides en peigne (PCLP), qui sont, très majoritairement, **non enchevêtrés** montrent des comportements très inattendus et ce, à des températures auxquelles l'ordre mésomorphe est perdu, et où l'on s'attend à retrouver un comportement dynamique conventionnel.

Cette discussion fait l'objet de la seconde partie.

**PARTIE II**

**PROPRIETES DYNAMIQUES INATTENDUES**

**DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE**

**EN PHASE ISOTROPE**

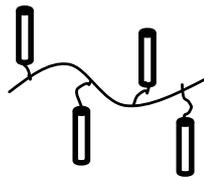
Dans cette partie, nous proposons une synthèse des connaissances sur les propriétés rhéologiques des fondus de polymères cristaux liquides en peigne, en particulier en phase isotrope. La dynamique de ces polymères dans une phase où l'ordre mésomorphe n'existe plus, et bien que souvent non enchevêtrés, n'obéit pas au modèle de Rouse.

Dans un second temps, nous présenterons un des effets les plus spectaculaires du cisaillement. Il est capable d'induire, dans la phase isotrope, et au delà d'un gradient de cisaillement critique, une biréfringence assimilée à une transition de phase de type isotrope-nématique. Cette transition, récemment identifiée, est l'analogue de celle qui avait été observée, dès 1994, dans les systèmes lyotropes de micelles géantes.

Nous concluons ce chapitre en présentant les questions qui restent ouvertes concernant l'origine de cette biréfringence induite par cisaillement. Ceci constitue le point de départ de ce présent travail de thèse.

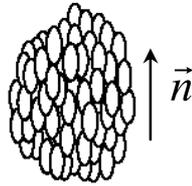
## **2.1. RHEOLOGIE LINEAIRE**

Les PCLP sont constitués d'une chaîne principale de polymère sur laquelle des molécules cristal liquide sont greffées chimiquement et latéralement sur chacune des unités répétitives du polymère par l'intermédiaire d'un espaceur (chaîne alkyle). La figure 1.8. illustre l'architecture moléculaire d'un PCLP.



*Figure 1.8. : Représentation schématique d'un polymère cristallin liquide en peigne.*

Ces polymères présentent des propriétés mésomorphes thermotropes, c'est à dire qu'en dessous d'une température d'isotropisation, les phases cristal liquide apparaissent. Ces phases sont généralement de type smectique et nématique. A hautes températures, la disparition de l'ordre à longue portée fait place à la phase isotrope. C'est dans cette phase isotrope que seront réalisées la majorité de nos expériences. Quant à la phase nématique, elle est caractérisée par l'orientation moyenne des molécules de cristal liquide (aussi appelées mésogènes) suivant une direction privilégiée qui est le directeur  $\vec{n}$ . Cependant, les centres de gravités des mésogènes ne possèdent pas d'ordre de position : ils ont une organisation de type liquide (figure 1.9.).



**Figure 1.9. :** Représentation schématisée d'une phase nématique

Colby *et al.* [34] ont étudié la rhéologie des PCLP et ont montré que les modules viscoélastiques  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  obéissent au principe de superposition temps/température (Annexe B) et ceci même à travers la transition isotrope-nématique. Aucune différence rhéologique significative n'est observée entre les deux phases, excepté une augmentation des temps de relaxation et de viscosité dans la phase nématique. A cette époque, Marrucci et Greco [35] ont d'ailleurs statué que les PCLP avaient un **comportement rhéologique analogue aux polymères ordinaires** :

*"...from the available information on the flow behaviour of*

*Side-chain Liquid Crystalline Polymers, it appears that they behave essentially,*

*although possibly not entirely, like ordinary polymers."*

Cependant, les comportements décrits ci-après montrent à l'évidence qu'il ne s'agit pas d'une dynamique conventionnelle.

Jusqu'à de très grandes masses moléculaires des échantillons (100 000 g.mol<sup>-1</sup> soit un degré de polymérisation de 300); les PCLP ne présentent aucun plateau caoutchoutique (à titre de comparaison, le polystyrène compte environ 175 monomères entre enchevêtrements). Cette **difficulté à l'enchevêtrement**, confirmée par ailleurs

[36], peut s'interpréter par la conformation en peigne qui rend le rayon transverse du polymère important. Ces polymères **non enchevêtrés, n'obéissent pourtant pas au modèle de Rouse dans la phase isotrope.**

En effet, on rapporte que les temps terminaux varient en  $M^{2.6}$  [37] et non en  $M^2$ , loi prévue pour des polymères non enchevêtrés. Par ailleurs, l'étude viscoélastique conventionnelle montre que la viscosité à fréquence nulle varie en  $M^{1.3}$  et non selon la loi attendue en  $M^1$  [37]: la viscosité ne peut donc plus être considérée comme la simple somme des contributions des frictions monomériques. Enfin, dans la zone de fréquence intermédiaire, les études conventionnelles montrent que les modules n'obéissent pas à la dynamique de Rouse ( $G' \sim G'' \sim \omega^{0.5}$ ) mais plutôt à une loi telle que  $G' \sim G'' \sim \omega^{0.6-0.7}$ . Cette déviation a été observée sur l'ensemble des PCLP étudiés dans la littérature [34,36,37,38].

Par ailleurs, des mesures rhéologiques ont été conduites sur un **PCLP enchevêtré** dans la phase isotrope [37]. Le module au plateau caoutchoutique est un ordre de grandeur plus grand que la valeur théorique ! Un phénomène autre que les enchevêtrements pourrait donner lieu à de l'élasticité dans le fondu de polymère.

Des expériences d'étirement d'éprouvettes de PCLP en phase nématique [39] ont été réalisées afin de caractériser les processus de relaxation de la contrainte par rhéologie et diffusion des neutrons aux petits angles. La possibilité d'étirer ces polymères **non enchevêtrés** est très surprenante. Une connectivité entre les chaînes en phase nématique apporte forcément la cohésion nécessaire pour permettre l'étirement. Mais d'où proviendrait cette connectivité ? Les auteurs suggèrent l'existence d'"animaux", c'est à dire d'hétérogénéités dynamiques.

Enfin, on notera que dès 1994, Gallani *et al.* [40] étudient le comportement dynamique d'échantillon de PCLP à l'aide d'un piézorhéomètre et observent que la réponse passe continûment d'un comportement viscoélastique à un comportement élastique à basses fréquences en diminuant l'épaisseur de l'échantillon de 120 à 50  $\mu\text{m}$ . Cette réponse a été attribuée à des hétérogénéités prévitreuses gelées cinétiquement. Dans le second paragraphe, nous exposerons l'approche théorique de la biréfringence induite par le cisaillement. Nous verrons qu'elle a été mise en évidence expérimentalement par différentes techniques et que la détermination de son origine laisse place à des questions ouvertes.

## **2.2. BIREFRINGENCE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT DANS LA PHASE ISOTROPE DES PCLP**

### **2.2.1. APPROCHE THEORIQUE EN TERMES DE TRANSITION DE PHASE ISOTROPE-NEMATIQUE HORS-EQUILIBRE**

#### **2.2.1.1. Introduction à la transition isotrope-nématique (I-N) à l'équilibre**

La théorie généralement utilisée pour décrire la transition isotrope-nématique est la théorie de Landau-de Gennes [41]. Cette théorie phénoménologique peut être utilisée car il y a brisure de symétrie à la transition. Elle décrit le fait que la transition isotrope-nématique est une transition dite "faiblement du premier ordre". En effet, à la température de transition I-N ( $T_{NI}$ ), il existe deux valeurs possibles pour le paramètre d'ordre, une nulle et une non nulle. La transition est donc du premier ordre. Cependant, il existe dans la phase isotrope près de la transition I-N des fluctuations d'orientation prétransitionnelles. C'est-à-dire qu'à un instant et à un endroit donnés de l'espace, sont présents des îlots au sein de la phase isotrope dans lesquels les mésogènes sont alignés. Ces fluctuations d'orientation sont d'autant plus importantes qu'on est proche de la phase nématique.

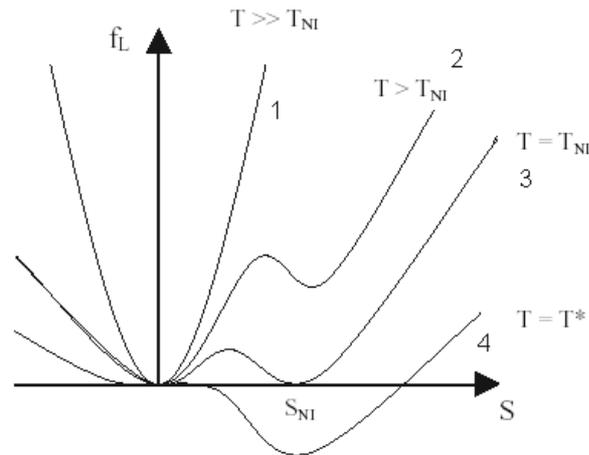
Landau montre que l'on peut écrire l'énergie libre sous la forme suivante [6,7]:

$$f_L(S, T) = \frac{1}{2} A(T) S^2 - \frac{1}{3} B S^3 + \frac{1}{4} C S^4 + \dots$$

avec  $A(T) = A_0(T - T^*)$  où  $T^*$  est la température spinodale, la température où aurait lieu la transition I/N si elle était du second ordre.

La figure 1.10. représente l'évolution de cette énergie libre en fonction du paramètre d'ordre  $S$ . La valeur de  $S$  qui correspond à un minimum de l'énergie est obtenue en résolvant l'équation :

$$\frac{df_L}{dS} = 0 = AS - BS^2 + CS^3$$



**Figure 1.10.** : Energie libre de Landau en fonction du paramètre d'ordre.

On obtient alors deux minima de l'énergie libre. Un premier lorsque  $S = 0$  et un second pour  $S \neq 0$ . Ce second minimum provient du terme du troisième degré dans l'énergie libre. La courbe 1 présentant la seule solution  $S = 0$  représente la phase isotrope à une température loin de la transition I-N. Le minimum pour  $S \neq 0$  apparaît lorsque  $A < B^2/4C$ . Lorsque  $T$  tend vers  $T^*$ ,  $A$  diminue et l'énergie libre associée à la solution non nulle diminue (courbe 2). Pour  $T_{NI}$ , la valeur de l'énergie libre pour les deux solutions est la même (nulle). Les phases isotrope et nématique coexistent (courbe 3). On obtient alors :

$$T_{NI} - T^* = \frac{2}{9} \frac{B^2}{A_0 C} \text{ et } S(T = T_{NI}) = \frac{2B}{3C}$$

Le minimum associé à  $S = 0$  disparaît lorsque  $T = T^*$  (courbe 4).  $T^*$  correspond donc bien à la limite de stabilité de la phase isotrope. Ces fluctuations d'orientation donnent lieu à de la biréfringence lorsqu'un champ magnétique ou électrique est appliqué à l'échantillon ou bien lorsqu'il est soumis à un cisaillement. Dans ce dernier cas, la biréfringence est directement proportionnelle à la déformation appliquée.

### 2.2.1.2. Prédiction théorique de la transition isotrope-nématique induite par cisaillement

S. Hess *et al.* [42] en 1976, puis P.D. Olmsted [42] en 1990 prévoient que l'action d'un champ de cisaillement sur un cristal liquide thermotrope dans sa phase isotrope peut induire une transition de phase hors-équilibre de type nématique. Cette phase

peut être induite à une température supérieure à  $T_{NI}$  à partir d'un taux de cisaillement critique. En augmentant la température, ce taux de cisaillement critique augmente à mesure que l'on s'éloigne de  $T_{NI}$  et ceci jusqu'à un point critique hors équilibre au delà duquel seule la phase dite paranématique peut exister. La transition isotrope-nématique hors équilibre est liée à l'existence des fluctuations d'orientation prétransitionnelles proche de  $T_{NI}$ . P.D. Olmsted généralise les équations de Leslie Ericksen et Parodi [43-45] (décrivant le comportement d'un nématique hors-équilibre) en incorporant des fluctuations de biaxialité et d'amplitude aux fluctuations d'orientation. Ceci lui permet d'en déduire des diagrammes de phases hors équilibre. De plus, P.D. Olmsted prédit que cette transition isotrope nématique induite par cisaillement possède les propriétés caractéristiques d'une transition de phase à l'équilibre du premier ordre. C'est-à-dire une transition discontinue entre deux états, accompagnée par une région du diagramme de phase où les **deux phases coexistent** et enfin un point critique où la transition devient continue. Cette transition isotrope-nématique induite par cisaillement a aussi été prédite dans le cas de suspensions de bâtonnets rigides [46].

## 2.2.2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET PROBLEMES OUVERTS

### 2.2.2.1. Introduction

La phase **isotrope** des fondus de PCLP a toujours été considérée comme **thermo-rhéologiquement simple** [47]. En dépit des nombreuses études des propriétés mécaniques et rhéologiques des PCLP [34,36,37,38,39,47], l'apparition de biréfringence, à partir d'un taux de cisaillement critique, que l'on associe à une transition de phase isotrope-nématique induite par le cisaillement, n'a été identifiée que très récemment dans les PCLP [48,49].

Cette propriété a été observée [50] pour des PCLP possédant des chaînes de nature très différentes (acrylate, méthacrylate, siloxane), des espaceurs de longueurs variées, différents types de mésogènes greffés et une large gamme de masse moléculaire  $M_w$  (de 20 000 à 600 000 g.mol<sup>-1</sup>). Qu'est ce qui confère à des polymères de nature si différente un tel caractère générique?

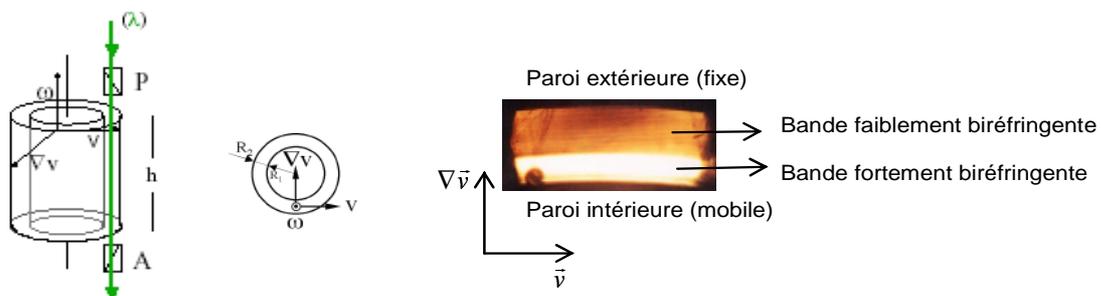
Il est remarquable de constater qu'un phénomène analogue avait déjà été observé par Schmitt *et al.* [51] puis par Berret *et al.* [52], dès 1994, dans les **solutions de micelles géantes** et semblait être adéquatement décrit par les développements théoriques proposés en particulier par P.D. Olmsted [46]. Dans ces descriptions, la **phase nématique** induite est apparentée à une phase de **faible viscosité**.

### 2.2.2.2. Analyse comparée de la biréfringence induite par le cisaillement dans les solutions micellaires et les PCLP

Les méthodes d'investigation utilisées dans les deux systèmes sont similaires. Il s'agit de la rhéologie non-linéaire, la biréfringence d'écoulement et la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA).

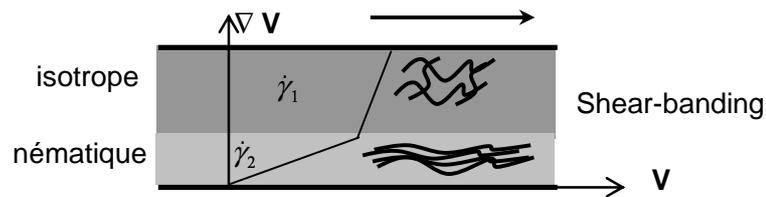
#### • Cas des solutions micellaires

Des expériences de biréfringence d'écoulement [13,53] menées dans le plan (vitesse, gradient de vitesse) sur des solutions de micelles géantes, révèlent l'apparition de biréfringence à partir d'un taux de cisaillement critique sous forme de deux bandes coexistantes. L'une, fortement biréfringente adjacente à la paroi mobile de la géométrie de cisaillement, l'autre occupant le reste de l'échantillon et très faiblement biréfringente. Ces observations sont illustrées sur la figure 1.11.



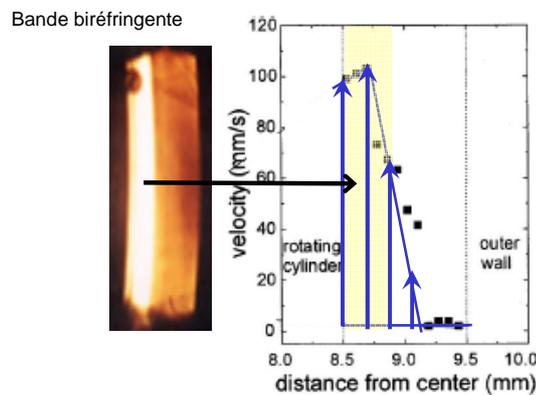
**Figure 1.11.** : Représentation schématique de la cellule de Couette utilisée pour caractériser la rhéologie des solutions de micelles géantes et photographie [53] suivant le plan (vitesse, gradient de vitesse) (épaisseur de 1.5 mm) obtenue entre polariseurs croisés sous cisaillement de la solution micellaire étudiée (cetyltriméthylammonium CTAB/D<sub>2</sub>O)

La bande fortement biréfringente est décrite comme étant la bande fortement cisailée (phase induite) et donc de faible viscosité, tandis que l'autre, de plus forte viscosité est associée à la phase isotrope. La figure 1.12. illustre ce concept.



**Figure 1.12.** : Représentation du phénomène de shear-banding dans le plan (vitesse, gradient de vitesse). La phase isotrope de forte viscosité, cisailée à un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_1$  coexiste avec la phase nématique induite de faible viscosité, cisailée à un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_2$ .

Fisher et Callaghan [54] étudient, par deux techniques combinées de RMN vélocimétrique et spectroscopique, l'écoulement d'une solution micellaire (CTAB/D<sub>2</sub>O (20%)) proche de la transition isotrope-nématique dans une géométrie de type Couette. La première technique permet de déterminer le profil de vitesse à travers l'entrefer de la géométrie de cisaillement, ce qui permet de localiser les phases fortement et faiblement cisillées. La seconde méthode (<sup>2</sup>H-RMN) permet de mesurer l'ordre orientationnel des micelles, permettant la localisation des phases isotrope et nématique. La figure 1.13. illustre la détermination du profil de vitesse dans l'entrefer selon ces méthodes RMN.



**Figure 1.13.** : Profil de vitesse dans l'entrefer, 20%w/v CTAB/D<sub>2</sub>O à 40°C (Etude de [54])

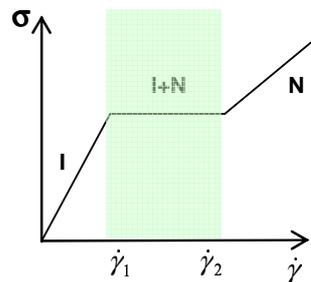
**Il n'apparaît pas de correspondance simple entre les états physiques, autrement dit, la phase très ordonnée n'est pas celle qui est fortement cisillée.**

Une bande biréfringente n'est pas, à première vue, une bande de cisaillement.

Le comportement des solutions de micelles géantes, proche de la transition isotrope-nématique, est donc beaucoup plus complexe qu'il n'y paraissait [46].

Pourquoi une phase **nématique alignée** présente-t-elle une **viscosité plus forte** que la phase isotrope dont elle serait issue ? Ceci va à l'encontre de l'interprétation théorique.

Par ailleurs, la rhéologie non linéaire de ces systèmes lyotropes révèle l'existence d'un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement [51,52] (illustration sur la fig. 1.14.).



**Figure 1.14.** : Représentation schématique de la relation constitutive entre la contrainte et le taux de cisaillement lors d'une transition de phase

Selon les modèles théoriques, ce plateau est interprété en termes de transition de phase du premier ordre. Si un taux de cisaillement est appliqué dans cette partie de la courbe, le système est supposé évoluer et se séparer en "bandes" pour maintenir la contrainte constante. Une partie de ces bandes correspond à la branche de faible taux de cisaillement de viscosité  $\eta_1$  et est cisailée au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_1$ . La seconde partie de ces bandes correspond à la branche de hauts taux de cisaillement de viscosité  $\eta_2$  (phase nématique) et est cisailée au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_2$ .

#### • Cas des polymères cristaux liquides en peigne

L'apparition de biréfringence associée à une transition de phase induite par le cisaillement est caractérisée, à l'instar des solutions micellaires, par l'apparition d'une **forte biréfringence** au delà d'un gradient de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  dans la phase isotrope à  $T > T_{NI}$ ,  $T_{NI}$  étant la température de transition isotrope-nématique. La figure 1.15.a. illustre le phénomène dans le plan (vitesse, axe neutre). Dans le plan (vitesse,

gradient de vitesse), deux bandes de biréfringence différente sont identifiables sur la figure 1.15.b.



**Figure 1.15.:** A  $T > T_{NI}$  et  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$  : phase isotrope du PCLP de la réf. [48] sous cisaillement : **a.** Apparition d'une forte biréfringence (plan (vitesse, axe neutre), polariseurs croisés formant un angle de  $45^\circ$  avec la vitesse) ( $\lambda=4700 \text{ \AA}$ ), **b.** Photographie de la répartition de la biréfringence obtenue entre polariseurs croisés dans le plan (vitesse, gradient de vitesse) pour le polymère de la réf. [55]. Les bords de la cellule de cisaillement sont visualisés en blanc

Par ailleurs, les expériences de Diffusion des Neutrons aux Petits Angles ont révélé la **singularité** de la conformation de la chaîne [48] hors équilibre (chaînes orientées le long de l'axe de la vitesse, parallèlement au directeur) qui est différente de la conformation à l'équilibre (chaînes orientées perpendiculairement aux mésogènes). Cette expérience montre que le champ de cisaillement est capable de modifier le potentiel local d'interaction entre chaîne et mésogènes.

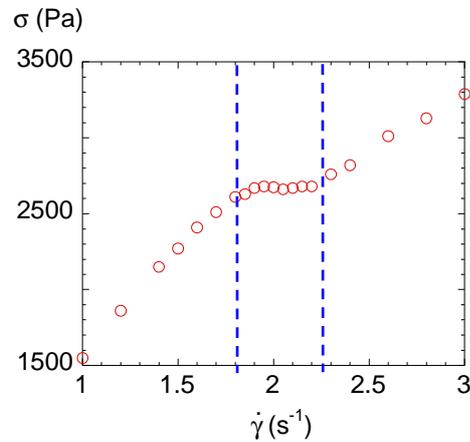
Les figures 1.16.a. et b. illustrent ces observations.



**Figure 1.16. :** **a.** Conformation oblate de la chaîne principale de polymère à l'équilibre ; **b.** Conformation prolate de la chaîne de polymère dans la phase nématique induite sous cisaillement dans la phase isotrope ;  $\vec{n}$  est le directeur,  $\vec{v}$  est la vitesse et  $\vec{z}$  l'axe neutre.

Enfin, la rhéologie non-linéaire du PCLP étudié en [48] révèle, comme dans le cas des systèmes lyotropes, l'existence d'un **plateau de contrainte** dans la courbe

d'écoulement en régime stationnaire. Les figures 1.14. et 1.17. illustrent l'apparente cohérence entre la signature théorique et expérimentale dans le cas des PCLP.



**Figure 1.17. :** Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire pour le polymère étudié en [48] à  $T-T_{NI}=+6.5^{\circ}C$ .

Cependant, il convient aussi de rappeler qu'un plateau de contrainte dans une courbe d'écoulement peut s'expliquer par d'autres phénomènes qu'une transition de phase hors équilibre.

L'origine moléculaire du plateau de contrainte peut aussi être due à la réduction des enchevêtrements [4,7], à une transition d'"enchevêtrement-désenchevêtrement" [28], à une transition de glissement, ou bien encore à la fracturation et l'éjection de l'échantillon pendant les mesures [31,56].

Par ailleurs, Fisher et Callaghan [54] ont montré que la phase nématique de forte viscosité peut être associée à un mécanisme de glissement à la paroi selon la température et la vitesse de cisaillement imposée. Pine et coll. [57] ont montré que des systèmes micellaires peuvent former des gels sous écoulement ("*shear-thickening*"). Pourquoi cette phase de forte viscosité n'est elle alors pas visible dans les courbes d'écoulement ?

## CONCLUSIONS

Il existe de nombreuses similarités entre la biréfringence induite dans les solutions micellaires et des PCLP. Il subsiste néanmoins de nombreuses questions ouvertes.

Comment ces différents évènements sont-ils reliés entre eux ?

Quelle est l'origine de cette biréfringence induite par le cisaillement ?

Par ailleurs, ce phénomène est observable, dans le cas des PCLP, à des températures bien supérieures à la transition isotrope-nématique ( $T-T_{NI}=\Delta T > 10^{\circ}\text{C}$ ). Est-il alors pertinent de considérer un effet purement prétransitionnel ? Nous étudierons la question au Chapitre II.

Les polymères, en particulier les PCLP, renferment donc des propriétés encore mal comprises et parfois très inattendues.

Contrairement au débat actuel focalisé sur le rôle des enchevêtrements et sur le comportement des polymères aux forts taux de cisaillements, nous montrerons que le cœur du problème se trouve vraisemblablement dans la gamme de temps où la dynamique des polymères est supposée être celle du régime d'écoulement. En effet, nous montrerons que les fondus ne se comportent pas comme des liquides, mais présentent un caractère élastique prédominant à basses fréquences.

Cette élasticité devrait nous permettre d'envisager une nouvelle approche pour comprendre l'origine physique de la phase induite par le cisaillement.

Par ailleurs, elle va bien au delà de la considération des polymères cristaux liquides, se généralisant aux polymères ordinaires et probablement à de nombreux systèmes complexes comme les solutions micellaires par exemple.

**N.B. : L'instrumentation et les protocoles expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail de thèse sont décrits dans l'Annexe B**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
- [2] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3<sup>rd</sup> edn. (John Wiley, NY, 1980);  
C.W. Macosko, *Rheology. Principles, measurements and applications* (Wiley, NY, 1994);  
M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics* (Oxford University Press, NY, 2004)
- [3] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3<sup>rd</sup> edn. Clarendon Press, Oxford
- [4] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Oxford University Press, NY, 1986)
- [5] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967)
- [6] P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
- [7] M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1789 (1978);  
M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 38 (1979)
- [8] R. G. Larson, et al., *J. Rheol.*, **47**, 809 (2003)
- [9] M. Baumgaertel, A. Schausberger, and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990)
- [10] M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21**, 667 (1983)
- [11] M. Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1946 (1987)
- [12] M. Rubinstein, E. Helfand, and D. S. Pearson, *Macromol.*, **20**, 822 (1987)
- [13] J. P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi, E. Cappelare, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 346 (1995);  
E. Cappelare, R. Cressely, J. P. Decruppe, *Colloid & Surfaces A*, **104**, 353 (1995);  
E. Cappelare, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner, *Phys. Rev. E*, **56**, 1869 (1997)
- [14] T. C. B. McLeish and R. C. Ball, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 1735 (1986)
- [15] G. Marrucci, N. Grizzuti, *Gazz. Chim. Ital.*, **118**, 179 (1988)
- [16] G. Marrucci, *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, **62**, 279 (1996);  
G. Ianniruberto, G. Marrucci, *J. Non-Newt Fluid. Mech.*, **65**, 241 (1996);  
G. Ianniruberto, G. Marrucci, *J. Non-Newt Fluid. Mech.*, **95**, 363 (2000);  
S.T. Milner, T.C.B. McLeish, A.E. Likhtman, *J. Rheol.*, **45**, 539 (2001);  
S.T. Milner, T.C.B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 725 (1998)
- [17] D.W. Mead, R. G. Larson, M. Doi, *Macromol.* **31**, 7895 (1998);  
A. E. Likhtman, T.C.B. McLeish, S.T. Milner, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4550 (2000)
- [18] M. E. Cates, T.C.B. McLeish, G. Marrucci, *Europhys. Lett.*, **21**, 451 (1993)
- [19] M. Bercea, C. Peiti, B. Simionescu, P. Navard, *Macromol.*, **26**, 7095 (1993)
- [20] W. P. Cox, E. H. Merz, *J. Polym. Sci.* **28**, 619 (1958)
- [21] G. Marrucci, G. Ianniruberto, *J. Non-Newt Fluid. Mech.*, **82**, 275 (1999)
- [22] C. C. Hua, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8176 (2000)
- [23] C. C. Hua, J. D. Schieber, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10018 (1998)
- [24] J. Bent et al., *Science*, **301**, 1691 (2003)
- [25] G. G. Fuller, *Optical Rheometry of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1995)
- [26] M. K. Endoh, S. Saito, and T. Hashimoto, *Macromol.*, **35**, 7692 (2002);  
K. Krishnan et al., *Langmuir*, **18**, 9676 (2002)
- [27] R. H. Somani et al., *Macromol.*, **35**, 9096 (2002)
- [28] P. Tapadia, S.-Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 198301 (2003);  
P. Tapadia, S.-Q. Wang, *Macromol.*, **37**, 9083 (2004)
- [29] P. Tapadia, S.-Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 016001 (2006)

- [30] F. Brochard-Wyart & P. G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **306** 699 (1988)
- [31] Y. W. Inn, K. F. Wissbrun, M. M. Denn, *Macromol.*, **38**, 9385 (2005)
- [32] T.C.B. McLeish, *Adv. Phys.*, **51**, 1379 (2002);  
R. Everaers, S.K. Sukumaran, G.S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian, K. Kremer, *Science*, **303**, 823 (2004);  
G. Marrucci, F. Greco, G. Ianniruberto, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 283 (1999)
- [33] A. E. Likhtman, *Macromol.*, **38**, 6128 (2005);  
R.G. Larson, *Macromol.*, **34**, 4556 (2001);  
N. Ch. Karayiannis, V. G. Mavrantzas, *Macromol.*, **38**, 8583 (2005)
- [34] R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, *Liq. Cryst.*, **13**, 233 (1993)
- [35] G. Marrucci, F. Greco, *Advances in Chem. Physics* (1993)
- [36] S.F. Rubin, R. M. Kannan, J.A. Kornfield, *Macromol.*, **28**, 3521 (1995)
- [37] V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, *Macromol.*, **31**, 7445 (1998)
- [38] R.M. Kannan, S.F. Rubin, J.A. Kornfield, C. Boeffel, *J. Rheo.*, **38**, 5 (1994);  
R.M. Kannan, J. A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, *Macromol.*, **26**, 2050 (1993)
- [39] V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, F. Boué, P. Davidson, P. Keller, J.P. Cotton, *Eur. Phys. J. E* **1**, 301 (2000)
- [40] J.L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2109 (1994);  
P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui, D. Collin, *Macromol.*, **32**, 1746 (1999)
- [41] P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193 (1971);  
L.D. Landau, *Collected Papers* (ed. D. Ter Haar), Gordon and Breach, New York (1965)
- [42] S. Hess, *Naturforsch Z.*, **31a** 1507 (1976) 1507;  
A. Onuki, K. Kawasaki, *Ann. Physics (N.Y.)*, **121** 456 (1979);  
P.D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A* **41**, 4578 (1990);  
P.D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A* **46**, 4966 (1992);  
S. Hess, P. Ilg *Rheologica Acta*, **44**, 465 (2005)
- [43] F.M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357 (1966).  
F.M. Leslie, *Archs. Ration. Mech. Analysis*, **28**, 265 (1968).
- [44] J.L. Ericksen, *Archs. Ration. Mech. Analysis*, **4**, 231 (1960),  
J.L. Ericksen, *Physics Fluids*, **9**, 1205 (1966)
- [45] O. Parodi, *J. Physique Paris*, **31**, 581 (1970)
- [46] H. See, M. Doi, R. Larson, *J. Chem. Phys.*, **92** 792 (1990);  
P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, *Phys. Rev. E*, **56**, 55 (1997);  
P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, *Phys. Rev. E*, **60**, 4397 (1999)
- [47] A. Wewerka, K. Viertler, D. Vlassopoulos, F. Stelzer, *Rheol. Acta*, **40**, 416 (2001)
- [48] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Nature (London)* **409**, 167 (2001)
- [49] C. Pujolle-Robic, P.D. Olmsted, L. Noirez, *Europhys. Lett.* **59**, 364 (2002)
- [50] C. Pujolle-Robic, *Thèse de l'Université Paris XI* (2002)
- [51] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, *Langmuir* **10**, 955 (1994)
- [52] J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Linder, *Europhys. Lett.* **25**, 521 (1994)
- [53] E. Cappelare, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, P. Lindner, *Phys. Rev. E*, **56**, 1869 (1997)
- [54] E. Fisher, P.T. Callaghan, *Europhys. Lett.*, **50**, 803 (2000);

- E. Fisher, P.T. Callaghan, *Phys. Rev. E*, **64**, 11501 (2001)
- [55] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Phys. Rev. E*, **68**, 061706 (2003)
- [56] M.M. Denn, *Ann. Rev. Fluid. Mech.* **33**, 265 (2001)
- [57] S. L. Keller, P. Boltenhagen, D. J. Pine, J. A. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2725 (1998)

## **Chapitre II**

# **De la biréfringence induite par cisaillement à l'identification d'un comportement élastique dans les fondus de polymères cristaux liquides**

La transition de phase induite par le cisaillement dans les fondus de polymères cristaux liquides en peigne (PCLP) [1-3] est l'un des effets les plus spectaculaires de non-linéarité dans les fluides complexes.

Nous allons montrer, dans un premier temps, que cette transition a lieu bien avant d'atteindre les temps caractéristiques de la dynamique des fluctuations d'orientation prétransitionnelles.

D'autre part, nous montrerons, par l'identification d'un phénomène de glissement dans les mesures de biréfringence, qu'il existe une cohésion dans les PCLP non enchevêtrés incompatible avec la description d'un fluide gouverné par une dynamique de Rouse. Il faudra donc envisager des temps plus longs.

L'étude de la relaxation dynamique est la méthode de choix pour déterminer les temps caractéristiques d'un système. Cette technique devrait montrer l'existence de modes de relaxation à basses fréquences, or d'après les études déjà réalisées [4], ce n'est pas le cas. Les fondus de PCLP sont supposés se comporter, d'un point de vue rhéologique, comme des polymères ordinaires, c'est à dire, montrer une zone d'écoulement à basses fréquences.

Nous allons montrer, au contraire, que lorsque la mesure est réalisée dans des conditions réellement non dissipatives, la réponse rhéologique du PCLP est fondamentalement différente de ce qui est habituellement décrit : le fondu **ne se comporte pas comme un liquide mais présente un caractère élastique prédominant** [5].

Nous déterminerons l'influence de grandeurs comme la température et l'amplitude de déformation sur la réponse élastique.

- Nous montrerons que cette cohésion macroscopique ne trouve son origine ni dans les propriétés mésomorphes, ni dans la dynamique prétransitionnelle.

- Nous montrerons que l'amplitude de déformation entraîne la diminution de la force de la réponse élastique faisant apparaître un comportement d'écoulement apparent.

- La détermination de la conformation des chaînes sous écoulement confirmera que des temps longs sont impliqués dans la dynamique du système.

- Nous confronterons nos résultats avec les études piezorhéologiques sur films minces.

Nous concluons ce chapitre en montrant que la sollicitation de cette cohésion et donc de ces temps longs est de nature à expliquer l'apparition de biréfringence induite par le cisaillement.

## Plan du Chapitre II

<b><u>PARTIE I : BIREFRINGENCE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT : PROPRIETE GENERALE</u></b>	
<b>DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE</b>	<b>40</b>
1.1 <u>ILLUSTRATION PAR L'EXEMPLE D'UN PCLP : LE PACN</u>	41
1.2. <u>EFFET DE LA TEMPERATURE</u>	43
1.3. <u>CONFRONTATION DES TEMPS CARACTERISTIQUES DE LA BIREFRINGENCE INDUITE AVEC LE TEMPS DE VIE DES FLUCTUATIONS D'ORIENTATION PRETRANSITIONNELLES</u>	45
1.4. <u>IDENTIFICATION D'UN PHENOMENE DE GLISSEMENT PAR LES MESURES DE BIREFRINGENCE</u>	46
1.4.1. EFFET DE L'EPaisseur SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE	46
1.4.2. INTERPRETATION EN TERMES DE TRANSITION DE GLISSEMENT	48
<b><u>PARTIE II : ETUDE DE LA RELAXATION DYNAMIQUE : REVELATION D'UN CARACTERE ELASTIQUE FONDAMENTAL DES PCLP</u></b>	<b>52</b>
2.1. <u>MISE EN EVIDENCE D'UNE ANOMALIE A BASSES FREQUENCES</u>	54
2.2. <u>QUELLES SONT LES GRANDEURS QUI INFLUENCENT LA REPOSE ELASTIQUE ?</u>	57
2.2.1. INFLUENCE DE LA PHASE ET DE LA TEMPERATURE SUR LA REPOSE ELASTIQUE	57
2.2.2. INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION SUR LA REPOSE ELASTIQUE	59
2.2.2.1. Mise en évidence du caractère non linéaire du plateau élastique	59
2.2.2.2. Modélisation du comportement élastique	61
2.3. <u>CONFORMATION DES CHAINES DU PACN DANS LA PHASE ISOTROPE SOUS ECOULEMENT PAR DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES</u>	63
2.4. <u>CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LES ETUDES PIEZORHEOLOGIQUES SUR FILMS MINCES</u>	65
2.5. <u>CONCLUSIONS</u>	67

## **PARTIE I**

### **BIREFRINGENCE INDUITE PAR CISAILLEMENT :**

#### **PROPRIETE GENERIQUE DES**

#### **POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE**

Lorsque les temps de vie qui définissent la dynamique d'un matériau sont relativement lents, un simple cisaillement macroscopique peut entrer en compétition avec cette dynamique, révélant alors ses temps caractéristiques, par l'apparition d'un comportement non-linéaire.

En effet, soient un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé, et  $\tau$  le temps de relaxation du système, le rapport du temps lié à la structure du fluide et du temps associé au cisaillement ( $1/\dot{\gamma}$ ) définit un nombre sans dimension, le nombre de Deborah :

$$D_e = \dot{\gamma} \cdot \tau$$

Plus le nombre de Deborah est petit et plus le système apparaît fluide.

En effet, si  $D_e \ll 1$ , le temps caractéristique de l'écoulement est beaucoup plus grand que le temps caractéristique microscopique. Par conséquent, le fluide a le temps de relaxer avant même de ressentir les effets du cisaillement : il n'y aura pas d'interaction entre la dynamique du matériau et l'écoulement. C'est le cas des fluides dit simples.

En revanche, si  $D_e \sim 1$ , la dynamique du fluide n'a pas le temps de relaxer. L'organisation interne peut être modifiée par le cisaillement, et modifier à son tour le comportement macroscopique du fluide. Il y a alors interaction entre la dynamique du fluide et l'écoulement : le régime non-linéaire est atteint.

La biréfringence induite par le cisaillement dans les fondus de polymères cristaux liquides en peigne [1,2,3] relève typiquement de ce mécanisme de non-linéarité (cf. illustration ci-dessous).



Illustration de la phase induite par cisaillement en phase isotrope d'un polymère cristal liquide en peigne. Observation entre polariseurs croisés et lumière blanche : apparition des couleurs de Newton pour des taux de cisaillement croissants.

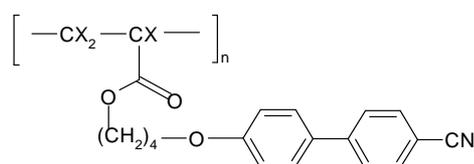
Nous rappelons qu'elle est observée :

- indépendamment de la masse moléculaire du polymère
- indépendamment de la nature du squelette du polymère cristal liquide (acrylate, méthacrylate, siloxane).
- avec des mésogènes variés (cyanobiphényl, benzoate de phényle) donnant lieu à différentes mésophases.
- enfin, la biréfringence induite peut être observée loin de la température d'isotropisation et de la température de transition vitreuse ce qui ajoute à son caractère générique la singularité d'une propriété *a priori* non prétransitionnelle.

### 1.1. ILLUSTRATION PAR L'EXEMPLE D'UN PCLP : LE PACN

Sur la base du polymère PACN décrit ci-après, nous allons dresser la cartographie des événements qui sont révélés successivement par le cisaillement et ainsi situer la gamme temporelle où la biréfringence induite est observée.

La synthèse du monomère a été réalisée au laboratoire [3]. La polymérisation a ensuite été effectuée par "Polymer Expert SA" à Bordeaux par polymérisation radicalaire contrôlée afin d'obtenir des polymères de faible indice de polydispersité  $I$ . La formule chimique développée du PACN est représentée ci-dessous.



$M_w=91\ 000\text{g.mol}^{-1}$   
 $I=M_w/M_n=1.1$   
 $n=270$

où X=H ou D

Le polymère ne présente qu'une phase nématique :

*I(isotrope) - 119°C - N(nématique) - 30°C - état vitreux.*

$T_{NI}$ , la température de transition isotrope-nématique, est déterminée par observation au microscope entre polariseurs croisés en augmentant la température.

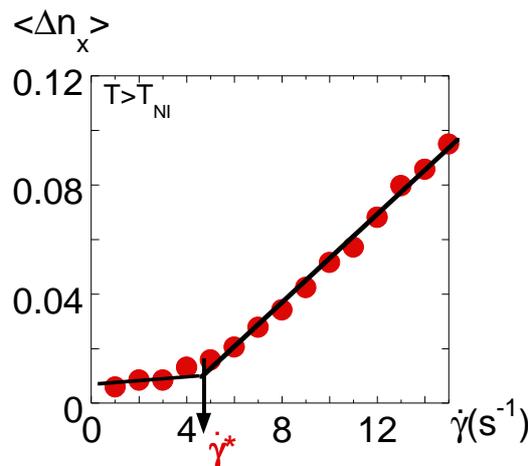
L'étude rhéo-optique du PACN a été conduite à taux de cisaillement imposé dans la cellule de cisaillement *LINKAM* (Annexe B). L'homogénéité thermique, inférieure à 0.1°C, est un point essentiel pour caractériser les transitions de phase. La biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  est mesurée dans le plan d'observation (vitesse, axe neutre) et est moyennée sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

- A  $T < T_{NI}$  et  $\dot{\gamma} = 0$ , la phase nématique présente les défauts caractéristiques de type Schlieren [6,7]. La biréfringence provient essentiellement des domaines constitués par les greffons cristaux liquides orientés (polarisation des noyaux biphényls) attachés à la chaîne. Dans tout ce qui suit, **la contribution de la chaîne à la biréfringence statique ou induite sera considérée comme négligeable.**

- A  $T > T_{NI}$  et  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}^*$ , la phase isotrope cisailée à faible taux de cisaillement apparaît noire entre polariseurs croisés.

- A  $T > T_{NI}$  et  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$ , en cisillant la phase isotrope au delà d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$ , une biréfringence uniforme apparaît. La faible polydispersité du polymère exclut tout étirement sélectif des chaînes selon leurs masses moléculaires [8].

La figure 2.1. illustre cette évolution à  $T - T_{NI} = +1^\circ\text{C}$ .



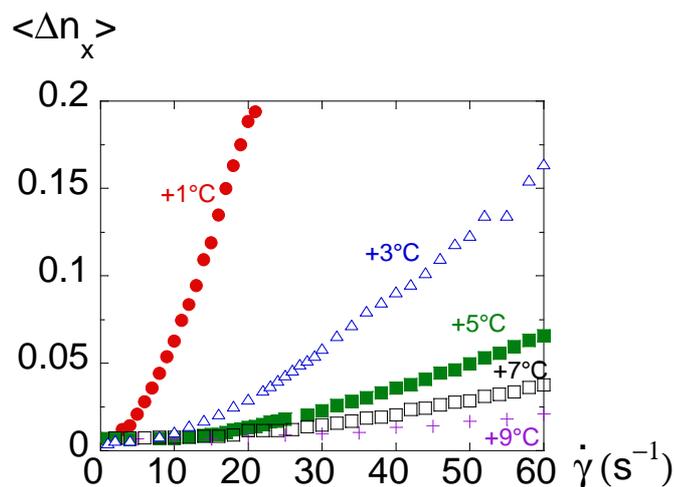
**Figure 2.1.** : Evolution de la biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  à  $T - T_{NI} = \Delta T = +1^\circ\text{C}$  et  $e = 100 \mu\text{m}$ .

L'évolution de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement montre un caractère fortement non linéaire.

L'intensité lumineuse transmise est maximale lorsque l'axe des polariseurs forme un angle de  $45^\circ$  avec l'axe de la vitesse. En tournant les polariseurs croisés, la biréfringence diminue jusqu'à s'annuler lorsqu'un des axes des polariseurs s'aligne avec la vitesse. Le système possède donc un axe préférentiel qui est celui de la vitesse. Dans le plan d'observation (vitesse, axe neutre), on identifiera donc la biréfringence à une phase nématique orientée selon l'axe de la vitesse. Toutes les courbes de biréfringence présentées sont mesurées avec l'axe des polariseurs à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de la vitesse. La biréfringence est extraite de la relation  $I/I_0 = \sin^2(\langle \Delta n_x \rangle \cdot e \cdot \pi / \lambda)$  où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $I$  l'intensité mesurée par la photodiode,  $I_0$  l'intensité transmise par la cellule vide entre polariseurs parallèles et  $\lambda$  la longueur d'onde de  $4700 \text{ \AA}$ . Il s'agit d'une valeur moyennée sur toute l'épaisseur (pondérée par la fraction de phase isotrope et de biréfringence induite).

## 1.2. EFFET DE LA TEMPERATURE

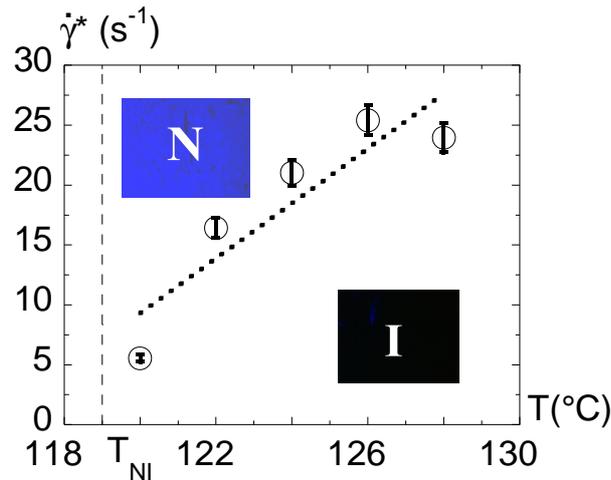
La figure 2.2. reporte l'évolution de la biréfringence de  $\Delta T = T - T_{NI} = +1^\circ\text{C}$  à  $+9^\circ\text{C}$  pour une épaisseur  $e$  de  $100 \mu\text{m}$ .



**Figure 2.2. :** Evolution de la biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  du PACN en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  à  $\Delta T = (\bullet) +1^\circ\text{C}$ ,  $(\Delta) +3^\circ\text{C}$ ,  $(\blacksquare) +5^\circ\text{C}$ ,  $(\square) +7^\circ\text{C}$ ,  $(+) +9^\circ\text{C}$  au delà de  $T_{NI}$  ( $119^\circ\text{C}$ ) à une épaisseur  $e = 100 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 4700 \text{ \AA}$

Deux régimes sont clairement identifiés quelle que soit la température. Le régime des bas taux de cisaillement dépend très faiblement du taux de cisaillement imposé et la biréfringence mesurée reste proche du seuil de détection. Ce régime correspond à l'effet conventionnel de l'écoulement sur les fluctuations d'ordre orientationnel.

Il s'agit de la phase paranématique [9] encore appelée biréfringence d'écoulement [7]. Le second régime est défini par une croissance abrupte et quasi linéaire de la biréfringence au delà d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$ . Ce comportement fortement **non-linéaire** est analogue à une transition de phase hors équilibre de type premier ordre, caractérisée par une texture exempte de défauts [1]. Plus la température est élevée, plus ce taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  augmente. Cet effet est illustré en reportant  $\dot{\gamma}^*$  en fonction de la température sur la figure 2.3.  $\dot{\gamma}^*$  est déterminé par l'intersection des deux régimes (ligne de base et tangente à la courbe du second régime) (figure 2.1.).



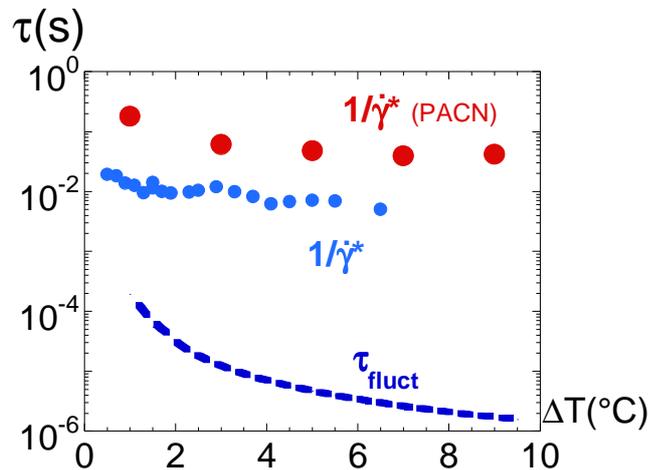
**Figure 2.3.** : Diagramme de phase hors-équilibre du PACN : évolution du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  en fonction de la température à  $\Delta T = +1^\circ\text{C}$ ,  $+3^\circ\text{C}$ ,  $+5^\circ\text{C}$ ,  $+7^\circ\text{C}$ ,  $+9^\circ\text{C}$  et  $e = 100 \mu\text{m}$ . Les photos en inserts représentent la phase isotrope et la phase nématique induite entre polariseurs croisés. Le directeur est aligné selon la direction de la vitesse.

### 1.3. CONFRONTATION DES TEMPS CARACTERISTIQUES DE LA BIREFRINGENCE INDUITE AVEC LE TEMPS DE VIE DES FLUCTUATIONS D'ORIENTATION PRETRANSITIONNELLES

L'inverse du taux de cisaillement critique ( $1/\dot{\gamma}^*$ ) définit un temps caractéristique  $\tau^*$  (hors-équilibre). Dans la gamme de température étudiée,  $\tau^*$  est de l'ordre du dixième au centième de seconde. Ces temps sont **très supérieurs** à la **dynamique prétransitionnelle** [10]. En effet, alors que  $1/\dot{\gamma}^*$  ( $\Delta T = +1^\circ\text{C}$ ) = **0.1 s**, le temps de vie des fluctuations prétransitionnelles  $\tau_{\text{fluct}}$  (mesuré par effet Kerr par Reys et al. [10] sur un PCLP analogue au PACN) est de l'ordre de  $\tau_{\text{fluct}}(\Delta T = +1^\circ\text{C}) = \mathbf{10^{-4} \text{ s}}$  !

$\tau^*$  est **1000 fois supérieur** à  $\tau_{\text{fluct}}$ , ce qui exclut tout couplage avec ces fluctuations d'ordre orientationnel prétransitionnel. Cet écart s'amplifie à mesure que la température augmente (car le temps de vie des fluctuations prétransitionnelles diminue plus vite).

La figure 2.4. représente l'évolution de  $\tau^*$  et de  $\tau_{\text{fluct}}$  [10] en fonction de la température et illustre l'incompatibilité de l'évolution en température des deux temps caractéristiques.



**Figure 2.4.** : Evolution des temps caractéristiques en fonction de l'écart à la température de transition Isotrope-Nématique  $T-T_{\text{NI}}=\Delta T$  :

$\tau_{\text{fluct}}$  (- - -) (de l'étude par effet Kerr [10]) et  $\tau^*=1/\dot{\gamma}^*$  :

-  $\tau^*(\text{PACN})$  (●) : polymère de cette étude (PACN)

-  $\tau^*(\text{PA}_6\text{CN})$  (●) [11] (de l'étude par effet Kerr [10], échantillon prêté par P. Martinoty)

$\tau_{\text{fluct}}$  montre une divergence exponentielle aux abords de  $T_{\text{NI}}$ . Ce résultat est confirmé par la détermination de  $\dot{\gamma}^*$  à partir du même polymère que celui utilisé pour la caractérisation de  $\tau_{\text{fluct}}$  par effet Kerr. La biréfringence est donc induite par le cisaillement avant d'atteindre la dynamique des fluctuations d'orientation prétransitionnelle et cela, à **plus de 10°C au dessus de  $T_{\text{NI}}$ . Quelle est donc l'origine de ces temps longs ?**

Ces temps longs révèlent des connections non prédites entre les chaînes. Comment s'explique cette cohésion ?

Nous allons voir dans le paragraphe suivant, que la variation de l'épaisseur a un effet déterminant sur le comportement asymptotique de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement.

## 1.4. IDENTIFICATION D'UN PHENOMENE DE GLISSEMENT PAR LES MESURES DE BIREFRINGENCE

### 1.4.1. EFFET DE L'ÉPAISSEUR SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE

La figure 2.5. illustre l'évolution de la biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  pour des épaisseurs allant de 75 à 125  $\mu\text{m}$ , à  $\Delta T = +1^\circ\text{C}$  au dessus de  $T_{\text{NI}}$ .

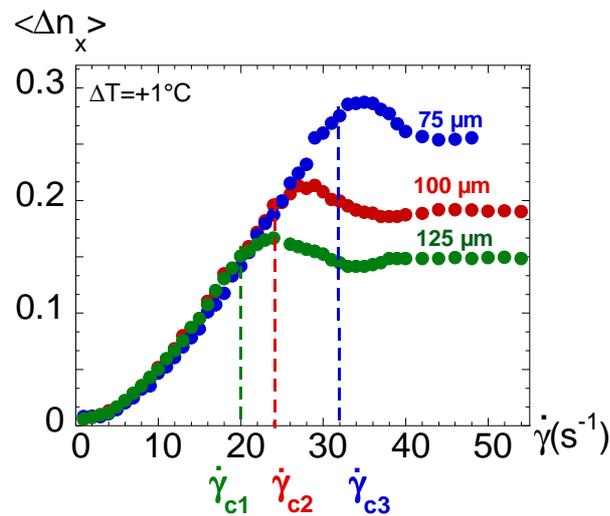


Figure 2.5. : Evolution de la biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  du PACN à différentes épaisseurs (●) 75  $\mu\text{m}$  (●) 100  $\mu\text{m}$  (●) 125  $\mu\text{m}$  et à  $\Delta T = +1^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 4700 \text{ \AA}$

Un premier régime est caractérisé par la superposition de la biréfringence de 0 à 20 s<sup>-1</sup> pour les trois épaisseurs choisies. Au delà d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  (taux de cisaillement à partir duquel la biréfringence induite n'évolue plus linéairement), les courbes ne se superposent plus, mais passe par un "overshoot" avant de saturer à un plateau de biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle_e$ . Le gradient de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  se décale vers les hauts taux de cisaillement et la biréfringence au plateau de saturation augmente à mesure que l'épaisseur diminue. Le tableau 2.1. rassemble les gradients de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_{c1}$ ,  $\dot{\gamma}_{c2}$  et  $\dot{\gamma}_{c3}$  correspondant respectivement aux épaisseurs 125, 100 et 75  $\mu\text{m}$  ainsi que les vitesses critiques  $v_c$  auxquelles correspondent ces cisaillement ( $v_c = \dot{\gamma}_c \cdot e$ ).

**Tableau 2.1.** : Gradient de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  et vitesse critique  $v_c$  associée

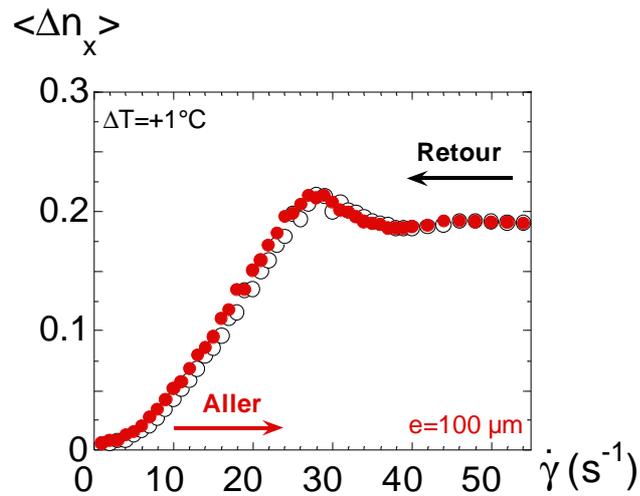
e	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$v_c$ (mm.s <sup>-1</sup> )
75 $\mu\text{m}$	32	2.4
100 $\mu\text{m}$	24	2.4
125 $\mu\text{m}$	20	2.5

Les vitesses critiques sont très proches voire identiques pour les différentes épaisseurs. Cette observation montre que c'est une vitesse critique et non pas une contrainte critique qui est le paramètre pertinent pour décrire la transition dynamique.

Par ailleurs, l'overshoot n'est pas du à un effet transitoire. En effet, les mesures ont été réalisées dans une gamme de temps d'acquisition suffisamment longue (100-900 s) pour observer la stabilité du signal.

Enfin, la courbe de biréfringence mesurée pour des taux de cisaillement croissants est totalement superposable avec celle mesurée pour des taux de cisaillement décroissants.

La figure 2.6. rassemble ces deux courbes.



**Figure 2.6.** : Evolution de la biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  du PACN ( $e=100 \mu\text{m}$ ,  $\Delta T=+1^\circ\text{C}$ ,  $\lambda=4700 \text{ \AA}$ ) mesurée à  $\dot{\gamma}$  croissant ( $\bullet$ ) (Aller) et  $\dot{\gamma}$  décroissant ( $\circ$ ) (Retour)

Aucune hystérèse n'est observée. Quel sens donner à la saturation de la biréfringence ? Pourquoi l'intensité au plateau de saturation de la biréfringence dépend-elle de l'épaisseur de l'échantillon ? A quoi est dû l'overshoot ?

#### 1.4.2. INTERPRÉTATION EN TERMES DE TRANSITION DE GLISSEMENT

Les dépendances conjuguées de  $\dot{\gamma}_c$  et de  $\langle \Delta n_x \rangle_e$  vis à vis de l'épaisseur de l'échantillon montrent que ce ne sont plus les propriétés intrinsèques du matériau qui sont caractérisées.

Nous proposons d'interpréter ces observations en terme d'une transition vers un état de glissement macroscopique à la paroi. L'overshoot décrit alors très probablement un niveau de contrainte seuil atteint par le polymère avant d'entrer dans cette transition de glissement qui se traduit alors par le plateau de biréfringence.

Cet overshoot présente une grande analogie avec le "spurt effect" [12] qui se produit en général dans le cas du cisaillement des polymères très enchevêtrés.

Le gradient de cisaillement appliqué est tel que :  $\dot{\gamma} = \frac{v}{e}$ . Dans le cas d'un glissement, le taux de cisaillement ressenti par l'échantillon est inférieur au taux de cisaillement

appliqué. Le système accepte de se déformer jusqu'à atteindre une vitesse critique qui correspond à la vitesse maximale  $v_m$  du fluide avant de se décrocher de la paroi. Le glissement a lieu lorsque la chaîne sous tension perd le contact adhésif avec la surface créant une couche de glissement infiniment mince, subissant un taux de cisaillement extrêmement élevé.

Deux mécanismes principaux ont été évoqués dans la littérature dans le cas des **polymères enchevêtrés** [13,14].

Le glissement peut intervenir par rupture d'adhésion qui se produit lorsqu'il n'y a plus d'adsorption entre le polymère et la paroi (couche localisée sur la surface) [13,15].

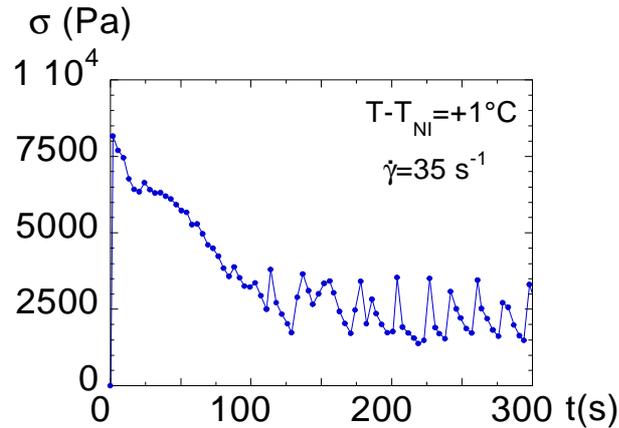
L'autre scénario est la rupture de cohésion [16] (couche localisée près de la surface). Cette rupture s'explique par le désenchevêtrement entre les chaînes adsorbées et les chaînes du mélange. La localisation du glissement est en générale difficile car elle dépend de la nature du polymère, de son architecture moléculaire, de son indice de polydispersité et bien sûr du type d'interaction établie entre le polymère et le support.

Or il est utile de souligner que nous envisageons ici un mécanisme de glissement, à des échelles macroscopiques, dans le cas d'un polymère non-enchevêtré. La rupture d'adhésion semble donc être l'approche la plus pertinente.

Par ailleurs, la superposition des courbes "Aller" et "Retour" montre que la transition de glissement est totalement réversible et que le milieu s'autocicatrise après le franchissement de l'overshoot puisque la même évolution de la biréfringence est retrouvée. Cette réversibilité suggère fortement que le glissement est interfacial et que l'épaisseur de polymères affectée par le glissement se comporte comme un ensemble de points de contact présentant une polydispersité de dynamique vis à vis de la surface. Les points de contacts adhésifs se reforment lors du processus "Retour".

Ce phénomène de glissement est la signature de **propriétés cohésives**, c'est à dire que ce polymère **non enchevêtré** se comporte comme un **réseau de nœuds élastiques** vis à vis de l'interface polymère-substrat. Cette propriété de glissement illustrée par les mesures de biréfringence corrobore l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps (mesures en rhéologie non linéaire sur ce même PCLP [17]). L'évolution temporelle de la contrainte, reportée sur la figure 2.7., a en effet montré un comportement incompatible avec celui d'un fluide gouverné par une dynamique de Rouse : à partir d'un taux de cisaillement critique, la contrainte est caractérisée par des

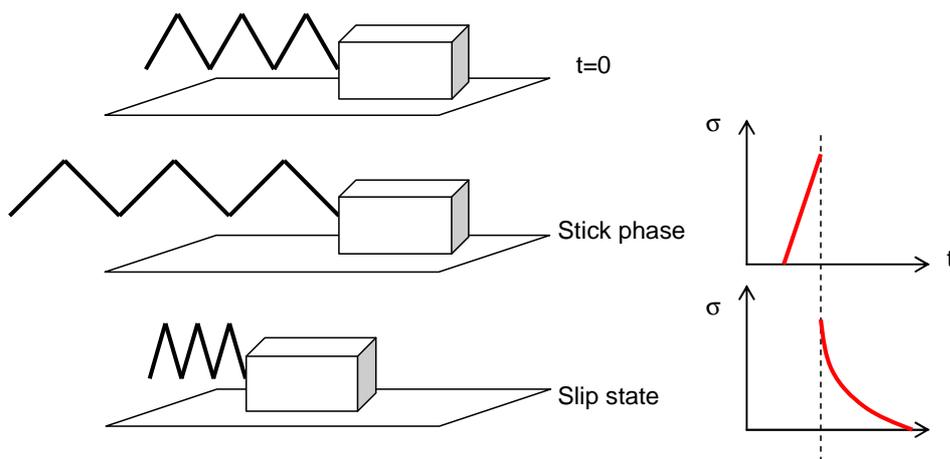
oscillations périodiques autoentretenues.



**Figure 2.7.** : Evolution temporelle de la contrainte du PACN à  $T-T_{NI}=+1^{\circ}\text{C}$  en réponse à un taux de cisaillement de  $35\text{ s}^{-1}$  [17] (géométrie plan-plan en aluminium : diamètre :  $\varnothing=12\text{ mm}$ , épaisseur :  $e=1\text{ mm}$ )

Ces oscillations indiquent que le polymère ne se comporte plus comme un fluide newtonien. Dans le cas des polymères enchevêtrés, ce mécanisme est attendu au delà d'un taux de cisaillement critique où la déformation visqueuse n'est plus possible et laisse place à un état de friction interfacial. L'excès d'énergie est alors dissipé par un mécanisme de glissement.

L'asymétrie des oscillations évoque typiquement un phénomène de "*stick-slip*". Au cours de ce processus, la couche de glissement relaxe et recolle au substrat. Le mécanisme de *stick-slip* est représenté par le modèle "*spring box*" [18] (figure 2.8.).



**Figure 2.8.** : Illustration du modèle *spring-box*

L'étape de collage ("*stick phase*") se traduit par l'augmentation de la contrainte. L'étape de glissement ("*slip state*") est à l'origine de la décroissance abrupte de la contrainte due à la perte de l'ancrage du polymère sur son substrat.

Ce mécanisme de *stick-slip* prend place lorsque **les forces de cohésion du polymère sont supérieures aux forces d'ancrage.**

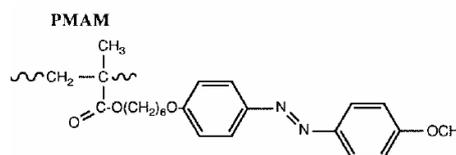
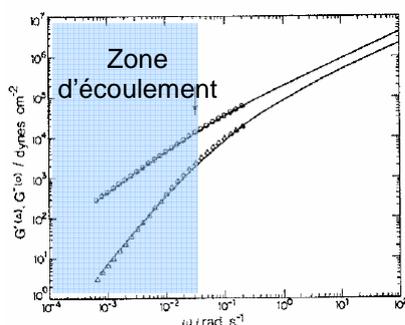
Le PACN, **non enchevêtré**, présente donc des propriétés d'écoulement caractéristiques des **polymères enchevêtrés**. Ce phénomène est une belle illustration qui, d'une part, **contredit** l'idée que seuls les polymères enchevêtrés peuvent violer la condition de non glissement au delà d'une contrainte critique et, d'autre part, confirme que le polymère renferme une forte cohésion, associés à de longs temps de relaxation.

Convaincus qu'il existe des temps longs non identifiés à l'échelle macroscopique, les spectres de relaxation dynamiques seront réexaminés car il nous semble incompatibles avec le régime d'écoulement conventionnellement observé à basses fréquences.

## PARTIE II

### ETUDE DE LA RELAXATION DYNAMIQUE : REVELATION D'UN CARACTERE ELASTIQUE FONDAMENTAL DES PCLP

Les faits expérimentaux que sont l'apparition de biréfringence induite sous écoulement, l'identification d'un régime de glissement à taux de cisaillement élevés dans les courbes de biréfringence, et l'observation d'une contrainte oscillante non amortie sous cisaillement montre que l'approche conventionnelle en terme de temps de relaxation (temps de Rouse, reptation, fluctuations prétransitionnelles) est impuissante à décrire ces phénomènes. En effet, tous les événements décrits plus haut se produisent avant même d'avoir sollicité les temps de relaxation conventionnels du système. L'étude de la relaxation dynamique est par excellence la méthode de détermination des temps caractéristiques d'un système. Cette technique devrait montrer l'existence de mode de relaxation à basses fréquences, or d'après les études déjà réalisées [4], ce n'est pas le cas. Les fondus de PCLP, et en particulier dans la phase isotrope, sont supposés se comporter, d'un point de vue rhéologique, comme des polymères ordinaires, c'est à dire, montrer une zone d'écoulement à basses fréquences. La figure 2.9. illustre la courbe maîtresse des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  dans la phase isotrope d'un polymère cristallin en peigne étudié par R.H. Colby *et al.* [4].



Ref. [4]: les auteurs concluent :

“At low frequencies, the data exhibit the terminal response characteristic of all viscoelastic liquids”

**Figure 2.9. :** Courbe maîtresse du PMAM (formule à droite) ( $T_{NI}=132^{\circ}\text{C}$ ) dans sa phase nématique (traits pleins) et dans sa phase isotrope (symboles ouverts),  $T_{ref}=103^{\circ}\text{C}$ . La flèche indique l'inverse du temps de relaxation (géométrie de cisaillement plan-plan  $\varnothing=25$  mm, épaisseur non mentionnée). Figure extraite de la réf. [4] R.H. Colby *et al.*

Nous allons montrer dans ce qui suit, que la réponse rhéologique du polymère est fondamentalement différente de ce qui est habituellement décrit, lorsque la mesure est réalisée dans de strictes conditions de non glissement.

Ces conditions sont *sine qua non* à l'obtention de la réponse dynamique caractéristique du système. La mesure obtenue doit résulter de la déformation appliquée (causalité), mais cette déformation ne doit en aucun cas altérer les propriétés du matériau (linéarité). Ce double principe (causalité-linéarité) implique que les parties réelles et imaginaires de la mesure sont liées (relations de Kramers-Kronig) [19]. Il indique également que la mesure doit être linéaire dans tout le domaine des fréquences étudié.

Expérimentalement, le matériau est sondé en appliquant une déformation oscillante d'amplitude  $\gamma$  et de pulsation  $\omega$  telle que :

$$\gamma(t) = \gamma \cdot \sin(\omega t)$$

La contrainte résultante d'amplitude  $\sigma$ , mesurée par le capteur est telle que :

$$\sigma(t) = \sigma \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

avec  $\delta$  le déphasage (angle de perte). Ce déphasage représente la perte d'énergie associée au caractère visqueux du matériau.

Le test de validité permettant de s'assurer que le matériau n'est pas déstructuré, et donc que les propriétés intrinsèques du matériau sont caractérisées, est la proportionnalité entre la déformation imposée et la contrainte résultante, que l'on écrit conventionnellement :  $\frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma} = \text{constante}$ .

Cette linéarité entre  $\sigma$  et  $\gamma$  doit être établie dans tout le domaine de fréquence. Le coefficient de proportionnalité définit le module viscoélastique complexe du matériau  $G^*$ .

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma} = \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \cos \delta \cdot \sin(\omega t) + \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \sin \delta \cdot \cos(\omega t) = G^* = G' \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \cos(\omega t)$$

Ce qui donne en notation complexe :  $G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$  où :

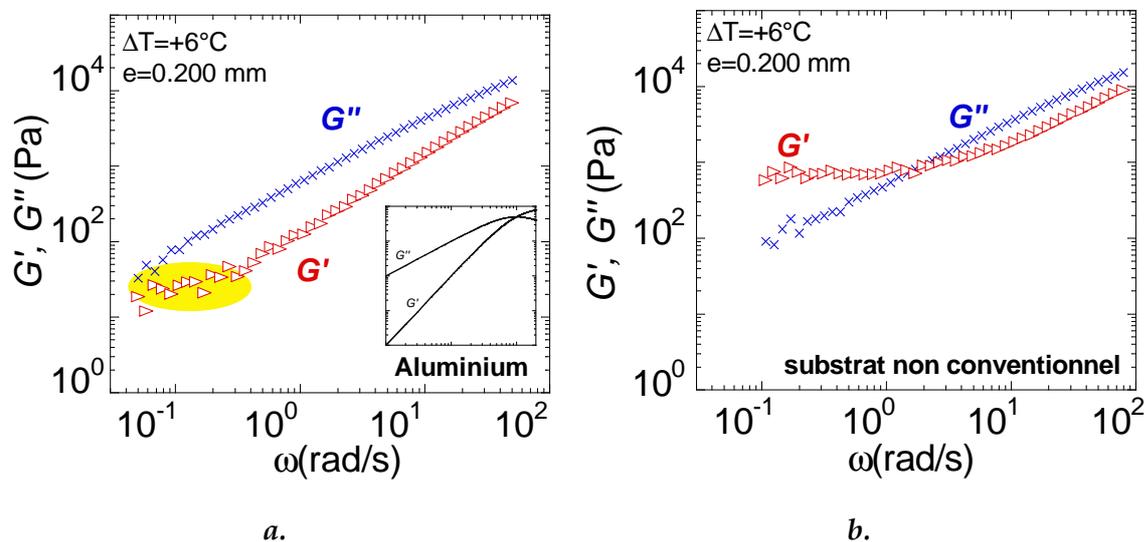
- $G'$  est le module d'accumulation, ou le **module élastique** car en phase avec la déformation.
- $G''$  est le module de perte, ou le **module visqueux** car en quadrature avec la déformation.

Par contre, dès lors que la contrainte n'est plus proportionnelle à la déformation  $\frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma} \neq cste = f(\gamma)$ , des phénomènes comme le glissement ou la déstructuration du matériau sont mis en jeu (régime des déformations non-linéaires).

## 2.1. MISE EN EVIDENCE D'UNE ANOMALIE A BASSES FREQUENCES [5] [*Europhys. Lett.*, **72**, 983 (2005)]

L'expérience est réalisée à l'aide d'un rhéomètre conventionnel à déformation imposée (ARES, TA INSTRUMENTS). Avant de débiter les mesures, les polymères sont placés sur les substrats à l'état fondu, à au moins 100°C au delà de  $T_g$  et thermalisés pendant plusieurs heures.

Les figures 2.10.a. et b. représentent l'évolution des modules dynamiques de stockage  $G'(\omega)$  et de dissipation  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence, loin au dessus de  $T_{NI}$ , à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$ , dans les conditions d'expérimentation standard de la rhéologie (plan-plan en aluminium) et en utilisant un substrat non conventionnel respectivement.



**Figure 2.10.** : Evolution des modules élastique  $G'(\omega)$  et visqueux  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence du PACN à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$ , après un délai de  $4 \cdot 10^4$  s.  
 Géométrie de cisaillement plan-plan (diamètre :  $\varnothing = 10$  mm, épaisseur :  $e = 0.200$  mm,  $\gamma = 1\%$ ) :  
**a. aluminium.** L'insert représente le comportement terminal d'écoulement attendu pour tous les polymères non réticulés au delà de  $T_g$  (modèle de Maxwell)  
**b. substrat non conventionnel**

La figure 2.10.a. montre à basses fréquences (temps longs), à la fin du comportement d'écoulement conventionnel (insert de la fig. 2.10.a.), un plateau (ellipse jaune) qui est généralement attribué au bruit de fond de l'appareil.

Nous avons fait l'hypothèse qu'il s'agissait d'une réponse élastique du matériau et que cette réponse pouvait être optimisée en améliorant l'interaction du polymère sur le substrat.

Une propriété de type élastique ne peut être révélée qu'en garantissant des conditions d'adhésion optimales du produit sur le support, en évitant tout mécanisme de glissement. Les conditions de glissement sont déterminées par la nature des interactions entre le substrat et le matériau. Il est connu que les cristaux liquides possèdent intrinsèquement de fortes aptitudes à s'ancrer sur différents substrats [6,20].

Les spectres de relaxation des figures 2.10.a. et b. ont été mesurés dans des conditions expérimentales identiques (température, délai avant la mesure, amplitude de déformation, épaisseur de l'échantillon et diamètre de la géométrie de cisaillement). Seule la nature du substrat est différente. La comparaison des spectres montre que l'évolution du module élastique  $G'$  est considérablement influencé par la nature du substrat utilisé. En effet, le comportement d'écoulement (fig. 2.10.a.) est remplacé par un plateau élastique à basses fréquences lorsque les interactions entre le polymère et le substrat sont optimisées (fig. 2.10.b.) [5].

Avant toutes choses, il convient d'écarter toute interprétation du plateau élastique en terme de réticulation même partielle du produit qui donnerait lieu à un fondu hétérogène. La masse moléculaire moyenne a été contrôlée avant et après les mesures rhéologiques par chromatographie d'exclusion stérique. Aucun élargissement de la distribution n'a été observé. La solubilité totale du produit a été vérifiée et obtenue en bon solvant (THF). Par ailleurs, l'observation microscopique (grossissement  $\times 200$ ) réalisée après les mesures exclut la formation de réticulats. Toute interprétation en terme de micro réticulats est d'ores et déjà exclue.

La méthode de détermination des propriétés rhéologiques utilisant ces surfaces de nature différente a fait l'objet d'un dépôt de brevet CEA [21]. Il ne sera pas possible de divulguer, dans le cadre de cette thèse, la nature du substrat utilisé. Dans toute la suite, nous appellerons ces substrats "surfaces interactives". Les surfaces interactives sont caractérisées par une énergie de surface très supérieure à celle de l'aluminium ou

de l'acier inoxydable [21] habituellement utilisés dans les expériences de rhéologie conventionnelle. Par ailleurs, les propriétés des surfaces interactives ne sont pas dues à un quelconque traitement chimique ou mécanique.

En utilisant les surfaces interactives, la réponse rhéologique est mieux sondée car les modules du plateau élastique sont supérieurs. Des modules plus faibles, comme dans le cas des surfaces en aluminium, indiquent qu'un contact partiel entre le polymère et le support sont établis et que les conditions de **non glissement** ne sont pas totalement remplies.

Pour pouvoir observer cette réponse élastique, le produit doit être thermalisé à des températures allant de 70°C à 100°C au delà de la température de transition vitreuse  $T_g$  et un délai de  $4 \cdot 10^4$  s avant de débiter l'expérience est préconisé. En effet, si ce délai est trop court (par exemple 3600 s), la réponse rhéologique obtenue avec les surfaces interactives est le comportement conventionnel d'écoulement !

Cette observation suggère donc que **lorsque la mesure n'est pas optimisée, la réponse conventionnelle est obtenue !**

Dans toute la suite nous adopterons le protocole [21] qui permet d'obtenir le plateau élastique. Les supports en aluminium, en inox ou en quartz serviront pour les mesures comparatives.

Ce plateau est obtenu dans des conditions parfaitement reproductibles et pour toutes les mesures, nous nous sommes assurés que les **couples mesurés** par le capteur sont **bien supérieurs** à la **limite de sensibilité** annoncée par le constructeur (0.02 g.cm) (ARES, TA-Instruments). Par ailleurs, le plateau élastique à basses fréquences est obtenu indépendamment de la géométrie de cisaillement. Cette réponse élastique macroscopique est d'autant plus surprenante qu'elle n'avait jamais été identifiée par les études rhéologiques conventionnelles précédentes [4].

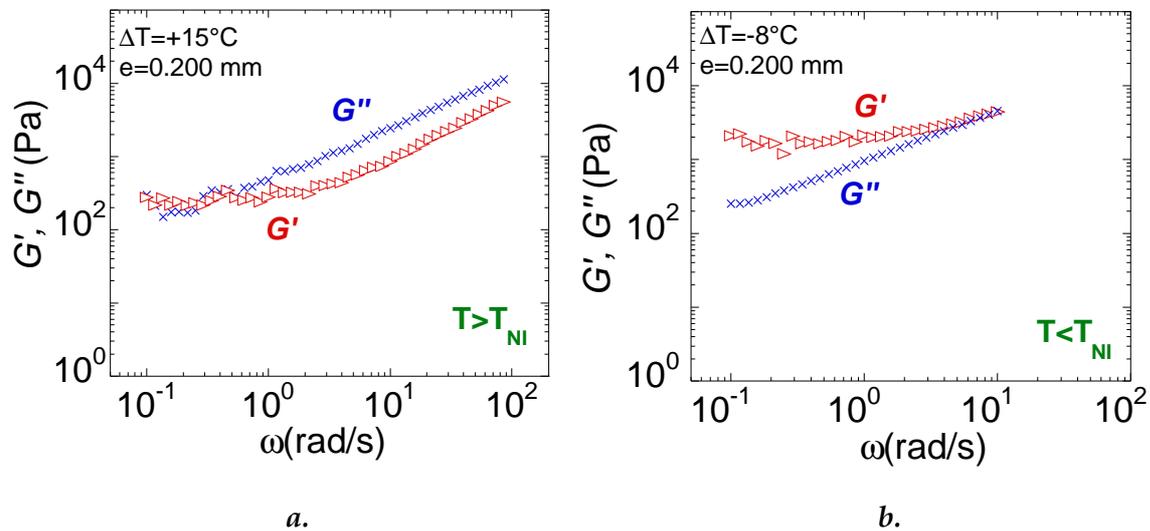
Cette élasticité peut-elle expliquer la biréfringence induite par le cisaillement ?

A quoi est donc due cette réponse élastique ? A quels paramètres est elle sensible ?

## 2.2. QUELLES SONT LES GRANDEURS QUI INFLUENCENT LA REPONSE ELASTIQUE ?

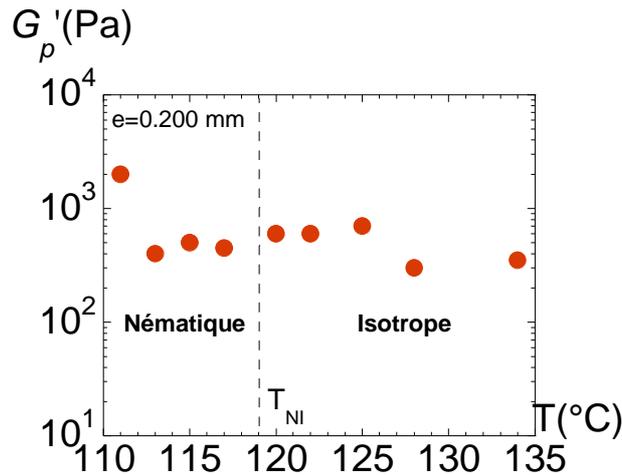
### 2.2.1. INFLUENCE DE LA PHASE ET DE LA TEMPERATURE SUR LA REPONSE ELASTIQUE

Les figures 2.11.a. et b. illustrent l'évolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  de part et d'autre de la transition Isotrope-Nématique (à l'équilibre) à  $T-T_{NI}=\Delta T=+15^\circ\text{C}$  et  $\Delta T=-8^\circ\text{C}$  respectivement pour le PACN.



**Figure 2.11.** : Evolution des modules élastique  $G'(\omega)$  et visqueux  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence du PACN (plan-plan :  $\varnothing = 12 \text{ mm}$ ,  $e = 0.200 \text{ mm}$ ,  $\gamma = 1\%$ ).  
**a.**  $\Delta T = +15^\circ\text{C}$  ; **b.**  $\Delta T = -8^\circ\text{C}$

On observe que de part et d'autre de la transition isotrope-nématique, la réponse élastique est maintenue. L'amplitude du plateau élastique  $G_p'$  (valeur arithmétique moyennée sur la gamme de fréquence où le module est constant) augmente sensiblement en dessous de  $T_{NI}$ . L'élasticité est visiblement peu sensible à l'ordre orientationnel de la phase nématique. Afin d'obtenir une description plus complète de l'effet de la température sur la réponse élastique, l'évolution de  $G_p'(T)$  est représentée sur une plus large gamme de température sur la figure 2.12. Les températures au delà de  $\Delta T = +15^\circ\text{C}$  ( $134^\circ\text{C}$ ) n'ont pas été testées car la liaison ester du polyacrylate est susceptible de se dégrader [22].



**Figure 2.12.** :Evolution de  $G'_p$  en fonction de la température du PACN (plan-plan :  $\varnothing = 12$  mm,  $e = 0.200$  mm)

Le plateau élastique n'est pas significativement sensible à la température dans la gamme de température explorée et ne marque pas de dépendance vis à vis de la transition isotrope-nématique. L'amplitude du plateau élastique présente néanmoins une tendance à diminuer vers les hautes températures et à augmenter à basses températures. En dessous de  $\Delta T = -10^\circ\text{C}$ , le plateau élastique n'est plus mesurable et laisse place au comportement d'écoulement conventionnel dans la phase nématique [4]. L'interaction entre le support et le polymère n'est plus favorable, le milieu étant trop cohésif, l'adhésion n'est plus optimale et les frictions polymère/substrat ne permettent plus de révéler la réponse élastique.

Les hauts modules ( $>10^3$  Pa) du plateau élastique, la persistance de l'élasticité loin de part et d'autre de  $T_{NI}$  (au moins jusqu'à  $\Delta T = +15^\circ\text{C}$ ) montrent de manière irrévocable que l'on ne peut attribuer cette élasticité ni à la dynamique prétransitionnelle, ni aux propriétés mésomorphes. C'est la raison pour laquelle nous allons étudier au chapitre suivant la dynamique de polymères amorphes et ordinaires dans leur état fondu et montrer qu'ils renferment des propriétés élastiques remarquables.

**Il existe donc une cohésion macroscopique dans le polymère fondu qui n'avait jamais été révélée à une échelle aussi grande [23,24].**

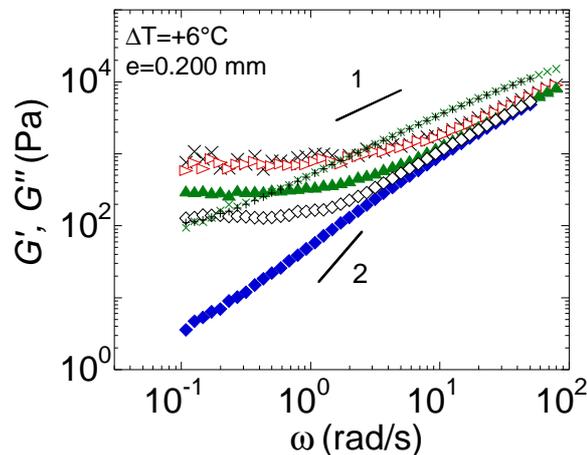
Cette propriété élastique a été révélée en appliquant de petites amplitudes de déformation (domaine linéaire). Que se passe-t-il si le polymère est soumis à de plus grandes amplitudes de déformation ?

## 2.2.2. INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION SUR LA REPONSE ELASTIQUE.

Nous allons analyser l'effet de l'amplitude de la déformation sur la réponse élastique et montrer qu'à fortes amplitudes de déformations, on rejoint le comportement d'écoulement conventionnellement observé.

### 2.2.2.1. Mise en évidence des caractères linéaire et non linéaire du plateau élastique

La figure 2.13. représente l'évolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  du PACN, mesuré à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$ , à différentes amplitudes de déformation.



**Figure 2.13.** : Evolution des modules élastique  $G'(\omega)$  et visqueux  $G''(\omega)$  du PACN à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$ . (plan-plan :  $\varnothing = 12 \text{ mm}$  ;  $e = 0.200 \text{ mm}$ ). Déformation  $\gamma$  :  $G'$  : (x) 0.5%, (>) 1%, ( $\blacktriangle$ ) 5%, ( $\diamond$ ) 20%, ( $\blacklozenge$ ) 100% ;  $G''$  : (x) 5%, (+) 20%.

Alors que l'amplitude de déformation a visiblement peu d'effet sur le module visqueux  $G''(\omega)$ , elle a, au contraire un impact très important sur le plateau élastique. Deux régimes peuvent être distingués.

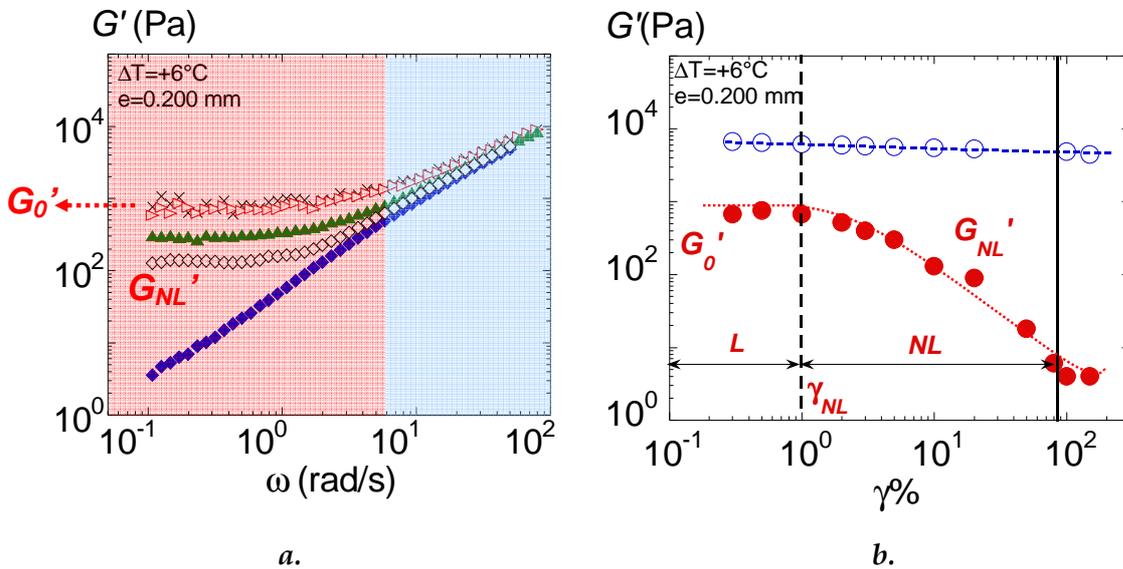
- A faibles taux de déformation, typiquement  $\gamma < 1\%$ , le plateau élastique est indépendant de la déformation (régime **linéaire**).
- En revanche, pour  $\gamma > 1\%$ , le module du plateau élastique diminue avec l'amplitude de la déformation : le régime **non-linéaire** est atteint.

Cet effet a été observé sur le plateau élastique quelle que soit la température de

consigne.

La figure 2.14.a. représente l'évolution de  $G'(\omega)$  en fonction de la fréquence du PACN, mesuré à  $\Delta T=+6^\circ\text{C}$ , à différentes amplitudes de déformation (l'évolution de  $G''$ , qui est indépendante de la déformation, n'est pas représentée). Les zones rouge et bleue correspondent respectivement à la zone du plateau élastique et à la zone dite des hautes fréquences.

La figure 2.14.b. rassemble les informations correspondantes à la figure 2.14.a. et reporte l'évolution de  $G'$  en fonction du taux de déformation  $\gamma$ , dans la zone des faibles fréquences (0.1 rad/s) ( $G_p'$ ) (régime linéaire et non-linéaire) et dans la zone des hautes fréquences (50 rad/s).



**Figure 2.14 a.** Evolution du module élastique  $G'(\omega)$  en fonction de la fréquence pour le PACN à  $\Delta T=+6^\circ\text{C}$  (plan-plan :  $\varnothing=12$  mm ;  $e=0.200$  mm) pour différentes amplitudes de déformations  $\gamma$  : ( $\times$ ) 0.5%, ( $\triangleright$ ) 1%, ( $\blacktriangle$ ) 5%, ( $\diamond$ ) 20%, ( $\blacklozenge$ ) 100%

**b.** Evolution de  $G'$  en fonction du taux de déformation du PACN à  $\Delta T=+6^\circ\text{C}$  dans la région du plateau élastique, à ( $\bullet$ ) 0.1 rad/s et dans la région des hautes fréquences à ( $\circ$ ) 50 rad/s.

Dans la région des faibles fréquences, les régimes notés "L" et "NL" correspondent respectivement aux réponses linéaire et non-linéaire du plateau élastique. Le passage du régime linéaire au régime non-linéaire a lieu lorsque la déformation critique  $\gamma_{NL}$  est dépassée. L'amplitude du plateau élastique dans le domaine linéaire ("L") est notée  $G_0'$ . Dans la région "NL", le module est noté  $G_{NL}'$  (module élastique non-linéaire).

Il est remarquable de constater que les grandes déformations ( $\gamma=100\%$ ) tendent à restaurer un **comportement d'écoulement** ( $G''\sim\omega$ ,  $G'\sim\omega^2$ ) par disparition du plateau élastique.

Cependant, le spectre de relaxation (fig. 2.14.a.) contient à la fois un régime non linéaire à basses fréquences et un régime linéaire à hautes fréquences. Un système ne peut pas être à la fois mesuré dans des conditions linéaire et non-linéaire ; la mesure est forcément globalement non-linéaire et le **comportement d'écoulement n'est qu'apparent** (le principe de causalité-linéarité de Kramers-Kronig [19] n'a de sens que sur toute la gamme de fréquences).

Ces observations montrent que la zone d'écoulement n'est pas le comportement terminal des PCLP. Ce qui est très surprenant c'est qu'il faille appliquer de grandes amplitudes de déformation, et donc entrer dans un régime non-linéaire, pour obtenir un comportement d'écoulement apparent similaire au comportement conventionnel. Comment alors interpréter le comportement non-linéaire de l'élasticité ?

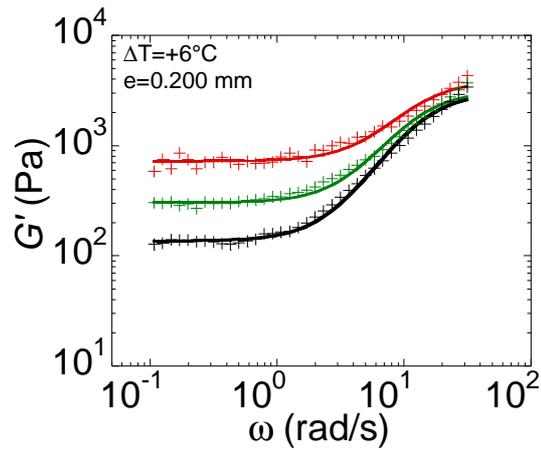
### 2.2.2.2. Modélisation du comportement élastique

Les équations régissant le comportement élastique doivent donc tenir compte de la superposition de deux modes ; le mode élastique et le comportement d'écoulement (contribution de type Maxwellien) aux hautes fréquences. En considérant les régimes linéaire (1) et non linéaire (2) du module élastique, nous proposons les équations suivantes :

- pour  $\gamma < \gamma_{NL}$  (régime linéaire) :  $G' = G_0' + \eta \cdot \tau \cdot \omega^2 / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2)$  (1)

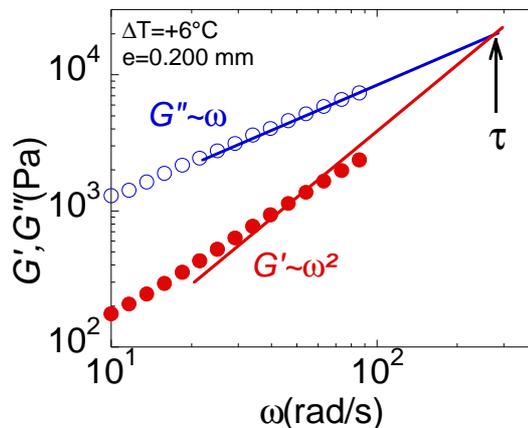
- pour  $\gamma > \gamma_{NL}$  (régime non-linéaire) :  $G' = G_{NL}' + \eta \cdot \tau \cdot \omega^2 / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2)$  (2)

Où  $G_{NL}' = G_0' \cdot \exp[-(\gamma - \gamma_{NL}) / \gamma_{NL}]^\alpha$ ; et  $G_0'$  et  $\gamma_{NL}$  sont respectivement, le module et la déformation de la réponse élastique non perturbée (linéaire).  $\alpha$  est un coefficient de dissipation qui tient compte du caractère non-linéaire (effet dissipatif) et  $\tau$  est le temps de relaxation en superposant un modèle de Maxwell à la réponse élastique. Les données sont ajustées sur la figure 2.15.



**Figure 2.15.** : Evolution du module élastique  $G'(\omega)$  en fonction de la fréquence du PACN à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$  ;  $\gamma = (+)$  1% ; (+) 5% ; (+) 20%. Les courbes en trait plein superposées aux points expérimentaux illustrent les équations dans le régime linéaire (1) et non linéaire (2). Dans le régime non linéaire,  $\alpha = 0.46$  ;  $\gamma_{NL} = 1\%$  ;  $\tau = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{s}$  et  $G_0' = 760\text{ Pa}$

Les équations proposées permettent un bon accord avec les données expérimentales. Par ailleurs, aux grandes déformations et/ou aux basses températures (conditions où les interactions polymère/substrat ne sont pas optimisées),  $G_{NL}'(\omega)$  devient progressivement indépendant de la déformation et un comportement de type Maxwellien apparaît. En effet, dans ces conditions (fortes non-linéarités), les pentes de  $G''$  et  $G'$  suivent des lois en  $\omega$  et en  $\omega^2$  respectivement, mimant le régime d'écoulement et son temps de relaxation de type Maxwellien  $\tau$ . La figure 2.16. illustre la détermination de  $\tau$  à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$  et  $\gamma = 100\%$ .



**Figure 2.16.** : Evolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  à  $\Delta T = +6^\circ\text{C}$  et  $\gamma = 100\%$ . L'extrapolation des pentes de  $G'$  et  $G''$  donnent le temps de relaxation apparent  $\tau$ . Les lignes sont des guides.

Le temps de relaxation ( $\tau(\Delta T=+6^\circ\text{C})=3.10^{-3}\text{s}$ ) déduit de l'extrapolation des pentes en  $\omega$  et  $\omega^2$  ou déduit de l'équation (2) ( $\tau(\Delta T=+6^\circ\text{C})=2.5.10^{-3}\text{s}$ ), est un temps apparent. Mais dans le cadre de la description conventionnelle,  $\tau \approx 10^{-3}$  s serait le temps terminal de la chaîne. Cependant, la comparaison avec le taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence apparaît ( $\dot{\gamma}^*(\Delta T=+6^\circ\text{C}) \approx 15 \text{ s}^{-1}$ ) montre que la **biréfringence est induite à des temps beaucoup plus longs que le temps de relaxation de type Maxwellien.**

Par ailleurs, le phénomène de glissement identifié par les mesures de biréfringence (§ I.1.4.) a lieu à des taux de cisaillement beaucoup plus petits ( $< 20 \text{ s}^{-1}$ ) par rapport aux temps de relaxation apparent, preuve qu'il existe des temps plus longs que ceux prédits théoriquement.

La rhéologie donne cependant accès à des informations macroscopiques. Est-ce que la conformation de la chaîne principale est affectée par l'induction de la biréfringence dans la phase isotrope ? C'est la diffusion des neutrons aux petits angles qui va nous renseigner.

### 2.3. CONFORMATION DES CHAINES DU PACN DANS LA PHASE ISOTROPE SOUS ECOULEMENT

Que se passe-t-il au niveau des chaînes de polymère lorsque la biréfringence est induite par le cisaillement au sein de la phase isotrope ?

La conformation de la chaîne principale sous écoulement peut être déterminée par diffusion des neutrons aux petits angles (rhéo-DNPA). Cette étude est réalisée à l'aide d'un dispositif de cisaillement de type Couette (décrit dans l'annexe B et fig. 2.17.) permettant l'accès au plan (vitesse, axe neutre).

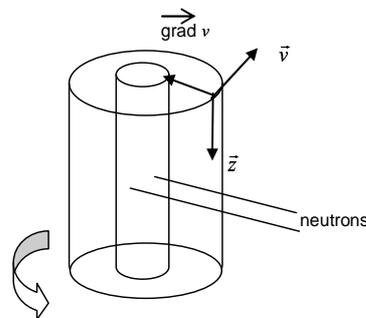
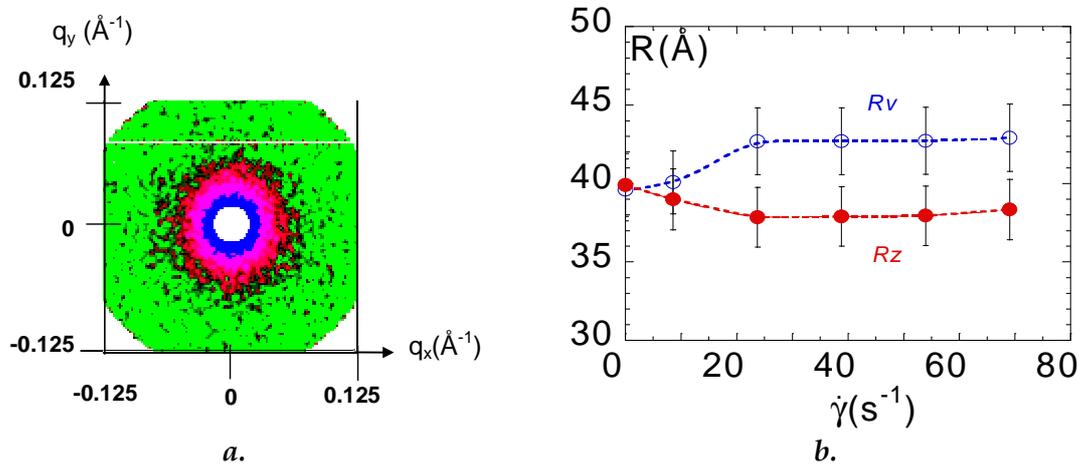


Figure 2.17. : Cellule de Couette

La technique de DNPA nécessite l'utilisation d'un mélange de chaînes hydrogénées et deutériées afin de déterminer les dimensions de la chaîne principale de polymère. L'intensité mesurée dans le domaine de Guinier ( $q.R_g < 1$ ),  $I(q)$  est proportionnelle au facteur de forme  $P(q)$  de la chaîne principale de polymère [25]. Les rayons de giration de la chaîne principale de polymère sont déterminés dans les directions de la vitesse ( $R_v$ ) et de l'axe neutre ( $R_z$ ) :  $I(q) \propto 1 / \langle (q_x^2 R_v^2 + q_y^2 R_z^2) \rangle$ , où  $q$  est le vecteur de diffusion tel que  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  avec  $\theta$  l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde. Les composantes  $R_v$  et  $R_z$  du rayon de giration de la chaîne de polymère sont déduites du traitement du signal à trois dimensions [26]. Les figures 2.18.a. et b. [3] représentent respectivement le spectre de diffusion de la chaîne principale de polymère lorsque la biréfringence est induite par le cisaillement à  $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$  et  $\Delta T = +5^\circ\text{C}$  et l'évolution du rayon de giration dans ces deux directions en fonction du taux de cisaillement à  $\Delta T = +1^\circ\text{C}$ . A partir de  $\dot{\gamma} \sim 10 \text{ s}^{-1}$ , la chaîne est déformée (la biréfringence est induite) et garde une anisotropie constante telle que  $R_v/R_z \geq 12\%$ . Cette anisotropie induite à de si faibles taux de cisaillement montre que des **temps longs**, pourtant non expliqués, et corrélativement des **échelles supramoléculaires** sont impliquées dans la dynamique du système.



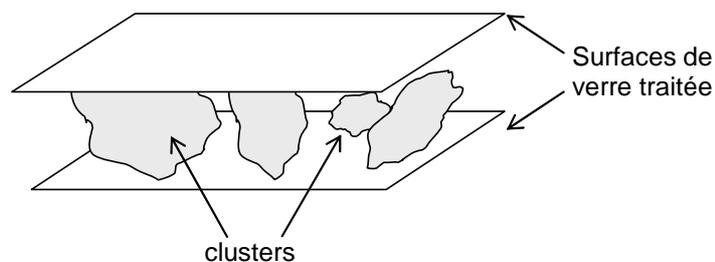
**Figure 2.18.** : a. Spectre de diffusion de la chaîne principale du PACN en phase isotrope sous cisaillement à  $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$  et  $T - T_{NI} = +5^\circ\text{C}$ . L'axe horizontal est dans la direction de la vitesse et l'axe vertical indique l'axe neutre. L'anisotropie du signal démontre que la chaîne est étirée dans la direction de la vitesse. b. Evolution des rayons de giration de la chaîne principale du PACN en fonction du taux de cisaillement imposé dans la phase isotrope à  $T - T_{NI} = +1^\circ\text{C}$ , suivant la direction de la vitesse (○) et suivant l'axe neutre (●). Les lignes pointillées sont des guides. La distance échantillon-détecteur est de 2 m, la longueur d'onde  $\lambda$  de 8  $\text{\AA}$ .

Qu'est ce qui gouverne cette anisotropie ? Est-ce l'alignement de la phase qui induit l'anisotropisation des chaînes de polymère ou est-ce le résultat de l'étirement des chaînes ?

## 2.4. CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LES ETUDES PIEZORHEOLOGIQUES SUR FILMS MINCES

Des mesures antérieures sur films minces (20-50 $\mu\text{m}$ ) (voir description technique ci-après) utilisant un piezorhéomètre\* [23,24] ont révélé une réponse élastique similaire sur des PCLP. Un bon ancrage du polymère sur le substrat ainsi que l'application de faibles amplitudes de déformations ont permis de révéler cette élasticité. Plusieurs méthodes de traitement des surfaces en verre ont été utilisées afin d'optimiser l'ancrage du produit sur son support.

Les auteurs (P. Martinoty *et al.*) attribuent cette réponse élastique à la présence de fluctuations de densité de longue portée qui sont gelées aux échelles de temps de l'expérience car leur temps de relaxation est extrêmement long. Ces fluctuations gelées ("clusters") donneraient lieu à une réponse élastique lorsqu'ils sont suffisamment grands pour être en contact à la fois sur les deux surfaces du piezorhéomètre (figure 2.19.).



**Figure 2.19.** : Illustration du concept des clusters élastiques selon Collin et Martinoty.

La variation du module élastique en fonction de l'épaisseur est interprétée par la dispersion de taille des clusters. Les auteurs ont d'abord interprété [24] cette réponse comme celle d'un gel en dessous de son seuil de percolation, puis l'on attribué à l'influence de la transition vitreuse. En effet, dans le cas des mesures piézorhéologiques, il semble que le **plateau élastique diminue** à mesure que la **température s'éloigne de T<sub>g</sub>** pour disparaître aux hautes températures.

**Ce résultat est en opposition avec nos mesures.** En effet, à des températures aussi élevées que  $\Delta T = +15^\circ\text{C}$ , le plateau élastique persiste dans les PCLP. Cette observation remet donc fortement en question l'hypothèse du rôle de la transition vitreuse sur l'origine du plateau élastique. Nous interprétons cette forte divergence par les conditions d'adhésion différentes entre le polymère et le substrat employées par les deux types d'expérience. Par ailleurs, il est connu [27] que les capteurs piézoélectriques perdent rapidement leur sensibilité avec la température (effet pyroélectrique). La température de Curie se situe typiquement dans la gamme  $150\text{-}350^\circ\text{C}$ . Une courbe de calibration en fonction de la température serait nécessaire à la discussion des résultats.

#### **\*DESCRIPTION TECHNIQUE DU PIEZORHEOMETRE**

*Le piézorhéomètre est un rhéomètre plan-plan dans lequel l'échantillon est placé entre deux plaques de verre parallèles. Chaque surface est collée sur des céramiques piézoélectriques qui soumettent l'échantillon à un mouvement de cisaillement oscillant. La céramique émettrice reçoit un signal électrique et induit un mouvement de déformation qui est transmis à l'échantillon et la céramique réceptrice mesure la contrainte transmise par l'échantillon et la traduit sous la forme d'un signal électrique. Le piézorhéomètre permet de mesurer la partie réelle  $G'$  et la partie imaginaire  $G''$  du module de cisaillement complexe  $G^*$  des liquides dans une gamme d'épaisseur allant de  $0.01$  à  $0.1$  mm. La gamme de fréquence balayée s'étale de  $10^{-2}$  à  $10^4$  Hz et les amplitudes de déformations appliquées sont très faibles (typiquement entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  soit entre  $0.001\%$  et  $0.1\%$ ).*

## 2.5. CONCLUSIONS

L'analyse de la biréfringence induite par le cisaillement [1,2,3] et l'étude de son origine physique a laissé place à de nombreuses questions. On remarquera aussi la très grande analogie de comportement entre les PCLP et celui des solutions de micelles géantes [28].

Nous avons, en effet, montré que la biréfringence induite ne peut être expliquée par le couplage de l'écoulement avec le temps de vie des fluctuations d'orientation prétransitionnelles car elle est observée à des temps caractéristiques beaucoup plus longs. Nous avons donc cherché à élucider l'origine de ces temps longs impliqués et pourtant inexpliqués.

Dans le cas des solutions de micelles géantes, la biréfringence induite par le cisaillement est décrite par l'augmentation de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement. Cette augmentation est interprétée par la croissance de la phase nématique induite au sein de la phase isotrope. Ce processus de croissance est supposé se poursuivre jusqu'à ce que **toute l'épaisseur de l'échantillon ait été convertie en phase nématique induite**. Cet effet se traduit par l'apparition d'un **plateau de saturation en biréfringence** aux forts taux de cisaillement.

Nous avons montré, au contraire, que l'évolution de la biréfringence en fonction de l'épaisseur présente un comportement asymptotique très instructif. La biréfringence augmente avec le taux de cisaillement, mais au delà d'une vitesse maximale critique, la biréfringence montre une diminution de la valeur à saturation de la biréfringence avec l'épaisseur. Nous avons interprété cette évolution comme l'apparition d'un mécanisme de glissement macroscopique, qui est par ailleurs réversible.

Ce mécanisme de glissement, corroboré par le phénomène de "*stick-slip*" identifié par rhéologie non-linéaire [17] montre que la description conventionnelle ne peut être retenue pour décrire la biréfringence induite.

Il existe forcément des temps de relaxation non identifiés qui expliquent l'apparition de ce phénomène non linéaire.

Ces observations nous ont convaincu qu'il existe des temps longs non identifiés à l'échelle macroscopique. Nous avons donc réexaminé les spectres de relaxation dynamiques.

Nous avons montré, en utilisant un rhéomètre classique, mais en optimisant les interactions polymère/substrat et en imposant de faibles amplitudes de déformation [21], qu'il existe bien une réponse élastique linéaire très forte ( $G_0' > 10^3$  Pa) qui persiste loin de part et d'autre de la transition isotrope-nématique. Cette élasticité n'est ni due à la dynamique prétransitionnelle ni due à une propriété mésomorphe. Ce caractère élastique implique l'existence d'une cohésion macroscopique et donc des temps de relaxation associés très longs. Ces résultats contrastent drastiquement avec les premières mesures viscoélastiques [4], obtenues néanmoins avec un protocole standard. Nous avons montré que l'augmentation de la déformation induit une diminution très importante du plateau élastique (régime non-linéaire) laissant place progressivement, pour de très grandes amplitudes de déformation, à une zone d'écoulement apparente.

Cette étude étend à des échelles macroscopiques les premières observations de Collin et Martinoty [23,24] d'un comportement de type gel sur des films minces de polymère grâce à un piezorhéomètre. Ces mesures ont montré que le comportement viscoélastique évolue continûment d'un comportement d'écoulement classique à un comportement de type gel en diminuant l'épaisseur à 50  $\mu\text{m}$ . Cette réponse a été interprétée par la présence d'hétérogénéités dynamiques ("clusters") de taille variable réminiscentes de la transition vitreuse. Ce comportement élastique a été obtenu pour de faibles épaisseurs en utilisant des surfaces de verre rayées ou traitées afin d'assurer l'adhésion entre le polymère et le substrat. Le comportement d'écoulement conventionnel a été obtenu lorsque l'interaction entre le support et le polymère est perdue ou que l'épaisseur excède 50  $\mu\text{m}$ .

Collin et Martinoty n'ont pas identifié de régime non-linéaire pour le plateau élastique. Nous avons observé, au contraire, qu'au delà d'une déformation critique ( $\gamma > 1\%$ ), le système présente un régime non linéaire.

Dans notre cas, deux conditions entraînent la perte de la contribution du plateau élastique et l'apparition de l'écoulement conventionnel :

- la très forte non-linéarité (grandes amplitudes de déformations),
- la perte de l'adhésion polymère/substrat.

Ces observations confortent l'idée que l'écoulement n'est pas le comportement terminal des PCLP !

Nous avons déterminé la conformation de la chaîne principale de polymère en phase isotrope sous cisaillement par diffusion des neutrons aux petits angles. Nous avons montré que la chaîne de polymère s'étire, dans la direction de la vitesse à des taux de cisaillement  **$\sim 10^4$  fois plus faible** que celui qui correspondrait au temps terminal classiquement décrit !

Enfin, la comparaison des résultats obtenus avec deux techniques différentes (piezorhéomètre et rhéomètre conventionnel), en utilisant différents substrats, polymères et températures au delà de  $T_{NI}$  et  $T_g$ , montrent que des propriétés élastiques similaires ont été mises en évidence. Néanmoins, l'échelle macroscopique (0.200 mm et 1 mm dans la référence [11]) à laquelle l'élasticité est mesurée et l'effet de la température remettent en question le rôle de clusters de taille microscopique [23,24] pour expliquer son origine. Mais les similarités entre les travaux démontrent le caractère élastique fondamental des PCLP.

Par ailleurs, Colby et *al.* [29] ont montré, par des mesures de fluage sous contrainte sur des polymères à chaîne linéaire présentant une phase nématique, qu'à des températures telles que  $T < T_{NI}$ , il persistait une réponse de type solide. Cette réponse a été interprétée comme due aux défauts des textures nématique et smectique. Nos résultats invalident le rôle des défauts de texture étant donné que l'élasticité est aussi identifiée dans la phase isotrope (jusqu'au moins  $+15^\circ\text{C}$  au delà de  $T_{NI}$ ). A ces températures, les défauts ont disparus et sont donc exclus pour expliquer l'élasticité. Loin au delà des transitions de phase et de l'état vitreux il persiste une cohésion macroscopique associée à des temps plus longs que le temps de relaxation viscoélastique terminal. Nous pensons que la sollicitation dynamique de cette propriété de type gel pourrait expliquer l'induction de la phase nématique. En effet, des fluctuations prétransitionnelles pourraient être gelées dans cette cohésion. Cette

élasticité induit le ralentissement suffisant de la dynamique et ainsi, le couplage de l'écoulement avec ces fluctuations très ralenties pourrait induire cette biréfringence.

Enfin, les PCLP présentent des architectures proches des polymères branchés. Un changement de pente du module  $G'$  est prédit théoriquement dans les polymères branchés [30]. Ce comportement est associé à l'enchevêtrement des chaînes latérales. Cependant, dans le cas des PCLP, ni les branches latérales de cristal liquide, ni le squelette ne sont supposés s'enchevêtrer.

Quelle est donc l'origine de cette élasticité ? Un des points essentiels est que cette forte cohésion macroscopique ne trouve pas son origine dans l'ordre cristal liquide du polymère.

Dans le chapitre suivant, nous allons montrer que les polymères amorphes et ordinaires dans leur état "fondu" renferment des propriétés élastiques remarquables.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Nature (London)*, **409**, 167 (2001)
- [2] C. Pujolle-Robic., P. D. Olmsted, L. Noirez, *Europhys. Lett.*, **59**, 364 (2002)
- [3] C. Pujolle-Robic, *Thèse de l'Université*, Paris XI, 2002.
- [4] R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.*, **187**, 1727 (1986);  
R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, *Liq. Cryst*, **13**, 233 (1993) ;  
R. M. Kannan, J. A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, *Macromol.*, **26**, 2050 (1993);  
R. M. Kannan, S.F. Rubin, J.A. Kornfield, C. Boeffel, *J. Rheo.*, **38**, 5 (1994);  
S. F. Rubin, R. M. Kannan, J.A. Kornfield, *Macromol.*, **28**, 3521 (1995);  
A. Wewerka, K. Viertler, D. Vlassopoulos, F. Stelzer, *Rheol. Acta*, **40**, 416 (2001)  
V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, *Macromol.*, **31**, 7445 (1998)  
V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, F. Boué, P. Davidson, P. Keller, J.P. Cotton, *Eur. Phys. J. E* **1**, 301 (2000)
- [5] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Europhys. Lett.*, **72**, 983 (2005)
- [6] P. Oswald, P. Pieranski, "*Les Cristaux Liquides*" (tome1), Gordon and Breach Science Publishers (2000)
- [7] P.G. de Gennes, J. Prost, "*The Physics of Liquid Crystals*", Oxford University Press, 1974
- [8] F. Brochard-Wyart & P.G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **306** 699 (1988)
- [9] S. Hess, *Naturforsch Z.*, **31a**, 1507 (1976);  
A. Onuki, K. Kawasaki, *Ann. Physics*, **121** 456 (1979);  
P. D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A***41**, 4578 (1990);  
P. D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A***46**, 4966 (1992);  
S. Hess, P. Ilg, *Rheologica Acta*, **44**, 465 (2005)
- [10] V. Reys, Y. Dormoy, J. L. Gallani, and P. Martinoty, P. Le Barny and J. C. Dubois, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2340 (1988)
- [11] L. Noirez *Phys. Rev. E*, **72**, 051701 (2005)
- [12] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Oxford University Press, NY, 1986)
- [13] P.G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris B*, **288**, 219 (1979)
- [14] V. Mhetar & L.A. Archer, *Macromol.*, **31**, 6639 (1998) ;  
T. T. Dao, L. A. Archer, *Langmuir*, **18**, 2616 (2002)
- [15] K. B. Migler, H. Hervet, and L. Léger, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 287 (1993)
- [16] S.-Q. Wang, P.P. Drda, *Macromol.*, **29**, 2627 (1996)
- [17] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Phys. Rev. E*, **68**, 061706 (2003)
- [18] C. Scholz et al, *Geol. Rundsch* (1988) ;  
A. Johansen et al, *Phys. Rev. E* **48**, 4779 (1993)
- [19] P.M. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994)
- [20] B. Jérôme, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A269 (1994) ;  
B. Jérôme, J. Commandeur, W. H. de Jeu, *Liq. Cryst.*, **22**, 685 (1997)
- [21] P. Baroni, H. Mendil, L. Noirez, patent n°05 10988 (27/11/05)
- [22] N. Grassie et al., *J. Polym. Sci.*, A-1 **9**, 931 (1971)
- [23] J.L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2109 (1994)

- [24] P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui, D. Collin, *Macromol.*, **32**, 1746 (1999)
- [25] J. S. Higgins & H.C. Benoît, *Polymers & Neutron Scattering*, (Oxford Science Publications, 1994).
- [26] PXY, programme disponible au LLB ; G. Pépy.
- [27] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd Ed., ISBN: 0-471-49747-9 (Hardcover, 2003);  
G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle* (Dunod Ed., 1999), 454, et références citées;  
B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (Acad. Press, London, 1979)
- [28] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, *Langmuir* **10** (1994) 955;  
J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Linder, *Europhys. Lett.* **25** (1994) 521 ;  
E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner, *Phys. Rev. E*, **56**, 1869 (1997)
- [29] R. H. Colby *et al.*, *Europhys. Lett.*, **54**, 269 (2001)
- [30] T. C. B. McLeish, S.T. Milner, *Advances in Polymer Science*, **143** (1999)

## Chapitre III

### Comportements rhéologiques originaux dans les polymères ordinaires

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'un polymère cristal liquide en peigne, bien que non enchevêtré, montre une **élasticité prédominante** à des échelles macroscopiques, lorsque les mesures sont réalisées dans des conditions non dissipatives. Cette cohésion supramoléculaire a été révélée par :

- l'apparition d'un régime de type "*stick-slip*" dans les courbes d'écoulement,
- l'identification d'une transition de glissement dans les courbes de biréfringence,
- l'étirement de la chaîne principale de polymère dans la direction de la vitesse, à faibles taux de cisaillement.

Cette cohésion est observable à des températures aussi élevées que 15°C au delà de la température de transition isotrope-nématique  $T_{NI}$ , et une centaine de degrés au delà de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Elle ne trouve donc son origine ni dans les propriétés mésomorphes, ni dans la dynamique prétransitionnelle. L'écoulement n'est pas le comportement terminal des PCLP dans la gamme des temps de relaxation habituels !

Dans ce présent chapitre, nous allons aborder les propriétés dynamiques de polymères **ordinaires et amorphes, enchevêtrés et non enchevêtrés** qui diffèrent par leur nature chimique. Les polymères étudiés sont le polybutylacrylate, le polyméthylacrylate et le 1,4-polybutadiène.

- Nous allons révéler, à l'instar des PCLP, une réponse élastique dans une gamme de températures et de fréquences correspondant au régime d'écoulement ! Ce mode élastique est une propriété **générique** des polymères [1].

- Nous étudierons la relaxation de contrainte et confirmer que le polymère se comporte selon la définition d'un solide élastique.

- Nous allons déterminer la conformation des chaînes de 1,4-polybutadiène et de polybutylacrylate sous écoulement.

Afin de comprendre l'origine de l'élasticité, nous étudierons l'influence de l'épaisseur, de l'amplitude de déformation, de la température sur la réponse élastique du polybutylacrylate. L'influence de la masse moléculaire sera un paramètre clé pour proposer une hypothèse de l'origine de cette élasticité.

- Nous concluons ce chapitre en confirmant que l'élasticité n'est pas due à un quelconque artefact de mesures.

- Nous comparerons l'élasticité révélée avec les mesures piezorhéologiques, micro-rhéologiques et nano-rhéologiques.

L'élasticité présente des **similarités étonnantes** avec la **réponse élastique** révélée dans les systèmes de faibles masses moléculaires à des **échelles nanométriques**.

## Plan du Chapitre III

<b><u>PARTIE I : IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT ELASTIQUE FONDAMENTAL DES POLYMERES "ORDINAIRES"</u></b>	<b>76</b>
1.1. <u>MISE EN EVIDENCE</u>	76
1.1.1. QUANTIFICATION DES INTERACTIONS POLYMERE/SUBSTRAT	77
1.1.2. IDENTIFICATION D'UNE PROPRIETE ELASTICITE FONDAMENTALE	79
1.1.2.1. Cas du polybutylacrylate	79
1.1.2.2. Le mode élastique : propriété générique des polymères	82
1.1.2.3. Relaxation de la contrainte	85
1.1.3. CONFORMATION DES CHAINES DE POLYBUTADIENE ET DE POLYBUTYLACRYLATE SOUS ECOULEMENT	86
1.2. <u>QUELLES SONT LES PARAMETRES QUI INFLUENCENT LA REPOSE ELASTIQUE ?</u>	91
1.2.1. L'ÉPAISSEUR	91
1.2.2. L'AMPLITUDE DE DEFORMATION	93
1.2.3. LA MASSE MOLECULAIRE	96
1.2.4. LA TEMPERATURE	99
<b><u>PARTIE II : CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LES ARTEFACTS DE MESURE ET ANALYSE DE L'ORIGINE DE L'ELASTICITE INTRINSEQUE</u></b>	<b>102</b>
2.1. <u>L'ELASTICITE REVELEE N'EST PAS UN ARTEFACT DE MESURE : DISCUSSION ET DEMONSTRATION</u>	102
1.1. LA NANOCAVITATION	103
1.2. L'EFFET "POKER CHIP"	103
2.2. <u>SIMILARITES ET DIFFERENCES AVEC L'ELASTICITE MESUREE PAR D'AUTRES TECHNIQUES</u>	
2.2.1. MESURES PIEZORHEOLOGIQUES	105
2.2.2. MICRO RHEOLOGIE ET NANO RHEOLOGIE	112
2.2.2.1. Micro rhéologie	112
2.2.2.2. Effet du confinement : de la transition vitreuse à la nano rhéologie	115
<b><u>CONCLUSIONS</u></b>	<b>120</b>

## PARTIE I

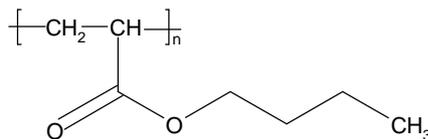
### IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT ELASTIQUE FONDAMENTAL DES POLYMERES "ORDINAIRES"

Nous allons montrer que la réponse dynamique des polymères "ordinaires" au delà de la température de transition vitreuse n'est pas le comportement d'écoulement conventionnellement observé [2] mais un comportement majoritairement élastique. Cette démonstration sera basée sur l'étude de différents polymères. Afin d'exclure toute cristallisation induite par la surface, les polymères choisis sont amorphes. Parmi ceux-ci, le polybutylacrylate (PBuA), le polyméthylacrylate (PMA) et le 1,4-polybutadiène (PBD).

#### 1.1. MISE EN EVIDENCE

Nous commençons cette étude par le polybutylacrylate, qui constitue la chaîne principale du polymère cristal liquide en peigne PACN.

Le polybutylacrylate (PBuA) a pour formule développée :



Le polymère étudié a été synthétisé par "Polymer Expert SA" à Bordeaux.

La température de transition vitreuse est de  $-64^\circ\text{C}$ . La masse moléculaire moyenne en poids du polymère étudié  $M_w = 20\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  indique que le polymère n'est pas enchevêtré. En effet, la masse moléculaire moyenne entre enchevêtrements du polybutylacrylate est, selon la littérature [3],  $M_e = 22\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette détermination a été réalisée par analogie avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique (Chap I) qui lie la masse entre enchevêtrement  $M_e$  à la hauteur du plateau caoutchoutique  $G_N^0$  par la

relation :  $G_N^0 \approx \frac{\rho RT}{Me}$ . Dans ce contexte, les chaînes s'enchevêtrent lorsque  $Mw = Mc \cong 2.Me$  [2].

### 1.1.1. QUANTIFICATION DES INTERACTIONS POLYMERE/SUBSTRAT

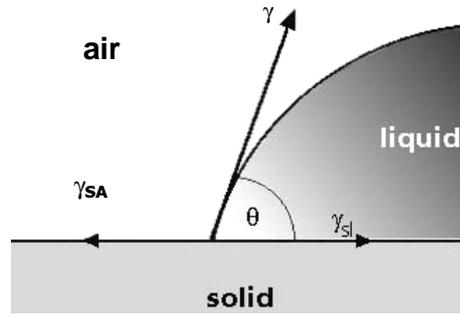
Nous avons vu au chapitre précédent, que le comportement élastique peut être révélé lorsque les conditions d'adhésion polymère/substrat sont optimisées. En effet, l'ancrage du produit sur son support et l'application de faibles amplitudes de déformation sont les conditions *sine qua non* pour obtenir la véritable réponse élastique. En appliquant ces conditions, nous avons montré que les PCLP sont caractérisés par une réponse dynamique élastique au delà d'une centaine de degrés au dessus de  $T_g$ . Dans le cas des PCLP, il est connu que les cristaux liquides possèdent intrinsèquement de fortes aptitudes à s'ancrer sur différents substrats [4] (Chap III). Nous avons également montré que de longs temps de thermalisation (heures) et des surfaces adaptées facilitent l'optimisation des interactions polymère-substrat [5].

Afin de quantifier l'effet du substrat sur les **propriétés de mouillage**, l'évolution du profil d'une goutte de PBuA (à l'état fondu à température ambiante) déposée sur une "surface interactive" [5] et sur une surface en aluminium est déterminée.

Cette méthode de détermination de l'angle de contact dynamique  $\theta$  (défini par l'angle entre le plan du substrat et la tangente à la surface du liquide au point de contact substrat-liquide (point triple), comme indiqué sur la fig. 3.1.), établie par Young, dès 1805 [6], est un moyen fiable, rapide et efficace pour caractériser la **force des interactions moléculaires** et les propriétés de mouillage d'un liquide sur une surface solide en observant un phénomène **macroscopique**. En effet, cet angle est d'autant plus petit que le liquide est mouillant.

L'équation de Young est définie au point triple par :  $\gamma_{S/A} - \gamma_{L/S} = \gamma \cos \theta$ , avec  $\gamma_{S/A}$ ,  $\gamma_{L/S}$  et  $\gamma$  les énergies de surface des phases solide-air, liquide-solide et liquide-air respectivement. Seules  $\gamma$  et  $\theta$  sont mesurables (il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues  $\gamma_{L/S}$  et  $\gamma_{S/A}$ ). Nous nous intéresserons ici

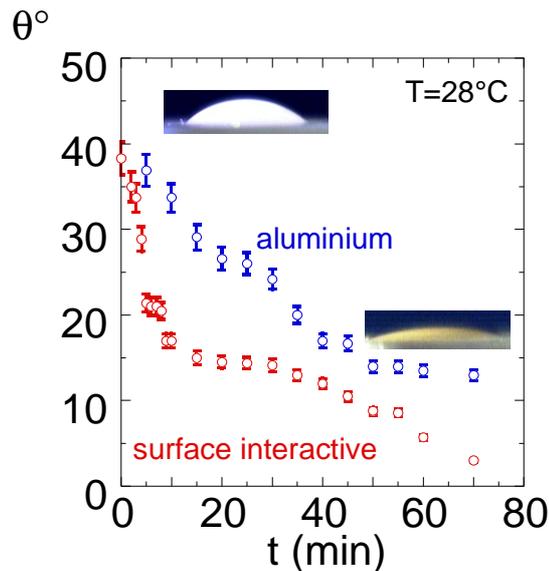
uniquement à la détermination de l'angle de contact  $\theta$ .



**Figure 3.1.** : Formation de l'angle de contact sur une surface solide et énergies de surface mises en jeu selon Young.

La figure 3.2. représente l'évolution de l'angle de contact dynamique  $\theta$  d'une goutte de polymère à l'état fondu en fonction du temps sur les deux substrats différents.

Expérimentalement, des enregistrements vidéo des gouttes déposées ont été réalisés grâce à une "webcam" (une image par minute) et l'angle de contact a été mesuré grâce à un logiciel de traitements des images ("Iris").



**Figure 3.2.** : Evolution de l'angle de contact  $\theta$  d'une goutte de PBUA ( $M_w=20\,000\text{g.mol}^{-1}$ ) déposée à une température de  $28^\circ\text{C}$  en fonction du temps sur différentes surfaces : (○) aluminium (○) surface interactive. La photo de gauche représente une goutte à  $t=0$ , celle de droite à  $t=70\text{min}$ .

Le polymère s'étale beaucoup plus rapidement sur la surface interactive et l'angle de contact  $\theta$  tend vers une valeur proche de zéro.

Dans le cas de l'aluminium,  $\theta$  n'évolue plus au delà de 50 min et sature à un angle proche de 15°. L'utilisation de surface en acier inoxydable, en tungstène ou en verre (BK7 de chez "Schott") montre une évolution de l'angle de contact  $\theta$  similaire à celle du polymère déposé sur la surface en aluminium : l'angle de contact à l'équilibre sature à un angle proche des 15°.

L'utilisation de la "**surface interactive**" conduit donc à une **meilleure interaction** entre le polymère et son substrat. Les interactions mises en jeu sont vraisemblablement de type électrostatique ou acido-basique. Dans le cas d'un ester d'acrylate, on suppose que la fonction ester COO est responsable de ces interactions.

Le paragraphe suivant montre que l'amélioration de l'interaction polymère/substrat à une incidence remarquable sur la mesure des propriétés rhéologiques des polymères ordinaires.

## 1.1.2. IDENTIFICATION D'UNE PROPRIÉTÉ ELASTIQUE

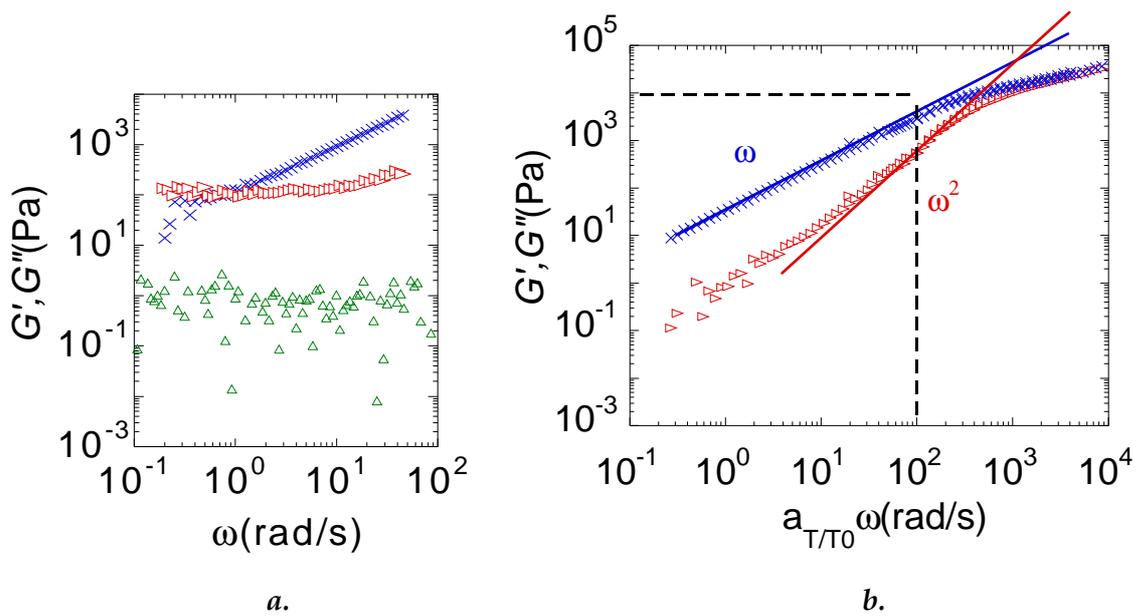
FONDAMENTALE [*Eur. Phys. J. E*, **19**, 77 (2006)]

Nous allons montrer que la réponse rhéologique du polymère est fondamentalement différente de ce qui est habituellement décrit, lorsque de strictes conditions de non glissement sont garanties [1].

La mesure obtenue doit résulter de la déformation appliquée (causalité), mais cette déformation ne doit en aucun cas altérer les propriétés du matériau (linéarité).

### 1.1.2.1. Cas du polybutylacrylate

Les figures 3.3.a. et b. comparent l'évolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence du PBuA de  $M_w=20\,000\text{ g.mol}^{-1}$ , à 25°C mesurée respectivement avec les surfaces interactives et les surfaces en aluminium.



**Figure 3.3. :** *a.* Evolution des modules élastique  $G'$  ( $\blacktriangleright$ ) et visqueux  $G''$  ( $\times$ ) en fonction de la fréquence du PBuA de  $M_w=20\,000\text{ g.mol}^{-1}$  ( $T=25^\circ\text{C}$ , plan-plan **surfaces interactives** : diamètre :  $\varnothing=10\text{ mm}$ , épaisseur :  $e=0.060\text{ mm}$ ,  $\gamma=1\%$ -réponse linéaire). La courbe de bas module  $G'$  ( $\triangle$ ) représente la mesure du capteur sans échantillon  
**b.** Courbe maîtresse ( $T_0=T_{ref}=25^\circ\text{C}$ ,  $a_{T/T_0}=400$ ) des modules élastique  $G'$  ( $\blacktriangleright$ ) et visqueux  $G''$  ( $\times$ ) obtenue dans les mêmes conditions expérimentales que dans **a.** (épaisseur, diamètre, délai de thermalisation, taux de déformation, thermalisation), plan-plan en **aluminium**. La zone pointillée indique le domaine de fréquence couvert sur la figure **a.**

La comparaison des figures 3.3.a. et b. montre que la réponse linéaire fait apparaître un plateau élastique à basses fréquences lorsque les surfaces interactives sont utilisées. Pour exclure tout artefact expérimental, la réponse du capteur est mesurée dans les mêmes conditions (amplitude de déformation, épaisseur, gamme de fréquence et température) sans échantillon (fig. 3.3.a.). **Il existe plus de deux ordres de grandeurs entre le bruit de fond de l'appareil et la hauteur du plateau élastique mesuré**, ce qui exclut toute réponse marginale du rhéomètre. Une analyse plus détaillée des artefacts qui peuvent intervenir lors de mesures rhéologiques sera exposée et discutée au paragraphe II.2.1.

En revanche, en utilisant les pièces **standard en aluminium** (fig. 3.3.b.), et en employant exactement le même protocole expérimental (délai, température, épaisseur et diamètre de la géométrie de cisaillement), c'est le **comportement d'écoulement conventionnel** qui est obtenu.

Cette observation montre que le **plateau élastique n'est pas dû à l'existence de**

**contraintes résiduelles.** De plus, aucune force normale significative n'est détectée par le capteur pendant la mesure. La figure 3.3.b. représente la courbe maîtresse construite grâce au principe de superposition temps-température (Annexe B) à la température de référence  $T_{ref}=25^{\circ}C$ . L'absence de plateau caoutchoutique aux hautes fréquences est en accord avec l'absence d'enchevêtrement.

Lorsque le fondu interagit fortement avec le substrat, le module de stockage  $G'$  ne suit plus une décroissance en  $\omega^2$  avec la fréquence (comportement d'écoulement), mais montre un plateau élastique de module  $G_p'$  caractérisé par une faible dispersion des mesures et de hauts modules.

Ce comportement très surprenant, implique que le comportement d'écoulement conventionnel est observé lorsque l'interaction polymère-substrat est faible, en d'autres termes, lorsque un phénomène de glissement est susceptible d'intervenir.

Cette conclusion, pour le moins stupéfiante, est néanmoins en accord avec différents phénomènes de mouillage et de démouillage [7] qui interviennent lorsque des films minces de polymère sont déposés sur une surface de faible énergie. Ce phénomène étonnant s'explique par le fait que des molécules identiques peuvent créer une tension interfaciale : c'est le phénomène d'**autophobicité**.

Pour des chaînes de polymères, l'autophobicité est due à la perte d'entropie qui s'ensuit lorsque l'on limite le nombre de conformations possibles des chaînes adsorbées à la surface. La reproductibilité des mesures et l'application d'un précisaillement ("*preshear*") souvent préconisée pour homogénéiser l'échantillon avant les mesures, suggèrent que le comportement d'écoulement pourrait résulter de conditions d'autophobicité [7].

Dans le cas où les surfaces interactives sont utilisées, au contraire, le renforcement du module témoigne d'un renforcement des conditions d'interaction polymère-substrat.

Qu'est ce qui peut expliquer une telle réponse élastique alors que l'épaisseur de l'échantillon est bien supérieure aux dimensions moléculaires ? Est ce que cette propriété élastique est une propriété de fondu ?

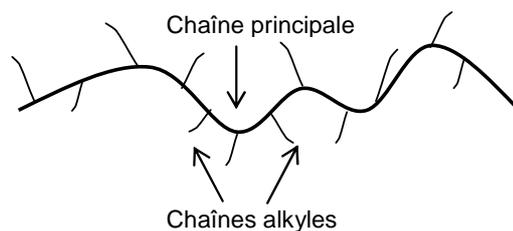
C'est la question qui va être abordée au paragraphe suivant en analysant l'influence de la nature du polymère.

### 1.1.2.2. Le mode élastique : propriété générique des polymères

Nous allons ici analyser l'influence de la nature chimique du polymère sur le comportement élastique en comparant celui du polybutylacrylate (PBuA) avec celui de deux autres polymères amorphes :

- le polyméthylacrylate (PMA),
- le 1,4-polybutadiène (1,4-PBD).

Le PBuA et le PMA sont des polymères substitués par de courtes chaînes alkyles.



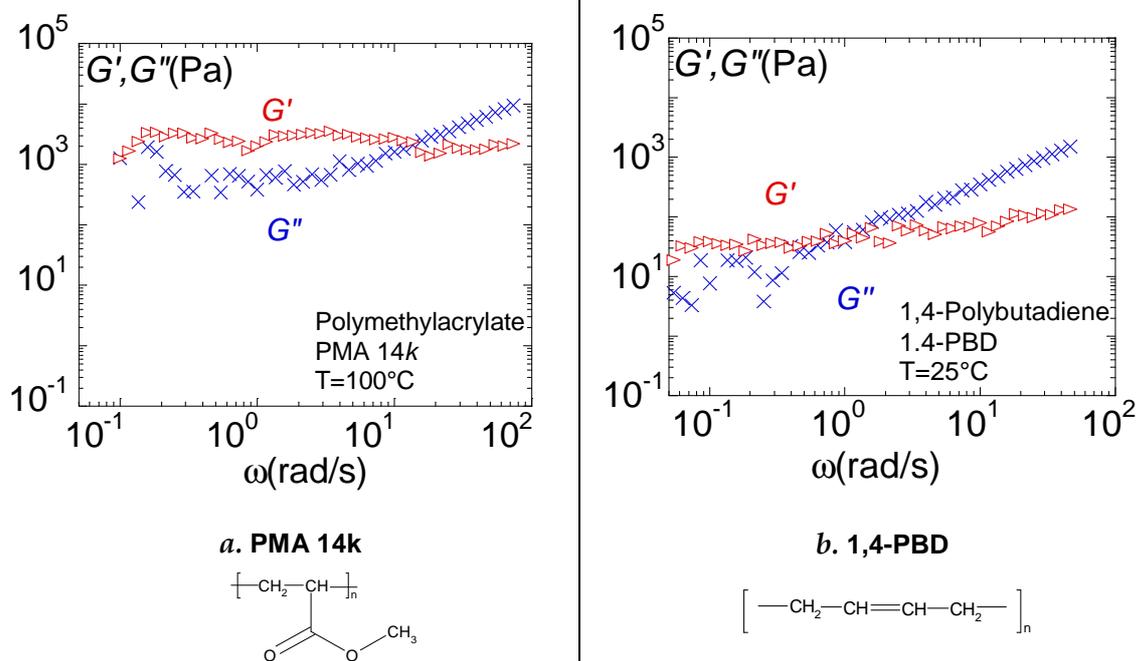
La microstructure du 1,4-PBD est riche en addition de type 1,4 à un taux proche de 93% avec ~65% de liaisons cis, ~28% de liaisons trans et ~7% de liaisons vinyle-1,2 (données communiquées par "Polymer Source Inc."). Le 1,4-PBD a été synthétisé par polymérisation anionique vivante ce qui permet d'éviter la formation d'architecture branchée, qui survient généralement lors d'une polymérisation radicalaire classique ou lors d'une dégradation thermique. Le polymère est linéaire et pour éviter toute dégradation, un agent stabilisant (*Iranox*®) est additionné en faible quantité (<0.5%) au polymère avant toute mesure. Les masses moléculaires sont contrôlées à l'issue des expériences.

Le tableau 3.1. rassemble les caractéristiques des différents échantillons.

Tableau 3.1. : Caractéristiques des différents échantillons.

	polybutylacrylate	polyméthylacrylate	1,4-polybutadiène
<b>Echantillon</b>	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ $M_e=22\,000\text{ g.mol}^{-1} [3],$ $T_g=-64^\circ\text{C}$	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ $T_g=+9^\circ\text{C}$	$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$ standard $M_e=1600\text{g.mol}^{-1} [8],$ $T_g=-110^\circ\text{C}$
<b>Fournisseur</b>	Polymer Expert	Polymer Source Inc.	
<b>Mw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	20 000	14 000	10 400
<b>Indice de polydispersité</b>	1.10	1.08	1.04
<b>Degré de polymérisation</b>	160	160	185
<b>Nomenclature</b>	PBuA 20k	PMA 14k	1,4-PBD

Les figures 3.4.a. et b. illustrent les spectres de relaxation des polymères PMA 14k et 1,4-PBD obtenus respectivement à  $T-T_g=+91^\circ\text{C}$  et à  $T-T_g=+135^\circ\text{C}$ , dans les mêmes conditions d'expérimentation qui permettent d'obtenir le comportement élastique du PBuA.



**Figure 3.4. :** Evolution des modules  $G'$  ( $\blacktriangleright$ ) et  $G''$  ( $\times$ ) en fonction de la fréquence. Plan-plan, surfaces interactives (diamètre :  $\varnothing=10$  mm)  
**a.** PMA 14 k à  $T=100^\circ\text{C}$  ( $e=0.100$  mm,  $\gamma=0.5\%$ -réponse linéaire) ; **b.** 1,4-PBD à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $e=0.200$  mm,  $\gamma=1\%$ -réponse linéaire).

Des polymères de formules chimiques et d'architectures moléculaire drastiquement différentes, enchevêtrés et non enchevêtrés (PBuA 20k et PMA 14k ne sont pas enchevêtrés alors que 1,4-PBD est enchevêtré) montrent un comportement terminal élastique. A même degré de polymérisation (160) et même écart de Tg (90°C), l'élasticité du PMA 14k est plus forte que celle du PBuA 20k (fig. 3.4.a. et 3.3.a.). De plus, la réponse macroscopique du PMA 14k est de type solide ( $G' > G''$  avec  $G'$  et  $G''$  constants) alors que celle du PBuA 20k est de type gel ( $G' = \text{constant}$  et  $G'' \propto \omega$ ) (fig. 3.3.a.). Les interactions intermoléculaires semblent donc être plus fortes dans le cas du PMA 14k.

- *Comparaison des mesures obtenues avec le PBuA et le PMA*

Cet effet pourrait s'expliquer par la longueur des groupements alkyles latéraux. En effet, la chaîne alkyle latérale du PBuA étant plus longue que celle du PMA, les interactions intermoléculaires pourraient être diluées par les gênes stériques et la souplesse des greffons. Par ailleurs, et pour les mêmes raisons, l'accessibilité du groupe ester vis à vis de la surface interactive est très probablement favorisée dans le cas du PMA, ce qui permettrait d'optimiser les interactions polymère/substrat et donc de mieux sonder l'élasticité intrinsèque résultante. Cela suppose que c'est le groupement ester qui assure l'interaction polymère/substrat.

- *Comparaison des mesures obtenues avec le PBD et PBuA/PMA*

Dans le cas du 1,4-PBD, les modules sont plus faibles. Les interactions interchaînes ainsi que la dynamique de la chaîne sont vraisemblablement de force et de nature différentes. Cependant, cette mesure a été effectuée à 135°C au delà de Tg et un comportement terminal élastique est toujours mesurable !

- *Cohérence des mesures rhéologiques du 1,4-PBD avec les mesures de RMN*

Le mode élastique que nous avons mis en évidence dans les fondus est cohérent avec des expériences de RMN menées par Spiess et coll. [9] dans des fondus de polybutadiène à des températures bien supérieures à Tg. Ces expériences ont montré que **le modèle de la reptation ne pouvait pas expliquer tous les aspects de la dynamique du polymère**. En effet, les restrictions apportées par les enchevêtrements ne peuvent être l'origine unique de l'ampleur de l'anisotropie résiduelle apportée par

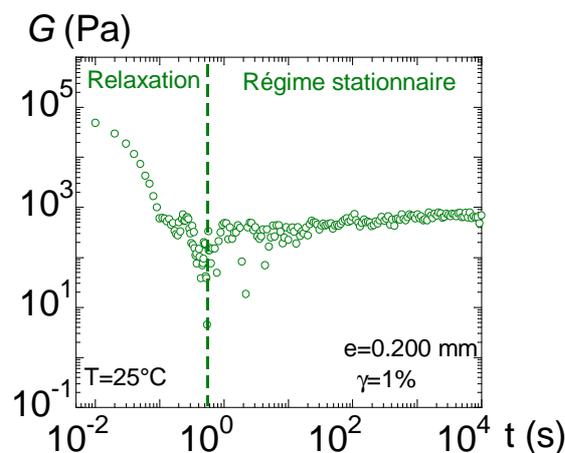
la double liaison ni la stabilité temporelle des contraintes locales. Une raison possible qui peut expliquer la dynamique anisotrope est la formation de **corrélations d'orientation intermoléculaires significatives**, autrement dit, une dynamique supramoléculaire. Ces hypothèses sont compatibles avec l'existence d'une élasticité macroscopique.

Nous avons donc montré, sur la base de polymères de nature et d'architecture moléculaire différentes et qu'ils soient ou non enchevêtrés, que des interactions intermoléculaires cohésives suffisamment fortes existent à l'état fondu. Cette cohésion se traduit par une réponse terminale élastique dont les modules peuvent atteindre ceux des plateaux caoutchoutiques des polymères de hauts poids moléculaires [2]. Cette élasticité, qui est une propriété générique des fondus, est mesurable à des échelles macroscopiques à des températures pouvant dépasser la centaine de degrés au delà de  $T_g$ . Nous allons montrer que des expériences de relaxation de contrainte confirment que le polymère possède une élasticité intrinsèque.

### 1.1.2.3. Relaxation de la contrainte

Le test de relaxation de contrainte consiste à imposer et à maintenir un incrément de déformation instantané et à mesurer le profil de relaxation correspondant  $G(t) = \sqrt{G'^2 + G''^2}$  au cours du temps.

La figure 3.5. illustre l'évolution du module  $G(t)$  en réponse à une déformation  $\gamma$  de 1% sur un échantillon de PBuA de  $M_w = 47\,500 \text{ g.mol}^{-1}$  à une épaisseur de  $e = 0.200 \text{ mm}$ .



**Figure 3.5.** : Module de relaxation en fonction du temps du PBuA de  $M_w = 47\,500 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  (diamètre :  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ , épaisseur  $e = 0.200 \text{ mm}$  et  $\gamma = 1\%$  -réponse linéaire).

Dans un premier temps ( $0 < t < 1s$ ), la contrainte décroît car le système relaxe partiellement.

Dans un second temps ( $t > 1s$ ), la contrainte ne relaxe plus et sature à une valeur stationnaire de l'ordre de  $10^3$  Pa, ce qui signifie que même à  $\sim 90^\circ\text{C}$  au delà de  $T_g$ , des forces s'opposent à la déformation. **Le polymère** se comporte selon la définition d'un **polymère réticulé** dans une gamme de temps et de températures correspondant à la zone découlement !

Le polymère résiste à la déformation de manière permanente ( $t \gg 10^5$  s) et présente donc une élasticité intrinsèque.

Cette mesure de relaxation, totalement indépendante des mesures viscoélastiques confirme que le "fondu" a les caractéristiques typiques d'un **solide élastique** !

### 1.1.3. CONFORMATION DES CHAINES DE POLYBUTADIENE ET DE POLYBUTYLACRYLATE SOUS ECOULEMENT

Nous avons montré qu'à l'inverse de la description conventionnelle, même à des températures très supérieures à la température de transition vitreuse, le comportement du polymère ne correspond pas à la définition rhéologique de l'écoulement, mais présente une élasticité intrinsèque.

En effet, le spectre de relaxation dynamique ne présente pas la zone d'écoulement attendue à basses fréquences pour un système à dominante visqueuse, mais un **plateau élastique terminal** de haut module. Par ailleurs, le polymère soumis à une déformation constante **ne relaxe pas** dans la gamme des temps de mesures (voir fig. 3.5.).

Qu'est ce qui permet une telle cohésion dans un système dit "fondu" ? Quel est l'impact de cette cohésion sur la dynamique de la chaîne ? Quel sens physique donner au temps de relaxation du polymère ? Le cisaillement a-t-il alors l'effet attendu sur la conformation des chaînes ?

Le temps caractéristique  $\tau_{\text{relax}}$  correspond au temps terminal défini par la reptation dans le cas des chaînes enchevêtrées.

Dans le cadre de la rhéologie non-linéaire,  $1/\tau_{\text{relax}}$  correspond aussi au taux de cisaillement qui est supposé séparer la zone du comportement dit newtonien de la

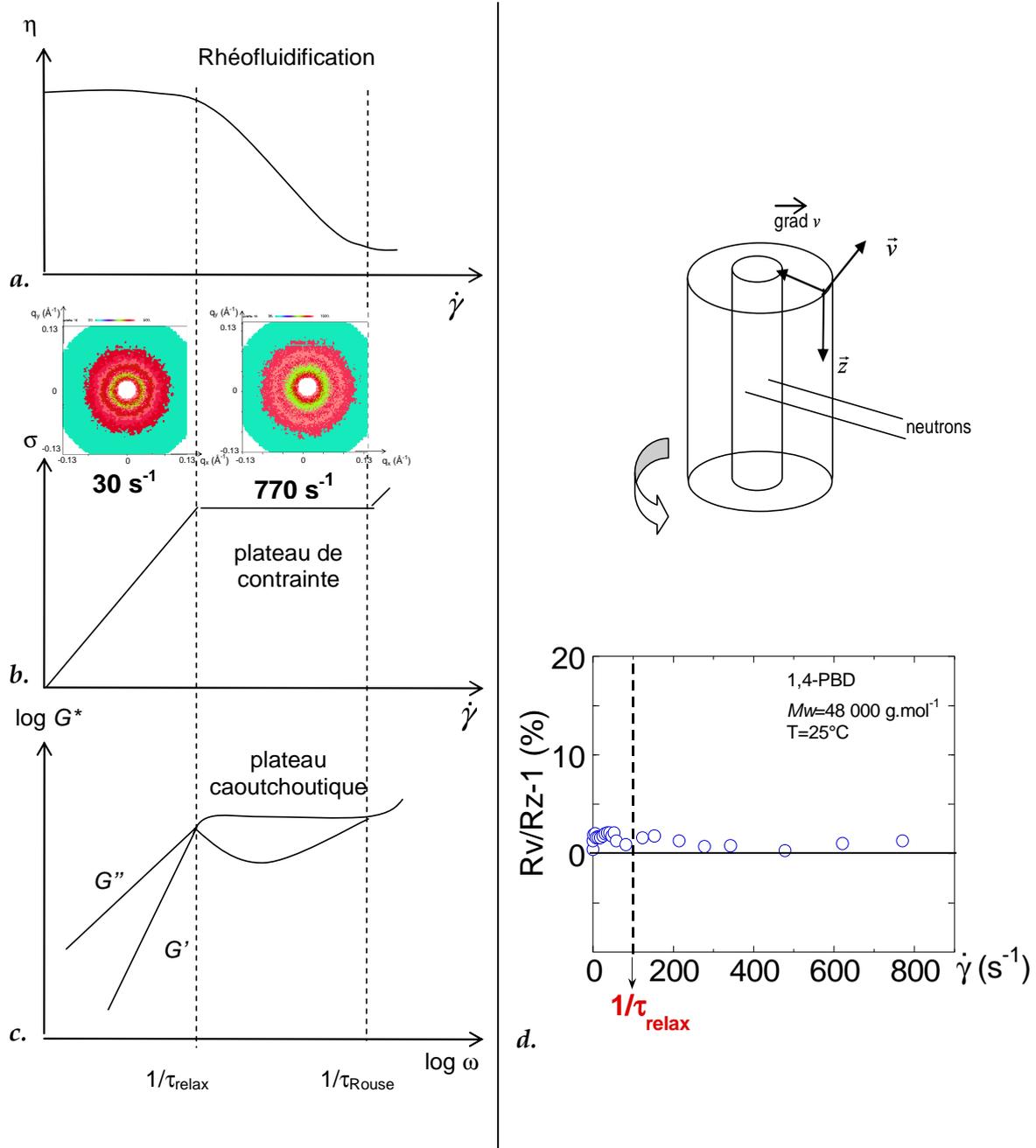
zone dite de rhéofluidification. Dans cette zone de rhéofluidification, la **nature même de l'écoulement reste à élucider** [10,11].

L'interprétation généralement adoptée pour expliquer le comportement rhéofluidifiant des polymères repose sur **l'étirement et l'orientation des chaînes dans la direction de l'écoulement** [12] (Chap. I). Les figures 3.6.a. et b. illustrent le comportement d'une chaîne de polymère sous cisaillement, respectivement lorsque le taux de cisaillement imposé est tel que  $\dot{\gamma} < 1/\tau_{relax}$  et  $\dot{\gamma} > 1/\tau_{relax}$ .



<i>a.</i> $\dot{\gamma} < 1/\tau_{relax}$	<i>b.</i> $\dot{\gamma} > 1/\tau_{relax}$
<p><b>Figure 3.6.</b> : Illustration du comportement d'une chaîne de polymère sous cisaillement dans le plan <math>(\vec{v}, \nabla\vec{v})</math>.</p> <p><i>a.</i> Comportement newtonien (<math>\dot{\gamma} &lt; 1/\tau_{relax}</math>) : la chaîne ne ressent pas l'effet du cisaillement : la conformation de la chaîne reste isotrope.</p> <p><i>b.</i> Comportement rhéofluidifiant (<math>\dot{\gamma} &gt; 1/\tau_{relax}</math>) : la chaîne ressent l'effet du cisaillement et s'aligne dans la direction de l'écoulement.</p>	

Cette zone de rhéofluidification correspond au plateau de contrainte de la courbe d'écoulement  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  qui a été mis en évidence, notamment par Tapadia et Wang [10] dans une solution très enchevêtrée de chaînes de 1,4-PBD. Les figures 3.7.a., b., c., illustrent et rappellent le comportement rhéologique des polymères enchevêtrés respectivement dans le cadre de la rhéologie non-linéaire (fonction de viscosité  $\eta = f(\dot{\gamma})$  et courbe d'écoulement  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  qui mettent en évidence respectivement la zone de rhéofluidification et le plateau de contrainte) et dans le cadre de la rhéologie linéaire (spectre de relaxation dynamique). La correspondance des courbes représentées sur les figures 3.7.b et c. est le fondement de la loi de Cox-Merz (Chap. I) qui est supposée relier les propriétés linéaires et non linéaires des polymères.



**Figure 3.7.** : Comportement rhéologique des polymères enchevêtrés.

Illustration par rhéologie non-linéaire : **a.** Fonction de viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  ; **b.** Courbe d'écoulement  $\sigma(\dot{\gamma})$ . Les spectres de diffusion correspondent respectivement, de gauche à droite, à un taux de cisaillement de  $30 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma} < 1/\tau_{\text{relax}}$ ) et de  $770 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma} \gg 1/\tau_{\text{relax}}$ ) ; Rhéologie linéaire : **c.** Spectre de relaxation dynamique  $G', G'' = f(\omega)$  ; **d.** Écart à l'isotropie  $\left(\frac{R_v}{R_z} - 1\right)$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La ligne pointillée verticale indique l'inverse du temps de relaxation  $1/\tau_{\text{relax}}$ . La ligne horizontale indique un écart à l'isotropie de 0% (chaîne isotrope). La distance échantillon-détecteur est de 1.5 m, la longueur d'onde  $\lambda$  de  $10 \text{ \AA}$

Est-ce que ce plateau de contrainte est véritablement révélateur d'une propriété caractéristique de la dynamique des chaînes ? Tapadia et Wang [10] ont proposé d'expliquer le plateau de contrainte par un mécanisme d'"enchevêtrement-désenchevêtrement" associé à l'anisotropisation de la chaîne. Il s'agirait donc d'une propriété constitutive.

La rhéologie donne cependant accès à des informations macroscopiques. Par contre, une étude de DNPA sous cisaillement permettrait d'accéder directement à la conformation et à la déformation de la chaîne sous cisaillement.

Nous allons donc déterminer la conformation de la chaîne principale d'un échantillon standard (polybutadiène) sous écoulement par rhéo-DNPA.

Nous rappelons que la technique de DNPA nécessite l'utilisation d'un mélange de chaînes hydrogénées et deutériées afin de déterminer les dimensions de la chaîne de polymère. L'intensité mesurée dans le domaine de Guinier ( $q \cdot R_g < 1$ ),  $I(q)$  est proportionnelle au facteur de forme  $P(q)$  de la chaîne principale de polymère [13]. Les rayons de giration de la chaîne principale de polymère sont déterminés dans les directions de la vitesse ( $R_v$ ) et de l'axe neutre ( $R_z$ ) :  $I(q) \propto 1 / \langle (q_x^2 R_v^2 + q_y^2 R_z^2) \rangle$ , où  $q$  est le

vecteur de diffusion tel que  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  avec  $\theta$  l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde. Le dispositif de cisaillement de type Couette utilisé (décrit en Annexe B) permet l'accès au plan (vitesse, axe neutre) et (gradient de vitesse, axe neutre).

Les mesures sont réalisées sur un 1,4-PBD très enchevêtré, de masse moléculaire  $M_w = 48\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $M_w = 30 \cdot M_e$  [8]) à une température de 25°C. Le temps de relaxation conventionnel des chaînes est de l'ordre de  $\tau_{\text{relax}} = 10^{-2} \text{ s}$  [14].

La figure 3.7.d. illustre l'évolution de l'écart à l'isotropie défini par la relation :

$\left( \frac{R_v}{R_z} - 1 \right)$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Les spectres de diffusion de la chaîne,

reportés sur la figure 3.7.b., correspondent respectivement de gauche à droite, à un taux de cisaillement de  $30 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma} < 1 / \tau_{\text{relax}}$ ) et de  $770 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma} \gg 1 / \tau_{\text{relax}}$ ). L'axe horizontal est dans la direction de la vitesse et l'axe vertical indique l'axe neutre.

L'écart à l'isotropie reste très faible et proche de zéro dans toute la gamme des taux de cisaillement balayée (figure 3.7.d.). Cette observation montre que la **chaîne n'est pas déformée** par le champ de cisaillement et cela, même pour de **très forts taux de**

**cisaillement** (cf. spectres de diffusion de la chaîne, reportés sur la fig. 3.7.b., témoignant de l'isotropie du spectre de diffusion), dépassant largement l'inverse du temps de relaxation conventionnel des chaînes.

Cette conclusion très surprenante contraste fortement avec la description des chaînes qui se déforment lorsque le cisaillement se couple à la dynamique de la chaîne ( $\dot{\gamma}\tau_{relax} \geq 1$  (fig. 3.6.a. et b.)). Nous avons vérifié que la chaîne ne se déforme pas non plus dans le plan  $(\nabla\vec{v}, \vec{z})$ .

Les résultats ne mettent donc pas en évidence cette transition d'"*enchevêtrement-désenchevêtrement*". Pourquoi la chaîne ne se déforme pas à forts taux de cisaillement ? Est-ce le fait d'un phénomène de glissement qui aurait permis au polymère de se soustraire des effets de la contrainte de cisaillement ?

Dans le cadre des mesures de rhéologie non-linéaire, Inn et *al.* [11] ont aussi identifié le plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement du polybutadiène. Cependant, contrairement à la transition seuil proposée [10], les auteurs présentent des arguments forts en faveur d'une interprétation en termes de fracturation et d'éjection du produit à forts taux de cisaillement. Dans ce cas, le fait que la chaîne reste isotrope, même à forts taux de cisaillement, peut s'expliquer parce que le fondu se soustrait à la contrainte de cisaillement via une interface de glissement. Par ailleurs, la mesure est moyennée sur toute l'épaisseur de l'échantillon et ne permet donc pas de déterminer si la chaîne est déformée au niveau d'une interface de glissement.

Est-ce un cas particulier ? (Le polybutadiène n'adhérerait-il pas suffisamment aux parois de quartz du Couette ?). Nous avons entrepris les mêmes expériences de rhéo-DNPA avec des chaînes de **polybutylacrylate** et aucune déformation des chaînes n'a été observée, ni dans le plan  $(\vec{v}, \vec{z})$ , ni dans le plan  $(\nabla\vec{v}, \vec{z})$ . Cependant, nous n'avons pas réussi à atteindre le taux de cisaillement correspondant à  $1/\tau_{relax}$ . En effet, le temps de relaxation conventionnel, de l'ordre de  $10^{-3}$  s, nous aurait contraint à atteindre des taux de cisaillement au moins égaux à  $10^3$  s<sup>-1</sup>, qui dépasse largement le taux de cisaillement maximal accessible par le dispositif de Couette.

Que l'on considère les faibles ou les forts taux de cisaillement, nous n'avons pas identifié de déformation des chaînes, ni dans le cas du 1,4-PBD, ni dans le cas du PBUA. Est-ce que même à bas taux de cisaillement, le polymère se soustrait de la contrainte par un mécanisme de glissement ? Dans ce cas, ce phénomène de glissement

serait révélateur de propriétés cohésives, en accord avec la mise en évidence du plateau élastique à basses fréquences.

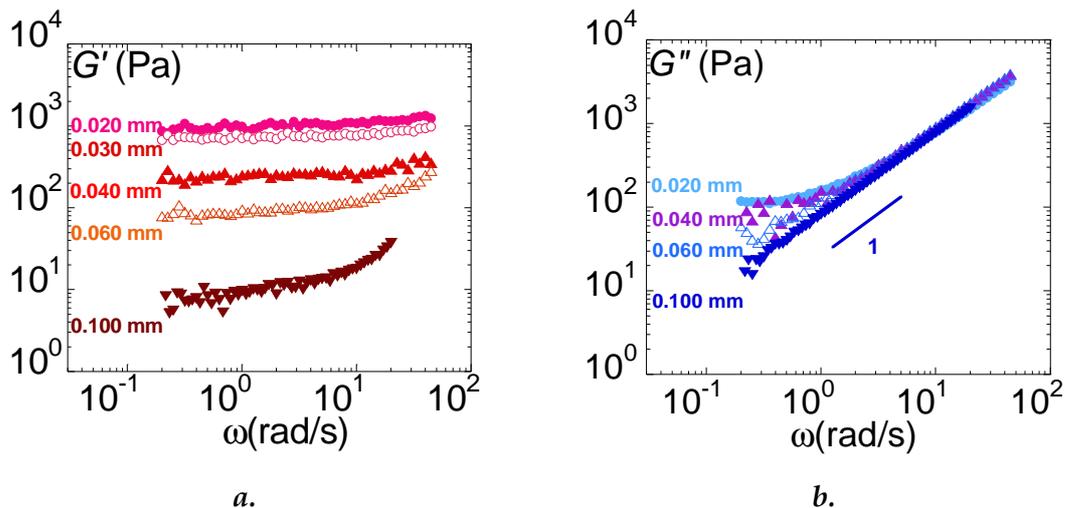
Au Chap. II, nous avons montré que la chaîne principale du PACN se déformait dès les plus faibles taux de cisaillement. C'est donc l'orientation de la phase induite qui entraîne la déformation des chaînes sous écoulement.

Afin de décrire et de comprendre l'origine physique de cette cohésion, nous allons déterminer les paramètres qui influencent la réponse élastique. Les paramètres étudiés seront l'amplitude de déformation, l'épaisseur de cisaillement, la température et la masse moléculaire. Nous allons, par la suite, nous intéresser plus particulièrement au cas du polybutylacrylate.

## 1.2. QUELLES SONT LES GRANDEURS QUI INFLUENCENT LA REPOSE ELASTIQUE ?

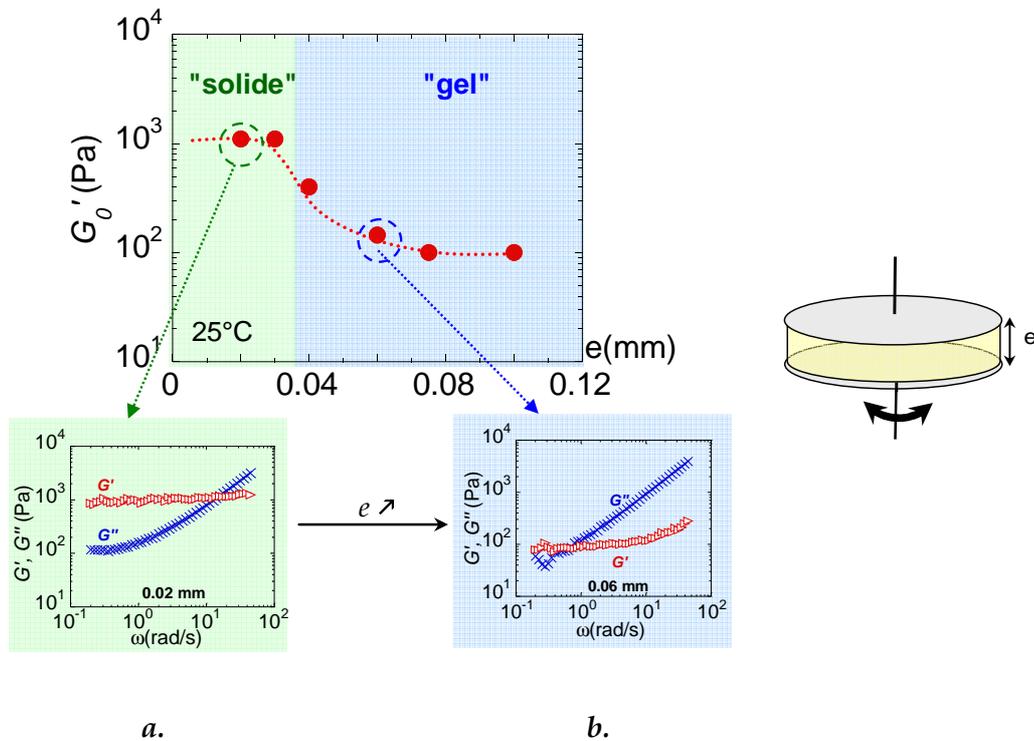
### 1.2.1. L'ÉPAISSEUR

Les figures 3.8.a. et b. représentent l'évolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence du PBUA 20k à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=+89^\circ\text{C}$ ) pour différentes épaisseurs.



**Figure 3.8. :** Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence du PBUA 20k à différentes épaisseurs (géométrie plan-plan :  $\varnothing=10$  mm,  $\gamma=0.5\%$ -réponse linéaire) :  
**a.**  $G'(\omega)$  : (●) 0.020 mm, (○) 0.030 mm, (▲) 0.040 mm, (△) 0.060 mm, (▼) 0.100 mm ;  
**b.**  $G''(\omega)$  : (●) 0.020 mm, (▲) 0.040 mm, (△) 0.060 mm, (▼) 0.100 mm.

L'épaisseur a une influence très importante sur l'allure du spectre de relaxation dynamique. L'amplitude du module au plateau élastique augmente lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue avec une saturation aux faibles épaisseurs ( $e < 0.030$  mm) (fig. 3.8.a.). Le module visqueux  $G''$  (fig. 3.8.b.) suit la loi en  $\omega$  (pour des épaisseurs comprises entre 0.100 mm et 0.060 mm), mais marque un changement de pente en dessous d'une épaisseur critique (de 0.040 mm): dans le domaine des basses fréquences,  $G''$  est constant. La figure 3.9. représente l'évolution du module au plateau élastique  $G_p'$  dans le domaine linéaire :  $G_0'$  ( $\gamma=0.5\%$ ) en fonction de l'épaisseur et résume les observations précédentes. Les spectres de relaxation associés illustrent la réponse obtenue à 0.020 mm et à 0.060 mm.



**Figure 3.9. :** Evolution du module au plateau élastique  $G_0'$  ( $\gamma=0.5\%$ -réponse linéaire) en fonction de l'épaisseur du PBuA 20k à 25°C ( $T-T_g=89^\circ\text{C}$ ), plan-plan ( $\varnothing=10$  mm). Les spectres de relaxation associés illustrent typiquement la réponse de type : **a.** "solide" (0.020 mm) ; **b.** "gel" (0.060 mm).

Le régime des faibles épaisseurs est caractérisé par de hauts modules élastiques et une saturation à une valeur proche de  $10^3$  Pa. Le comportement décrit par  $G'$  et  $G''$  à faibles épaisseurs, ainsi que l'ordre de grandeur des modules, est qualitativement similaire au comportement viscoélastique conventionnel des **polymères de hauts poids**

**moléculaires** dans la zone du plateau caoutchoutique [2]. Or il est important de garder en mémoire que dans le cadre de la description conventionnelle, le **PBuA 20k n'est pas enchevêtré** ( $M_w < 2.M_e$ ). Qu'est ce qui apporte dans un polymère non enchevêtré une élasticité équivalente aux enchevêtrements ?

Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur induit, non seulement une augmentation du module au plateau élastique et une saturation aux plus faibles épaisseurs, mais aussi un comportement de type "**solide**" ( $G'$  et  $G''$  constants) à basses fréquences, en dessous d'une épaisseur critique (cf. spectres associés).

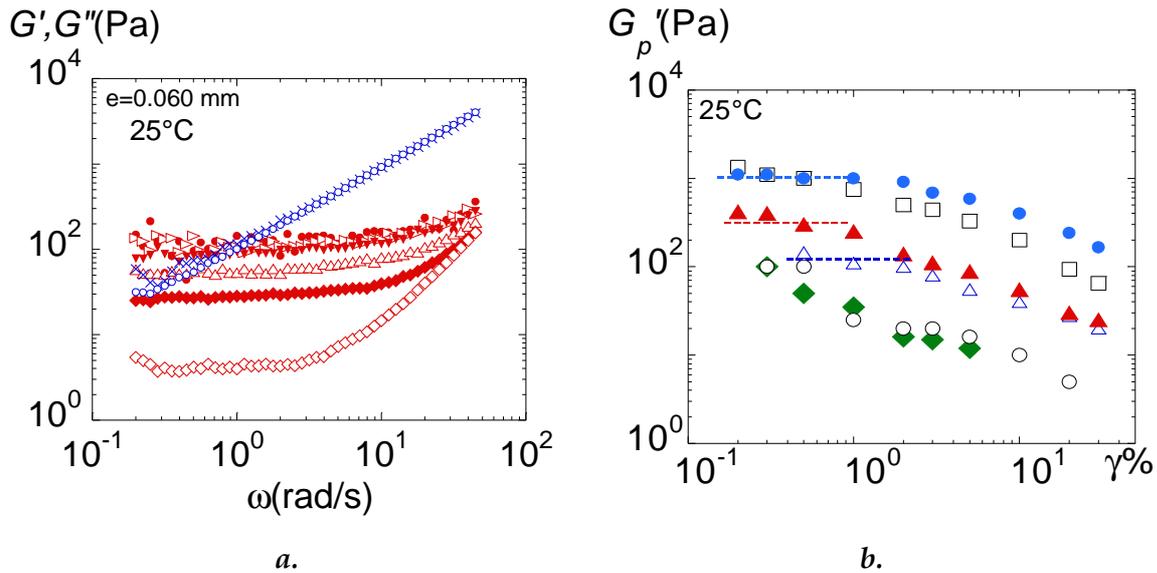
La force de l'élasticité sondée ainsi que le type de la réponse dynamique (gel ou solide) est donc très fortement dépendante des dimensions de l'échantillon. Quelle est donc l'origine de cette dépendance? Pourquoi l'augmentation de l'épaisseur induit-elle une **mobilité croissante** dans le système?

Cette dépendance des modules avec l'épaisseur montre, qu'à l'image d'un solide très déformable (le module  $10^3$  Pa est faible comparé aux solides standards ( $10^6$ - $10^7$ Pa) [2]), le module mesuré intègre des **contributions non accessibles** par les mesures de relaxation dynamique (défauts, cavités, bulles, mobilité des chaînes...) qui augmentent avec les dimensions de l'échantillon. Ces paramètres **non conservatifs** affectent et amortissent vraisemblablement la mesure de la cohésion que cette élasticité révèle.

Est ce que l'amplitude de déformation a un effet sur la réponse élastique ? C'est le point qui sera abordé au paragraphe 2.2.

### 1.2.2. L'AMPLITUDE DE DEFORMATION

Dans les conditions optimales d'interaction polymère-substrat, la figure 3.10.a. illustre le spectre de relaxation dynamique du PBuA 20k obtenu à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=89^\circ\text{C}$ ) et à une épaisseur de 0.060 mm (réponse de type "gel") à différentes amplitudes de déformation.



**Figure 3.10.** : *a.* Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  du PBuA 20k, à différentes amplitudes de déformation à  $T=25^\circ\text{C}$ , plan-plan ( $\varnothing=10$  mm,  $e=0.060$  mm) :  $G'(\omega)$  : (●) 0.5% ; (▶) 1% ; (▼) 2% ; (△) 5% ; (◆) 20% ; (◇) 150% ;  $G''(\omega)$  : (×) 2% ; (○) 20%  
*b.* Evolution du plateau élastique  $G_p'$  du PBuA 20k en fonction du taux de déformation à différentes épaisseurs  $e$ , à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=+89^\circ\text{C}$ ) ( $\varnothing=10$  mm) ;  $e=$  (●) 0.020 mm, (□) 0.030 mm, (▲) 0.040 mm, (△) 0.060 mm, (◆) 0.075mm, (○) 0.100 mm. Les traits pointillés horizontaux marquent le domaine de linéarité

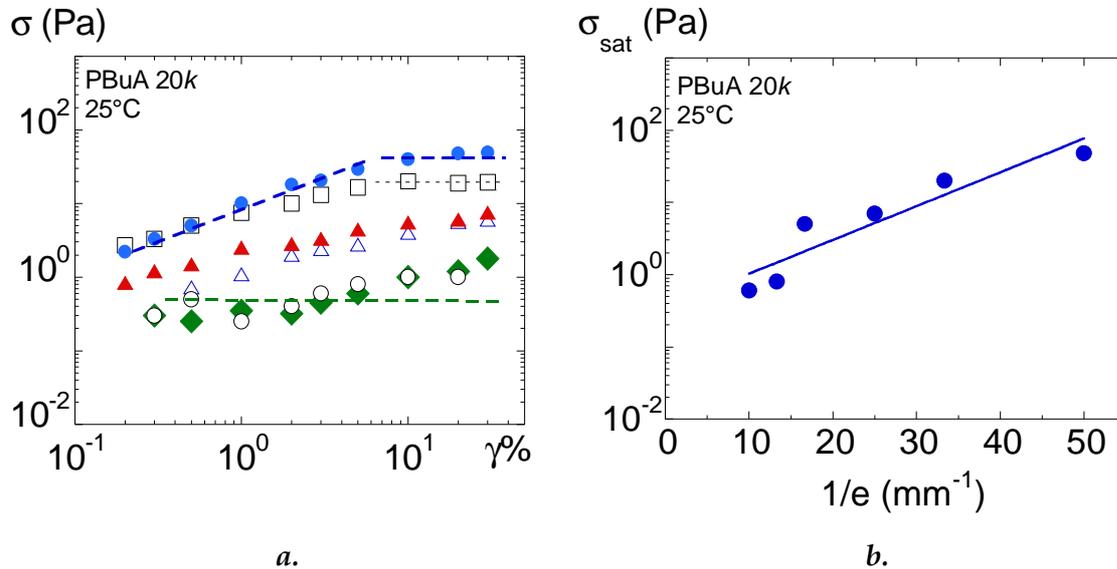
Le plateau élastique montre un comportement linéaire aux faibles déformations ( $\gamma \leq 2\%$ ). Comme dans le cas du polymère cristal liquide PACN, les grandes amplitudes de déformations entraînent la diminution du module et de la largeur du plateau élastique. Une contribution viscoélastique, associée à l'entrée dans le régime non-linéaire, apparaît aux hautes fréquences.

Or nous avons vu que l'épaisseur a également un effet très important sur la force et le type de l'élasticité. Nous allons donc analyser les effets conjugués de la déformation et de l'épaisseur.

La figure 3.10.b. illustre l'influence de l'amplitude de déformation sur le plateau élastique  $G_p'$  pour différentes épaisseurs d'échantillon, à une température de  $25^\circ\text{C}$ .

Les données montrent que le régime non linéaire est d'autant plus rapidement atteint que l'épaisseur ou la déformation augmente. De grandes amplitudes de déformation  $\gamma$ , tout comme de grandes épaisseurs de produit  $e$ , correspondent à des conditions où le polymère subit des déplacements  $\delta$  de grande amplitude par rapport au substrat tel que  $\delta = \gamma.e$ .

Nous interprétons ces effets comme étant la signature de l'entrée dans un régime de **glissement**. Le processus de glissement peut aussi être mis en évidence en reportant la contrainte mesurée par le capteur dans la zone du plateau élastique  $\sigma = G_p' \cdot \gamma$  en fonction du taux de déformation imposé (fig. 3.11.a.).



**Figure 3.11.** : a. Evolution de la contrainte mesurée par le capteur  $\sigma = G_p' \cdot \gamma$  en fonction du taux de déformation à différentes épaisseurs  $e$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  ( $T - T_g = +89^\circ\text{C}$ ) ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) ;  $e =$  (●) 0.020 mm, (□) 0.030 mm, (▲) 0.040 mm, (△) 0.060 mm, (◆) 0.075 mm, (○) 0.100 mm. Les pointillés horizontaux marquent la contrainte de saturation ; b. Contrainte au plateau de saturation  $\sigma_{sat}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur ( $1/e$ ).

A faible épaisseur, la contrainte  $\sigma$  augmente avec la déformation et **tend à saturer au delà d'une déformation critique  $\gamma_{NL}(e)$**  qui dépend de l'épaisseur. Le plateau de contrainte illustre le fait que la contrainte maximale que peut accepter le système est atteinte. Il s'agit d'une **contrainte seuil** (de l'ordre de  $10^2 \text{ Pa}$ ) qui mesure la force de l'ancrage du polymère sur son substrat et reflète donc le processus de glissement.

Lorsque  $\gamma > \gamma_{NL}$ , l'excès de déformation est dissipé par un mécanisme de glissement. De ce fait, la contrainte mesurée est toujours la même, indépendamment du taux de déformation  $\gamma$ . Le glissement étant un processus dissipatif, il donne lieu au régime non-linéaire. L'élasticité est maintenue mais n'est plus mesurable correctement.

Ce processus de glissement peut être associé à une longueur critique  $\delta$  décrivant la longueur ultime de déformation avant d'entrer dans le processus de glissement, telle que  $\delta = \gamma \cdot e$ . En reportant la contrainte au plateau de saturation  $\sigma_{sat}$  en fonction de

l'inverse de l'épaisseur ( $1/e$ ), on montre que cette longueur critique  $\delta$  (fig. 3.11.b.) varie avec l'épaisseur. La figure 3.11.b. montre que  $\sigma_{\text{sat}}$  n'est pas constant, mais croît avec  $1/e$ . Cette croissance montre qu'il existe un paramètre supplémentaire à la longueur critique qui gouverne le mécanisme de glissement. La contribution de ce paramètre, qui augmente avec l'épaisseur de l'échantillon, corrobore l'hypothèse de la participation croissante de paramètres **non conservatifs**.

Enfin, le régime linéaire et le régime non-linéaire sonde le caractère élastique du matériau car l'aptitude au glissement est aussi une propriété de type solide. En effet, l'augmentation de l'amplitude de déformation fait passer continûment le milieu d'un état de forte adhésion à un état de glissement fort qui tend à restaurer le comportement viscoélastique conventionnel. Les conditions expérimentales (énergie de surface, propriétés de mouillage...) sont déterminantes car elles fixent l'échelle à partir de laquelle le milieu se déconnecte de la réponse linéaire, c'est à dire lorsque le processus de glissement intervient.

Nous avons caractérisé les effets de l'épaisseur et de la déformation sur la réponse élastique du PBuA 20k. Qu'en est-il lorsque la masse moléculaire du polymère augmente ? Quel est l'effet de la cohésion apportée par les enchevêtrements ?

### 1.2.3. LA MASSE MOLECULAIRE

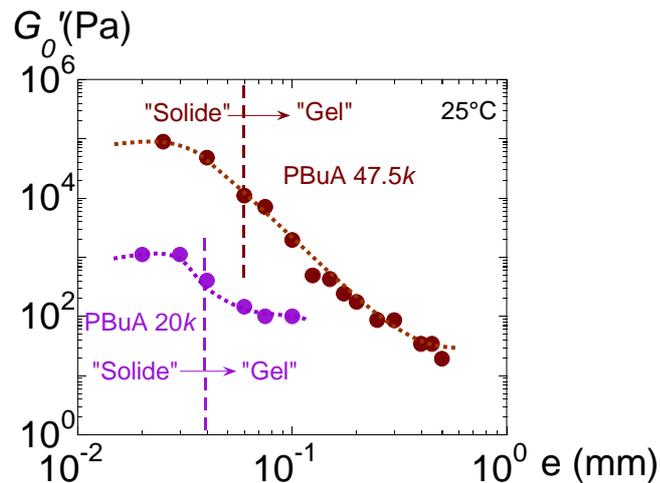
Nous allons ici analyser l'effet de la masse moléculaire sur cette réponse élastique et la comparer à l'élasticité provenant des enchevêtrements.

Le tableau 3.2. rassemble les caractéristiques des polymères PBuA de différentes masses moléculaires  $Mw$ . Les masses moléculaires incluent des fondus non enchevêtrés ( $Mw < 2.Me$ ) et enchevêtrés ( $Mw \geq 2.Me$ ), avec  $Me$  la masse moléculaire entre enchevêtrements telle que  $Me = 22\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$  [3] définit par la relation issue de l'analogie aux réseaux chimiques (Chap. I) :  $G_N^0 \approx \frac{\rho RT}{Me}$ , où  $G_N^0$  est la hauteur du plateau caoutchoutique.

Tableau 3.2. : Caractéristiques des polymères PBuA

PBuA $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$					
Fournisseur	Polymer Expert		Polymer Source Inc.		
<b>Mw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	13 500	20 000	25 700	47 500	91 000
<b>Indice de polydispersité</b>	1.10	1.10	1.08	1.08	1.18
<b>Degré de polymérisation n</b>	100	160	200	310	710
<b>Nomenclature</b>	PBuA 13.5k	PBuA 20k	PBuA 25.7k	PBuA 47.5k	PBuA 91k

Nous avons montré au § I.1.2.1. que l'épaisseur a une influence sur la force de l'élasticité du PBuA 20k. La diminution de la force de l'élasticité avec l'épaisseur a été attribuée à la participation croissante des contributions non conservatives, qui ne sont pas, par définition, mesurables par le capteur et qui amortissent la mesure de l'élasticité globale. Est ce que cette observation est généralisable dans le cas des polymères enchevêtrés ? La figure 3.12. illustre l'évolution du module élastique  $G_0'$  dans le domaine linéaire en fonction de l'épaisseur pour les polymères PBuA 20k et PBuA 47.5k respectivement non enchevêtré et enchevêtré, à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=89^\circ\text{C}$ ).

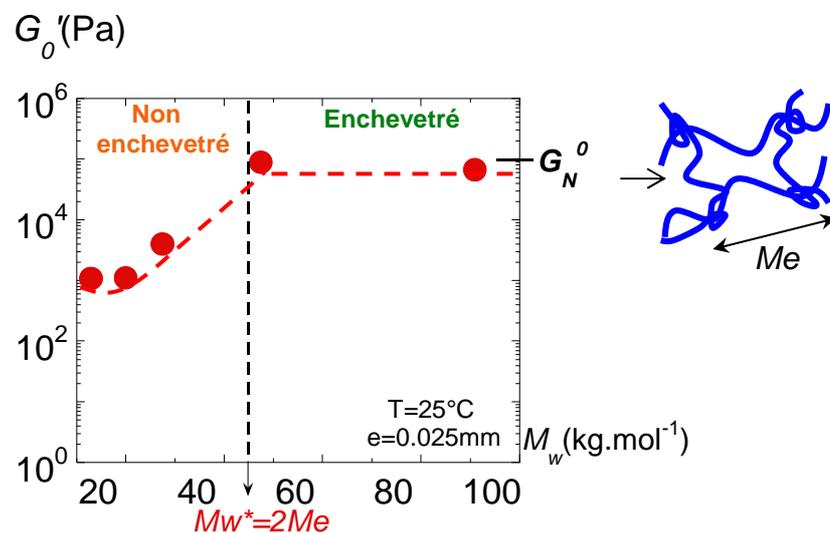


**Figure 3.12.** : Evolution du plateau élastique dans le domaine linéaire  $G_0'$  en fonction de l'épaisseur (échelle log-log) pour les polymères PBuA 20k et PBuA 47.5k à  $T=25^\circ\text{C}$ . Les traits verticaux marquent le passage de la réponse de type "solide" à la réponse de type "gel".

L'élasticité mesurée est visiblement très dépendante de la masse moléculaire du polymère. Elle se renforce en présence d'enchevêtrements.

Les modules élastiques aux faibles épaisseurs sont élevés, avec une **saturation** en dessous d'une épaisseur critique. La réponse dynamique correspondante est de **type "solide"**. L'augmentation de l'épaisseur induit une diminution de la force de l'élasticité mesurée. Ces observations sont valables que le polymère soit ou non enchevêtré.

Nous allons donc nous référer aux faibles épaisseurs afin de caractériser la propriété élastique **intrinsèque** aux interactions intermoléculaires, non perturbée par les effets de l'épaisseur. La figure 3.13. illustre l'évolution de l'élasticité intrinsèque dans le domaine linéaire  $G_0'$  en fonction de la masse moléculaire à une épaisseur de 0.025 mm.



**Figure 3.13.** : Evolution de l'élasticité intrinsèque  $G_0'$  (domaine linéaire) : en fonction de la masse moléculaire  $M_w$  du PBuA ( $e=0.025$  mm,  $T=25^\circ\text{C}$ ).  $G_N^0$  correspond à l'amplitude du plateau caoutchoutique conventionnellement mesuré  $G_N^0=10^5$  Pa [3] pour le PBuA. Le schéma de droite illustre les nœuds physiques créés par les enchevêtrements.

En dessous d'une masse moléculaire critique ( $M_w < M_w^*$ ), l'élasticité augmente rapidement avec la masse moléculaire. Au delà de  $M_w > M_w^*$ , le module élastique n'augmente plus, mais **sature** à une valeur relativement constante, autour de  $G_0' = 8 \cdot 10^4$  Pa, qui avoisine le **module au plateau caoutchoutique** de  $10^5$  Pa [3] mesuré habituellement pour le polybutylacrylate PBuA.

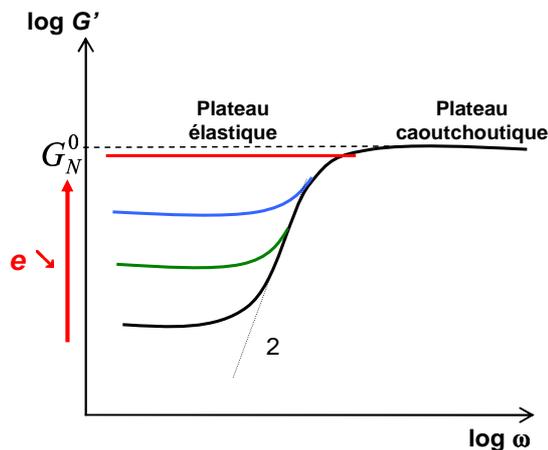
- Il est remarquable de noter qu'il n'y a pas de distinction en module pour le plateau élastique des faibles épaisseurs à basses fréquences et le plateau

caoutchoutique conventionnel.

- Il est aussi important de noter que la **transition** entre les deux régimes de masse moléculaire **coïncide précisément avec la présence ou l'absence d'enchevêtrement**, en d'autres termes :  $Mw^* = 2.Me$  ( $2.Me = 44\,000\text{ g.mol}^{-1}$  pour le PBuA).

Cette double coïncidence montre que les enchevêtrements changent fondamentalement la réponse dynamique en verrouillant l'élasticité à une amplitude constante. Aux faibles épaisseurs (0.025 mm), les forces intermoléculaires sont du même ordre de grandeur que l'élasticité provenant des enchevêtrements. **Il n'existe donc pas, à l'équilibre, de différence fondamentale entre les deux types d'élasticité.**

La figure 3.14. résume les observations précédentes.



**Figure 3.14. :** Schéma récapitulatif de l'effet de l'épaisseur sur l'amplitude du plateau élastique d'un polymère enchevêtré et comparaison au plateau caoutchoutique. **A faibles épaisseurs, le plateau élastique coïncide avec le plateau caoutchoutique.**

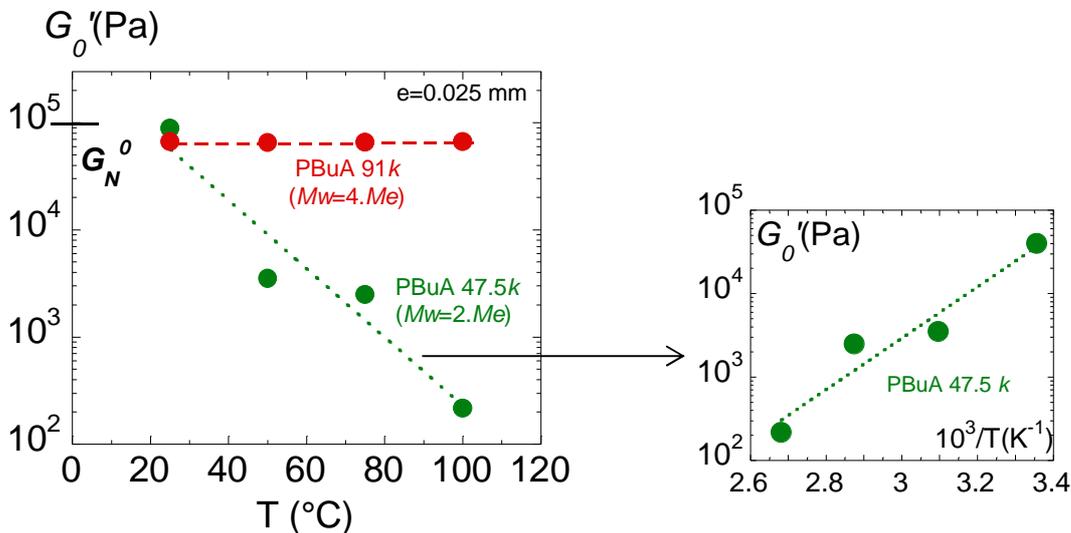
L'épaisseur à laquelle le plateau caoutchoutique et le plateau élastique coïncident (0.025 mm dans le cas du PBuA) définit la **portée des interactions interchaînes** (van der Waals, électrostatique...). La température a-t-elle une influence sur la portée des interactions ?

#### 1.2.4. LA TEMPERATURE

Dans le cas du PBuA 20k, au delà de 75°C ( $T-T_g=139^\circ\text{C}$ ), le plateau élastique ne peut plus être déterminé précisément car la mesure devient alors très dispersée. La

température induit un "adoucissement" de la réponse élastique.

La figure 3.15. illustre l'évolution du module  $G_0'$  de l'élasticité intrinsèque ( $e=0.025$  mm) en fonction de la température pour les polymères PBuA 47.5k et PBuA 91k.



**Figure 3.15.** : Evolution de l'élasticité intrinsèque  $G_0'$  (domaine linéaire) en fonction de la température ( $e=0.025$  mm) pour les polymères PBuA 47.5k et PBuA 91k. L'élasticité du PBuA 47.5k suit une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation  $E_a=68$  kJ.mol<sup>-1</sup> (figure de droite).

Pour les polymères PBuA 13.5k, PBuA 20k, PBuA 25.7k (non illustrés) et PBuA 47.5k ( $M_w=2.Me$ : faiblement enchevêtré), la température induit une diminution de l'élasticité intrinsèque.

En revanche, pour le polymère le plus enchevêtré PBuA 91k ( $M_w=4.Me$ ), l'amplitude de l'élasticité intrinsèque est inchangée dans toute la gamme de température explorée. Cette invariance de l'élasticité vis à vis de la température n'est pas compatible avec une réticulation étant donné que l'élasticité d'un élastomère augmente avec la température [15]. L'adoucissement de l'élasticité induit par la température, observé pour les polymères non enchevêtrés (PBuA 13.5k, PBuA 20k, PBuA 25.7k) et faiblement enchevêtré (PBuA 47.5k), est probablement dû à l'amplification des mouvements non conservatifs (avec une énergie d'activation de 68 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le PBuA 47.5k) activés thermiquement.

Dans le cas des polymères de hauts poids moléculaires PBuA 91k, le réseau créé par les enchevêtrements réduit la mobilité des contributions non conservatives et la sensibilité

du système vis a vis des variations thermiques. La température a donc des effets différents sur l'élasticité en fonction de la masse moléculaire.

Le fait que le comportement élastique terminal **coïncide par son module** ( $G_0' = G_N^0$ ) et **par son invariance vis a vis de la température** avec le **plateau caoutchoutique**, montre que les mêmes dynamiques moléculaires sont sondées.

Contrairement à la description conventionnelle, nous avons montré que le plateau caoutchoutique ne devrait pas se terminer par une zone d'écoulement étant donné que le plateau élastique est lui même le comportement terminal (dans la gamme des fréquences accessibles).

Nous allons confirmer, dans le second paragraphe, que l'élasticité révélée trouve une réelle origine physique et qu'elle n'est pas due à un quelconque artefact expérimental.

Nous discuterons enfin nos résultats en les comparant à des mesures piezorhéologiques, micro rhéologiques et enfin nano rhéologiques.

## PARTIE II

# CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LES ARTEFACTS DE MESURE ET ANALYSE DE L'ORIGINE DE L'ELASTICITE INTRINSEQUE

Dans cette partie, nous allons, dans un premier temps, confronter nos mesures avec de possibles artefacts de mesures. Nous allons ainsi confirmer la fiabilité de nos résultats. Dans un second temps, nous analyserons l'origine de l'élasticité intrinsèque en la comparant avec les mesures piezorhéologiques micro rhéologiques et nano rhéologiques.

## 2.1. L'ELASTICITE REVELEE N'EST PAS UN ARTEFACT DE MESURE : DISCUSSION ET DEMONSTRATION

Une partie de nos résultats, concernant la mise en évidence de la réponse élastique du PBuA 20k, a été publiée dans le journal *Eur. Phys. J. E* [1,17] et a fait l'objet d'un FOCUS POINT, commentée par D. Collin et P. Martinoty [16], G.B. McKenna [18] et D. Vlassopoulos [20] dont les titres figurent ci-après.

### **FOCUS POINT**

- **Solid-like rheological response of non-entangled polymers in the molten state** p. 77  
H. Mendil, P. Baroni and L. Noirez [1]
- **Commentary on "Solid-like rheological response of non-entangled polymers in the molten state" by H. Mendil et al.** p. 87  
D. Collin and P. Martinoty [16]
- **Reply to the "Commentary by D. Collin & P. Martinoty"** p. 99  
H. Mendil, P. Baroni and L. Noirez [17]
- **Commentary on rheology of polymers in narrow gaps** p. 101  
G.B. McKenna [18]
- **Some remarks on the commentary by G.B. McKenna on "Rheology of polymers in narrow gaps"** p. 109  
D. Collin and P. Martinoty [19]
- **Commentary on the observations of solid-like rheological response in unentangled polymer melts by H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, D. Collin, P. Martinoty** p. 113  
D. Vlassopoulos [20]

Nous exploiterons en particulier les commentaires de G.B. McKenna [18] qui a envisagé différents artefacts de mesure (introduits dans cette partie en *italique*).

Nous allons les discuter et ainsi montrer la fiabilité de nos observations expérimentales.

### 2.1.1. LA NANOCAVITATION

*Dès lors qu'un refroidissement est imposé à l'échantillon, une différence de température et donc une différence du coefficient d'expansion thermique entre l'échantillon et le support peut alors être induite. Cette différence peut provoquer une variation de volume importante et donc engendrer un phénomène de nanocavitation. Les cavités internes induisent de très grandes tensions interfaciales associées à d'énormes contraintes hydrostatiques de l'ordre de  $10^6$  Pa. Ces contraintes hydrostatiques pourraient, en effet, expliquer la présence du plateau élastique.*

Il est vrai que nos mesures à "basses températures" (phase nématique pour les polymères cristaux liquides, et température ambiante pour le PBuA) ont été précédées d'un chauffage à plus hautes températures.

D'une part, aucune force normale n'est décelée par le rhéomètre (qui est équipé d'un capteur de force axiale).

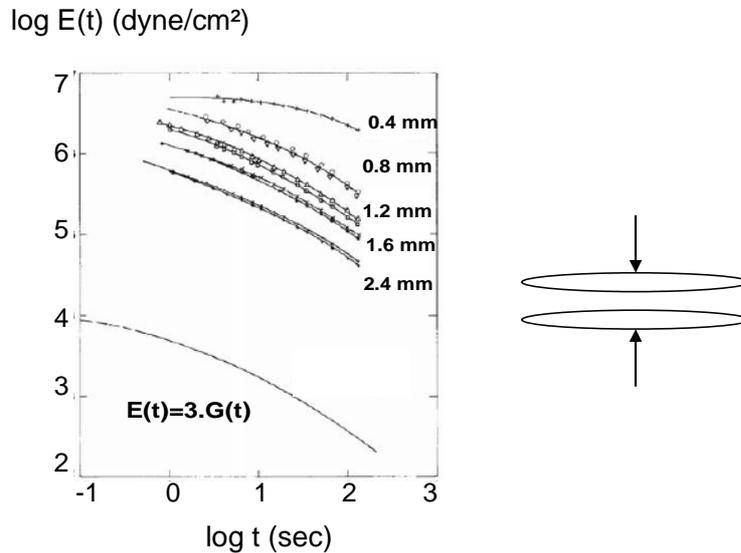
D'autre part, dès lors que les mesures ont été réalisées, soit en phase isotrope pour les PCLP, soit à  $T > 30^\circ\text{C}$  pour le PBuA, aucun chauffage avant la mesure, et donc aucun refroidissement n'est intervenu. Pourtant, nous mesurons bien une réponse élastique.

**La nanocavitation ne peut donc pas expliquer l'élasticité que nous mesurons.**

### 2.1.2. L'EFFET "POKER CHIP"

*S'il existe un faible défaut de parallélisme entre les deux supports qui délimitent le fluide, il peut subvenir un effet appelé "poker chip" [21]. La géométrie "poker chip" est une géométrie dans laquelle l'épaisseur est très petite devant le diamètre. Si l'une des surfaces contraint l'échantillon, toute composante axiale (en tension ou en compression) de la charge se répercute sur les modules. Même de très faibles déformations axiales devraient donc significativement contribuer à la force surfacique nécessaire à déformer l'échantillon.*

Un exemple des conséquences d'un défaut de parallélisme est illustré sur la figure 3.16. (extraite de la référence [22]). Il s'agit de mesurer le module de relaxation en compression en fonction du temps pour une solution de polymère confinée à faible épaisseur.



**Figure 3.16.** : Mesure de relaxation des modules de compression à différentes épaisseurs pour une solution de poly(isobutylène) dans une huile minérale (géométrie plan-plan, diamètre : 72 mm).  $E(t)=3.G(t)$  est le module uniaxial, où  $G(t)$  est le module de cisaillement du fluide. Figure extraite de [22].

Les mesures mettent en évidence un effet de rigidification du module de relaxation en compression avec la diminution de l'épaisseur. En effet, le module de compression peut être jusqu'à 6000 fois supérieur au module uniaxial  $E(t)$  déduit de la relation  $E(t)=3.G(t)$  (dans l'approximation d'un comportement de solide élastique [2]), où  $G(t)$ , le module de relaxation, a été déterminé pour de faibles déformations de cisaillement.

Lorsque l'épaisseur diminue, les forces de compression nécessaires à l'application de déformations mêmes très faibles sont très amplifiées.

Il est donc légitime de se demander si cet effet "poker chip" n'intervient pas dans les mesures. Dans le cadre de nos expériences, le plateau élastique apparaît après un certain temps de thermalisation alors qu'il disparaît lors de l'effet "poker chip".

Rappelons que nous avons montré (§ I.1.1.2.3., fig. 3.5.), par des mesures de relaxation de contrainte, que le polymère ne relaxe pas, et résiste donc à la déformation de manière **permanente** ( $t \gg 10^5$  s) et présente donc une **élasticité intrinsèque**.

Par ailleurs, l'amplitude du plateau élastique diminue lorsque la température augmente (cas des polymères ordinaires non enchevêtrés), or l'effet "poker chip" a une origine **purement géométrique et transitoire et n'est donc pas à l'origine de la réponse élastique.**

Enfin, lorsque le contact entre les deux plans est réalisé afin de "faire le zéro", aucune erreur de parallélisme visible à l'œil nu n'est observée.

De la confrontation avec les artefacts évoqués ici, et par le fait que nous avons montré que la réponse du capteur du rhéomètre ARES à vide (voir § I.1.1.2.1, fig. 3.3.a.) ne montre aucun signal marginal dans toute la gamme de fréquence accessible, nous confirmons ici que **l'élasticité révélée est bien la signature d'un phénomène qui a une réelle origine physique.**

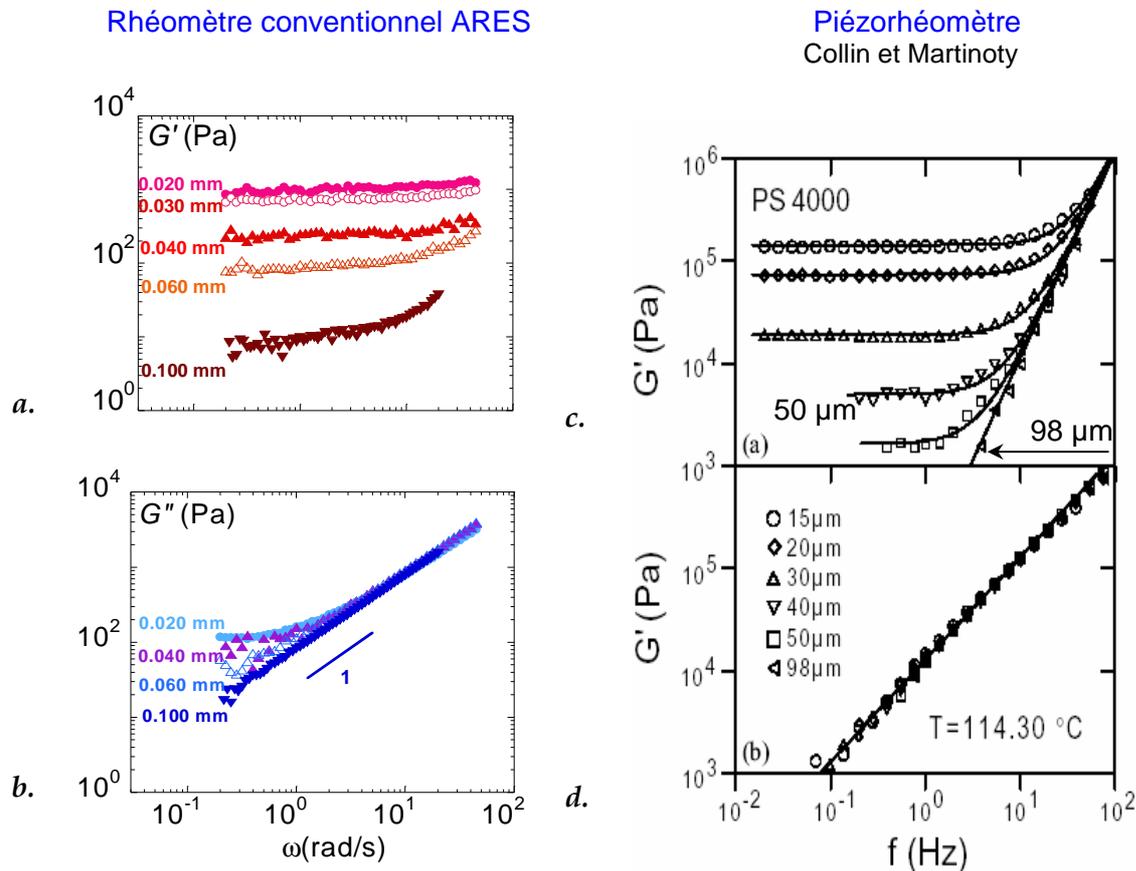
## **2.2. SIMILARITES ET DIFFERENCES AVEC L'ELASTICITE MESUREE PAR D'AUTRES TECHNIQUES**

### **2.2.1. MESURES PIEZORHEOLOGIQUES**

En 1989, l'équipe de B.V. Derjaguin [23] mesure par une méthode de résonance, avec un appareil de cisaillement basé sur des éléments piezoélectriques, et à une fréquence de sollicitation unique de 73.5 Hz, le module complexe de cisaillement de quelques microns de polymères de faibles poids moléculaires à l'état fondu. Les mesures mettent en évidence une élasticité avec un module de cisaillement  $G'$  de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  Pa ! Cette élasticité, mesuré à une fréquence où le comportement d'écoulement est attendu, a été interprétée en termes d'**interactions moléculaires collectives.**

Dans une plus large de fréquences, les mesures piezorhéologiques qui ont permis l'identification d'une réponse élastique linéaire dans un polymère ordinaire, à l'échelle macroscopique ( $<50 \mu\text{m}$ ) sont celles réalisées par D. Collin et P. Martinoty [23]. Nous allons comparer nos mesures (figures 3.17.a. et b.) concernant le polymère ordinaire (PBuA 20k) avec les mesures dynamiques qui ont été réalisées avec un

piézorhéomètre par le groupe de P. Martinoty dans le cas du polystyrène ( $M_w=4000$  g.mol<sup>-1</sup>) à 114°C ( $T-T_g=45^\circ\text{C}$ ) (figures 3.17.c. et d.) [23]. Les mesures piézorhéologiques n'ont été effectuées que dans le régime des déformations linéaires, et sont restreintes aux faibles épaisseurs de cisaillement.



**Figure 3.17. :** Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence à différentes épaisseurs.

**a., b. :** PBuA 20k : Rhéomètre ARES avec plan-plan de surfaces interactives (diamètre  $\varnothing=10$  mm) ; **a.**  $G'(\omega)$  : (●) 0.020 mm, (○) 0.030 mm, (▲) 0.040 mm, (△) 0.060 mm, (▼) 0.100 mm ; **b.**  $G''(\omega)$  : (●) 0.020 mm, (▲) 0.040 mm, (△) 0.060 mm, (▼) 0.100 mm.  
**c., d. :** Polystyrène : Piézorhéomètre avec supports de verre traités : **c.**  $G'$ , **d.**  $G''$   
 $e=0.015$  mm ; 0.020 mm ; 0.030 mm ; 0.040 mm ; 0.050 mm ; 0.098 mm.

Il ne s'agit pas d'établir de comparaisons quantitatives, mais qualitatives car ni les produits, ni les interactions polymère/substrat, ni les méthodes de mesure ne sont identiques.

Cependant, indépendamment de la technique et du polymère utilisés, on constate que l'amplitude du module au plateau élastique augmente lorsque l'épaisseur diminue. Les

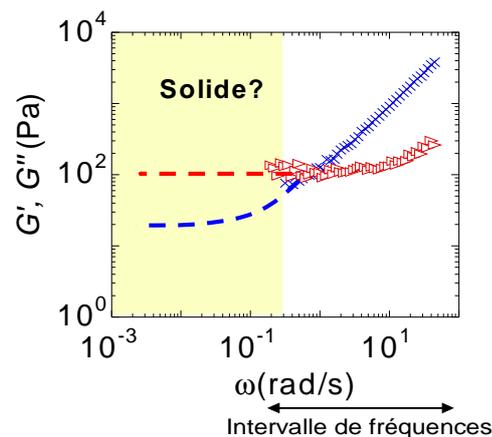
modules mesurés sont du même ordre de grandeur. Il semblerait donc que la même propriété soit révélée.

Dans le cas des mesures piezorhéologiques, la réponse en  $\omega$  du module visqueux  $G''$  reste inchangée indépendamment de l'épaisseur. La réponse est de type gel et est interprétée par l'hypothèse d'un milieu dynamiquement hétérogène (clusters baignant dans un milieu visqueux).

Au contraire, dans notre cas, le comportement observé, présente à basses fréquences, en dessous d'une épaisseur critique, un comportement de type "solide" ( $G'$  et  $G''$  constants) (fig. 3.17.a.).

Il se peut que la réponse de type gel ne soit pas la réponse terminale puisque l'on peut envisager une réponse terminale de type solide à plus basses fréquences, ou à plus bas modules, c'est à dire en dehors de la fenêtre d'observation.

La figure 3.18. illustre ce concept.

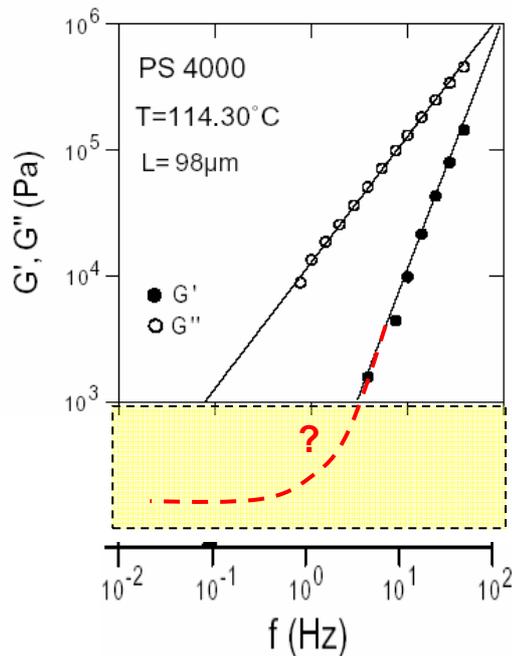


**Figure 3.18.** : Evolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  du PBuA 20k à  $T=25^\circ\text{C}$  et  $e=0.060\text{ mm}$  (rhéomètre ARES). Dans l'intervalle de fréquences de l'étude, la réponse est de type gel. A plus basses fréquences, une réponse terminale de type solide peut être observée

On remarquera qu'il semble que cette fenêtre d'observation soit plus limitée à bas modules ( $10^2\text{ Pa}$ ) pour le piézorhéomètre que pour le rhéomètre conventionnel. Ceci expliquerait pourquoi une réponse de type solide ( $G''=\text{constant}$ ) n'ait pas pu être identifiée par les mesures piézorhéologiques.

Les mesures piezorhéologiques montrent que  $G'$  évolue continûment d'un comportement de type liquide à un comportement élastique lorsque l'épaisseur

diminue et atteint 0.050 mm à 45°C au dessus de T<sub>g</sub>. Au delà de cette épaisseur, le comportement d'écoulement conventionnel est observé (figure 3.19. extraite de la référence [23]) dans la gamme des modules accessibles. Sur la figure, une zone en jaune a été ajoutée pour accentuer le fait qu'étant donné cette limitation expérimentale, une autre interprétation, qui est illustrée sur la figure 3.19. est plausible en continuité de la réponse élastique avec l'épaisseur.



**Figure 3.19.** : Mesures piezorhéologiques réalisées avec un polystyrène ( $M_w=4000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Figure extraite de la référence [23]. Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence montrant qu'à une épaisseur de  $98 \mu\text{m}$  et à une température de  $114.3^\circ\text{C}$ , le comportement d'écoulement est obtenu. La zone en jaune indique que les bas modules ne sont pas accessibles et donc qu'un plateau élastique est envisageable.

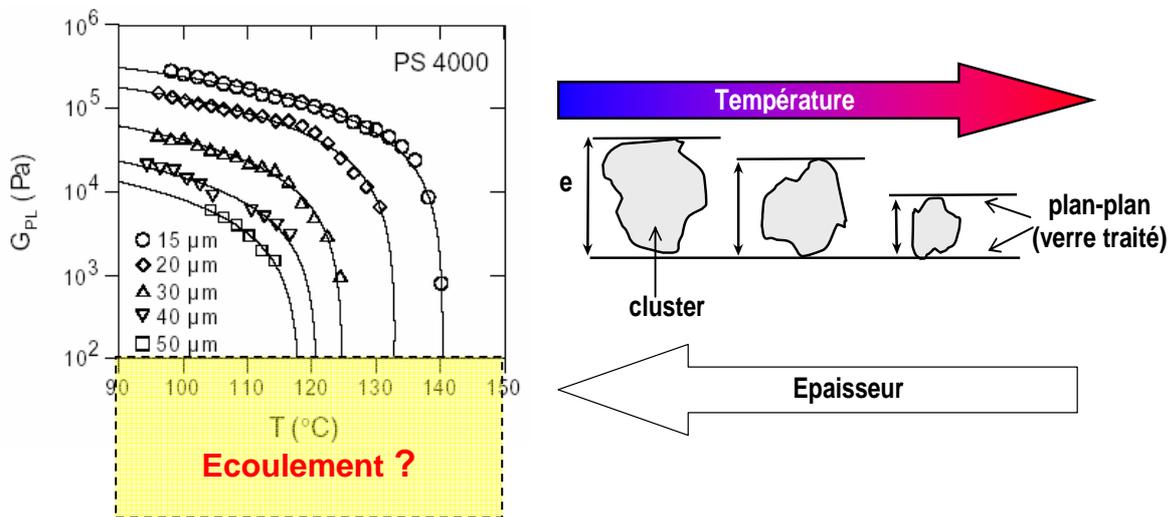
Dans le cadre de cette interprétation, l'hypothèse d'une réponse élastique liée à une taille de "clusters" n'est plus valable, c'est au contraire un continuum, mais la fenêtre d'observation est limitée.

Dans le cas de nos mesures, c'est non seulement l'épaisseur mais aussi l'augmentation du taux de déformation qui fait passer continûment le milieu des conditions de bon ancrage du polymère sur son substrat (réponse élastique linéaire) aux conditions de glissement (régime non-linéaire) qui fait apparaître le comportement

viscoélastique conventionnel.

Les mesures piézorhéologiques ont montré que lorsque la température décroît et approche de la transition vitreuse, le plateau élastique "apparaît" à une température donnée qui est une fonction de l'épaisseur.

La figure 3.20., extraite de la référence [23], montre que la température à laquelle le plateau élastique "apparaît" augmente à mesure que l'épaisseur diminue. Par ailleurs à hautes températures, les auteurs n'observent, dans la fenêtre de mesure, que le comportement d'écoulement. Le schéma de droite illustre les interprétations associées à ces observations expérimentales.



**Figure 3.20.** : Dépendance en température du module au plateau élastique  $G_{PL}$  pour différentes épaisseurs. Mesures piézorhéologiques réalisées avec un polystyrène ( $M_w=4000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Figure extraite de la référence [23]. La zone en jaune indique que les bas modules ne sont pas accessibles et donc qu'un plateau élastique est envisageable.

Mais qu'en est-il du comportement rhéologique des bas modules ? Si la gamme de mesure du piézorhéomètre était plus large, la réponse ne montrerait-elle pas encore un plateau élastique ? La question reste ouverte.

Les auteurs concluent que cette élasticité est associée à la transition vitreuse et a été interprétée par la présence de densités de fluctuations prévitreuses de longue portée et de tailles variables figées aux échelles de temps de l'expérience. La réponse mesurée étant élastique, ces fluctuations de densités sont appelées "clusters élastiques".

Un bon ancrage du polymère sur le substrat ainsi que l'application de faibles

amplitudes de déformations ont permis de révéler cette élasticité. Plusieurs méthodes de traitement des surfaces en verre équipant le piezorhéomètre ont été utilisées afin d'optimiser l'ancrage du produit sur son support.

La première est mécanique. Il s'agit de créer sur les surfaces des rayures avec une pâte diamantée (largeur et profondeur des rayures de 0.020 mm) perpendiculairement à la direction du cisaillement. Lorsque ces rayures sont réalisées dans la direction parallèle au cisaillement, c'est le comportement d'écoulement qui est obtenu. On pourra remarquer que la profondeur des rayures est comparable aux épaisseurs d'échantillon !

La deuxième consiste à créer des interactions électrostatiques entre le polymère et le substrat en frottant la surface recouverte d'une couche de polyimide avec un tissu de velours dans la direction perpendiculaire au cisaillement.

La troisième méthode consiste à soumettre les surfaces de verre à un traitement UV-ozone afin de former des groupements silanol capables d'interagir fortement avec le fondu. Dans le cas où les mesures sont effectuées avec des surfaces de verre non traitées, le comportement d'écoulement conventionnel est observé ( $G'' \propto \omega$  et  $G' \propto \omega^2$ ). Ils proposent que la réponse élastique des clusters ( $G' = G_{PL}$  et  $G'' = 0$ ) s'additionnent à la réponse dynamique conventionnelle, de telle sorte que la réponse globale s'écrit :

$$G' = G_{PL} + \omega \eta \tau$$

$$G'' = \omega \eta$$

Cette interprétation implique que la distribution du volume libre entre les clusters est **inhomogène** ; l'espace entre les clusters étant rempli par les chaînes libres du fondu qui donnent la réponse d'écoulement conventionnel et ont une densité légèrement inférieure à celles des clusters. Une approche similaire du volume libre a été récemment proposée par P.-G. de Gennes [24] pour expliquer la structure mosaïquée des verres.

Les méthodes de traitement des surfaces de verres qui ont été adoptées par D. Collin et P. Martinoty [23] sont analogues à celles qui permettent d'éviter les phénomènes de glissement lors des mesures rhéologiques. Les pièces standard de rhéologie sont modifiées, essentiellement par collage de toile émeri sur les pièces, par création d'un relief contrôlé à la surface [25] ou par traitement chimique des supports

[26].

Contrairement à ces divers traitements soumis aux supports, qui sont susceptibles de s'altérer dans le temps, nous n'utilisons **aucun traitement surfacique** ; les conditions d'interaction optimales sont garanties par les **propriétés intrinsèques** des surfaces interactives, ce qui garantit l'**efficacité**, la **durée** ainsi que l'**inaltérabilité** des interactions dans le temps.

Nos résultats et ceux de Collin et Martinoty appellent inévitablement l'effet de la transition vitreuse dont le développement le plus connu est la théorie du "mode coupling" (MCT) [27]. La MCT prévoit un passage abrupt de l'état liquide à l'état vitreux à une température  $T_c$ , mais à environ 50 à 80 K au dessus de la température de transition vitreuse calorimétrique  $T_g$ . Cela signifie que la MCT prévoit la transition liquide-solide alors que le milieu est encore liquide. Il s'agit de l'échec le plus connu de la MCT. Nous sommes loin de vouloir résoudre le problème complexe de la transition vitreuse, mais cette approche semble néanmoins cohérente avec nos résultats qui posent la **question sur la température qui caractérise la frontière précise entre le liquide et l'état solide** si l'on se réfère aux mesures rhéologiques.

Par ailleurs, les travaux de diffusion statique et dynamique de la lumière des groupes de Fischer et coll. [28] et Piet et coll. [29], ainsi que les expériences de Spiess et coll. en RMN [30] ont montré la présence d'hétérogénéités dynamiques qui ont été interprétées en terme de fluctuations de densité de longue portée estimée à  $10^3 \text{Å}$  et 10 nm respectivement sur des polymères comme sur des liquides qui présentent une transition vitreuse. Ces fluctuations, connues sous le nom de "clusters de Fischer", persistent à 100K au delà de  $T_g$ . Ils sont théoriquement interprétés en terme de coexistence d'ordres positionnels et orientationnels transitoires [31] ou en terme de fluctuations de densités figés aux échelles de temps de l'expérience [32].

Cependant, les **échelles macroscopiques** auxquelles nous mesurons une réponse élastique (0.500 mm), l'effet de la masse moléculaire ainsi que le comportement de type "**solide**" ( $G'$  et  $G''$  constants) à basses fréquences en dessous d'une épaisseur critique, sont des éléments qui sont en faveur d'une interprétation de l'origine de l'élasticité en termes de **forces intermoléculaires** plutôt qu'en termes de

clusters liées à la transition vitreuse.

Nous allons voir par la suite que de nombreuses similarités existent entre nos mesures et les mesures micro rhéologiques et nano rhéologiques malgré les très grandes différences entre les échelles de mesure.

## 2.2.2. MICRO RHEOLOGIE ET NANO RHEOLOGIE

Des mesures réalisées aux échelles microscopiques (micro rhéologie) et nanométriques (machines de force) ont révélé des réponses élastiques surprenantes dans la zone de relaxation terminale des liquides et polymères étudiés.

Les mesures micro rhéologiques sont intéressantes car les échelles couvertes sont comprises dans celles que l'on étudie.

Les mesures réalisées à l'échelle nanométrique montrent un ralentissement de la dynamique de relaxation des chaînes à l'échelle des dimensions moléculaires.

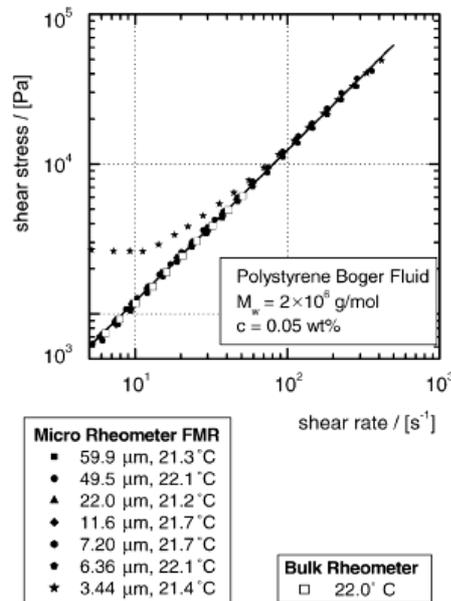
### 2.2.2.1. Micro rhéologie

Les mesures micro rhéologiques établissent le lien mésoscopique entre les mesures aux échelles moléculaires et les mesures rhéologiques. La micro rhéologie est en général utilisée pour caractériser les fluides complexes lorsque la microstructure du matériau hétérogène et l'échelle de longueur caractéristique de l'appareil de cisaillement sont comparables. Il existe des techniques "passives", qui reposent sur la détermination de  $G'$  et  $G''$  à partir du mouvement Brownien de particules dispersées dans l'échantillon qui servent de traceurs. L'autre technique est dite "active" : c'est l'appareil qui impose une déformation à l'échantillon. L'une et l'autre technique présupposent que la condition de non-glissement polymère/traceur ou polymère/substrat est garantie.

Les travaux utilisant cette dernière technique ont été menés principalement par McKinley et coll. [33-36] en mode dynamique ou continu. Etant donné les dimensions accessibles, le parallélisme entre les deux plans est crucial. Une technique optique est utilisée pour garantir le parallélisme : les supports sont en verre transparents.

La figure 3.21. extraite de la référence [36] illustre la contrainte en fonction du taux de cisaillement à différentes épaisseurs pour une solution de polystyrène diluée (250 ppm

d'un polystyrène de très haut poids moléculaire  $M_w=2.10^6$  g.mol<sup>-1</sup> dissous dans un oligomère de polystyrène).



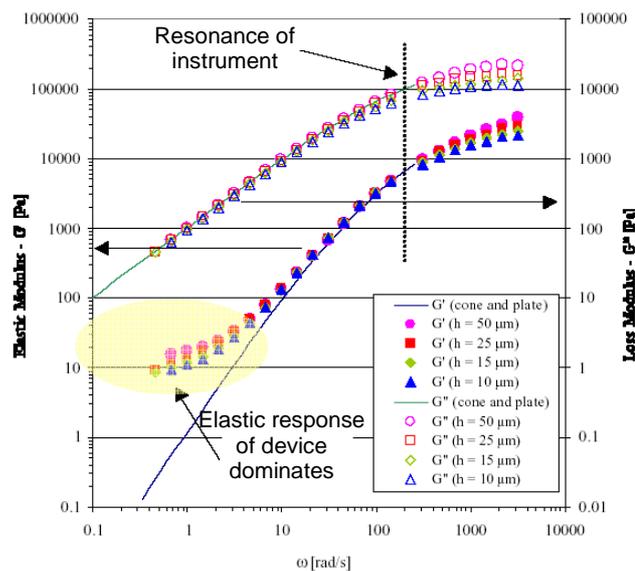
**Figure 3.21.** : Contrainte en fonction du taux de cisaillement mesurée à différentes épaisseurs avec le micro rhéomètre pour une solution de polystyrène. Ces mesures sont comparées avec celle obtenue avec un rhéomètre conventionnel. Figure extraite de la référence [36].

Les mesures sont comparées à celle obtenue avec un rhéomètre conventionnel muni d'une géométrie cône-plan. Les auteurs ont voulu vérifier qu'un polymère "simple" possède les mêmes propriétés viscométriques à l'échelle microscopique comme à l'échelle macroscopique (en volume). En effet, la dépendance en épaisseur de la contrainte de cisaillement n'est envisagée que si le matériau est hétérogène (émulsions, suspensions) [37]. Dans ce cas, elle reflète un diagramme de phase de l'écoulement qui corrèle le niveau de contrainte requis pour engendrer des mécanismes de déformation aux composants microstructuraux du fluide.

La figure 3.21. montre que les mesures en fonction de l'épaisseur se superposent avec celle du rhéomètre. C'est seulement à 3.44 μm qu'il existe une augmentation de la contrainte à bas taux de cisaillement. Les auteurs attribuent cette réponse comme étant le résultat de la contribution de friction de glissement des poussières sur la surface de verre.

Dans le cas de nos mesures, d'une part, les épaisseurs pour lesquelles une réponse élastique est obtenue dépassent largement les 3.44  $\mu\text{m}$  (mesures effectuées jusqu'à 500  $\mu\text{m}$ ), d'autre part, l'augmentation de la température induit une diminution de l'élasticité. Le rôle de quelconques poussières ou particules dans la réponse élastique que nous révélons est donc exclu.

Le groupe de G. H. McKinley *et al.* a également abordé les propriétés dynamiques d'un fondu de poly(diméthyl siloxane) (PDMS) enchevêtré, mesurées avec ce même micro rhéomètre [35]. Le spectre de relaxation, illustré sur la figure 3.22. (extraite de la référence [35]), montre, à des épaisseurs inférieures à 100  $\mu\text{m}$ , un plateau élastique à basses fréquences qualifié d'anormal et interprété par des artéfacts expérimentaux (la réponse élastique de l'appareil est supposée dominer dans cette gamme de fréquence). Les spectres ne seraient donc plus fiables en dessous de 10 rad/s avec ce type de rhéomètre.



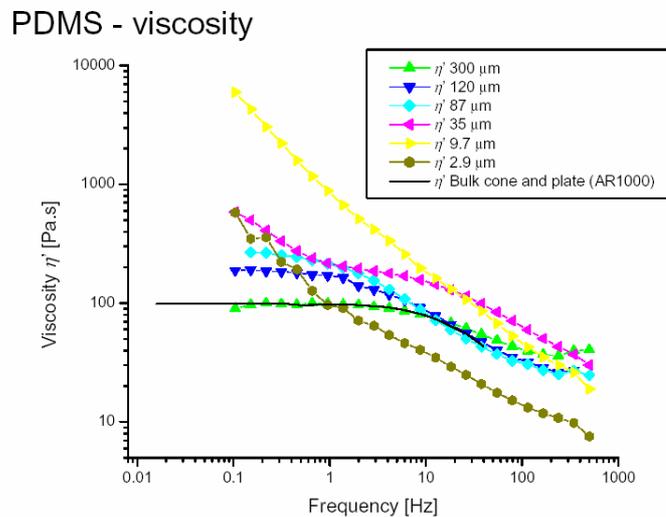
**Figure 3.22.** : Mesures micro rhéologiques : évolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence à différentes épaisseurs pour un PDMS ( $M_w=139\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ . Les mesures sont comparées à celle d'un rhéomètre (TA Instruments) muni d'un cône-plan. Figure extraite de la référence [35].

Cependant, dans le cadre de nos mesures, nous avons montré que la réponse du capteur du rhéomètre ARES à vide (voir § I.1.1.2.1., fig. 3.3.a.) ne montre aucun signal marginal, et cela, dans toute la gamme de fréquence accessible. Dans le cas des mesures micro rhéologiques, une mesure de la réponse à vide aurait été plus probante pour

comparer les résultats.

Enfin, étant donné que le PDMS adhère très fortement aux surfaces de verre du micro rhéomètre, cette réponse élastique pourrait bien être au contraire celle que nous avons optimisée.

Des mesures de viscosité en fonction de la fréquence ont été réalisées par le même groupe [38] avec le même PDMS. La viscosité montre une dépendance en épaisseur en dessous de 300  $\mu\text{m}$  : elle augmente à mesure que l'épaisseur diminue, plus particulièrement dans la gamme des bas taux de cisaillements. Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.23. (extraite de la référence [38]).



**Figure 3.23.:** Viscosité en fonction de la fréquence à différentes épaisseurs pour un PDMS ( $M_w=139\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ . Les mesures sont comparées à celle d'un rhéomètre muni d'un cône-plan. Figure extraite de la référence [38].

Les auteurs ont cependant également interprété ces mesures en termes d'artefacts expérimentaux

Nous pensons au contraire que cette évolution de la viscosité est en accord avec le fait que l'élasticité révélée se renforce à mesure que l'entrefer diminue.

### 2.2.2.2. Effet du confinement : de la transition vitreuse à la nano rhéologie

La première étude montrant que la mobilité des chaînes dans les films minces de polymères pouvait être amplifiée, a été réalisée par G. Reiter [39] par des

expériences de démouillage. Cet effet se traduit par une température de transition vitreuse du film mince inférieure à celle du "bulk", par ailleurs confirmé par des études ellipsométriques menées par Keddie *et al.* [40]. La transition vitreuse étant un phénomène collectif, le concept de "région de réarrangements coopératifs" (CRR), dont la taille  $\xi$  se situe entre 2-3 nm [41], a été introduit comme une mesure de l'extension dans laquelle le système montre une dynamique homogène.

Cette approche s'est avérée être un concept adapté pour décrire la transition vitreuse. Par conséquent, un échantillon présentant l'une de ses dimensions comparables à  $\xi$  devrait conduire à des effets de taille finie sur la transition vitreuse. C'est la raison pour laquelle, les films ultraminces dont l'épaisseur  $h$  de quelques nanomètres, comparable à  $\xi$ , constituent des systèmes de choix pour mieux appréhender la transition vitreuse. Le cas limite étant  $h < Rg$ , condition qui décrit les films de Langmuir dans lesquels de longs temps de relaxation compatibles avec une dynamique de transition vitreuse à deux dimensions ont été mis en évidence [42,43].

La plupart des données expérimentales montrent que la température de transition vitreuse de films minces de polymère  $Tg(h)$ , qui dépend de leur épaisseur, est différente de celle du même polymère en "bulk"  $Tg(bulk)$  [40,44]. Dans le cas des films auto supportés ou supportés par une surface non adsorbante, la diminution de l'épaisseur du film  $h$  entraîne une chute de  $Tg(h)$  telle que  $Tg(h) \ll Tg(bulk)$ . Cette dépression de  $Tg(h)$  indique une mobilité amplifiée des chaînes due à la contribution de l'interface air-polymère et/ou polymère/substrat. Cependant, le fait que le modèle CRR puisse s'appliquer à des films de polymère aussi "épais" que 30 à 50 nm, épaisseurs bien plus grandes que l'extension de  $\xi$ , reste une question ouverte. La mobilité des segments en surface est évidemment supérieure à celle des chaînes dans le bulk. Le problème est de trouver un mécanisme par lequel cet excès de mobilité se propage sur plusieurs nanomètres dans le volume du film. P.-G. de Gennes [45] a donc proposé un modèle capable d'expliquer cette chute de  $Tg(h)$ . Il suppose des mouvements de glissement ("*sliding model*") permis dans le cas des films minces car des segments de chaînes sont présents à la surface libre.

La température de transition vitreuse des films minces  $Tg(h)$  dépend aussi fortement de la conformation des chaînes [46], de la nature chimique du polymère, de la masse moléculaire et des interactions interfaciales [47] entre le polymère et le substrat lorsque

le film est supporté. D'une manière générale, la différence  $\Delta T_g = T_g(h) - T_g(\text{bulk})$  est d'autant plus grande que l'épaisseur  $h$  du film diminue. Le signe de la différence, lui, indique le type d'interaction polymère/substrat établi :  $\Delta T_g < 0$  correspond typiquement à de faibles interactions alors que  $\Delta T_g > 0$  correspond à de fortes interactions [48] : dans ce cas, la mobilité des chaînes est réduite. Cette approche purement enthalpique s'est avérée pourtant trop simpliste car la microstructure du polymère (stéréorégularité) a également un rôle majeur [49].

La mesure des propriétés dynamiques de films de liquides simples et de polymères à des échelles confinées est donc apparue comme étant une technique de choix pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Ces mesures sont très nombreuses et les travaux les plus marquants sont ceux de Israelachvili et coll. [50-52] et de Granick et coll. [53-58]. Les mesures sont réalisées grâce à une machine à force de surface ("surface force apparatus" : SFA) qui permet de comprimer le liquide à une épaisseur donnée et de mesurer les forces normales statiques en fonction de la séparation entre deux plans parallèles de mica. Cette séparation peut être réduite jusqu'à des dimensions moléculaires. Ces machines sont équipées d'éléments piézoélectriques pour permettre de mesurer les propriétés dynamiques des films à l'échelle nanométrique en fonction de la fréquence de sollicitation (même principe que le piézorhéomètre).

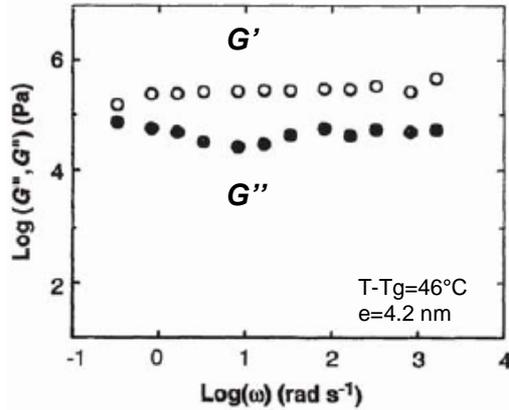
Ces machines ont révolutionné les études expérimentales de films extrêmement minces et ont aussi été utilisées pour étudier les mécanismes de friction et de "stick-slip" des courtes chaînes aux échelles moléculaires [59], et tenter de comprendre la transition vitreuse.

A des épaisseurs dépassant typiquement quelques rayons de giration ( $5-6R_g$ ), les auteurs montrent que le comportement est analogue à la réponse conventionnelle du liquide en volume ( $G'' \propto \omega$  et  $G' \propto \omega^2$ ). Cependant, lorsque le film est confiné à des épaisseurs inférieures à une dimension critique, une transition vers un comportement de type solide est identifiée.

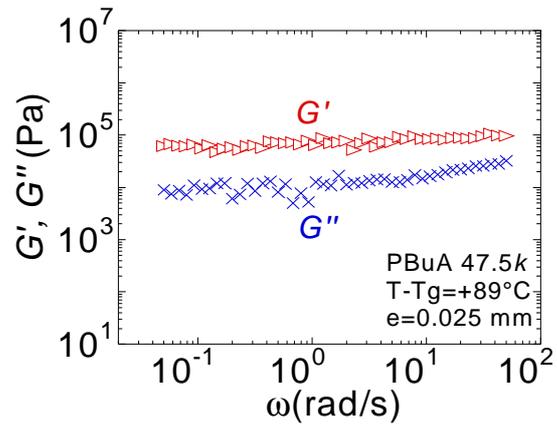
Les figures 3.24.a. (extraite de la référence [53]) et b. illustrent l'évolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  mesurés respectivement pour le poly(phenyl methyl siloxane) de masse moléculaire  $M_w = 4620 \text{ g.mol}^{-1}$  (non enchevêtré et  $T_g = -20^\circ\text{C}$ ) à  $T - T_g = 46^\circ\text{C}$  à une

épaisseur de **4.2 nm** (SFA) et pour le polybutylacrylate PBuA 47.5k à  $T-T_g=89^\circ\text{C}$  à une épaisseur de **0.025 mm** (rhéomètre conventionnel ARES).

Le poly(phenyl methyl siloxane) a été choisi de manière à éviter tout phénomène de cristallisation induite par la surface à la température de consigne.



a. Surface Force Apparatus  
Echelle nanométrique



b. Rhéomètre conventionnel ARES  
Echelle macroscopique

**Figure 3.24.** : Evolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  :

a. du poly(phenyl methyl siloxane),  $M_w=4620 \text{ g.mol}^{-1}$ , à  $T=26^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=46^\circ\text{C}$ ),  $e=4.2 \text{ nm}$  (SFA). Figure extraite de la référence [53].

b. du polybutylacrylate,  $M_w=47\,500 \text{ g.mol}^{-1}$  (PBuA 47.5k) à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=89^\circ\text{C}$ ),  $e=0.025 \text{ mm}$  (Rhéomètre ARES)

Dans le cas de la figure 3.24.a. (SFA), les modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  montrent tous deux une déviation du comportement terminal de relaxation caractéristique d'un liquide en volume, et montrent une réponse de type solide.

La conformation des chaînes dans cet état de confinement n'est pas connue mais étant donné l'allure des modules et les amplitudes atteintes, une analogie avec le plateau caoutchoutique des polymères de hauts poids moléculaires a d'abord été proposée [53-55]. Le comportement observé a été expliqué par l'interdigitation progressive des couches de polymères attachées à chaque surface. Le fait que le confinement amplifie les interactions d'enchevêtrement a d'ailleurs été prévu théoriquement [60].

Les hypothèses avancées pour expliquer l'origine de cet effet du confinement ont fait l'objet de nombreuses questions et débats [61]. La question essentielle étant de savoir si

l'observation de cette "solidification" s'apparente à une transition de phase et finalement si cette transition a une origine thermodynamique.

Demirel et Granick [57] ont montré que l'origine de la solidification ne peut être attribuée à une transition de phase du premier ordre, mais au contraire à une solidification continue : les temps de relaxations, les modules de cisaillement ainsi que la viscosité augmentent de manière monotone et abrupte en diminuant l'épaisseur du film. Les auteurs concluent [58] que cette transition présente des similarités évidentes avec la transition vitreuse en volume. Le rôle de la température où de la pression est ici joué par l'épaisseur du film. Enfin, cette transition vers un état de type solide est observée que la surface soit fortement ou même faiblement adsorbante [55,56]. Les auteurs ont suggéré que même dans le cas de surfaces peu adsorbantes, le confinement géométrique induit un renforcement des interactions d'enchevêtrement entre les chaînes de polymères.

Néanmoins, les épaisseurs à partir desquelles le comportement solide est observé via les machines de force sont **10<sup>5</sup> fois inférieures** à celles correspondant aux épaisseurs pour lesquelles nous mesurons également une réponse élastique (0.500 mm).

Les travaux de Luengo et al [52] montrent des effets similaires du confinement à ceux reportés par Granick et coll., sur un polybutadiène enchevêtré à 25°C ( $T-T_g=+135^\circ\text{C}$ ). Le rayon de giration est estimé à 3 nm. La réponse de type solide est identifiée à des épaisseurs inférieures à 250 nm. Ces épaisseurs sont tout de même **2000 fois inférieures** à celles de nos mesures.

Les spectres de relaxation illustrés sur les figures 3.24.a. (SFA) et b. (rhéomètre) mesurés sur des polymères de natures différentes à des dimensions dans un rapport de **6000** ont **la même allure** et **les modules mesurés sont du même ordre de grandeur !**

Le confinement aux dimensions moléculaires n'est pas la condition nécessaire pour obtenir un comportement dynamique de type solide.

Nos résultats peuvent être décrits par une continuité des propriétés dynamiques des échelles nanométriques aux échelles macroscopiques, contrairement à la transition abrupte entre les comportements liquide et solide induite par le confinement aux dimensions moléculaires.

Cette transition abrupte ne serait-elle pas plutôt révélatrice d'une transition de glissement plutôt que d'une transition de phase thermodynamique ?

## **CONCLUSIONS**

Nous avons donc montré, sur la base de polymères de nature et d'architecture différentes, et qu'ils soient ou non enchevêtrés, qu'il existe entre les chaînes des interactions de force et de portée non négligeables à des échelles macroscopiques et ce, à plus d'une centaine de degrés au delà de  $T_g$  !

Nous avons cherché à savoir si le cisaillement avait l'effet attendu sur la conformation des chaînes. Par des expériences de rhéo-DNPA menées sur des polymères standards (polybutadiène, polybutylacrylate), nous avons montré que la **chaîne n'est pas déformée** par le champ de cisaillement et cela, même pour de **très forts taux de cisaillement**, dépassant largement l'inverse du temps de relaxation conventionnel des chaînes ! Cette observation, qui contraste drastiquement avec l'étirement et l'orientation des chaînes attendus à forts taux de cisaillement, suggère qu'un phénomène de glissement aurait permis au polymère de se soustraire des effets du cisaillement.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, nous nous sommes intéressé plus particulièrement au cas du polybutylacrylate. Cette étude nous a permis d'identifier les paramètres qui ont une influence sur l'élasticité. Ce sont l'épaisseur, l'amplitude de déformation, la température et la masse moléculaire.

- La diminution de l'épaisseur de produit cisailé induit, non seulement une augmentation du module au plateau élastique et une saturation aux plus faibles épaisseurs, mais aussi un comportement de type "solide" à basses fréquences.

- Nous avons interprété l'effet remarquable de l'épaisseur par la contribution aux modules de paramètres non mesurables (défauts, cavités, bulles, mobilité des chaînes...), qui apportent de la **mobilité** au système.

Ces **paramètres non conservatifs**, qui augmentent avec l'épaisseur, affectent et amortissent la mesure de la cohésion. Aux plus faibles épaisseurs, la mesure est affranchie de ces paramètres non conservatifs ; c'est donc l'**élasticité intrinsèque** qui est mesurée.

- Nous avons montré que l'augmentation de la déformation entraîne la

diminution du module au plateau élastique (régime non-linéaire) laissant place progressivement à une zone d'écoulement apparente.

Nous avons interprété les effets conjugués de la non-linéarité et de l'épaisseur en terme de **glissement**. Cette transition de glissement est mise en évidence par une contrainte seuil (passage de la linéarité à la non-linéarité), au delà d'une épaisseur et d'une déformation critique, qui mesure la force de l'ancrage du polymère sur son substrat.

Les conditions expérimentales (homogénéité du polymère, interaction polymère/substrat, épaisseur, déformation) sont donc déterminantes car elles déterminent l'accès à la mesure de l'élasticité.

La masse moléculaire a un effet très important sur l'élasticité intrinsèque.

Nous avons, en effet, montré que l'élasticité intrinsèque, de module  $G_0'$ , augmente avec la masse moléculaire, mais au delà d'une masse moléculaire critique  $Mw^*$ , qui coïncide avec la masse moléculaire entre enchevêtrements ( $Mw^*=2.Me$ ),  $G_0'$  n'augmente plus mais **saturne** à une valeur proche du module au **plateau caoutchoutique**. Autrement dit,  $G_0' \cong G_N^0$  ! Les forces intermoléculaires sont donc du même ordre de grandeur que les forces élastiques provenant des enchevêtrements. Par ailleurs, cette transition entre les deux régimes de masse moléculaire coïncide avec la présence ou l'absence d'enchevêtrements, c'est à dire que  $Mw^*=2.Me$ .

Cette double coïncidence montre que la présence d'enchevêtrements verrouille la réponse élastique à une force constante. Il n'existe donc pas, à l'équilibre, de différence fondamentale entre les deux types d'élasticité.

Nous avons, par ailleurs, montré que l'augmentation de la température induit la diminution de la réponse élastique des polymères non ou faiblement enchevêtrés, mais qu'elle n'a pas d'effet sur celle du polymère de haute masse moléculaire.

Cette **invariance** est similaire à celle du **plateau caoutchoutique vis à vis de la température**, ce qui montre encore une fois que les mêmes dynamiques moléculaires sont sondées.

Cependant, à l'inverse de la description conventionnelle, nous montrons que le plateau caoutchoutique ne se termine pas par une zone d'écoulement : le plateau élastique étant lui même le comportement terminal.

Enfin, nous avons confirmé que ce plateau élastique n'est pas dû à des artefacts de mesures.

Les échelles macroscopiques ( $e > 0.500$  mm) pour lesquelles la réponse élastique est mesurée, ainsi que les effets de la masse moléculaire et de la température sont des éléments en faveur d'une interprétation de l'origine de l'élasticité en terme de **forces intermoléculaires** plutôt qu'en termes de clusters liées à la transition vitreuse [23].

Par ailleurs, l'élasticité que nous mesurons présente des similarités étonnantes avec la réponse élastique révélée par le confinement dans les liquides à des échelles moléculaires. **Pourtant, plusieurs ordres de grandeurs séparent les échelles de mesures !**

Contrairement à la transition abrupte entre les comportements liquide et solide induite par le confinement moléculaire, l'élasticité que nous mesurons peut être décrite par une continuité des propriétés dynamiques des échelles nanométriques aux échelles macroscopiques.

Enfin, dans le prochain chapitre, nous allons, en effet, montrer que l'élasticité résultante est très sensible aux différents types d'interactions intermoléculaires mis en jeu.

Nous baserons cette démonstration sur l'exemple de deux PCLP, dont l'un est caractérisé par une phase smectique aux températures inférieures à la phase nématique, et dont l'autre ne diffère du PACN que par le groupement mésogène. Cette différence suffit à déplacer la température de transition Isotrope-Nématique  $T_{NI}$  vers les basses températures et ainsi à rapprocher  $T_{NI}$  de  $T_g$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] H. Mendil, P. Baroni, & L. Noirez, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 77(2006)
- [2] J.D. Ferry, “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, 3<sup>rd</sup> ed, Wiley: New York 1980
- [3] H. Lakrout, C. Creton, D. Ahn, K. R. Shull, *Macromol.*, **34**, 7448 (2001).
- [4] P.G. de Gennes & J. Prost, “*The Physics of Liquid Crystals*” (Oxford Science Publications, 1993); J. Bechhoefer, B. Jérôme, P. Pieransky, *Phys. Rev. A*, **6**, 3187 (1990); B. Jérôme, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A269 (1994) ;  
B. Jérôme, J. Commandeur, W.H. de Jeu, *Liq. Cryst.*, **22**, 685 (1997)
- [5] P. Baroni, H. Mendil, L. Noirez, patent n°05 10988 (27/11/05)
- [6] T.Young, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95**, 65 (1805)
- [7] G. Reiter, R. Khanna, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2759 (2000);  
G. Reiter, R. Khanna, *Langmuir*, **16**, 6351 (2000)
- [8] P. Tapadia, S.Q. Wang, *Macromol.*, **37**, 9083 (2004)
- [9] R. Graf, A. Heuer and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5738 (1998)
- [10] P. Tapadia, S.Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 198301 (2003);  
P. Tapadia, S.Q. Wang, *Macromol.*, **37**, 9083 (2004)
- [11] Y. W. Inn, K. F. Wissbrun, M. M. Denn, *Macromol.*, **38**, 9385 (2005)
- [12] G. Marrucci, N. Grizzuti, *Gazz. Chim. Ital.*, **118**, 179 (1988)
- [13] J.S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers & Neutron Scattering*, (Oxford Science Publications, 1994).
- [14] X. Yang, S.-Q. Wang, A. Halasa, H. Ishida, *Rheol. Acta.*, **37**, 415 (1998)
- [15] G. Krauss, *J. Appl. Polym. Symp.*, **39**, 75 (1984)
- [16] D. Collin and P. Martinoty, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 87 (2006)
- [17] H. Mendil, P. Baroni and L. Noirez, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 99 (2006)
- [18] G.B. McKenna, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 101 (2006)
- [19] D. Collin and P. Martinoty, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 109 (2006)
- [20] D. Vlassopoulos, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 113 (2006)
- [21] A.M. Messner, “Stress Distributions in Poker Chip Tensile Specimens”, Aerojet General Technical Paper, 127-SRP, September, 1963, cité dans [18]
- [22] L.J. Zapas, G.B. McKenna, A. Brenna, *J. Rheology*, **33**, 69 (1989)
- [23] B. V. Derjaguin, U.B. Bazarov, K. T. Zandanova, O.R. Budaev, *Polymer*, **30**, 97 (1989)  
D. Collin and P. Martinoty, *Physica (Amsterdam)* **320A**, 235 (2003)
- [24] P. G. de Gennes, *C. R. Physique*, **3**, 1263 (2002)
- [25] C. S. Nickerson, J. A. Kornfield, *J. Rheol.*, **49**, 865 (2005)
- [26] V. Mhetar, L.A. Archer, *Macromol.*, **31**, 8617 (1998)
- [27] W. Götze in “*Les Houches 1989, Liquids, Freezing and Glass Transition*”, J.-P. Hansen et al., eds (North Holland, Amsterdam, 1989) pp 287-504;  
W. Götze & L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241 (1992);  
H. R. Brand & K. Kawazaki, *J. Phys. II France* **4**, 543 (1994);  
H. R. Brand & K. Kawasaki, *Physica A*, **324**, 484 (2003);  
D. R. Reichman & P. Charbonneau, *J. Stat. Mech.*, P05013 (2005)
- [28] E.W. Fischer, *Physica A* **201**, 183 (1993);  
E.W. Fischer et al., *Acta Polym.* **45**, 137 (1994);  
E.W. Fischer et al., *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 584 (2002)
- [29] R. Walkenhorst, J.C. Selser, G. Piet, *J. Chem. Phys.*, **109**, 11043 (1998)
- [30] K. Schmidt-Rohr & H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 3020 (1991)

- [31] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2727 (1998)
- [32] A.S. Bakai, *J. Non-Cryst. Solids*, **307**, 623 (2002)
- [33] H.P. Kavehpour, G.H. McKinley, *Tribol. Lett.* **17**, 327 (2004)
- [34] C. Clasen, G.H. McKinley, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **124**, 1 (2004)
- [35] G. J. C. Braithwaite and G. H. McKinley, *J. of Applied Rheology*, **9**, 27 (1999)
- [36] C. Clasen, G. H. McKinley, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **124**, 1 (2004)
- [37] G.H. Meeten, *Rheol. Acta*, **39**, 399 (2000);  
G.H. Meeten, *Rheol. Acta*, **40**, 279 (2001);  
G.H. Meeten, *Rheol. Acta*, **41**, 557 (2002)
- [38] G.J.C. Braithwaite & G. H. McKinley, "Microrheometry for Polymer Melts and Concentrated Solutions", *Society of Rheology 72nd Annual Meeting, Madison, WI, October, 1999*, <http://web.mit.edu/nnf/publications/wisconsin.pdf>
- [39] G. Reiter, *Europhys. Lett.*, **23**, 579 (1993)
- [40] J. L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory, *Europhys. Lett.*, **27**, 59 (1994)
- [41] W. Götze, dans "Liquids, Freezing and Glass Transition", Proceedings dans "Les Houches Workshop", édité par J.-P. Hansen *et al.* (North-Holland, Amsterdam, 1989), pp. 287–504.
- [42] H. M. Hilles, F. Ortega, R. G. Rubio, and F. Monroy, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 255503 (2004)
- [43] F. Monroy, F. Ortega, R. G. Rubio, H. Ritacco, D. Langevin, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 056103 (2005)
- [44] J. A. Forrest, R. A. L. Jones, dans "Polymer Surfaces Interfaces and Thin Films", édité par A. Karim, S. Kumar (World Scientific, 2000)
- [45] P.G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E*, **2**, 201 (2000)
- [46] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, and Y. Holl, *Eur. Phys. J. E*, **8**, 217 (2002)
- [47] W.E. Wallace, J.H. Van Zanten, W.L. Wu, *Phys. Rev. E.*, **52**, R3329 (1995);  
Y. K. See, J. Cha, T. Chang, M. Ree, *Langmuir*, **16**, 235 (2000);  
J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, J.R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2002 (1996)
- [48] D.S. Fryer, R.D. Peters, E.J. Kim, J.E. Tomaszewski, J.J. de Pablo, P.F. Nealey, C.C. White, W. Wu, *Macromol.*, **34**, 5627 (2001)
- [49] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M.O. David, J. Schultz, *Langmuir*, **14**, 2929 (1998);  
Y. Grohens, J. Sacristan, L. Hamon, H. Reinecke, C. Mijangos, J.M. Guenet, *Polymer*, **42**, 6419 (2001)
- [50] M. L. Gee, P.M. McGuiggan and J. N. Israelachvili, *J.Chem. Phys.* **93**, 1895 (1990)
- [51] B. Bhushan, J. N. Israelachvili and U. Landman, *Nature (London)*, **374**, 607 (1995)
- [52] G. Luengo, F.J. Schmitt, R. Hill, J. N. Israelachvili, *Macromol.* **30**, 2482 (1997)
- [53] H.-W. Hu, S. Granick, *Science*, **258**, 1339 (1992)
- [54] J. Peachey, J. Van Alsten, S. Granick, *Rev. Sci. Instr.* **62**, 463 (1991)
- [55] S. Granick, H.-W. Hu, *Langmuir*, **10**, 3857 (1994)
- [56] J. Peanasky, L.L. Cai, S. Granick, C.R. Kessel, *Langmuir*, **10**, 3874 (1994)
- [57] A.L. Demirel, S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2261 (1996)
- [58] A.L. Demirel, S. Granick, *J. of Chem. Phys.*, **115**, 1498 (2001)
- [59] A.L. Demirel, S. Granick, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4330 (1996)
- [60] J. F. Douglas, J. B. Hubbard, *Macromol.*, **24**, 3163 (1991)
- [61] P. A. Thompson and M. O. Robbins, *Science*, **250**, 792 (1990);

M. W. Ribarsky and U. Landman, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1937 (1992); P. A. Thompson, G. S. Grest, and M. O. Robbins, *Phys.Rev. Lett.*, **68**, 3448 (1992); M. Schoen, S. Hess, and D. J. Diestler, *Phys. Rev. E*, **52**, 2587 (1995)



## **Chapitre IV**

# **Effet des interactions moléculaires sur le mode élastique terminal et sur la biréfringence induite par cisaillement en phase isotrope**

Dans le précédent chapitre, nous avons montré que la réponse rhéologique des **polymères ordinaires**, dans une gamme de températures et de fréquences correspondant au régime d'écoulement, est une **réponse élastique**.

La force de cette élasticité diminue lorsque :

- l'épaisseur augmente
- l'amplitude de déformation augmente et laisse place progressivement à une zone d'écoulement apparente.

Nous avons interprété l'effet de l'épaisseur par la participation de paramètres dissipatifs (défauts, mobilité..) non accessibles par la technique de relaxation dynamique, qui apportent de la mobilité au système. A faible épaisseur et à faible amplitude de déformation (réponse linéaire), la mesure semble être affranchie de ces paramètres non conservatifs et **l'élasticité intrinsèque** aux interactions intermoléculaires est alors mesurée. La réponse est de type solide ( $G' \gg G''$  et  $G'$  et  $G''$  constants).

L'émergence de la contribution viscoélastique avec l'amplitude de déformation a été interprétée par un mécanisme de glissement de la composante élastique sur son substrat qui intervient au delà d'une déformation critique (régime non-linéaire).

Nous avons montré que la masse moléculaire et la température ont des effets remarquables sur cette élasticité intrinsèque.

En effet, elle augmente, puis sature à une valeur qui coïncide avec la hauteur du plateau caoutchoutique  $G_N^0$ , au delà d'une masse moléculaire critique qui coïncide avec la définition du régime enchevêtré ( $Mw^*=2.Me$ ). Nous avons vu que la température n'a pas d'effet sur la force de l'élasticité pour les polymères de hauts poids moléculaires ( $Mw>2.Me$ ), **invariance** similaire à celle du **plateau caoutchoutique vis a vis de la température**.

Ces éléments montrent que la **force des interactions** et la **dynamique moléculaire interchaînes** sont équivalentes à celles des **enchevêtrements**.

Enfin, la similarité des résultats avec les propriétés dynamiques aux échelles nanométriques remet en question le concept de discontinuité d'échelle de corrélations.

Dans ce présent chapitre, nous montrerons que la nature des interactions intermoléculaires est un paramètre clé concernant la force de l'élasticité.

- Nous comparerons l'effet de la température sur l'élasticité des polymères cristaux liquides en peigne (PCLP), et du polybutylacrylate.

Dans le cas des PCLP, les interactions entre groupes mésogènes permettent le maintien de la force de l'élasticité, sur une large gamme de température. Ces interactions apportent donc un effet très comparable aux enchevêtrements.

- Nous montrerons que lorsque les interactions smectiques sont mises en jeu, l'élasticité résultante est de **type solide dans toute la gamme d'épaisseur accessible** en phase isotrope, et cela, loin au dessus des températures de transition.

- Nous allons révéler et confirmer, par des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles, qu'un traitement thermique hors-équilibre (trempe) montre que des **temps longs non relaxés** persistent dans le système.

Enfin, nous reviendrons sur l'analyse de la biréfringence induite par cisaillement.

- Nous analyserons l'effet de la température de transition vitreuse sur l'induction et la relaxation de la biréfringence induite. Les polymères étudiés ne nous permettront pas de conclure de manière pertinente quant à l'effet de la transition vitreuse sur les propriétés de biréfringence induite.

- Nous réexaminerons, dans un second temps, l'étude de la rhéologie non-linéaire (courbe d'écoulement constitutive  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ ). Nous montrerons, à l'instar du polymère décrit par ailleurs [1], et plus indirectement des solutions de micelles géantes, que la courbe d'écoulement présente également trois régimes : un régime "newtonien", un plateau de contrainte, et une troisième branche à plus forts taux de cisaillement. Nous examinons l'influence de l'épaisseur et de la nature du substrat et nous montrerons que le **plateau de contrainte**, décrit conventionnellement par une transition de phase induite par cisaillement, peut être interprété par une **transition de glissement** !

Cet élément supplémentaire montre que la description conventionnelle de la phase induite par cisaillement doit être remise en question pour qu'elle puisse tenir compte de l'élasticité supramoléculaire mise en évidence et les temps longs qui y sont associés.

## Plan du Chapitre IV

<b><u>PARTIE I : MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DE LA NATURE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LE MODE ELASTIQUE</u></b>	131
1.1. <u>COMPARAISON DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ELASTICITE DES POLYMERES PACN ET POLYBUTYLACRYLATE</u>	131
1.2. <u>EFFET DES INTERACTIONS SMECTIQUES SUR LE MODE ELASTIQUE TERMINAL : ETUDE DU POLYMERE PAOCH<sub>3</sub></u>	134
1.2.1. MISE EN EVIDENCE D'UNE COHESION DE TYPE SOLIDE A GRANDES EPAISSEURS	135
1.2.1.1. Comparaison des comportements élastiques du PAOCH <sub>3</sub> et du PACN	135
1.2.1.2. Influence de la température sur la réponse élastique linéaire du PAOCH <sub>3</sub>	137
1.2.2. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR SUR LA REponse SOLIDE DU PAOCH <sub>3</sub>	138
1.2.3. EFFET DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION SUR LA REponse SOLIDE DU PAOCH <sub>3</sub>	140
1.3. <u>IDENTIFICATION D'UN EFFET MEMOIRE PAR TREMPE DE LA PHASE ISOTROPE</u>	145
<b><u>PARTIE II : RETOUR SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE PAR CISAILLEMENT EN PHASE ISOTROPE : EFFET DE LA TRANSITION VITREUSE ET PHENOMENE DE GLISSEMENT</u></b>	150
2.1. <u>LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE A-T-ELLE UN EFFET SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE ?</u>	150
2.2. <u>MISE EN EVIDENCE D'UN PHENOMENE DE GLISSEMENT DANS LA COURBE D'ECOULEMENT DU PANO<sub>2</sub></u>	153
<b><u>CONCLUSIONS</u></b>	157

## **PARTIE I**

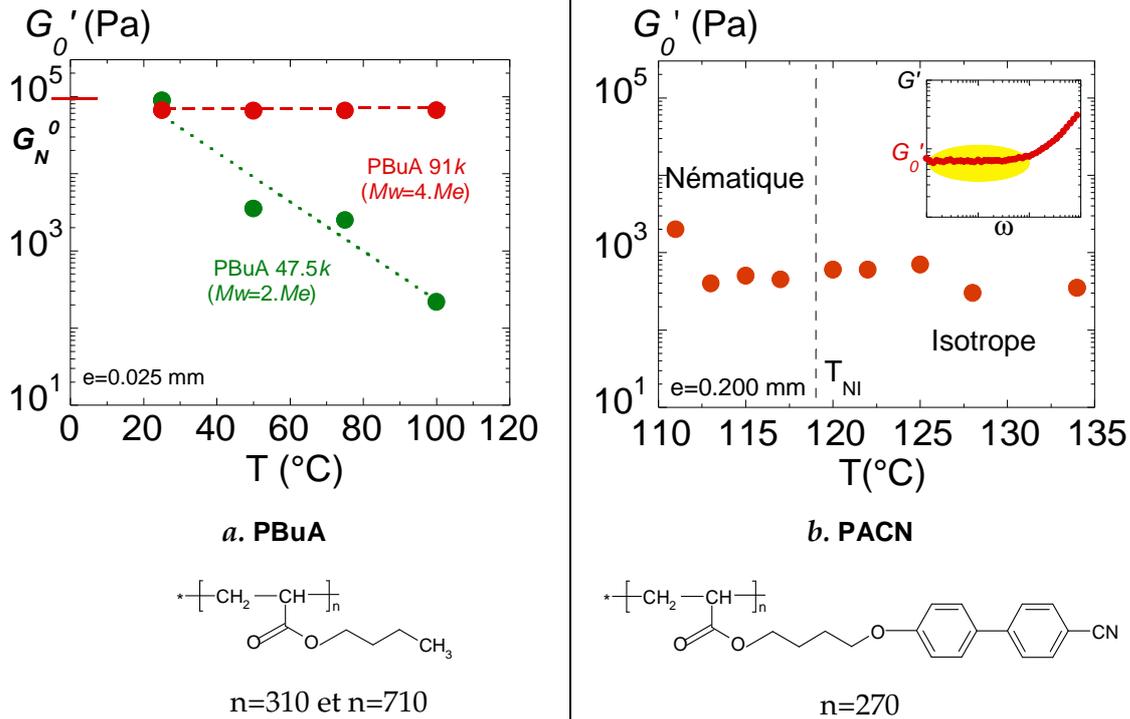
### **MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DE LA NATURE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LE MODE ELASTIQUE**

Nous allons montrer, dans cette partie, que les interactions entre groupes mésogènes permettent le maintien de la force de l'élasticité sur une large gamme de température. Ces interactions apportent un effet très comparable aux enchevêtrements. Nous verrons que l'effet des interactions smectiques est remarquable.

#### **1.1. COMPARAISON DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ELASTICITE DES POLYMERES PACN ET POLYBUTYLACRYLATE**

La comparaison des effets de la température sur le comportement élastique du polybutylacrylate PBuA (Chap. III) et du polymère cristal liquide en peigne PACN (Chap. II) s'avère très instructive.

Les figures 4.1.*a.* et *b.* comparent l'évolution des modules  $G_0'$  en fonction de la température pour les polybutylacrylates PBuA 47.5k ( $M_w=2.Me$ ) et PBuA 91k ( $M_w=4.Me$ ) à  $e=0.025$  mm (élasticité intrinsèque) et pour le PACN à  $e=0.200$  mm respectivement.



**Figure 4.1. :** Evolution du module au plateau élastique  $G'_0$  (domaine linéaire) en fonction de la température pour :  
**a.** le polybutylacrylate PBuA de  $M_w=47\,500\text{ g.mol}^{-1}$  ( $M_w=2.Me$  ;  $n=310$ ) (PBuA 47.5k) et de  $M_w=91\,000\text{ g.mol}^{-1}$  ( $M_w=4.Me$  ;  $n=710$ ) (PBuA 91k) (plan-plan :  $\varnothing=10\text{ mm}$  ;  $e=0.025\text{ mm}$ ) ;  
**b.** le PACN de  $M_w=91\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ,  $n=270$  (plan-plan :  $\varnothing=12\text{ mm}$  ;  $e=0.200\text{ mm}$ ) (Chap. II. § II.2.2.1.)

Nous avons vu que dans le cas du **PBuA** (fig. 4.1.a.), l'augmentation de la température induit une diminution de l'**élasticité intrinsèque**. Cependant, dès lors que le polymère est **enchevêtré** ( $M_w > 2.Me$ ), elle est **insensible à la température**.

Par contre dans le cas du **PACN** (fig. 4.1.b.), qui n'est **pas enchevêtré** (nombre d'unités répétitives :  $n=270$ ). Le polybutylacrylate PBuA est enchevêtré à partir de 310 unités de répétition et la conformation en peigne des PCLP augmente la difficulté à l'enchevêtrement), le plateau élastique ne montre **pas de dépendance significative vis à vis de la température** et garde une valeur proche de  $10^3$  Pa (les températures supérieures à  $140^\circ\text{C}$  sont de nature à dégrader le polymère).

Par ailleurs, les mesures ont été réalisées à  $e=0.200\text{ mm}$  pour le PACN contre  $e=0.025\text{ mm}$  dans le cas du PBuA.

Malgré cette **grande épaisseur** (rapport de  $\sim 10$  entre les échelles de mesure) et l'**absence d'enchevêtrements**, la cohésion entre les chaînes de PACN est suffisamment

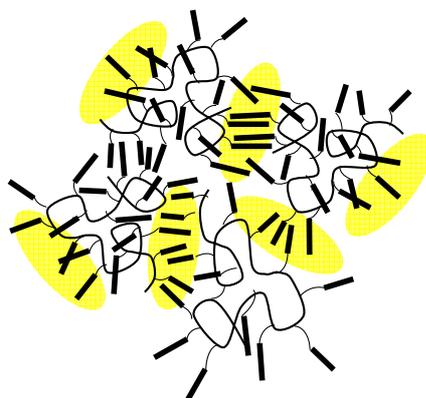
forte pour maintenir l'élasticité à une valeur de haut module, relativement constante, en dépit de l'augmentation de la température.

Par contre, dans le cas du PBUA, l'observation d'une élasticité constante n'est possible que lorsque le polymère est **enchevêtré** et que les épaisseurs sont faibles (élasticité intrinsèque).

Un paramètre supplémentaire dans les PCLP joue donc un **rôle suffisamment important** dont les effets sont comparables aux enchevêtrements.

Malgré l'absence d'ordre à longue portée à l'état isotrope, les **interactions non covalentes** (van der Waals, interactions dipolaires induites, interactions de  $\pi$ -stacking...) entre mésogènes restent localement de **même nature**, indépendamment de la phase. Cette interconnection physique des chaînes via les mésogènes produit un réseau tridimensionnel dont la **corrélation à longue portée** se traduit par **le plateau élastique**.

La figure 4.2. schématise l'idée d'un réseau créé par les chaînes de PCLP interconnectées par les mésogènes.



**Figure 4.2.** : Schéma du réseau tridimensionnel créé par les chaînes de PCLP connectées par les interactions entre mésogènes (zone en jaune).

L'élasticité résultante dépend donc très fortement de la force des interactions entre branches latérales, donc de l'architecture moléculaire et de la masse moléculaire.

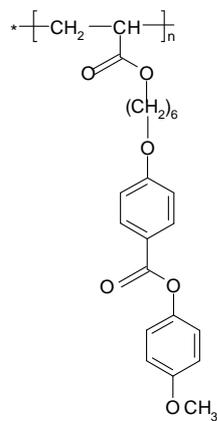
Son origine est donc moléculaire.

Dans le paragraphe suivant, nous allons montrer que les interactions smectiques entre mésogènes ont des effets remarquables sur le mode élastique.

## 1.2. EFFET DE L'INFLUENCE DES INTERACTIONS SMECTIQUES SUR LE MODE ELASTIQUE TERMINAL : ETUDE DU POLYMERE PAOCH<sub>3</sub>

Le polymère étudié est un polyacrylate substitué par un groupe methoxy-phényl benzoate (entièrement synthétisé au laboratoire [2]).

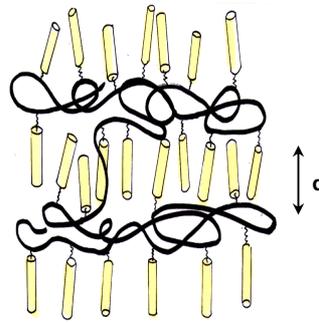
La formule chimique développée du PAOCH<sub>3</sub> est représentée ci-dessous. La figure 4.3. schématise le polymère PAOCH<sub>3</sub> en phase smectique A.



où X=H ou D

$M_w=30\ 200\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $I=M_w/M_n=3.2$   
 $DP=75$

**Figure 4.3. :** Illustration du polymère PAOCH<sub>3</sub> en phase smectique S<sub>A1</sub> (conformation ellipsoïde faiblement aplati "oblate" de la chaîne principale)



Etant donné sa masse moléculaire (correspondant à 75 unités répétitives), le PAOCH<sub>3</sub> n'est pas enchevêtré [3]. (On rappelle que le polybutylacrylate PBuA est enchevêtré à partir de 310 unités répétitives et que la longueur de persistance du PAOCH<sub>3</sub> est proche de 7.5 Å [2]). Le polymère présente la succession de mésophases suivante :

*I(isotrope)-116°C-N(Nématique)-89°C-S<sub>A1</sub>(Smectique A)-22°C-état vitreux.*

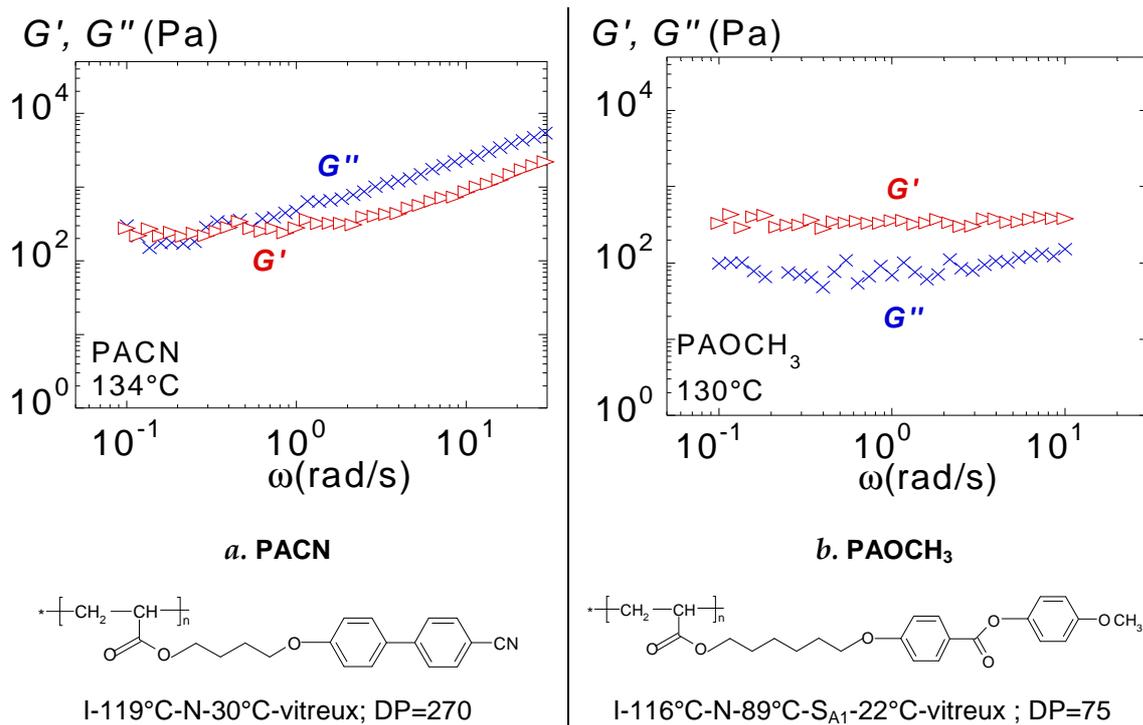
En phase smectique A<sub>1</sub>, l'épaisseur des couches correspond à la longueur des mésogènes d=25 Å : les mésogènes sont totalement interdigités.

Nous verrons que la comparaison des réponses élastiques des polymères PAOCH<sub>3</sub>, PACN (Chap. II) et le polybutylacrylate PBuA (Chap. III) permet de mieux comprendre l'origine du mode élastique.

## 1.2.1. MISE EN EVIDENCE D'UNE COHESION DE TYPE SOLIDE A GRANDES EPAISSEURS

### 1.2.1.1. Comparaison des comportements élastiques du PAOCH<sub>3</sub> et du PACN

Par rapport au PACN, le polymère PAOCH<sub>3</sub> présente, en plus d'une phase nématique, une phase smectique S<sub>A1</sub> aux plus basses températures. L'écart entre la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> et la température de transition isotrope-nématique T<sub>NI</sub> est comparable (89°C et 94°C respectivement). Les figures 4.4.a. et b. comparent la réponse linéaire des modules G' et G'' en fonction de la fréquence, pour les polymères PACN et PAOCH<sub>3</sub>, mesurée à une épaisseur de 0.200 mm, respectivement à 134°C (T-T<sub>NI</sub>=+15°C, T-T<sub>g</sub>=104°C), et à 130°C (T-T<sub>NI</sub>=+14°C, T-T<sub>g</sub>=108°C).



**Figure 4.4.** : Evolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  (plan-plan surfaces interactives :  $\varnothing=12$  mm ;  $e=0.200$  mm, régime linéaire :  $\gamma=1\%$ ).

**a.** PACN ( $n=270$ ) à 134°C ( $T-T_{NI}=+15^\circ\text{C}$ ,  $T-T_g=104^\circ\text{C}$ )

**b.** PAOCH<sub>3</sub> ( $n=75$ ) à 130°C ( $T-T_{NI}=+14^\circ\text{C}$ ,  $T-T_g=108^\circ\text{C}$ )

A des écarts de températures de  $T_{NI}$  par rapport à  $T_g$  similaires, et pour les mêmes dimensions sondées, la réponse du PACN est de type gel ( $G' = \text{constant}$  et  $G'' \propto \omega$ ), dans la gamme des fréquences accessibles alors que celle du PAOCH<sub>3</sub> est de type solide ( $G'$  et  $G''$  sont constants) avec un module au plateau élastique plus fort. Ces deux paramètres indépendants (évolution de  $G''$  et valeur du module  $G'$ ) montre que la cohésion du PAOCH<sub>3</sub> est donc supérieure à celle du PACN.

Cette observation est très surprenante. En effet, le degré de polymérisation du PACN est  $\sim 4$  fois supérieur à celui du PAOCH<sub>3</sub>, or nous avons montré, au Chap. III, que l'augmentation du degré de polymérisation est un paramètre qui renforce de manière spectaculaire la réponse élastique.

Les **interactions smectiques** engagées entre les chaînes du PAOCH<sub>3</sub> sont donc **suffisamment fortes pour pallier un degré de polymérisation beaucoup plus faible !**

Les mésogènes qui sont impliqués dans les interactions de type smectique A (même en phase isotrope) sont **interdigités**.

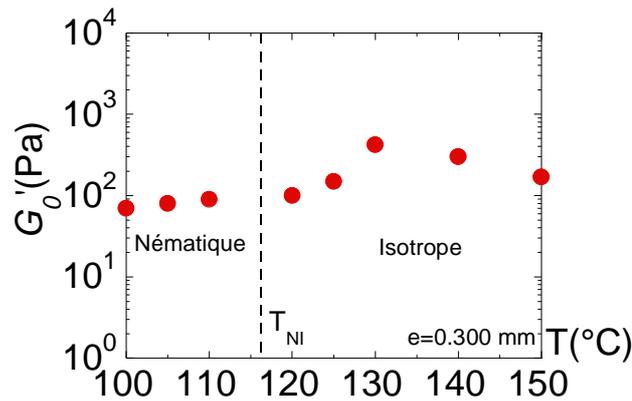
Cette **interdigitation** additionnée à la **longueur des branches latérales** (interactions de van der Waals, effet dipolaire,  $\pi$ -stacking) renforcent la cohésion du milieu et assurent une **compacité** beaucoup plus importante. Cette armature moléculaire permet de transmettre ces **corrélations de type solide à longue portée**.

L'image des mésogènes qui agissent comme des connecteurs est aussi cohérente avec le comportement sous écoulement singulier de la phase smectique des PCLP. En effet, il avait déjà été montré [4] que l'épaisseur de la couche smectique diminue sous écoulement. Ce phénomène a été interprété par une inclinaison des couches, i.e. une transition de la phase smectique A à la phase smectique C induite par le cisaillement. Une telle transition, jamais observée pour les cristaux liquides de faibles poids moléculaires [5], nécessite une forte interconnection entre les couches.

La **nature des interactions interchaînes** détermine donc fortement la **force de l'élasticité mesurée**. La force de ces interactions est d'ailleurs capable de **contrebalancer** les effets de la masse moléculaire.

### 1.2.1.2. Influence de la température sur la réponse élastique linéaire du PAOCH<sub>3</sub>

La figure 4.5. illustre l'évolution de  $G_0'$  en fonction de la température à une épaisseur de 0.300 mm.



**Figure 4.5.** : Evolution du module  $G_0'$  en fonction de la température ( $\gamma=0.5\%$ ,  $e=0.300$  mm).

La gamme de température balaie un intervalle de 60°C de la phase nématique à la phase isotrope. Le comportement dynamique, en dessous de la température de transition nématique-smectique, n'a pas été reporté car lorsque l'ordre smectique est établi, le module élastique se couple fortement au caractère solide lié à l'ordre positionnel smectique [6]. A l'instar du PACN, le plateau élastique est relativement indépendant de la température et surtout n'est pas sensible à la transition de phase isotrope-nématique. Cette observation confirme le rôle déterminant des interactions moléculaires qui est comparable à celui des enchevêtrements des polymères ordinaires vis à vis de la température.

La persistance de l'élasticité avec la température ne peut pas être attribuée à une réticulation même partielle due à la dégradation du produit car le comportement conventionnel d'écoulement est observé lorsque les conditions d'adhésion du polymère sur le substrat ne sont pas optimisées (protocole standard).

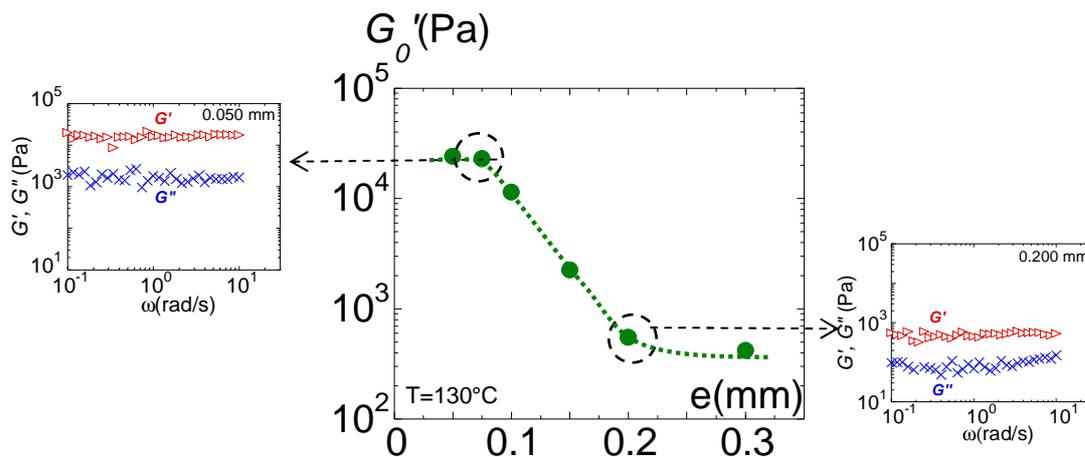
Est ce que cette cohésion se renforce lorsque l'épaisseur diminue ?

C'est le point qui sera discuté au paragraphe suivant.

### 1.2.2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LA RÉPONSE SOLIDE DU PAOCH<sub>3</sub>

Nous avons vu qu'à des épaisseurs aussi grandes que 0.200 mm, la réponse du PAOCH<sub>3</sub> est déjà de type solide. Est-ce que la diminution de l'épaisseur de l'échantillon renforcerait l'élasticité ?

La figure 4.6. représente l'évolution du module au plateau élastique  $G_0'$  ( $\gamma=0.5\%$ ) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.



**Figure 4.6.** : Evolution du module  $G_0'$  ( $\gamma=0.5\%$ ) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon à 130°C ( $T-T_{NI}=+14^\circ\text{C}$ ), (plan-plan,  $\varnothing=12$  mm). Les figures de gauche et droite représentent les spectres de relaxation à des épaisseurs respectives de 0.050 mm et 0.200 mm.

La diminution de l'épaisseur entraîne l'augmentation du module  $G_0'$  jusqu'à une valeur de saturation en dessous d'une épaisseur  $e$  de 0.075 mm. A cette épaisseur, on peut penser que le module représente la valeur intrinsèque du matériau qui est de l'ordre de  $3 \cdot 10^4$  Pa. A l'instar du polymère ordinaire, nous interprétons l'augmentation du module par les contributions non conservatives qui s'amenuisent à mesure que le volume de l'échantillon diminue. Cependant, la **cohésion du polymère** est donc **particulièrement forte** car la **réponse de type solide** ( $G' > G''$  avec  $G'$  et  $G''$  constants) est maintenue dans toute la gamme d'épaisseur d'échantillon balayée. On rappelle que le module visqueux du polymère ordinaire PBuA montre une évolution dépendante de la fréquence ( $G'' \propto \omega$ ), dans l'intervalle de fréquences considéré.

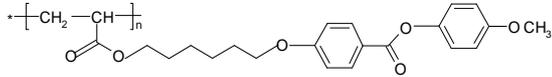
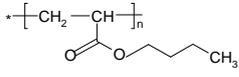
Dans le paragraphe suivant, nous allons confirmer que les interactions de type smectique apportent une cohésion très forte au système.

• **Comparaison des effets de l'épaisseur sur le comportement élastique du PAOCH<sub>3</sub> et du polybutylacrylate PBuA 20k.**

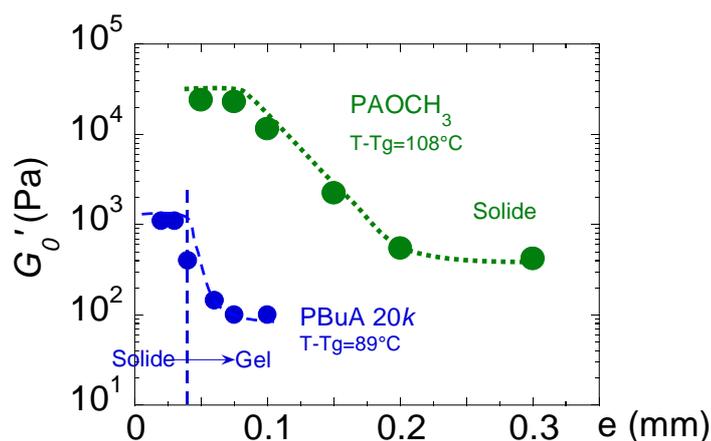
Nous allons ici discuter, de manière plus quantitative, de l'impact des interactions smectiques sur le mode élastique en comparant les effets de l'épaisseur de l'échantillon sur la réponse élastique des polymères PAOCH<sub>3</sub> et PBuA 20k. Les deux polymères sont **en dessous du seuil d'enchevêtrement**.

Le tableau 4.1. rassemble les caractéristiques des polymères PAOCH<sub>3</sub> et PBuA 20k.

**Tableau 4.1.** : Caractéristiques des polymères PAOCH<sub>3</sub> et PBuA 20k

	<b>PAOCH<sub>3</sub></b>	<b>PBuA 20k</b>
		
<b>Degré de polymérisation n</b>	75	160
<b>Température de mesure T-Tg (°C)</b>	108	89
<b>Epaisseur (mm)</b>	0.025-0.300	0.020-0.100

La figure 4.7. compare l'évolution de  $G_0'$  en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour les polymères PAOCH<sub>3</sub> et PBuA 20k à T-Tg=108°C et 89°C respectivement.



**Figure 4.7.** : Evolution du module  $G_0'$  en fonction de l'épaisseur pour les polymères PAOCH<sub>3</sub> et PBuA 20k à 108°C et 89°C au delà de Tg respectivement. La ligne verticale pointillée marque le passage de la réponse de type "solide" à la réponse de type "gel" dans le cas du PBuA 20k.

Malgré  $\sim 20^\circ\text{C}$  d'écart de mesure par rapport à la température de transition vitreuse et un rapport de 2 entre les degrés de polymérisation des polymères PAOCH<sub>3</sub> et PBuA 20k, la relation :

$$G_0'(\text{PAOCH}_3) \gg G_0'(\text{PBuA } 20k)$$

est toujours vérifiée quelle que soit l'épaisseur.

L'élasticité mesurée à 0.040 mm dans le cas du PBuA 20k est du même ordre de grandeur (420 Pa) que celle mesurée à 0.300 mm dans le cas du PAOCH<sub>3</sub>.

Ces observations montrent que la cohésion intermoléculaire du PAOCH<sub>3</sub> est très supérieure à celle du PBuA 20k.

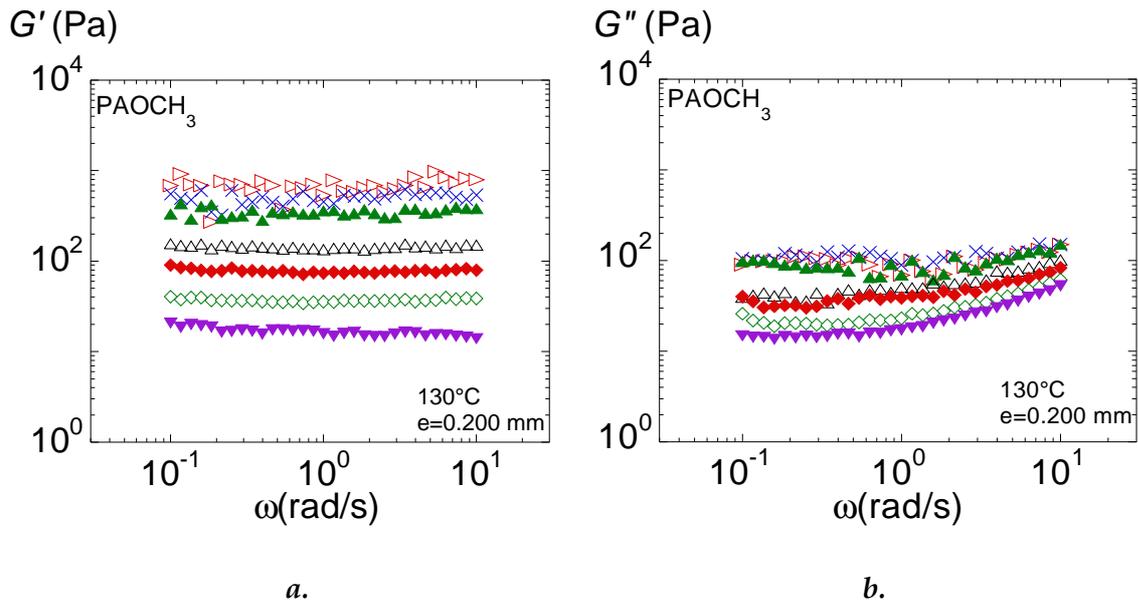
Par ailleurs, dans le cas de PAOCH<sub>3</sub>, en dépit de la chute des modules avec l'épaisseur, la réponse de type solide est maintenue dans toute la gamme des épaisseurs accessibles. Par contre, dans le cas du PBuA 20k, la réponse dynamique évolue d'un comportement de type solide ( $G' > G''$  ;  $G'$  et  $G''$  constants) à un comportement de type gel ( $G' = \text{constant}$  et  $G'' \propto \omega$ ) dans la gamme des fréquences d'observation. Aussi, dans le cas du PAOCH<sub>3</sub>, l'élasticité est mesurable jusqu'à des épaisseurs qui dépassent celles qui sont accessibles dans le cas du PBuA 20k (0.300 mm contre 0.100 mm).

Sur la base de la comparaison des polymères PACN et PBuA, PACN et PAOCH<sub>3</sub>, et enfin PAOCH<sub>3</sub> et PBuA, nous avons montré que l'effet de l'interconnection des chaînes ainsi que le type (nématique, smectique) et donc la force des interactions interchaînes est l'un des paramètres qui gouverne de manière spectaculaire la force de l'élasticité résultante. **Cet effet d'interconnection physique est comparable à l'effet des enchevêtrements !**

### 1.2.3. EFFET DE L'AMPLITUDE DE DEFORMATION SUR LA REPONSE SOLIDE DU PAOCH<sub>3</sub>

Les discussions précédentes ont été réalisées sur la base d'une réponse linéaire de la sollicitation dynamique. Dans ce paragraphe, nous allons examiner les effets de l'amplitude de déformation sur la réponse solide du PAOCH<sub>3</sub>.

Les figures 4.8.a. et b. représentent respectivement l'évolution des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence à  $130^\circ\text{C}$  ( $T-T_{\text{NI}}=14^\circ\text{C}$  ;  $T-T_g=108^\circ\text{C}$ ), à une épaisseur de 0.200 mm.

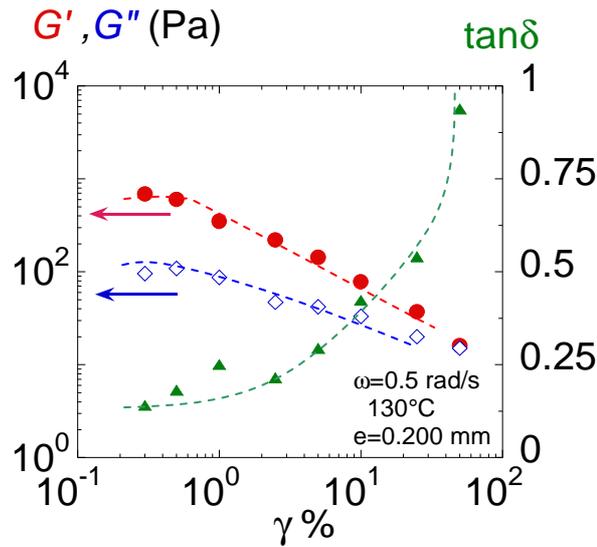


**Figure 4.8.** : Evolution des modules  $G'(\omega)$  (a.) et  $G''(\omega)$  (b.) à 130°C ( $\Delta T=+14^\circ\text{C}$ ;  $T-T_g=108^\circ\text{C}$ ) à différentes amplitudes de déformations  $\gamma$  : (■) 0.3% ; (×) 0.5% ; (▲) 1% ; (△) 5% ; (◆) 10% ; (◇) 25% ; (▼) 50% (plan-plan surface interactive :  $\varnothing=12$  mm,  $e=0.200$  mm)

A l'instar des polymères PACN et polybutylacrylate, le module de stockage  $G'$  du PAOCH<sub>3</sub> montre un comportement non-linéaire à partir d'une déformation critique. Cette non linéarité de  $G'$ , au delà d'une déformation critique  $\gamma_{NL}$ , s'accompagne d'une non-linéarité du module visqueux  $G''$ .

Le PAOCH<sub>3</sub> se rapproche de la définition d'un solide dans sa zone de déformation. En effet, nous avons vu (fig. 4.7.) que sa réponse est de type **solide** dans toute la gamme d'épaisseur accessible alors que dans le cas du PBuA, il est nécessaire d'atteindre des épaisseurs suffisamment faibles pour observer le caractère solide, d'une part, et non-linéaire, d'autre part, du module visqueux  $G''$ .

La figure 4.9. résume l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  et de  $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$  (valeurs moyennées dans la gamme de fréquence où les modules sont constants) en fonction de la déformation du PAOCH<sub>3</sub> à 130°C et  $e=0.200$  mm.



**Figure 4.9.** : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  et de  $\tan\delta$  en fonction de la déformation à 0.5 rad/s du PAOCH<sub>3</sub> à 130°C ( $\varnothing=12$  mm,  $e=0.200$  mm).

#### • Comparaison avec l'effet Payne

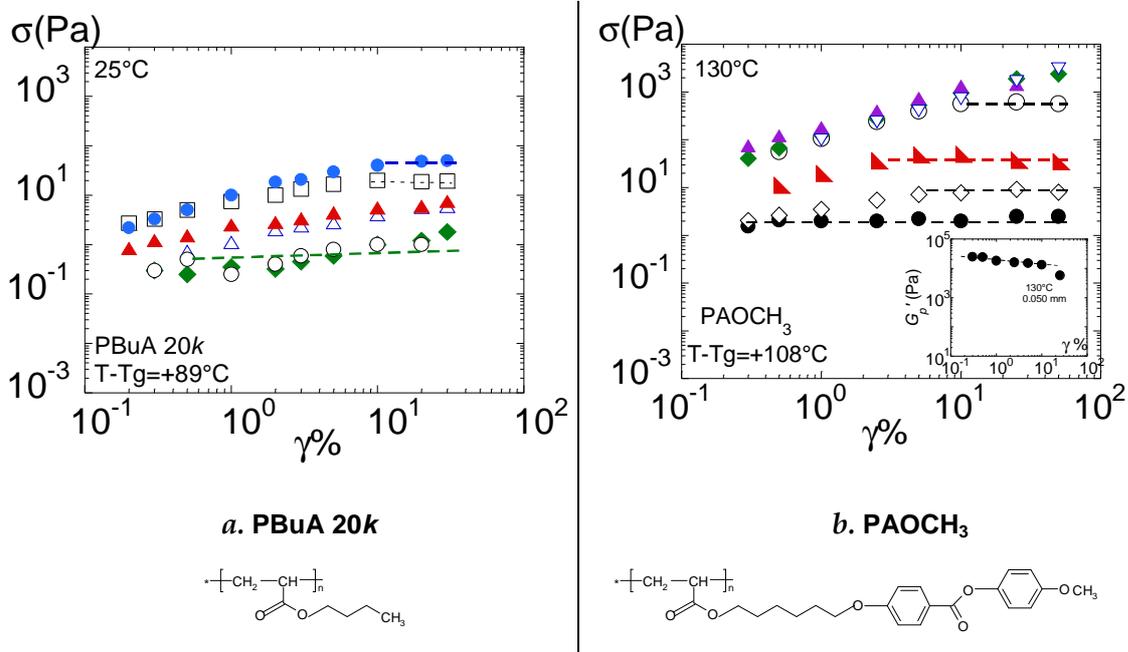
Le caractère solide et l'invariance de l'élasticité vis à vis de la température ne peuvent pas être attribuée à une réticulation même partielle du polymère. En effet, si un gel chimique se formait, l'échantillon serait équivalent à un élastomère renforcé de particules élastiques. Le comportement rhéologique résultant du supposé élastomère serait décrit par  $G'$  et  $G''$  constants dans le domaine linéaire. L'entrée dans le domaine non linéaire serait décrit par l'effet Payne à grandes déformations [7]. Cet effet, qui est caractérisé par la diminution de  $G'$  et l'augmentation de  $G''$  et de  $\tan\delta$ , est interprété par des processus de désagglomération ou de rupture du réseau de charges ou par des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice.

Cette description contraste avec celle obtenue pour le PAOCH<sub>3</sub> où  $G'$  et  $G''$  diminuent avec la déformation. Ce résultat est encore la preuve que toute explication de l'élasticité en terme de réticulation est invalidée.

#### • Comparaison des contraintes des polymères PAOCH<sub>3</sub> et polybutylacrylate PBuA 20k.

Nous avons montré, au Chap. III, que l'évolution de la contrainte en fonction du taux de déformation mesurée à différentes épaisseurs, pour le polybutylacrylate

PBuA 20k (fig. 4.10.a.) nous renseigne sur l'adhésion polymère/substrat. En effet, dans le cas d'une réponse de type solide, la représentation de type Hooke ( $\sigma=G_p \cdot \gamma$ ) permet utilement l'analyse de l'influence de la déformation.



**Figure 4.10.** : Evolution de la contrainte mesurée par le capteur  $\sigma=G_p \cdot \gamma$  en fonction du taux de déformation à différentes épaisseurs.

**a. PBuA 20k** à  $T=25^\circ\text{C}$  ( $T-T_g=89^\circ\text{C}$ ) ; ( $\varnothing=10$  mm) ;  $e=(\bullet)$  0.020 mm, ( $\blacksquare$ ) 0.030 mm, ( $\blacktriangle$ ) 0.040 mm, ( $\triangle$ ) 0.060 mm, ( $\blacklozenge$ ) 0.075mm, ( $\circ$ ) 0.100 mm. Les lignes pointillées marquent la contrainte de saturation ; **b. PAOCH<sub>3</sub>** à  $T=130^\circ\text{C}$  ( $T-T_{NI}=+14^\circ\text{C}$ ,  $T-T_g=108^\circ\text{C}$ ) ; ( $\varnothing=12$  mm) ;  $e=(\blacktriangledown)$  0.025mm, ( $\nabla$ ) 0.050 mm, ( $\blacklozenge$ ) 0.075 mm, ( $\circ$ ) 0.100 mm, ( $\blacktriangleleft$ ) 0.150 mm, ( $\circ$ ) 0.200 mm ( $\blacklozenge$ ) 0.300 mm. L'insert représente l'évolution du module au plateau élastique  $G_p'$  en fonction de  $\gamma$ , pour ( $\blacklozenge$ ) 0.050 mm

Les figures 4.10.a. et b. montrent que l'évolution de la non-linéarité aboutit à une valeur de contrainte constante. En effet, la contrainte augmente avec la déformation (régime linéaire) puis sature au delà d'une déformation critique. Le plateau de saturation en contrainte illustre le fait que la contrainte maximale que peut accepter le système est atteinte. La contribution élastique du matériau se soustrait de l'excès de déformation d'autant plus que l'épaisseur est grande (cf. Chap. III, §I.1.2.2.).

Cette **contrainte seuil** mesure la force de l'ancrage du polymère sur son substrat. Les figures 4.10.a. et b. montrent qu'elle est d'autant **plus petite** que l'épaisseur **augmente**.

L'évolution de la contrainte du PAOCH<sub>3</sub> est très similaire à celle du PBuA 20k. Cependant, une analyse plus détaillée montre que les **contraintes seuils**  $\sigma_{\text{sat}}$  du PAOCH<sub>3</sub> sont très supérieures à celles du PBuA 20k. L'insert de la figure 4.10.b. montre que le plateau élastique du PAOCH<sub>3</sub> est quasiment **linéaire** dans **toute la gamme de déformation** pour  $e=0.050$  mm ce qui témoigne du caractère très cohésif des interactions et de la forte adhésion du polymère sur son substrat.

Le tableau 4.2. rassemble et compare les contraintes seuils  $\sigma_{\text{sat}}$  (moyennée sur les valeurs où la contrainte est constante) à différentes épaisseurs de PBuA 20k et PAOCH<sub>3</sub>.

*Tableau 4.2. : Contrainte au plateau de saturation pour les polymères PBuA 20k et PAOCH<sub>3</sub> pour différentes épaisseurs*

e (mm)	$\sigma_{\text{sat}}$ (Pa)	
	PBuA 20k	PAOCH <sub>3</sub>
0.020-0.025	50	$>1.5 \cdot 10^3$
0.075	0.8	$>1.5 \cdot 10^3$
0.100	0.6	600

Les contraintes de saturation, et donc le caractère solide ainsi que les forces d'ancrage mises en jeu dans le cas du PAOCH<sub>3</sub> sont très supérieurs à celles du PBuA 20k (jusqu'à  $10^3$  fois plus importantes que dans le cas du PBuA 20k).

Nous avons donc montré que l'effet "connecteur" des groupes latéraux des PCLP apporte une cohésion supplémentaire par rapport aux polymères substitués par de courtes chaînes alkyles. Les interactions dipolaires et de van der Waals ainsi que l'encombrement stérique sont transmis de chaîne en chaîne et résulte en un réseau physique tridimensionnel.

Nous allons montrer, au paragraphe suivant, que des **temps longs non relaxés** et **l'impact de l'effet connecteur** des branches latérales sont aussi illustrés par l'identification d'un effet mémoire par trempe de la phase isotrope. Ces temps longs sont mis en évidence à l'échelle millimétrique. Cette étude est réalisée par diffusion des neutrons aux petits angles.

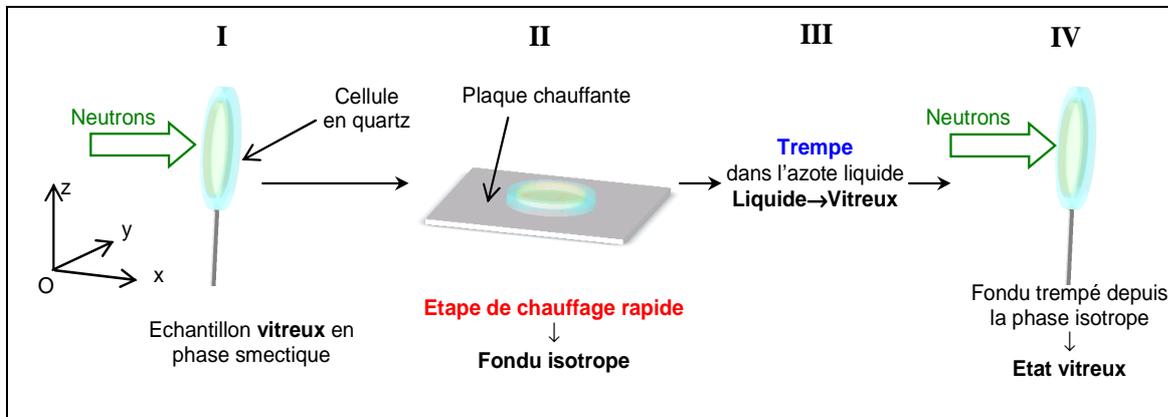
### 1.3. IDENTIFICATION D'UN EFFET MEMOIRE PAR TREMPE DE LA PHASE ISOTROPE [8] [*Phys. Rev. Lett.*, **96**, 077801 (2006)]

Dans la phase isotrope, l'ordre cristal liquide à longue portée est perdu. La conformation de la chaîne principale est en moyenne isotrope.

Nous allons montrer, par des expériences de DNPA, qu'il est néanmoins possible de révéler une **anisotropie** de la chaîne dans la phase **isotrope** [8].

Pour cela, un traitement thermique hors équilibre (trempe) est imposé au PAOCH<sub>3</sub>.

La figure 4.11. illustre le protocole expérimental. Le même échantillon PAOCH<sub>3</sub> a été étudié au LLB (PAXY) et à l'ILL (Institut Laue-Langevin (D22), L. Noirez).



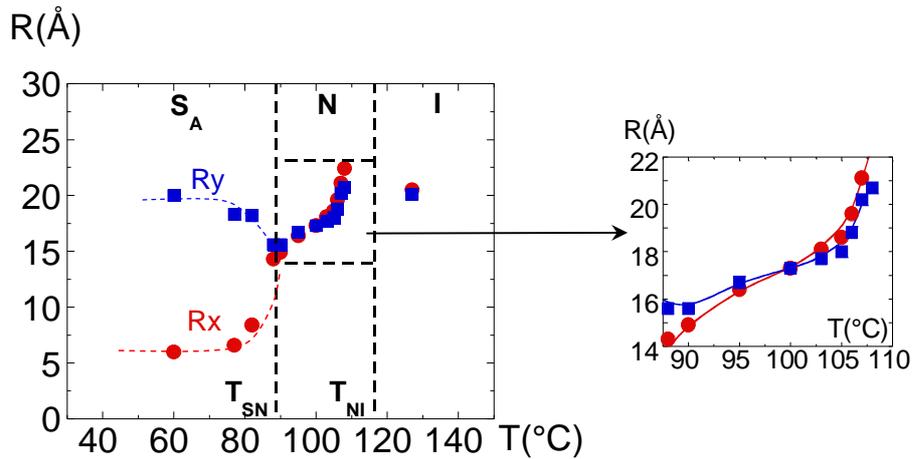
**Figure 4.11.** : Schéma du protocole thermique. Le polymère est placé entre deux cellules de quartz de 12 mm de diamètre, séparées par une épaisseur d'échantillon de 1 mm.

Il s'agit de chauffer, sans champ magnétique, un échantillon préalablement orienté en phase S<sub>A</sub>, donc à l'état vitreux (étape I), par contact direct avec une plaque chauffante à 20°C au dessus de T<sub>NI</sub> (étape II). La cellule n'est pas scellée et n'est donc pas contrainte géométriquement. Le temps de contact est fixé à 45 s pour permettre à l'échantillon de transiter totalement dans la phase isotrope. Le gradient de température est donc d'au moins **145°C.min<sup>-1</sup>** depuis la température ambiante. L'échantillon est ensuite, immédiatement trempé dans un Dewar rempli d'azote liquide (étape III).

Après ce processus thermique, l'ordre à longue portée est détruit. Il peut être vérifié (étape IV) que l'échantillon (à l'état vitreux à température ambiante) a bien été trempé en phase isotrope car il est optiquement transparent, ne présente pas de biréfringence entre polariseurs croisés (les mésogènes ne sont plus alignés) et ne présente pas de structure aux angles de diffusion correspondant à la distance inter-couches (fig. 4.14.).

Les expériences de diffusion des neutrons ont été réalisées sur l'échantillon à l'état vitreux au cours des étapes (I) et (IV).

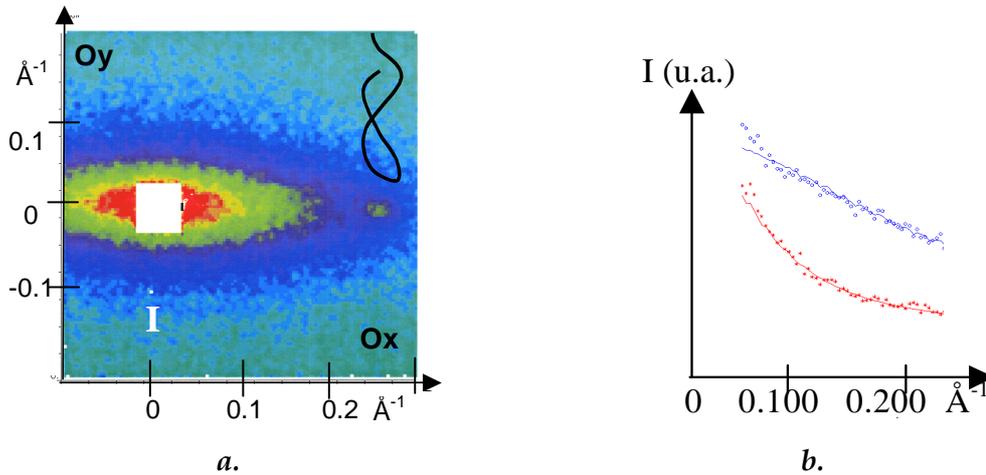
Dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, la conformation de la chaîne principale du PAOCH<sub>3</sub> en fonction de la température (détaillée dans la référence [2]) suit l'évolution illustrée sur la figure 4.12. (l'alignement macroscopique des mésophases est assuré par l'application d'un champ magnétique).



**Figure 4.12.** : Evolution des rayons de giration de la chaîne principale de polymère dans la direction parallèle (●) ( $R_x$ ) et perpendiculaire (■) ( $R_y$ ) au directeur de la phase nématique en fonction de la température. La figure de droite illustre  $R_x$  et  $R_y$  dans la phase nématique. Expériences menées sur PAXY (LLB) : distance échantillon-multidétecteur : 1.5 m ; longueur d'onde  $\lambda = 10$  Å. Figure extraite de la référence [2]

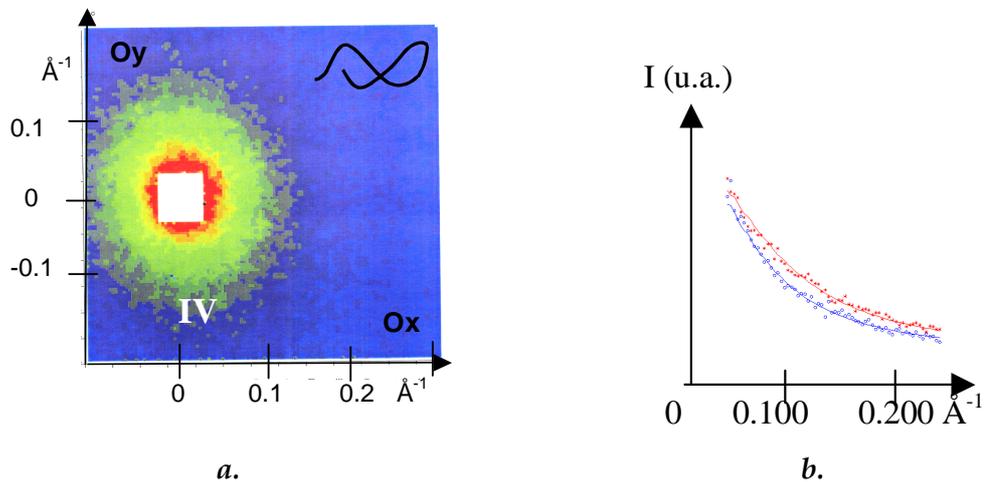
Dans la phase smectique, la conformation très anisotrope, en ellipsoïde aplati ("oblate") [9] (voir fig. 4.3.), (phase de départ de l'expérience) correspond à un confinement de la chaîne principale entre les couches de mésogènes.

Les figures 4.13.a. et b. représentent, **avant la trempe** (état smectique vitreux : spectre de référence correspondant à l'étape I), le spectre de diffusion à température ambiante et les courbes de diffusions associées dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur.



**Figure 4.13.** : *a.* Spectre 2D de diffusion de neutrons de référence à température ambiante (état smectique vitreux) (I). Le directeur est parallèle à Ox (spectromètre D22-ILL, distance échantillon-détecteur : 2.55 m, longueur d'onde  $\lambda=6$  Å). La palette de couleur correspond aux niveaux d'intensité. La courbe en haut à droite illustre l'orientation des chaînes de polymères dans l'espace réel ; *b.* Courbe de diffusion et ajustements correspondants dans la direction parallèle (courbe rouge) et perpendiculaire (courbe bleue) au directeur

Les figures 4.14.a. et b. représentent, **après la trempe** (fondu trempé depuis la phase isotrope  $\rightarrow$  vitreux : étape IV), le spectre de diffusion et les courbes de diffusions associées. Les directions choisies sont celles qui correspondaient aux axes parallèle et perpendiculaire au précédent directeur.



**Figure 4.14.** : *a.* Spectre 2D de diffusion de neutrons après le traitement thermique hors équilibre (trempe de la phase isotrope dans l'état vitreux (IV)) ; *b.* Courbe de diffusion et ajustements correspondants dans la direction parallèle (courbe rouge) et perpendiculaire (courbe bleue) au précédent directeur

Après traitement thermique (étapes I à IV, fig. 4.11.), on constate de manière surprenante qu'en phase isotrope trempée, la conformation de la chaîne n'est pas isotrope. En revanche, une **inversion spectaculaire de la conformation initiale en ellipsoïde aplati** (fig. 4.14.a. et b.) à une **conformation singulière en ellipsoïde allongé** est observée :  $R_x \gg R_y$ .

Cette conformation ne correspond à aucune conformation à l'équilibre ; le rapport  $R_x/R_y=12\%$  est significativement supérieur à toute conformation en ellipsoïde allongé observée à l'équilibre. La plus haute anisotropie de type ellipsoïde allongé n'est que de 2% entre 105 et 115°C (fig. 4.12.).

Quelle est l'origine de cette anisotropie ?

Cette anisotropie singulière peut s'interpréter comme résultant de la superposition cinétique de l'histoire thermique et des contraintes accumulées de la phase smectique à la phase isotrope. Pendant le traitement thermique, les chaînes subissent une succession de changement conformationnel imposé par l'évolution hors équilibre thermodynamique du champ cristal liquide. Pendant la transition de l'arrangement smectique à l'arrangement nématique, l'ordre positionnel est transformé en ordre orientationnel. Ce changement de symétrie implique un mouvement de translation des mésogènes les uns par rapport aux autres. Les déplacements étant moléculaires, ils induisent des contraintes internes considérables.

Nous pensons que ce champ est ressenti comme un cisaillement moléculaire (à symétrie uniaxiale car le directeur garde la même direction lors de la transition de la phase smectique à la phase nématique) qui favorise la conformation en ellipsoïde allongé des chaînes de polymère.

Par ailleurs, cette expérience montre qu'un temps de 45 s n'est pas suffisant pour permettre aux chaînes de relaxer de la traversée thermique rapide à travers les mésophases et de relarguer les contraintes intermoléculaires accumulées qui y sont associées. De longs temps de relaxation (>35s au moins), et donc des échelles supramoléculaires sont nécessairement impliqués dans la dynamique des PCLP.

Cet **effet mémoire**, mis en évidence à **l'échelle du millimètre**, est donc révélateur du **caractère solide** déjà mis en évidence par les mesures dynamiques (§ I.1.2.1.).

Cette expérience de DNPA, couplée aux résultats de la rhéologie, est une nouvelle preuve de l'existence d'échelles de temps supérieures à la dynamique de la phase cristal liquide et à dynamique de la chaîne individuelle de polymère.

Enfin, nous nous sommes demandés, en particulier par rapport à l'interprétation de P. Martinoty et D. Collin [10] (Chap III, § II.2.2.1.), si le rapprochement des températures de transition vitreuse et de transition isotrope-nématique avait un impact sur la biréfringence induite par cisaillement.

Cette question fait l'objet de la partie suivante.

## **PARTIE II**

### **RETOUR SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE PAR**

#### **CISAILLEMENT EN PHASE ISOTROPE :**

#### **EFFET DE LA TRANSITION VITREUSE ET**

#### **PHENOMENE DE GLISSEMENT**

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet de la température de transition vitreuse sur la biréfringence induite. En effet, étant donné la cohésion supramoléculaire et les temps longs qui lui sont associés, il est légitime de se demander si le rapprochement des températures de transition vitreuse et de transition isotrope-nématique pourrait avoir un impact sur l'induction et la relaxation de la biréfringence.

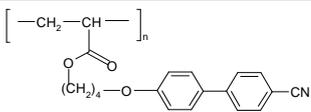
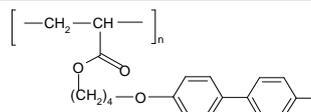
### **2.1. LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE A-T-ELLE UN EFFET SUR LA BIREFRINGENCE INDUITE EN PHASE ISOTROPE ?**

Nous allons aborder cette question en étudiant le polymère PANO<sub>2</sub>, qui est un polymère cristal liquide en peigne, à première vue de formule chimique très proche du PACN. Seul le substituant **cyanobiphényl** est remplacé par le **nitrobiphényl**. Cette modification suffit à diminuer l'écart entre la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> et de transition isotrope-nématique T<sub>NI</sub> de 27.5°C par rapport au PACN !

La synthèse du monomère a été réalisée au laboratoire (détaillée dans l'Annexe C) et la polymérisation a été effectuée par polymérisation radicalaire contrôlée afin d'obtenir des polymères de faible indice de polydispersité *I* (cf. Annexe C) au sein du Laboratoire du Prof. J. H. Wendorff "*Physikalische und Molekulare Chemie, Philipps-Universität-Marburg*", en collaboration avec les doctorants C. Stillings et C.A. Knoop du groupe du Prof. A. Studer "*Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster*" en Allemagne.

Les caractéristiques des polymères PACN (Chap II) et du PANO<sub>2</sub> sont rassemblées dans le tableau 4.3. :

Tableau 4.3. : Caractéristiques des polymères PACN et PANO<sub>2</sub>.

	PACN	PANO <sub>2</sub>
<b>Formule développée</b>		
<b>Masse moléculaire</b>	$M_w=91\ 000\text{g.mol}^{-1}$	$M_w=54\ 000\text{ g.mol}^{-1}$
<b>Indice de polydispersité</b>	$I=M_w/M_n=1.1$	$I=M_w/M_n=1.2$
<b>Degré de polymérisation n</b>	<b>n=270</b>	<b>n=160</b>
<b>Température de transition</b>	I - 119°C- N- 30°C -Tg	I - 94.5°C - N- 33°C -Tg
<b>T<sub>NI</sub>-T<sub>g</sub>=ΔT<sub>g-NI</sub> (°C)</b>	<b>89</b>	<b>61.5</b>

L'étude rhéo-optique a été conduite à taux de cisaillement imposé dans la cellule de cisaillement LINKAM (Annexe B). La biréfringence  $\langle \Delta n_x \rangle$  est mesurée dans le plan d'observation (vitesse, axe neutre) et est moyennée sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La figure 4.15. illustre le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  à partir duquel la biréfringence apparaît en phase isotrope, en fonction de l'écart à la température de transition isotrope-nématique T<sub>NI</sub> pour les polymères PACN et PANO<sub>2</sub> à une épaisseur typique de 0.100 mm.

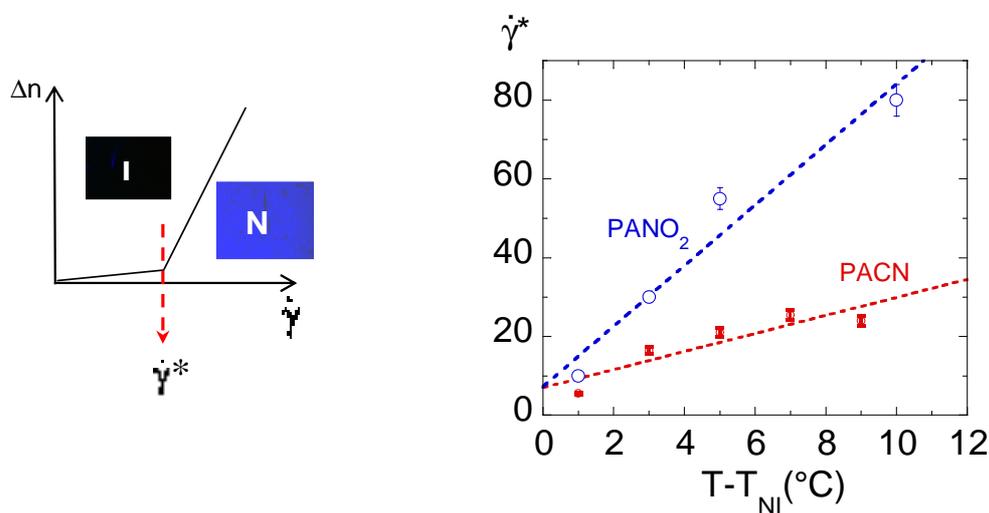


Figure 4.15. : Evolution du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$  en fonction de l'écart à la température de transition isotrope-nématique T<sub>NI</sub> pour les polymères PACN et PANO<sub>2</sub> à une épaisseur de 0.100 mm,  $\lambda=4700\text{ \AA}$

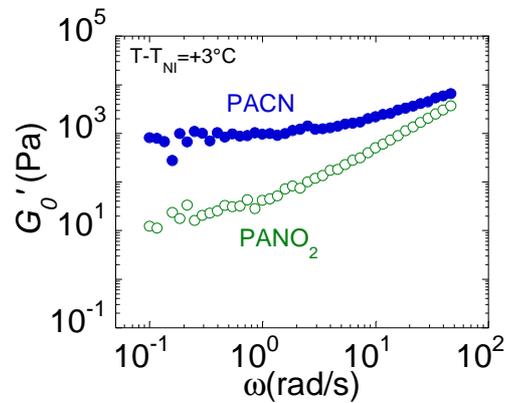
L'évolution de  $\dot{\gamma}^*$  en fonction de  $T-T_{NI}$  montre qu'à même écart de température par

rapport à  $T_{NI}$ ,  $\dot{\gamma}^*(PANO_2) > \dot{\gamma}^*(PACN)$  (fig. 4.15.). Dans le cas du  $PANO_2$ , malgré un rapprochement considérable des températures  $T_g$  et  $T_{NI}$  par rapport au PACN, la biréfringence induite nécessite des taux de cisaillements plus forts. La proximité relative de la transition vitreuse ne favorise visiblement pas l'induction de la biréfringence. Par ailleurs, dans le cas des deux polymères la biréfringence disparaît très vite à l'arrêt du cisaillement : elle relaxe en moins d'une seconde. La biréfringence n'est pas dans un état "figé" après l'arrêt du cisaillement.

Le degré de polymérisation a certainement un rôle important sur la valeur du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$ . Le degré de polymérisation du PACN est, en effet, quasiment deux fois plus grand que celui du  $PANO_2$ . Une comparaison plus pertinente consisterait à étudier un polymère de même degré de polymérisation que le PACN. C'était évidemment l'objectif de notre synthèse. Cependant, malgré nos efforts, lors de la polymérisation, ce monomère ne crée pas de chaînes plus longues que celles que l'on a réussi à obtenir, et cela même avec un délai de polymérisation prolongé (> 4 jours). Les rendements de la réaction sont aussi relativement faibles (de l'ordre de 30%), mais nous avons par contre réussi à garantir une faible polydispersité ( $I=1.2$ ).

On peut cependant constater que la proximité de la transition vitreuse ne favorise pas l'augmentation de l'amplitude du plateau élastique du  $PANO_2$  comme en témoigne l'évolution du module  $G'$  en fonction de la fréquence (fig. 4.16) des polymères PACN et  $PANO_2$  à  $T-T_{NI}=+3^\circ C$ , soit des écarts respectifs  $T_{NI}-T_g=\Delta T_{g \rightarrow NI}$  de  $92^\circ C$  et  $64.5^\circ C$ .

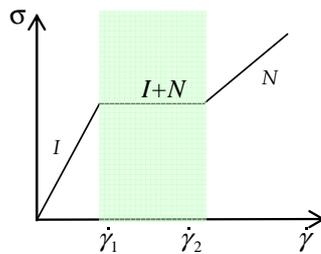
Cette observation va à l'encontre d'une interprétation exclusive de l'élasticité en termes de clusters prévitreux [10].



**Figure 4.16.** : Evolution du module élastique linéaire  $G'_0$  en fonction de la fréquence à  $T - T_{NI}=+3^\circ C$  des polymères PACN ( $\varnothing=12$  mm,  $e=0.200$  mm) et  $PANO_2$  ( $\varnothing=10$  mm,  $e=0.150$  mm)

## 2.2. MISE EN EVIDENCE D'UN PHENOMENE DE GLISSEMENT DANS LA COURBE D'ÉCOULEMENT DE LA PHASE ISOTROPE DU PANO<sub>2</sub>

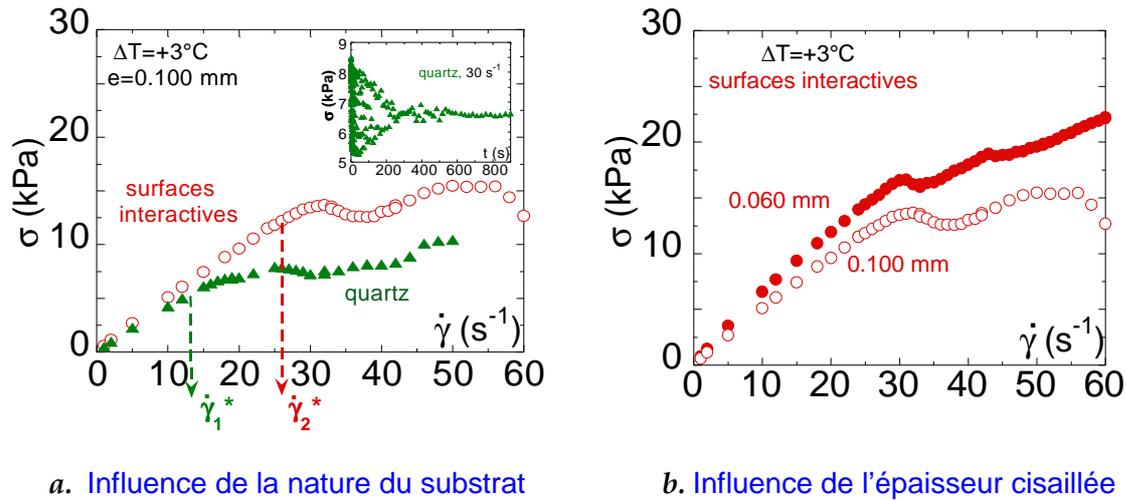
A l'instar du PACN, les mesures de rhéologie non linéaire (contrainte en fonction du taux de cisaillement) du polymère PANO<sub>2</sub> s'avèrent également très intéressantes. Nous avons vu au Chapitre I que le plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement  $\sigma=f(\dot{\gamma})$  des PCLP décrit, en principe, la signature de la transition de phase induite sous formes de bandes de cisaillement ("*shear-banding*") [11]. La figure 4.17. illustre la relation constitutive entre la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  lors d'une transition de phase.



**Figure 4.17.** : Représentation schématique de la relation constitutive entre la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  lors d'une transition de phase [11].

Avant de réaliser les mesures de contraintes en fonction du taux de cisaillement, il est nécessaire de mesurer l'évolution temporelle de la contrainte afin de déterminer les conditions de l'état stationnaire. Un exemple de comportement transitoire de la contrainte est illustré en insert de la figure 4.18.a.

Les figures 4.18.a. et b. comparent l'évolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire à  $T-T_{NI}=\Delta T=+3^{\circ}\text{C}$  obtenue avec des géométries de cisaillement plan-plan en quartz et en surfaces interactives à une épaisseur  $e$  de 0.100 mm. La figure 4.18.b. illustre  $\sigma$  en fonction du taux de cisaillement mesurée avec les surfaces interactives pour des épaisseurs de 0.060 et 0.100 mm.



**Figure 4.18.** : *a.* Evolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  en régime stationnaire à  $T-T_{NI}=\Delta T=+3^{\circ}\text{C}$  (plan-plan :  $\varnothing=10$  mm,  $e=0.100$  mm) ; ( $\blacktriangle$ ) surfaces en quartz ( $\circ$ ) surfaces interactives. En insert : évolution de la contrainte en fonction du temps mesuré avec les supports en quartz, pour  $\dot{\gamma}=30$   $\text{s}^{-1}$  (zone du plateau de contrainte).  
*b.*  $\sigma$  en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire à  $\Delta T=+3^{\circ}\text{C}$  (plan-plan :  $\varnothing=10$  mm,  $e=0.100$  mm) surface interactive ( $\circ$ ) 0.100 mm ( $\bullet$ ) 0.060 mm.

Pour chaque point des figures 4.18.a. et b., le taux de cisaillement est appliqué pendant un temps  $t_w=1000$  s avant la mesure, puis la contrainte est mesurée par le capteur pendant un temps  $t_m=300$  s. Ces temps suffisent à obtenir une courbe représentative de l'état stationnaire.

On rappelle qu'en phase isotrope, un polymère cristal liquide de faible degré de polymérisation, devrait se comporter comme un liquide newtonien, c'est à dire sans dépendance temporelle de la contrainte en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Les figures 4.18.a. et b. montrent l'apparition d'un plateau de contrainte à partir d'un gradient de cisaillement critique  $\dot{\gamma}^*$ . L'amplitude du plateau de contrainte dépend très fortement de la surface utilisée. A une épaisseur de 0.100 mm, il se situe aux environs de 15 kPa et 7 kPa respectivement dans le cas des surfaces interactives et des surfaces en quartz. Par ailleurs, le taux de cisaillement à partir duquel le plateau de contrainte apparaît augmente lorsque ce sont les surfaces interactives qui sont utilisées ( $\dot{\gamma}_1^* < \dot{\gamma}_2^*$ ). Cette dépendance par rapport à la nature du substrat utilisé montre que le plateau de contrainte n'est pas la signature d'une transition de phase constitutive, mais celle d'une **transition de glissement** à la paroi qui est retardée lorsque l'interaction polymère/substrat est optimisée par l'utilisation des surfaces interactives. Dans ce cas,

le plateau horizontal est la signature d'une instabilité purement mécanique [13].

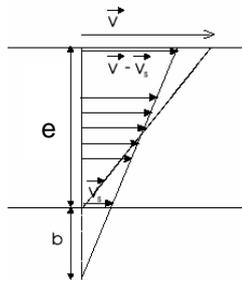
Cette constatation se confirme bien entendu par la figure 4.18.b. qui montre que les **contraintes mesurées augmentent fortement lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue** et ce, dès les plus faibles taux de cisaillement.

Quelle est l'évolution de la vitesse de glissement dans le système ?

Dans le cas d'un profil de vitesse présentant une discontinuité (fig. 4.19.) aux interfaces fixe ou en mouvement [13], le taux de cisaillement réel dans le fluide (pente de la ligne en trait plein sur la figure 4.19.) s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{v - v_s}{e}$$

où  $v_s$  est la vitesse de glissement et  $v$  la vitesse imposée.



**Figure 4.19.** : Illustration d'un glissement aux parois dans un écoulement.  $\bar{v}_s$  est la vitesse de glissement et  $b$  la longueur de glissement.

Le taux de cisaillement imposé n'est pas le taux de cisaillement réel ; il est dit "apparent" et s'écrit (pente de la ligne pointillée sur la fig. 4.19.) :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{v}{e}, \text{ d'où } \dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma} + \frac{2v_s}{e}$$

Le glissement à la paroi est détecté en mesurant la courbe d'écoulement dans **deux épaisseurs différentes**. En effet, la différence de deux taux de cisaillement apparents  $\dot{\gamma}_{app1}$  et  $\dot{\gamma}_{app2}$  mesurés dans deux épaisseurs  $e_1$  et  $e_2$ , pour une même contrainte, produit la même vitesse de glissement :

$$\dot{\gamma}_{app1} - \dot{\gamma}_{app2} = 2v_s \left( \frac{1}{e_1} - \frac{1}{e_2} \right)$$

A partir des courbes de la figure 4.18.b., on peut tracer la vitesse de glissement du PANO<sub>2</sub> à T-T<sub>NI</sub>=+3°C en fonction de la contrainte (fig. 4.20.).

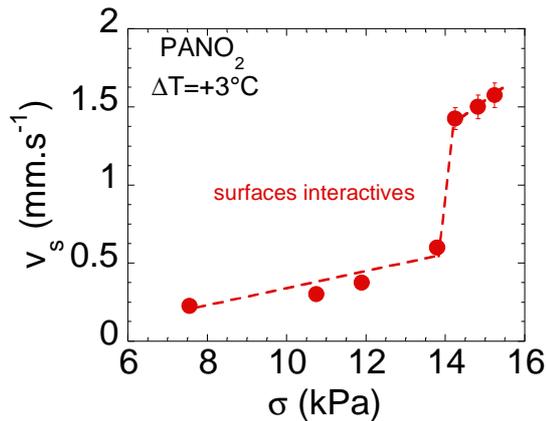


Figure 4.20. : Vitesse de glissement du PANO<sub>2</sub> en fonction de la contrainte

La courbe met en évidence trois régimes distincts de friction. La vitesse de glissement évolue de manière quasi linéaire jusqu'à une contrainte de  $\sigma=14$  kPa, puis augmente ensuite brusquement entre  $\sigma=14$  kPa et  $\sigma=14.5$  kPa. Au delà de 14.5 kPa, la vitesse de glissement retrouve une évolution linéaire.

L'extrapolation du premier régime donne la contrainte à partir de laquelle le mécanisme de glissement intervient :  $\sigma\approx 2$  kPa. Le **glissement** intervient donc dès les plus faibles contraintes et réciproquement dès les plus faibles taux de cisaillement !

Le glissement macroscopique ( $v_s\approx 1$   $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) se manifeste donc dans un régime habituellement considéré **newtonien** !

L'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte est très analogue à celle qui avait été prédite par F. Brochard et P.-G. de Gennes, dès 1992 [14], dans le cas de l'écoulement d'un polymère fondu près d'une surface solide sur laquelle des chaînes de nature chimique identique à celle du fondu sont greffées.

La zone des faibles contraintes a été interprétée par un allongement des chaînes. Sous l'effet de la friction, la déformation engendre une force de rappel élastique. Il existe une déformation limite de la chaîne, au delà d'une contrainte critique pour laquelle la chaîne s'enchevêtre et se désenchevêtre en permanence : c'est le régime dit "marginal". Lorsque la vitesse de glissement augmente, le régime marginal ne peut subsister indéfiniment, la chaîne s'étire complètement et perd ses enchevêtrements.

Dans le cadre de nos mesures, ce n'est pas la dynamique d'une chaîne seule, mais celle de la cohésion globale qu'il faut considérer. L'élasticité entre dans un

premier régime de glissement partiel, pour entrer finalement dans un régime de glissement fort.

Nos résultats tendent donc à montrer que la description conventionnelle, en termes d'équations constitutives liées à la coexistence de deux liquides doit être modifiée en tenant compte de ce que les fondus de PCLP renferment intrinsèquement une **cohésion macroscopique** encline à des phénomènes de glissement macroscopique. La rhéologie non linéaire du PACN [12] avait d'ailleurs montré un phénomène de "stick-slip" révélateur de propriétés cohésives alors que le polymère ne peut pas être enchevêtré.

## **CONCLUSIONS**

Dans ce chapitre, nous avons montré que la nature des interactions intermoléculaires a un effet remarquable sur le mode élastique. En effet, les interactions dipolaires induites, les interactions de van der Waals, de  $\pi$ -stacking ainsi que l'encombrement stérique, apportés par les branches latérales des polymères comme les PCLP, ont un effet connecteur comparable à celui des enchevêtrements. Lorsque des interactions smectiques sont mises en jeu, l'élasticité résultante est de **type solide dans toute la gamme d'épaisseur accessible** en phase isotrope, et cela, loin au dessus des températures de transition jusqu'à 35°C au dessus de la température de transition isotrope-nématique !

Nous avons montré, par trempe de la phase isotrope, une anisotropie de la chaîne de polymère dans la phase isotrope, liée à des temps longs non relaxés dans le système. Cet effet mémoire révélé à l'**échelle du millimètre** est lié au **caractère solide** mis en évidence par les mesures dynamiques.

Nous nous sommes demandés si le rapprochement des températures de transition vitreuse et de transition isotrope-nématique pourrait avoir un impact sur l'induction et la relaxation de la biréfringence. L'effet de la température de transition vitreuse n'a pas été clairement établi sur les propriétés de la biréfringence induite par

cisaillement. Une conclusion plus pertinente pourra être envisagée en étudiant des polymères de même degré de polymérisation.

Nous avons par ailleurs montré que la proximité de la transition vitreuse ne favorise pas l'augmentation de l'amplitude du plateau élastique. Cette observation s'oppose à l'interprétation exclusive de l'élasticité en termes de clusters prévitreux [10].

Nous avons montré que le plateau de contrainte de la courbe d'écoulement de l'état stationnaire n'est pas la signature d'une transition de phase constitutive, mais celle d'une **transition de glissement**.

En effet, l'amplitude du plateau de contrainte augmente lorsque

- l'épaisseur diminue
- la nature des interactions polymère/substrat est optimisée.

Par ailleurs, un phénomène de glissement est observable dès les plus faibles taux de cisaillement dans un régime habituellement considéré newtonien ! Ce n'est pas un liquide mais une cohésion supramoléculaire qui est sollicitée !

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Nature (London)*, **409**, 167 (2001)
- [2] V. Castelletto, L. Noirez, P. Vigoureux, *Europhys. Lett.*, **52**, 392 (2000)  
L. Noirez, C. Boeffel and A. Daoud-Aladine, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1453 (1998)
- [3] V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, F. Boué, P. Davidson, P. Keller, J.P. Cotton, *Eur. Phys. J. E*, **1**, 301 (2000)
- [4] L. Noirez, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2164 (2000)
- [5] S.I. Ben Abraham, P. Oswald, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93**, 383 (1983) ;  
P. Oswald, M. Kléman, *J. Phys. Paris, Lett.*, **43**, 411 (1982) ;  
R. Ribotta, G. Durand, *J. Phys. (Paris)*, **38**, 179 (1977)
- [6] A. Wewerka, K. Viertler, D. Vlassopoulos, F. Stelzer, *Rheol. Acta*, **40**, 416 (2001)
- [7] A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **48**, 169 (1974)
- [8] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 077801 (2006)
- [9] X.J. Wang, M. Warner, *J. Phys. A*, **20**, 713 (1987)
- [10] D. Collin and P. Martinoty, *Physica (Amsterdam)*, **320A**, 235 (2003)
- [11] P. D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A*, **41**, 4578 (1990);  
P. D. Olmsted, P. Goldbart *Phys. Rev. A*, **46**, 4966 (1992)
- [12] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Phys. Rev. E*, **68**, 061706 (2003)
- [13] R.G. Larson, "The structure and rheology of complex fluids" (Ed. Oxford University Press) 1999
- [14] F. Brochard and P.-G. de Gennes, *Langmuir*, **8**, 3033 (1992)



## Conclusions générales et perspectives

A l'origine de ce travail de thèse, nous avons cherché à appréhender l'un des comportements non-linéaires [1-8] les plus remarquables des polymères.

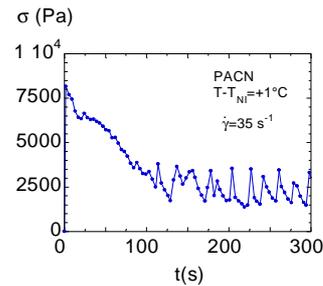
En effet, il a été établi que le cisaillement induit, au delà d'un taux de cisaillement critique, une forte biréfringence (  ) dans la phase isotrope des polymères cristaux liquides en peigne (PCLP). Ce phénomène, identifié en 2001 [9] est, d'une part assimilé à une transition de phase isotrope-nématique hors-équilibre du premier ordre et d'autre part, est l'analogie de la transition isotrope-nématique induite dans les systèmes lyotropes de micelles géantes, mise en évidence en 1994 par J.F. Berret *et al.* et F. Lequeux *et coll.* [10].

Dans le cas des PCLP, la biréfringence est observée, loin de la température d'isotropisation et de la transition vitreuse et ce, quelle que soit la masse moléculaire, la nature du squelette ou celle des mésogènes. Ces observations montrent le caractère générique de cette propriété, et qui, bien que spectaculaire, ne trouve pas d'explication théorique.

Cependant, en raison des temps longs impliqués lors de l'apparition de cette biréfringence, on pouvait déjà supposé qu'un couplage direct du cisaillement avec les fluctuations d'orientation prétransitionnelles était exclu. Cette approche avait été proposée notamment par S. Hess et P.D. Olmsted [11]. Il nous a donc fallu proposer et tester d'autres approches pour aborder ces phénomènes non prédictibles. Nous résumons ci-après les étapes et les conclusions auxquelles nous sommes parvenues par ordre chronologique.

En première partie de cette thèse, nous avons montré que le comportement asymptotique de la biréfringence induite en phase isotrope est un paramètre dépendant de l'épaisseur cisailée. Nous avons interprété cette dépendance avec l'épaisseur, par une transition de glissement macroscopique qui remet donc en question le concept d'une évolution universelle de la biréfringence induite.

Cette interprétation corrobore l'évolution temporelle de la contrainte  $\sigma(t)$ , obtenue en phase isotrope, montrant [12], à partir d'un taux de cisaillement critique, des oscillations périodiques auto-entretenues ("stick-slip").



Ces deux comportements, reliés à des phénomènes de glissement à faible taux de cisaillement, montrent que :

- le fluide ne peut être gouverné par une dynamique de Rouse ( $\tau_{\text{Rouse}} \approx 10^{-3}$  s), bien que non enchevêtré, et loin des températures de transition,
- le polymère renferme une forte cohésion.

Ces points nous ont convaincu qu'il existe des temps longs non identifiés à l'échelle macroscopique. Nous avons donc réexaminés les spectres de relaxation dynamiques car incompatibles avec un comportement d'écoulement terminal, analogue aux polymères fondus, tel qu'il est habituellement rapporté [13].

Pour mettre en évidence la supposée cohésion, nous avons élaboré de strictes conditions de non-glissement à l'interface polymère/substrat des pièces de rhéologie. Ces conditions nécessitent l'application de faibles amplitudes de déformations ainsi que des interactions polymère/substrat optimisées.

Nous avons donc mis au point un protocole breveté [14] utilisant des surfaces dites interactives, caractérisées, notamment par une énergie de surface très supérieure à celle de l'aluminium ou de l'acier inoxydable, habituellement utilisés dans les expériences de rhéologie conventionnelle. Les propriétés des surfaces interactives ne sont ni dues à un traitement mécanique, ni à un traitement chimique.

Lorsque ce protocole est appliqué, la réponse rhéologique du PCLP est fondamentalement différente de l'écoulement conventionnellement décrit [13] : le polymère fondu ne se comporte pas comme un fluide visqueux mais présente une élasticité prédominante ( $\lim_{\omega \rightarrow 0} G' = G_0'$ ), même en phase isotrope [15].

**Les conditions de non-glissement à la paroi n'étaient donc pas remplies dans les expériences de rhéologies conventionnelles.**

Nous avons par ailleurs observé que les surfaces en aluminium ou en acier inoxydable, habituellement utilisées, ne permettent pas la mouillabilité totale du produit.

Nous concluons donc cette première partie (Chap. II) par la mise en évidence de cette élasticité macroscopique qui ne peut s'expliquer ni par les propriétés mésomorphes, ni par la dynamique prétransitionnelle. En effet, l'élasticité persiste à une valeur quasi-constante ( $>10^3$  Pa à une épaisseur  $e=0.200$ mm) sur une large plage de température explorée et à  $+15^\circ\text{C}$  de part et d'autre de la température de transition isotrope-nématique !

La cohésion révélée n'étant pas une propriété mésomorphe, nous avons analysé dans une seconde partie (Chap. III) les propriétés dynamiques de polymères ordinaires et amorphes, enchevêtrés et non enchevêtrés et de différente nature chimique. Les polymères étudiés sont le polybutylacrylate, le 1,4-polybutadiène et le polyméthylacrylate.

- Nous avons montré, à l'instar des PCLP, en assurant des conditions strictes de non glissement, qu'une réponse élastique remplace le comportement d'écoulement usuellement mesuré [16], et ce, à des températures éloignées de la transition vitreuse. Cette élasticité est une propriété générique des polymères [17]. Les polymères sont des fluides à seuil.

- Nous nous sommes également attachés à déterminer la conformation des chaînes sous écoulement de polymères standard (polybutadiène et polybutylacrylate) par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). Nous rappelons que dans le cadre de la rhéologie non-linéaire,  $1/\tau_{\text{relax}}$  (le temps caractéristique  $\tau_{\text{relax}}$  est le temps terminal défini par la reptation dans le cas des chaînes enchevêtrées) correspond au taux de cisaillement supposé séparer la zone du comportement dit newtonien (chaîne de polymère isotrope) de la zone dite de rhéofluidification (chaîne de polymère étirée et orientée dans la direction de la vitesse de cisaillement).

Les spectres de diffusion ne montrent aucune déformation de la chaîne et cela, même pour de très forts taux de cisaillement dépassant largement l'inverse du temps de relaxation conventionnel des chaînes !

Une étude du profil de vitesse dans l'échantillon est en cours.

Afin de décrire et de comprendre l'origine physique de cette cohésion, nous avons déterminé, au Chapitre III, les paramètres influençant la réponse élastique. Ce sont l'épaisseur de l'échantillon, l'amplitude de déformation, la température et la masse moléculaire.

- Nous avons montré que la force de cette élasticité diminue lorsque l'épaisseur augmente. Nous avons interprété l'effet de l'épaisseur par la participation de paramètres dissipatifs (mobilité, lacunes, défauts...) non accessibles par la technique de relaxation dynamique. A faible épaisseur et à faible amplitude de déformation (régime linéaire), la mesure semble être affranchie de ces paramètres non conservatifs et l'**élasticité intrinsèque** aux interactions intermoléculaires est alors mesurée. La réponse est alors de type solide ( $G' \gg G''$  et  $G' = \text{cst}$ ,  $G'' = \text{cst}$ ).

- Nous avons montré qu'au delà d'un taux de déformation critique ( $\gamma \approx 2\%$ ), la réponse devient non-linéaire. L'augmentation de l'amplitude de déformation fait progressivement place à une zone d'écoulement apparente (non-linéaire) qui est interprétée par un mécanisme de glissement de la composante élastique du fluide à l'interface du substrat.

- Nous avons étudié l'influence de la masse moléculaire sur cette élasticité intrinsèque. Il est remarquable de constater qu'elle augmente, puis sature à une valeur qui **coïncide avec la hauteur du plateau caoutchoutique conventionnel**  $G_N^0$ , au delà d'une masse moléculaire critique qui **coïncide avec la définition du régime enchevêtré** ( $M_w^* = 2.M_e$ ).

- Nous avons aussi montré que la température n'a pas d'effet sur la force de l'élasticité pour les PCLP comme pour les polymères de hauts poids moléculaires ( $M_w > 2.M_e$ ), **invariance** similaire à celle du **plateau caoutchoutique conventionnel vis a vis de la température**.

- Nous avons confirmé que ce plateau élastique n'est pas dû à des artefacts de mesures en discutant ceux proposés notamment par G.B. McKenna [18].

- Nous avons comparé nos résultats à des mesures piezorhéologiques, micro rhéologiques et enfin nano rhéologiques.

Nous montrons que notre étude étend à des échelles macroscopiques les premières observations d'un comportement élastique sur films minces de polymères par des mesures piézorhéologiques menées par le groupe de B. V. Derjaguin [19] puis de P. Martinoty [20]. Cette élasticité a été interprétée par le groupe de P. Martinoty en termes de clusters élastiques dont l'origine est associée à la transition vitreuse. Cependant, nos mesures réalisées à des échelles macroscopiques supérieures ( $e > 0.500$  mm), ainsi que les effets de la masse moléculaire et de la température sont des éléments en faveur d'une interprétation en termes de **forces intermoléculaires** liées à l'état condensé [21] plutôt qu'en termes de clusters liées à la transition vitreuse [20]. Par ailleurs, l'élasticité que nous mesurons présente des similarités étonnantes avec la réponse élastique révélée aux échelles moléculaires par Granick et coll. [22] dans les liquides et les polymères, et cela, malgré plusieurs ordres de grandeurs qui séparent les échelles de mesures.

- Enfin, nous avons montré que la nature des interactions intermoléculaires a un effet remarquable sur le mode élastique. Dans le cas des PCLP, les branches latérales ont un effet connecteur comparable à celui des enchevêtrements. Lorsque les interactions smectiques sont mises en jeu, l'élasticité résultante est de **type solide** dans toute la gamme d'épaisseur accessible, et cela, loin au dessus des températures de transition (en phase isotrope).

- Par ailleurs, nous avons montré [23], par une trempe de la phase isotrope d'un PCLP, que l'anisotropie de conformation des chaînes persiste sur des échelles de temps longs en phase isotrope. Cet effet mémoire révélé à l'**échelle du millimètre** est lié au **caractère solide** mis en évidence par les mesures dynamiques.

- Nous avons étudié un PCLP dont les températures de transition vitreuse et d'isotropisation sont proches. Nous avons observé que la proximité relative de la transition vitreuse ne favorise pas l'induction de la phase nématique en phase isotrope, ni l'augmentation de l'amplitude du plateau élastique. Par ailleurs, la biréfringence disparaît aussi très vite à l'arrêt du cisaillement : elle n'est donc pas dans un état "figé" malgré la proximité de la transition vitreuse.

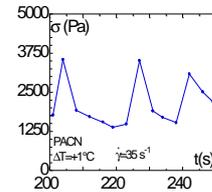
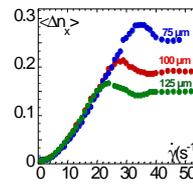
- Enfin, nous avons réexaminé la courbe d'écoulement constitutive  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  obtenue en rhéologie non-linéaire. Nous avons montré, à l'instar du polymère décrit par ailleurs [12], et plus indirectement des solutions de micelles géantes, que la courbe d'écoulement présente également trois régimes : un régime "newtonien", un plateau de contrainte, et une troisième branche à plus forts taux de cisaillement.

Cependant, nous avons vu que l'amplitude du plateau de contrainte augmente à mesure que l'épaisseur de l'échantillon diminue ou que la nature des interactions polymère/substrat est optimisée. Le plateau de contrainte de la courbe d'écoulement de l'état stationnaire n'est pas la signature d'une transition de phase constitutive, mais celle d'une **transition de glissement** ! Ce phénomène de glissement est macroscopique ( $v_s \approx 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et intervient dès les plus bas taux de cisaillement, c'est à dire dans un régime supposé newtonien !

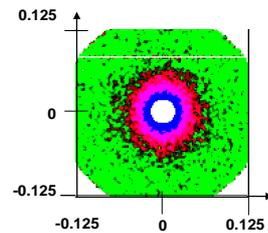
La description conventionnelle, en termes d'équations constitutives liées à la coexistence de deux liquides doit être modifiée en tenant compte de ce que les fondus de PCLP renferment intrinsèquement une **cohésion macroscopique** encline à des phénomènes de glissement macroscopique.

Pour résumer, cette **cohésion supramoléculaire** a été révélée essentiellement par :

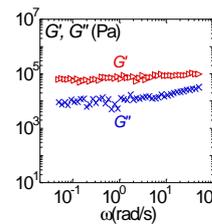
- l'identification d'une transition de glissement dans les courbes de biréfringence en phase isotrope d'un PCLP (Chap. II) et d'un phénomène de "*stick-slip*" en rhéologie non-linéaire [12],



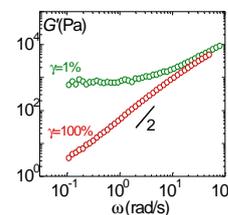
- l'étirement de la chaîne principale d'un PCLP, en phase isotrope, dans la direction de la vitesse (Chap. II) à des taux de cisaillement  $\sim 10^4$  fois plus faible que celui qui correspondrait au temps terminal classiquement décrit.



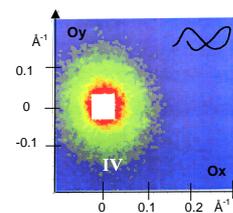
- l'identification d'un mode élastique terminal, **propriété générique macroscopique des polymères** (Chap. II, III et IV),



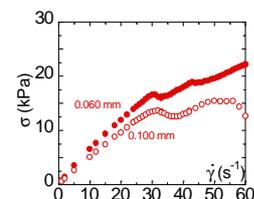
- l'interprétation du régime d'écoulement conventionnel par un régime de forte non-linéarité de la réponse élastique fondamentale (Chap. II, III),



- la mise en évidence de temps longs non relaxés par trempe de la phase isotrope (Chap. IV),



- la mise en évidence d'un phénomène de glissement associé à un régime supposé newtonien et au plateau de contrainte de la courbe d'écoulement de la phase isotrope (Chap. IV).



Outre la question de son origine physique, l'identification de cette cohésion est de grande importance car, d'une part, elle montre que l'écoulement ne signifie pas que le module de cisaillement est négligeable mais qu'il peut correspondre à un régime de non-linéarité, d'autre part elle ouvre de nouvelles perspectives pour la compréhension des phénomènes complexes de surfaces comme l'adhésion, la lubrification, le mouillage et de rhéologie (rhéofluidification, spurt effect, instabilités...) [24] enfin, elle pourra être le support de développements théoriques plus complets dans la description de la dynamique des polymères.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon, Oxford, 1988), 2nd ed.
- [2] M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 38 (1979)
- [3] T. C. B. McLeish and R. C. Ball, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 1735 (1986)
- [4] M. E. Cates, T. C. B. McLeish, and G. Marrucci, *Europhys. Lett.*, **21**, 451 (1993)
- [5] D.W. Mead, R. G. Larson, and M. Doi, *Macromol.*, **31**, 7895 (1998)
- [6] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, and A. E. Likhtman, *J. Rheol.*, **45**, 539 (2001)
- [7] G. Marrucci, G. Ianniruberto, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **361**, 677 (2003)
- [8] R. S. Graham, A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish, and S. T. Milner, *J. Rheol.*, **47**, 1171 (2003), et references citées
- [9] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Nature (London)* **409**, 167 (2001) ;  
C. Pujolle-Robic, P.D. Olmsted, L. Noirez, *Europhys. Lett.* **59**, 364 (2002)
- [10] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, *Langmuir* **10** (1994) 955;  
J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Linder, *Europhys. Lett.* **25** (1994) 521
- [11] S. Hess, *Naturforsch. Z.*, **31a**, 1507 (1976);  
P. D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A***41**, 4578 (1990);  
P. D. Olmsted, P. Goldbart, *Phys. Rev. A***46**, 4966 (1992);  
S. Hess, P. Ilg, *Rheologica Acta*, **44**, 465 (2005)
- [12] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Phys. Rev. E*, **68**, 061706 (2003)
- [13] R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.*, **187**, 1727 (1986);  
R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, *Liq. Cryst.*, **13**, 233 (1993);  
R. M. Kannan, J. A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, *Macromol.*, **26**, 2050 (1993);  
R. M. Kannan, S. F. Rubin, J. A. Kornfield, C. Boeffel, *J. Rheo.*, **38**, 5 (1994);  
S.F. Rubin, R. M. Kannan, J. A. Kornfield, *Macromol.*, **28**, 3521 (1995);  
A. Wewerka, K. Viertler, D. Vlassopoulos, F. Stelzer, *Rheol. Acta*, **40**, 416 (2001)  
V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F.Boué, *Macromol.*, **31**, 7445 (1998)
- [14] P. Baroni, H. Mendil, L. Noirez, patent n°05 10988 (27/11/05)
- [15] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Europhys. Lett.*, **72**, 983 (2005)
- [16] J.D. Ferry, *“Viscoelastic Properties of Polymers”*, 3<sup>rd</sup> ed, Wiley: New York 1980
- [17] H. Mendil, P. Baroni, & L. Noirez, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 77(2006)
- [18] G.B. McKenna, *Eur. Phys. J. E*, **19**, 101 (2006)
- [19] B. V. Derjaguin, U.B. Bazarov, K. T. Zandanova, O.R. Budaev, *Polymer*, **30**, 97 (1989)
- [20] D. Collin and P. Martinoty, *Physica (Amsterdam)* **320A**, 235 (2003)
- [21] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **5**, 107 (1935),  
E. Andrade, *Nature* **125**, 309 (1930),  
M. Kleman, O. Lavrentovich, *Soft Matter Phys.*, 1<sup>st</sup> edn. (Springer, 2001)
- [22] H.-W. Hu, S. Granick, *Science*, **258**, 1339 (1992)  
S. Granick, H.-W. Hu, *Langmuir*, **10**, 3857 (1994)
- [23] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 077801 (2006)
- [24] P. Tapadia, S.-Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 016001 (2006)



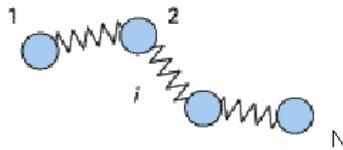
## Annexe A

### Comportements dynamiques des polymères : le modèle de Rouse et le modèle de reptation

Cette annexe introduit le comportement sous cisaillement des chaînes de polymère linéaires à l'état fondu ainsi que les grandes lois d'échelles qui en découlent.

#### 1. LE MODELE DE ROUSE

Le modèle de Rouse [1] décrit initialement une chaîne en solution mais il peut être étendu à une chaîne au milieu d'autres chaînes. Le modèle idéalise une macromolécule comme une succession de  $N$  ressorts harmoniques de longueur  $a$  reliant  $N+1$  billes (chaque ressort étant une sous-chaîne suffisamment longue pour décrire une conformation gaussienne) (fig. A.1.). Ces entités sont sans interactions hydrodynamiques interchaînes.



*Figure A.1. : Illustration du modèle de Rouse*

La force résultante s'appliquant à chaque sous-chaîne est composée :

- d'une force élastique résultante des réactions des deux ressorts adjacents,
- d'une force de frottement visqueux.
- d'une force aléatoire (due aux mouvements brownien).

Toute autre force est négligée (en particulier la force de rétrocourant ("back-flow") due aux mouvements des chaînes voisines qui se propage dans le milieu).

La direction moyenne de la force résultante sur chaque sous-chaîne est perpendiculaire à la chaîne. Les fluctuations de position sont donc latérales.

Ce bilan des forces appliquées aux molécules conduit à une équation de comportement en petites déformations du type Maxwell généralisé avec une distribution discrète de

temps de relaxation. La résolution de l'équation conduit à  $N$  modes coopératifs ayant chacun un temps de relaxation. Le mode interne le plus long correspond au temps de Rouse qui est le temps mis par la chaîne pour se déplacer d'une distance correspondant à son rayon de giration. C'est aussi le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne :

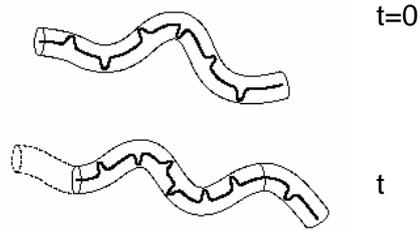
$$\tau_{Rouse} = \frac{\zeta_0 a^2}{3\pi^2 k_B T} \times N^2 \quad \text{soit } \tau_{Rouse} \propto N^2$$

avec,  $\zeta_0$  étant le coefficient de friction monomérique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

## **2. LE MODELE DE REPTATION**

Le modèle de reptation a d'abord été proposé en 1971 par de Gennes pour un polymère au repos [2], puis a ensuite été étendu à la dynamique des chaînes après déformation par Doi et Edwards (*DE*) [3]. Le modèle *DE* est basé sur la compétition entre la déformation affine continue de la chaîne primitive et le renouvellement du tube par la reptation.

Contrairement au modèle de Rouse où les chaînes sont supposées libres et les monomères libres de se traverser, le modèle de reptation prend en compte les interactions interchaînes, qui sont primordiales. En effet, au delà d'une masse critique (masse critique entre enchevêtrements), les enchevêtrements sont assimilés à des points générant des contraintes topologiques, s'opposent au mouvement latéral des segments de la macromolécule : les fluctuations de position sont donc limitées et les monomères ne peuvent se traverser. Pour simuler ces limitations, le modèle considère que la chaîne, constituée de  $N$  éléments de longueur  $a$ , est enfermée dans un *tube* de diamètre constant dont le contour est défini et limité par les chaînes environnantes. Le diamètre de ce tube est la distance moyenne entre enchevêtrements. L'axe du tube est défini comme le plus petit chemin entre les extrémités du segment ou comme un ensemble de conformations accessibles sans violation des contraintes topologiques, dit aussi chemin primitif. La chaîne se déplace librement dans le tube et quand un bout de la chaîne atteint une extrémité du tube, elle peut choisir aléatoirement un nouveau chemin, créant ainsi une nouvelle portion de tube (fig. A.2.).



**Figure A.2.** : Création d'un nouveau tube

Le coefficient de diffusion macroscopique  $D$  d'un tel processus est, d'après ce modèle, proportionnel à  $N^{-2}$ . Le temps le plus long du système correspond alors au temps au bout duquel la macromolécule sera désengagée du tube initial et a pour expression :

$$\tau_{rept} = \frac{Na^2}{\pi^2 D} \text{ soit } \tau_{rept} \propto N^3$$

Le modèle de Rouse va donc décrire le comportement des polymères de faible masse moléculaire, en effet, les chaînes ne sont gênées par leurs voisines qu'à travers le coefficient de friction. Pour les chaînes plus grandes, susceptibles d'être enchevêtrées, Doï et Edwards considèrent que le modèle de Rouse est valable aux temps courts (durant lesquels la chaîne n'a pas le temps d'atteindre ses voisines). Pour les temps les plus longs, le modèle de reptation doit être considéré.

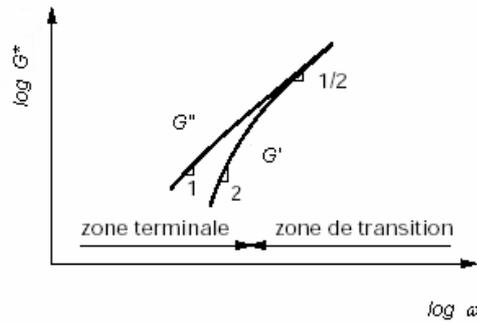
Dans ce qui suit, nous allons présenter, à partir des prédictions théoriques précédentes, l'évolution des courbes des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence de sollicitation dans le cas de chaînes dans le fondu courtes ou longues. Les modules de conservation et de perte, respectivement notés  $G'$  et  $G''$  décrivent le comportement viscoélastique du polymère soumis à une sollicitation dynamique.

- Pour les **chaînes courtes**, aux basses fréquences, c'est à dire pour des *temps plus longs* que les temps caractéristiques de tous les modes ( $t \gg \tau_{Rouse}$ ), le comportement caractéristique dans la zone terminale (comportement de type liquide) est modélisé par l'approximation de Maxwell :  $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$ .

La viscosité à fréquence nulle est définie par  $\eta_0 \propto M$ ,  $M$  étant la masse moléculaire.

Aux *temps courts*, on a  $G' = G'' \propto \omega^{1/2}$ . Cette gamme de fréquence est appelée la zone de transition, où les mouvements se font à l'échelle de quelques monomères.

L'évolution schématique typique du spectre de relaxation est donnée sur la figure A.3.



**Figure A.3.** : Evolution schématique des modules complexes dans le cas de chaînes courtes.

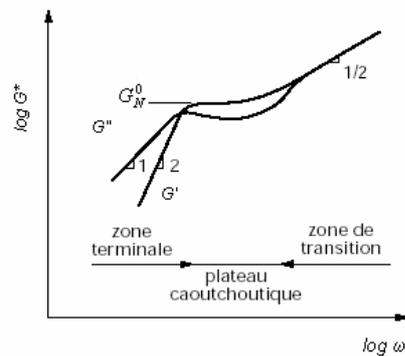
- Pour les chaînes longues (considérées comme enchevêtrées), aux temps courts ou aux très hautes fréquences, le modèle de Rouse s'applique : les chaînes sont affranchies de l'influence de leurs voisines, on a :  $G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$ .

Aux temps longs, supérieurs au temps de reptation  $t > \tau_{\text{rept}}$ , le comportement est défini par le modèle de Maxwell, on a  $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$

La viscosité est ici définie par une loi telle que :  $\eta_0 \propto M^3$ .

Dans la zone de fréquence intermédiaire, le système est décrit par une zone de temps sans processus de relaxation.  $G''$  est décrit par une chute de module (pas de processus dissipatif) et  $G'$  reste constant : c'est le **plateau caoutchoutique** dont la hauteur  $G_N^0$  est une mesure de la distance entre enchevêtrements.

L'évolution schématique typique des modules viscoélastiques est donnée sur la figure A.4.



**Figure A.4.** : Evolution schématique des modules complexes dans le cas de chaînes enchevêtrées.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- [1] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
- [2] P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
- [3] M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1789 (1978);  
M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 38 (1979)



# **Annexe B**

## **Instrumentation et protocoles expérimentaux**

Dans cette annexe, les différentes techniques expérimentales utilisées sont présentées.

La première partie présente la technique de la rhéo-optique, dispositif de mesure de la biréfringence sous écoulement.

Dans la seconde partie, le principe de la rhéologie, les caractéristiques du rhéomètre ainsi que celles des cellules de cisaillement utilisées sont présentés.

Dans la troisième partie, le principe d'une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles, le protocole de préparation des échantillons ainsi que la description de la cellule de cisaillement spécialement adaptée à cette technique est présentée.

### **Plan de l'Annexe B**

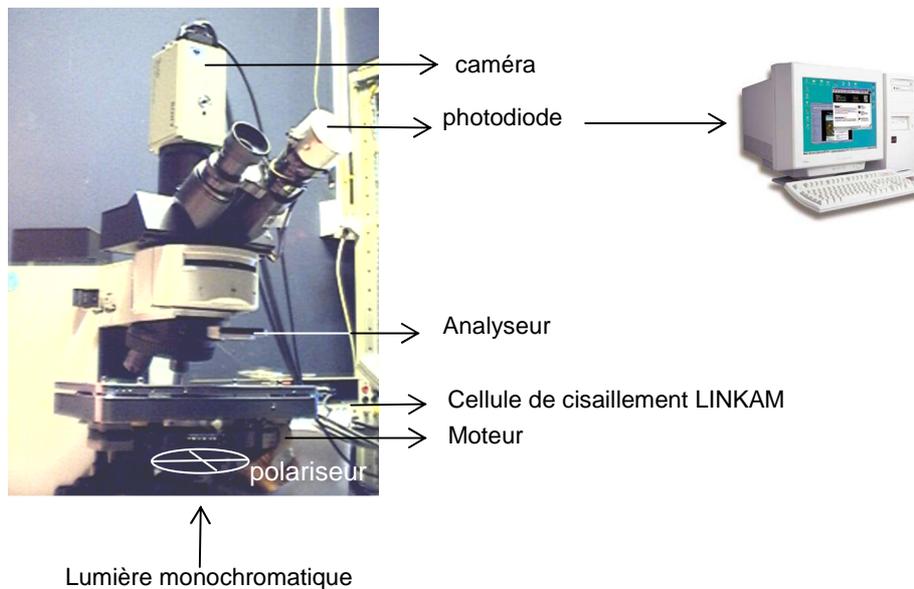
<b><u>PARTIE I : LA RHEO-OPTIQUE</u></b>	178
1.1. <u>LA TECHNIQUE</u>	178
1.2. <u>LA CELLULE DE CISAILLEMENT</u>	181
<b><u>PARTIE II : LA RHEOLOGIE</u></b>	183
2.1. <u>TENSEURS DE CONTRAINTE ET DE DEFORMATION, CISAILLEMENT</u>	183
2.2. <u>LE CISAILLEMENT SIMPLE</u>	184
2.3. <u>LE CISAILLEMENT CONTINU</u>	185
2.4. <u>LE CISAILLEMENT OSCILLATOIRE</u>	185
2.5. <u>LE RHEOMETRE ET LES GEOMETRIES DE CISAILLEMENT</u>	188
<b><u>PARTIE III : LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)</u></b>	191
3.1. <u>PRINCIPE DE LA TECHNIQUE</u>	191
3.2. <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TRAITEMENT DES DONNEES</u>	194
3.3. <u>LA CELLULE DE CISAILLEMENT ADAPTEE A LA DNPA</u>	196

## PARTIE I

### LA RHEO-OPTIQUE

#### 1.1. LA TECHNIQUE

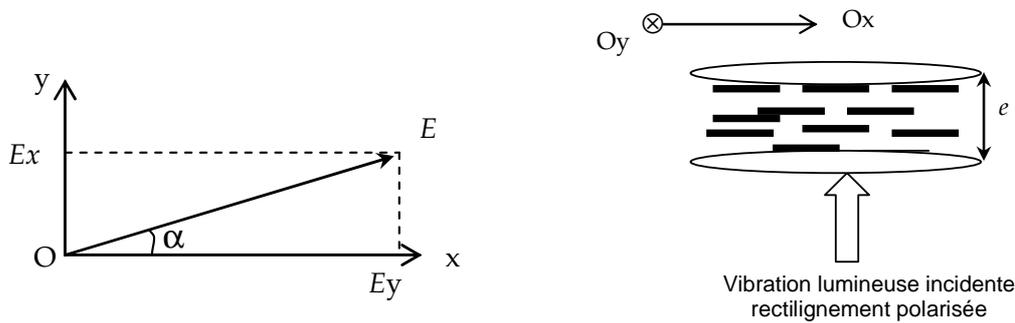
La technique de la rhéo-optique permet d'observer le comportement *in situ* des polymères cristaux liquides cisailés. Le polymère est placé à l'état fondu dans la cellule de cisaillement illustrée sur la figure B.1. L'observation est conduite à l'aide d'un microscope entre polariseurs croisés. Le plan d'observation est ici défini par les directions (vitesse, axe neutre).



**Figure B.1.** : Dispositif expérimental de rhéo-microscopie. Cellule de cisaillement LINKAM.

La texture du polymère cristal liquide est la signature caractéristique de la mésophase. Le montage permet, grâce à une photodiode de déterminer la biréfringence, qui est d'autant plus élevée que la phase considérée est orientée (cas des monodomains nématiques orientés). Dans le cas d'un nématique uniaxe, l'indice optique du milieu dans la direction de l'axe optique (indice ordinaire  $n_{//}$ ) et l'indice optique dans une direction perpendiculaire (indice extraordinaire  $n_{\perp}$ ) sont différents. La biréfringence intrinsèque du matériau est la différence entre ces deux indices principaux :  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ .

Un échantillon éclairé sous incidence normale par un faisceau de lumière monochromatique parallèle, et placé entre les polariseurs et analyseurs croisés, donne lieu à une intensité transmise qui est reliée à la biréfringence de l'échantillon. La vibration lumineuse incidente  $E$  est polarisée de façon rectiligne après qu'elle ait traversé le polariseur linéaire. Elle peut donc être décomposée suivant les deux directions privilégiées du nématique uniaxe. On note  $Ox$  l'axe parallèle au directeur de la phase nématique et  $Oy$  l'axe perpendiculaire au directeur dans le plan de l'onde (figure B.2.).



**Figure B.2. : Décomposition d'une onde polarisée.**

$$\text{On a } E_x = E_0 \cos \alpha \cdot \cos \omega t$$

$$E_y = E_0 \sin \alpha \cdot \cos \omega t ;$$

$E_0$  étant l'amplitude de l'onde incidente.

A la sortie de l'échantillon d'épaisseur  $e$ , les trajets optiques parcourus par  $E_x$  et  $E_y$  sont respectivement  $n_{//}e$  et  $n_{\perp}e$ . Les composantes de la vibration qui émergent de l'échantillon anisotrope s'écrivent :

$$E'_x = E_0' \cos \alpha \cdot \cos \left( \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{//} e \right)$$

$$E'_y = E_0' \sin \alpha \cdot \cos \left( \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{\perp} e \right)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $E'$  une constante différente de  $E$  et met en évidence la perte d'énergie due aux réflexions. En changeant l'origine des temps, on obtient :

$$E'_x = E' \cos \alpha \cdot \cos \left( \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \delta \right)$$

$$E'_y = E' \sin \alpha \cdot \cos \omega t$$

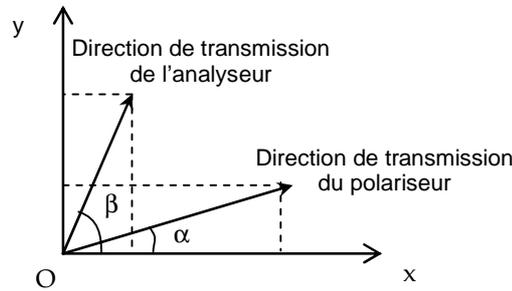
Avec  $\delta = \Delta n \cdot e$  est la différence de chemin optique.

$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$  est le déphasage.

Ces deux vibrations sont incidentes sur l'analyseur et en émergent parallèlement avec les amplitudes telles que (figure B.3.) :

$$E''_x = E' \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \left( \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \delta \right)$$

$$E''_y = E' \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \omega t$$



**Figure B.3. :** Onde transmise à travers l'analyseur et le polariseur.

Ces deux vibrations interfèrent étant donné qu'elles sont cohérentes car issues de la même vibration. L'intensité lumineuse émergente est donc :

$$I = \langle (E''_x + E''_y)^2 \rangle$$

Soit

$$I = I_0 \left[ \cos^2(\alpha + \beta) + \sin 2\alpha \cdot \sin 2\beta \cdot \cos^2 \frac{\Phi}{2} \right]$$

$I_0$  étant l'intensité transmise par la cellule vide entre polariseurs parallèles.

Deux cas particuliers peuvent être discutés.

Lorsque les directions de transmission du polariseur et de l'analyseur sont parallèles,

on a  $\alpha = \beta$  et

$$I_{//} = I_0 \left[ 1 - \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\Phi}{2} \right]$$

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\Phi}{2}$$

Lorsqu'elles sont perpendiculaires (polariseurs croisés), on a  $\beta=\alpha+\pi/2$  et

Si de plus, on a  $\alpha=\pi/4$ , alors on obtient des formes simples des intensités telles que :

$$I_{//} = I_0 \cos^2 \frac{\Phi}{2}$$

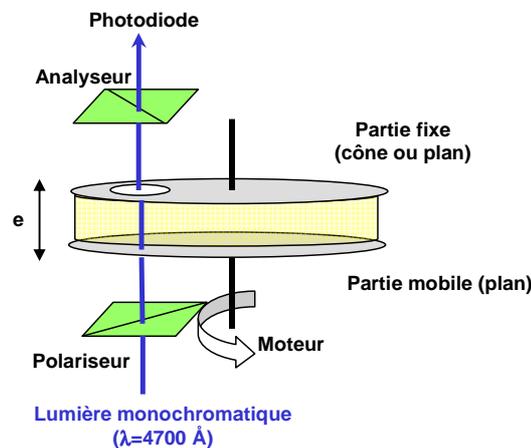
$$I_{\perp} = I_0 \sin^2 \frac{\Phi}{2}$$

Les mesures de biréfringence seront réalisées entre polariseurs croisés et l'angle de mesure sera toujours  $\alpha=\pi/4$ , cas où l'intensité mesurée est maximale. La biréfringence sera déduite à partir de l'intensité mesurée à l'aide de cette dernière formule.

Une lumière monochromatique émise par une diode de longueur d'onde 470 nm est utilisée. Une photodiode mesure l'intensité transmise qui est enregistrée par un programme d'acquisition piloté par un ordinateur.

## 1.2. LA CELLULE DE CISAILLEMENT

La cellule de cisaillement utilisée est une cellule plan-plan, ou cône-plan qui peut générer un mouvement continu comme oscillant. Les deux disques sont parallèles : l'un est mobile, l'autre est fixe. La figure B.4. illustre le dispositif.



*Figure B.4. : Cellule de cisaillement LINKAM.*

Il s'agit d'un appareil de cisaillement commercialisé par la société Linkam et qui a été amélioré thermiquement. Initialement, le gradient de température était de plus de 5°C dans la fenêtre d'observation (2 mm de diamètre). Après de nombreuses améliorations, ce gradient de température est réduit à 0.1°C. Cette excellente stabilité thermique

permet d'étudier avec pertinence les échantillons thermotropes. L'épaisseur de l'échantillon est contrôlée à 1.25  $\mu\text{m}$  près et peut varier entre 50 et 300  $\mu\text{m}$ . le rayon d'observation est de 7.5 mm et les vitesses de cisaillement accessibles s'échelonnent de 0.001 à 10 rad/s (  $v = \frac{\dot{\gamma}d}{r}$  ). A un taux de cisaillement donné, l'erreur estimée est alors d'au plus 3%. La fenêtre d'observation étant de seulement 2 mm, la barre d'erreur passe alors à  $\pm 15\%$ .

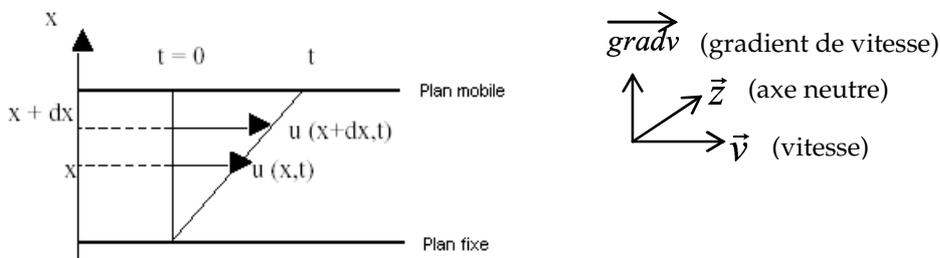
## PARTIE II

### LA RHEOLOGIE

#### 2.1. TENSEURS DES CONTRAINTES ET DES DEFORMATIONS

Lors d'une déformation on distingue trois directions particulières : celle de la vitesse, du gradient de vitesse et enfin de l'axe neutre. Les grandeurs cinématiques que l'on considère sont la déformation  $\gamma$  (sans dimension) et la vitesse de déformation ou le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  (exprimée en  $s^{-1}$ ). Dans le cas simple d'une géométrie plane (fig. B.5.), on considère  $u$  le déplacement du point de coordonnée  $x$ , la déformation  $\gamma$  (sans unité) résultante est définie par :

$$\gamma(x,t) = \frac{du(x,t)}{dx}$$



**Figure B.5.** : Cas d'une géométrie plane : déformation d'un matériau entre un plan fixe et un plan mobile

La vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  correspondante est alors :

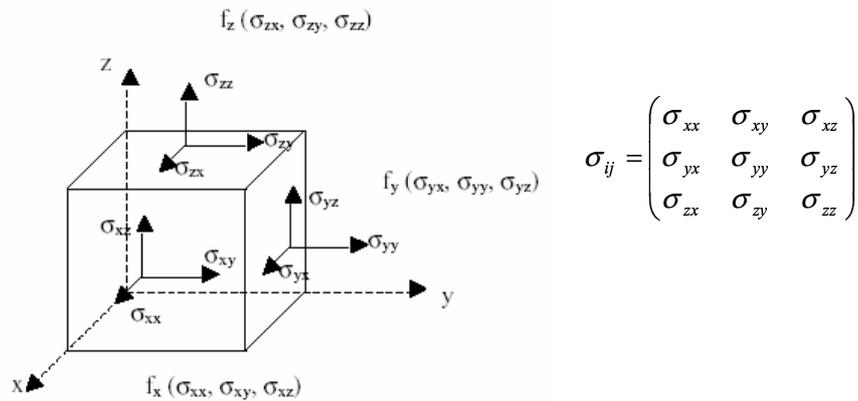
$$\dot{\gamma}(x,t) = \frac{d}{dt} \left( \frac{du(x,t)}{dx} \right)$$

En généralisant ces équations à une géométrie à trois dimensions, on définit des tenseurs symétriques de déformation et de vitesse de déformation ( $i$  et  $j$  représentent deux directions de l'espace) :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{où} \quad \dot{u}_i = \frac{\partial u_i}{\partial t}$$

On peut alors définir la contrainte qui est une grandeur dynamique  $\sigma$  (exprimée en Pa). Elle s'exprime par un tenseur de 9 composantes  $\sigma_{ij}$  (fig. B.6.).

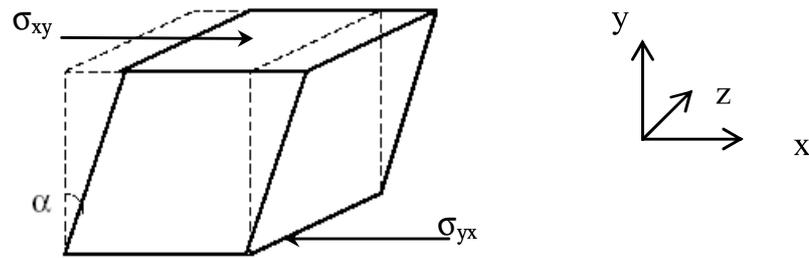


**Figure B.6. :** Expression générale du tenseur des contraintes

La ligne  $i$  du tenseur des contraintes représente la force par unité d'aire que le milieu extérieur exerce sur une face d'un cube, perpendiculaire à l'axe de coordonnée  $i$ . En application du principe de conservation du moment angulaire (pas de couple résistant), le tenseur des contraintes est symétrique, soit  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

## 2.2. LE CISAILLEMENT SIMPLE

Dans le cas de la déformation de cisaillement simple, qui est un cas très rencontré en rhéologie expérimentale, il n'y a pas de modification de volume mais une rotation et une déformation (fig.B.7.).



**Figure B.7. : Cisaillement simple d'un élément cubique**

On a :

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_{xy} & 0 \\ \gamma_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -P & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix}$$

Où  $\gamma_{xy} = \gamma_{yx} = \tan \alpha$ ,  $P$  est la pression hydrostatique et  $\sigma_{xy}$  représente la contrainte tangentielle (ou contrainte de cisaillement).

### **2.3. LE CISAILLEMENT CONTINU**

Si on cisaille un matériau de manière continue avec une vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  constante, alors pour chaque vitesse de cisaillement, la contrainte atteint une valeur stationnaire  $\sigma_0(\dot{\gamma})$ . On peut alors définir une viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  telle que  $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma_0(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$ .

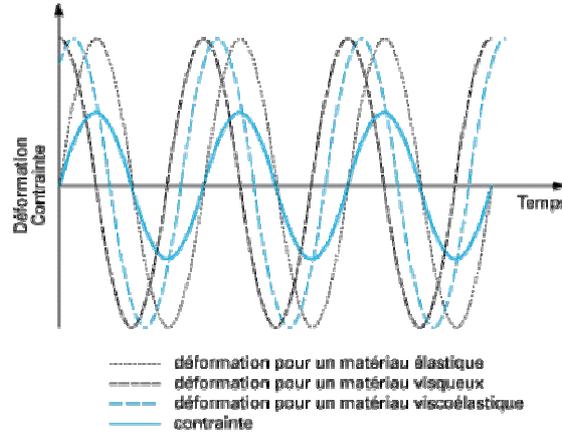
Dans le cas particulier d'un fluide newtonien, la viscosité est une constante :  $\sigma_0 = \eta / \dot{\gamma}$ .

Lorsque le taux de cisaillement appliqué devient important, on peut alors sortir du régime linéaire et entrer dans le régime non-linéaire car le cisaillement se couple à la dynamique du matériau. Cette étude du système hors-équilibre est particulièrement utile pour révéler les temps caractéristiques du système, identifier les transitions de phase induite par cisaillement et les phénomènes d'instabilité comme le glissement.

### **2.4. LE CISAILLEMENT OSCILLATOIRE**

Le comportement mécanique des polymères est dominé, non seulement par l'ampleur des déformations et l'intensité des contraintes, mais aussi par le rapport entre le temps d'observation et le temps d'application de la contrainte ou de la déformation. Cela suggère d'étudier les phénomènes viscoélastiques via des mesures en régime oscillatoire ou "dynamique". Lorsque la déformation imposée au système

est de nature oscillatoire d'amplitude  $\gamma$  et de pulsation  $\omega$  telle que :  $\gamma(t) = \gamma \cdot \sin(\omega t)$ , la contrainte résultante mesurée par le capteur est également oscillatoire :  $\sigma(t) = \sigma \cdot \sin(\omega t + \delta)$  (fig. B.8.), de même fréquence, mais déphasée.



*Figure B.8. : Déformation et contrainte lors d'un cisaillement oscillant*

Le déphasage  $\delta$  représente la perte d'énergie associée au caractère visqueux du matériau.

Il faut s'assurer que le matériau n'est pas déstructuré, et donc que les propriétés intrinsèques du matériau sont caractérisées. La proportionnalité entre la déformation imposée et la contrainte résultante doit être vérifiée :  $\frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma} = \text{constante}$ .

Cette linéarité entre  $\sigma$  et  $\gamma$  doit être établie dans tout le domaine de fréquence.

Cette proportionnalité définit le module viscoélastique complexe du matériau  $G^*$ .

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma} = \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \cos \delta \cdot \sin(\omega t) + \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \sin \delta \cdot \cos(\omega t) = G' \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \cos(\omega t)$$

Ce qui donne en notation complexe :  $G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$

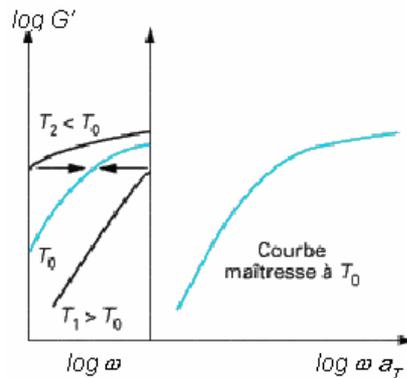
-  $G'$  est le module d'accumulation, ou le **module élastique** car en phase avec la déformation.

-  $G''$  est le module de perte, ou le **module visqueux** car en quadrature avec la déformation.

Ces grandeurs sont macroscopiques. Les autres grandeurs rhéologiques caractéristiques sont largement détaillées dans la référence [1].

Pour obtenir des courbes qui englobent tous les temps de relaxation, il faut pouvoir recouvrir une gamme de fréquences très étendue, ce qui est impossible avec

un seul et même appareil. Il est possible d'utiliser le **principe de superposition temps-température**, très souvent vérifié dans le cadre de la rhéologie conventionnelle des polymères. En effet, il est vérifié que les effets de la température et du temps sont similaires en ce sens que l'un et l'autre provoque une variation du comportement de la matière. Les propriétés viscoélastiques linéaires des polymères obéissent à ce principe (fig. B.9.).



**Figure B.9. : Illustration du principe de superposition temps-température**

Le principe repose sur le fait que ce qu'il se passe à la température  $T_1$  et à la fréquence  $\omega_1$ , se passe à la température  $T_2$  telle que  $\omega_1 a_{T_1/T_0} = \omega_2 a_{T_2/T_0}$ . En choisissant une température de référence  $T_0$ , il est donc possible de tracer des **courbes maîtresses**, les coefficients  $a_{T/T_0}$  étant les facteurs de décalage (ou de glissement), identiques pour les fonctions  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ . Ils sont obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe des fréquences, les courbes obtenues à des températures différentes. Ces coefficients peuvent avoir deux type de dépendance en température :

- La loi de type Williams-Landel-Ferry (WLF) prédit une variation du type :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0}$$

où  $C_1^0$  et  $C_2^0$  varient peu d'une espèce chimique à l'autre. Cette variation est issue de la théorie de volume libre (un monomère ne peut se déplacer que lorsque les monomères voisins lui ont laissé de la place). Cette variation traduit très souvent les variations expérimentales de  $a_{T/T_0}$  pour des polymères à des températures allant de  $T_g$  à

Tg+100°C. Au delà, la loi WLF n'est plus adéquate, et la loi d'Arrhénius lui est préférable.

-En s'appuyant sur la théorie d'Eyring (théorie physique de la viscosité), on décrit un comportement de type activation thermique. Le mécanisme régissant l'écoulement est supposé être de type arrhénien (une barrière de potentiel sépare une position d'équilibre d'une autre). On a alors :  $a_{T/T_0} \propto e^{-\Delta H_a/RT}$ ,  $\Delta H_a$  étant l'énergie d'activation.

## **2.5. LE RHEOMETRE ET LES GEOMETRIES DE CISAILLEMENT**

Le rhéomètre utilisé est un ARES à déformation imposée disposant d'un four à air pulsé (la température est contrôlée à 0.1°C près) (figure B.10.). Le moteur qui entraîne la déformation de l'échantillon est relié à l'un des plateaux (celui du bas) et le capteur de force est relié au plateau ou cône (celui du haut). Le couple de torsion C nécessaire à maintenir une vitesse de rotation stationnaire  $\Omega$  du plateau ou du cône mobile est mesuré par le capteur. La déformation  $\gamma$  et la mesure du couple C résultant sont découplées, ce qui assure de meilleures conditions de mesure.

Le zéro est réalisé par contact des deux supports, l'erreur de parallélisme est estimée à +0.010 mm.

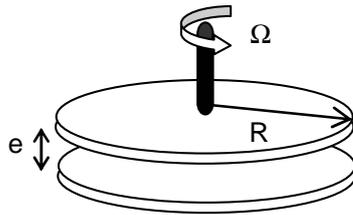
Avant les mesures, les échantillons sont systématiquement observés au microscope (grossissement  $\times 100$ ) afin de garantir l'absence de bulles qui nuisent aux mesures rhéologiques. Les polymères sont ensuite placés entre les supports à l'état fondu, à au moins 100°C au delà de Tg et thermalisés afin d'annuler toute éventuelle histoire thermique.



**Figure B.10.** : Rhéomètre ARES à déformation imposée.

Pour la rhéologie linéaire, comme pour la rhéologie non-linéaire, des géométries plan-plan (10 et 12 mm de diamètre), ainsi qu'un cône-plan (10 mm de diamètre, angle : 2.25°) sont utilisées.

La figure B.11. illustre la géométrie plan-plan.



**Figure B.11.** : Géométrie de cisaillement plan-plan

La contrainte de cisaillement à la périphérie du disque est telle que :

$$\sigma_R = \frac{3C}{2\pi R^3}$$

R étant le rayon du plateau.

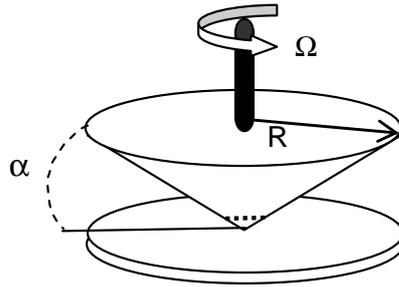
Le taux de cisaillement est tel que :

$$\dot{\gamma} = \frac{R\Omega}{e}$$

$e$  étant l'épaisseur de l'échantillon, ou l'entrefer.

La vitesse linéaire est proportionnelle à la distance à l'axe de rotation. L'épaisseur de l'échantillon, en revanche, est identique sur toute la surface des disques. Le cisaillement est nul au centre et maximal à la périphérie de l'échantillon.

La figure B.12. illustre la géométrie cône-plan.



**Figure B.12.** : Géométrie de cisaillement cône-plan

La contrainte de cisaillement à la périphérie du disque est telle que :

$$\sigma_R = \frac{3C}{2\pi R^3}$$

Le taux de cisaillement est tel que :  $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \alpha}$  avec  $\alpha$  suffisamment faible, pour

considérer que  $\tan \alpha \cong \alpha$ , soit la relation simple :  $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$

Pour la géométrie cône-plan, l'échantillon est situé entre un disque plan et un cône d'angle  $\alpha$  faible (au maximum quelques degrés) et la vitesse linéaire est proportionnelle à la distance à l'axe de rotation. Du fait de la présence du cône, l'épaisseur de l'échantillon est elle aussi proportionnelle à la distance à l'axe de rotation.

Le plan-plan présente l'avantage de pouvoir étudier des phénomènes qui dépendent de l'épaisseur, comme le glissement.

## PARTIE III

### LA DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)

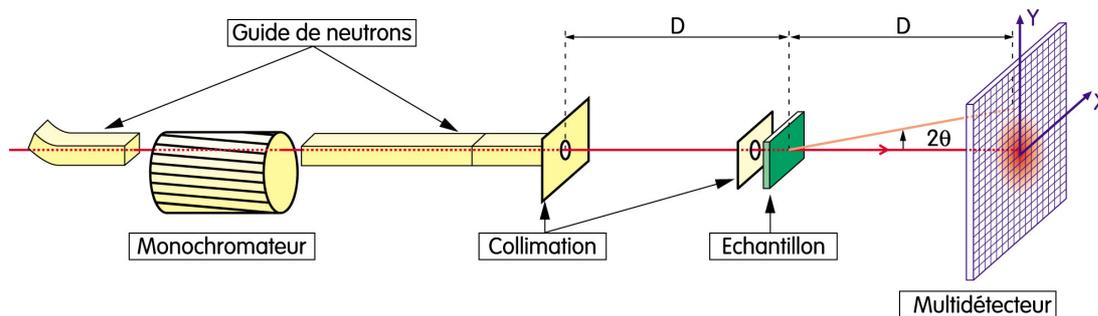
#### 3.1. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE [2,3]

L'expérience consiste à soumettre à l'échantillon un faisceau de neutrons préalablement collimaté de longueur d'onde donnée  $\lambda$  et à mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon sur un détecteur plan en fonction du module du vecteur de diffusion  $q$  :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion.

La figure B.13. illustre le principe d'un spectromètre petits angles.



*Figure B.13. : Schéma de principe d'un spectromètre petits angles.*

Le module  $q$  a la dimension de l'inverse d'une longueur. C'est de cette longueur dont il est question lorsque l'on parle d'échelle d'observation.

Afin de bien régler les conditions opératoires, il s'agit essentiellement d'obéir à deux critères :

- le domaine de valeurs du vecteur de diffusion  $q$  doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances mesurées :

$$q = \frac{2\pi}{D}$$

- l'intensité diffusée par le fond ne doit pas être négligeable.

L'intensité  $I(q)$  diffusée par l'échantillon par unité de flux incident et d'angle solide de détection est :

$$I(q) = \sum_{i,j} b_i b_j \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle$$

où

-  $b_i$ (cm) est la longueur de diffusion cohérente, soit le poids donné par la radiation au  $i^{\text{ème}}$  diffuseur.

-  $\vec{r}_i$  est la position du  $i^{\text{ème}}$  diffuseur.

-  $I(q)$ , aussi appelée la diffusion cohérente, reflète la somme des interférences entre paires d'atomes de longueur de diffusion  $b_i$  et  $b_j$ , distant de  $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ . L'intensité diffusée par un échantillon est composée de la somme de cette diffusion cohérente et d'une diffusion incohérente, indépendante de  $q$ , qui donne lieu à un bruit de fond plat. L'interaction étant nucléaire, la valeur de  $b$  ne dépend que des noyaux des atomes. Elle varie donc d'un isotope à l'autre. On a par exemple :

$$b_H = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{cm}$$

$$b_D = +0.667 \cdot 10^{-12} \text{cm}$$

En diffusion classique par un réseau cristallin de  $N$  mailles avec  $n$  atomes par mailles, on peut considérer que  $\vec{r}_i = \vec{R}_i + \vec{\rho}_\alpha$ .

$\vec{R}_i$  étant le vecteur donnant la position de la maille  $i$  dans le réseau et le vecteur  $\vec{\rho}_\alpha$  donnant la position relative de l'atome  $\alpha$  dans la maille  $i$ .

On peut alors écrire :

$$I(q) = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} b_\alpha b_\beta \left\langle e^{i\vec{q}[(\vec{R}_i + \vec{\rho}_\alpha) - (\vec{R}_j + \vec{\rho}_\beta)]} \right\rangle = \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha b_\beta \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{\rho}_\alpha - \vec{\rho}_\beta)} \right\rangle \sum_{i,j} \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right\rangle$$

Dans le cas de la diffusion des neutrons aux petits angles est que l'on néglige les fluctuations à l'intérieur des mailles. La condition de diffusion aux petits angles est que  $q^{-1}$  atteigne des valeurs supérieures aux dimensions atomiques. On a alors :

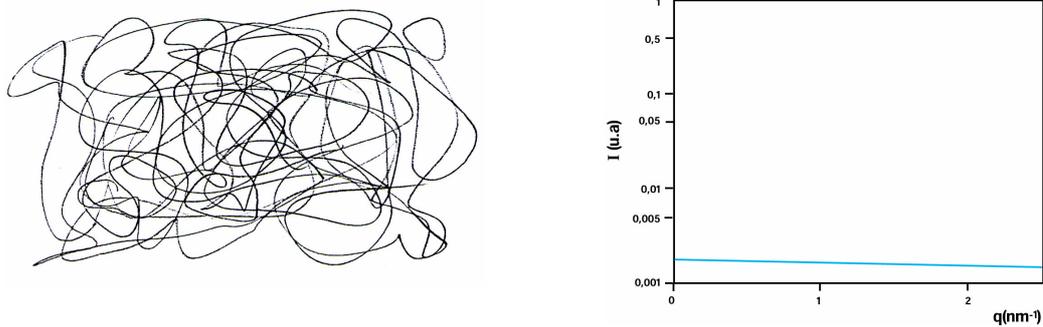
$$\vec{q} \cdot \vec{\rho}_\alpha \ll 1 \text{ Soit}$$

$$I(q) = a^2 \sum_{i,j} \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right\rangle$$

$$\text{avec } a = \sum_{\alpha} b_\alpha$$

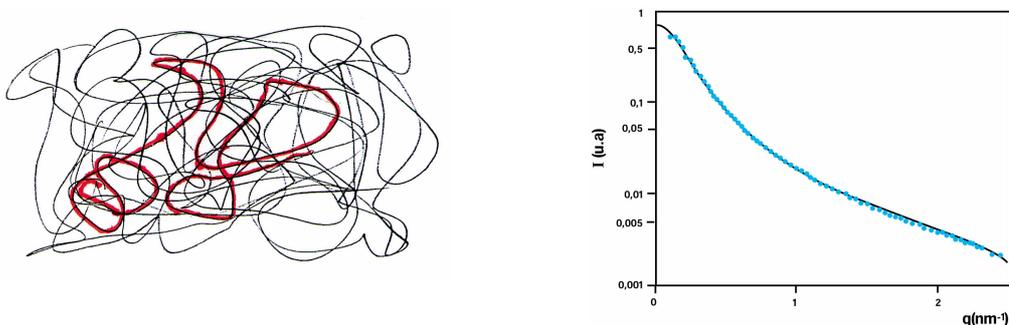
La diffusion des neutrons aux petits angles est un excellent outil pour déterminer la structure moyenne (conformation) des polymères dans différents environnements. Les paramètres accessibles sont la masse moléculaire, le rayon de giration, la longueur de persistance, ou plus complètement la forme du polymère.

Si on considère un fondu de polymère, la maille cristalline est assimilée à un monomère. En négligeant les fluctuations à l'intérieur des mailles, étant donné son incompressibilité, la diffusion par un fondu de polymère est équivalente au signal du bruit de fond incohérent (figure B.14.).



**Figure B.14.** : Chaîne de polymère 100%hydrogénée et intensité correspondante : sans contraste seul un bruit de fond incohérent est obtenu.

Pour obtenir un signal cohérent aux petits angles, il faut introduire, de manière artificielle des fluctuations de concentration. Cela est possible en utilisant un mélange de polymères hydrogénés et deutériés [4,5]. Le contraste crée permet de mesurer les caractéristiques de la chaîne (figure B.15.).



**Figure B.15.** : Mélange de chaîne hydrogénée et deutériée et intensité correspondante : le contraste permet de mesurer une forte intensité diffusée.

L'intensité mesurée s'écrit sous la forme :

$$I_{HD}(\vec{q}) = a_H^2 \Phi_H NP_H + a_H^2 \Phi_H^2 N^2 Q_H + a_D^2 \Phi_D NP_D + a_D^2 \Phi_D^2 N^2 Q_D + 2a_H a_D \Phi_H \Phi_D N^2 Q_{HD}$$

Où P est le signal produit par des paires de diffuseurs appartenant à la même chaîne (facteur intr chaîne, aussi appelé facteur de forme) et Q le signal produit par des couples de diffuseurs appartenant à des chaînes différentes (inter chaîne); N est le nombre de chaînes considérées et  $\Phi_H$  et  $\Phi_D$  les fractions molaires de chaînes hydrogénées et deutériées respectivement.

Si les chaînes H et D ont la même masse moléculaire, la conformation des chaînes est la même, on a alors  $P_H = P_D = P$  et  $Q_H = Q_D = Q$ . Du fait que le fondu de polymère est incompressible, les intensités diffusées par des chaînes totalement hydrogénées et deutériées  $I_H$  et  $I_D$  respectivement sont nulles. On a donc  $P = -NQ$ . Finalement, l'intensité diffusée par le mélange de chaînes hydrogénées et deutériées s'écrit :

$$I_{HD}(\vec{q}) = N\Phi_H \Phi_D (a_H - a_D)^2 P(\vec{q})$$

avec  $K = a_H - a_D$  le contraste.

### **3.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TRAITEMENT DES DONNEES**

La chaîne principale des polymères synthétisés est soit hydrogénée, soit deutériée. Les groupes latéraux ne sont ici pas marqués. Seule la conformation de la chaîne principale sera donc déduite de l'intensité mesurée.

Pour les polymères cristaux liquides, le mélange H/D doit être bien homogène. Pour cela, le mélange est mis en solution diluée dans le THF sous agitation vigoureuse pendant environ 12 heures. Les solutions homogènes sont ensuite évaporées sous-vide pour éliminer toute trace de solvant. La poudre obtenue est ensuite fondue à une température supérieure à  $T_{NI}$ , sous vide, ainsi, les bulles piégées sont évacuées.

Pour les polymères "ordinaires" (polybutylacrylate et polybutadiène), le mélange H/D est mis en solution diluée dans le THF et un agent stabilisant "Iranox" est additionné en faible quantité (<0.5%). La solution est soumise à une agitation vigoureuse pendant environ 12 heures. Les solutions homogènes sont ensuite évaporées sous vide pour éliminer toute trace de solvant.

L'intensité diffusée est maximale pour un mélange de polymères hydrogéné et deutérié en proportion égale ( $\Phi_H = \Phi_D = 1/2$ ).

La masse moléculaire et le rayon de giration sont obtenus dans le domaine de Guinier.

Cette condition de diffusion est telle que :  $\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \ll 1$

Dans ces conditions, le facteur de forme peut être approximé à :

$$P(\vec{q}) = \left\langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \approx \left\langle \sum_{i,j} \left( 1 - \frac{q^2 (r_i - r_j)^2}{3!} \right) \right\rangle$$

La somme  $\sum_{i,j} \langle (r_i - r_j)^2 \rangle$  peut être exprimée par la définition du rayon de giration  $R_g$  :

$nR_g^2 = \sum_i \langle r_i^2 \rangle$  où  $n$  est le degré de polymérisation et  $r_i$  la distance au centre de masse.

Ou encore :  $2n^2 R_g^2 = \sum_{i,j} \langle (r_i - r_j)^2 \rangle$

On a finalement avec  $P(q) \cong n^2 \left( 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right)$  lorsque  $qR_g < 1$ .

L'utilisation d'un multidétecteur bidimensionnel est particulièrement utile à l'étude des systèmes anisotropes. Il permet de séparer les composantes du rayon de giration définies par  $R_g^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$ .

L'intensité diffusée en DNPA nous permettra de remonter aux rayons de giration des chaînes principales. Le programme PXY a été élaboré par G. Pépy au Laboratoire Léon Brillouin et permet l'ajustement des données de DNPA à deux dimensions. Cette caractéristique est très intéressante dans le cas de spectres anisotropes. Ce programme permet de modéliser les spectres par des fonctions à deux dimensions dont les paramètres sont ajustés par la méthode des moindres carrés en tenant compte d'un ensemble choisi ou de la totalité des cellules du détecteur. Dans le cadre de l'étude de la diffusion centrale produite par un mélange de polymère hydrogénés ou deutériés, nous choisissons un ensemble de cellules qui satisfasse aux conditions de Guinier. Le bruit de fond est approché par l'intensité du polymère 100% hydrogéné qui est soustrait de l'intensité du spectre étudié. Cette différence d'intensité est ensuite corrigée en efficacité du détecteur en calibrant l'intensité par la diffusion d'un incohérent (le Plexiglas dans notre cas). On obtient finalement :

$$I(q) = \frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech}} - \frac{I_{100\%H}}{T_{100\%H}}}{\frac{I_{plexi}}{T_{plexi}}}$$

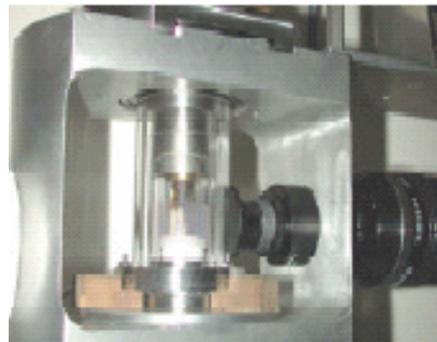
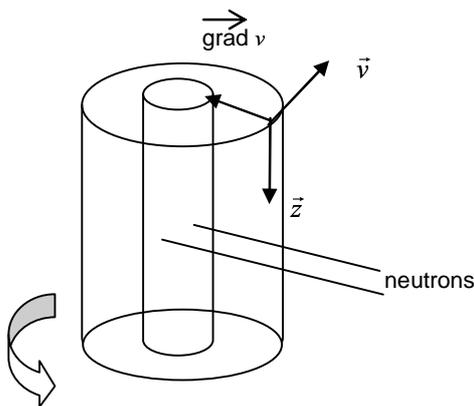
Cette intensité est ensuite modélisée par une Lorentzienne anisotrope à deux dimensions qui rend compte du facteur de forme du polymère.

Un exemple de traitement est donné au Chap. IV.

### 3.3. LA CELLULE DE CISAILLEMENT ADAPTEE A LA DNPA

Les mesures de diffusion vont nous permettre de déterminer la conformation de la chaîne principale des polymères au repos comme lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de cisaillement. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre PAXY (multidetecteur bidimensionnel 128×128 cellules) du Laboratoire Léon Brillouin. Les longueurs d'onde de mesures varient entre 3.5 à 15 Å. La distance du détecteur à l'échantillon s'étale entre 1 à 6.75 m. Le domaine des vecteurs de diffusion s'étale donc de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

Sous cisaillement, la cellule utilisée pour observer le plan (vitesse, axe neutre) ou le plan (gradient de vitesse, axe neutre) est une cellule de type Couette [6]. La cellule, illustrée sur la figure B.16. est traversée radialement par le faisceau de neutrons.



**Figure B.16.** : Principe et photographie de la cellule de type Couette pour la DNPA

La cellule Couette a été spécialement conçue au laboratoire [6]. En effet, des parois parfaitement transparentes aux neutrons ainsi qu'une excellente stabilité thermique est nécessaire (pour les études de transitions de phase). Cette cellule est réalisée à partir de 4 cylindres coaxiaux composant un système de double vitrage. La température est ainsi

maintenue constante. Le chauffage est assuré par un système d'air pulsé arrivant simultanément à l'intérieur du cylindre interne et à l'interface entre la paroi externe du rotor et la paroi du premier cylindre constituant le double vitrage. La température (pouvant aller jusqu'à 150°C) peut ainsi être maintenue à  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . L'épaisseur cisillée est de 0.3 mm et le volume d'échantillon cisillé est homogène en température à  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3<sup>rd</sup> edition, Wiley (1980)
- [2] J.S. Higgins, H.C. Benoît, "Polymers and Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford (1994)
- [3] J.P. Cotton, "Neutrons, X-Rays and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems", North-Holland (1991)
- [4] P.G. de Gennes, "Scaling concepts in Polymer Physics", Cornwell Univ. Press (1979)
- [5] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, *Macromol.*, **7**, 863 (1974)
- [6] P. Baroni, C. Pujolle-Robic, L. Noirez, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 1 (2001)



## Annexe C

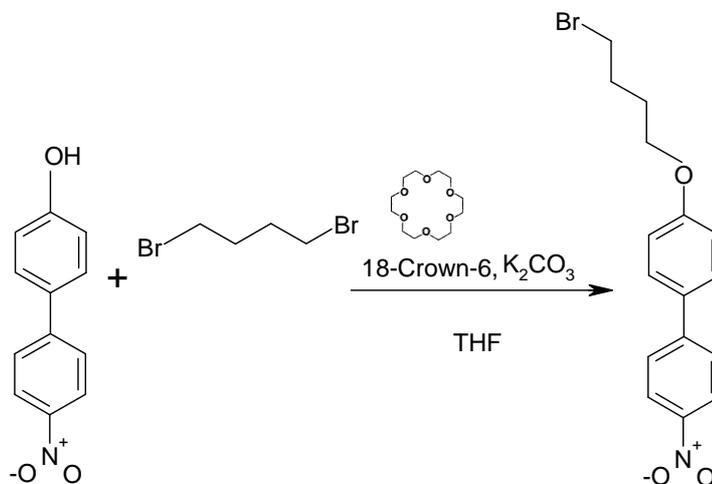
### Synthèse du polymère PANO<sub>2</sub> par polymérisation radicalaire contrôlée

#### 1. SYNTHESE DU MONOMERE

La synthèse du monomère consiste en deux étapes.

L'espaceur, le 1,4-dibromobutane, est greffé au 4-hydroxy-4'-nitrobiphényl (cœur dur du cristal liquide de couleur jaune). Il s'agit d'une réaction de Williamson catalysée par un éther couronne :

18-Crown-6. Il solvate le cation K<sup>+</sup> du carbonate de potassium K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, l'anion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> devient donc hautement réactif. On obtient le 4-bromo-1-butoxynitrobiphényl.

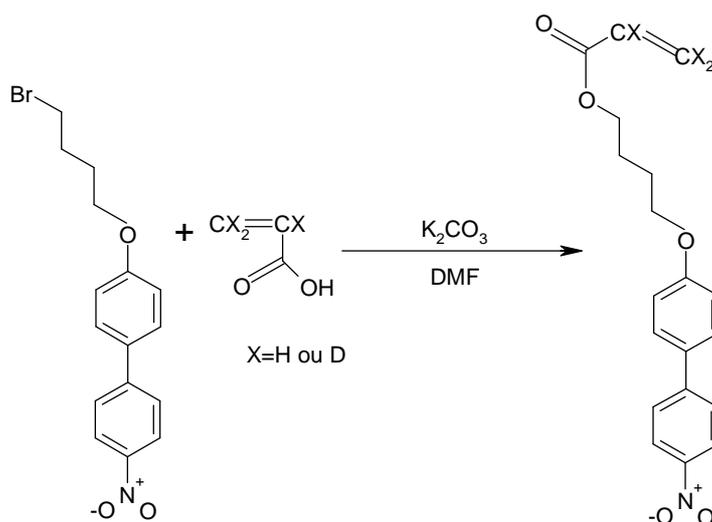


Dans un tricol de 100mL surmonté d'un réfrigérant, sont dissous, dans 50mL de THF : 5g de 4-hydroxy-4'-nitrobiphényl (1 eq.), 8.5mL de 1,4-dibromobutane (2.5 eq.) et 8.3g de carbonate de potassium (2.5 eq.) ainsi que 6 gouttes de 18-Crown-6. Le milieu réactionnel est porté au reflux sous agitation à 75°C. Après 30 minutes, la couleur passe du rouge clair au brun foncé. Après 6h de réaction, le milieu réactionnel prend une couleur rouge foncé, après 10h la couleur est rouge orangée et au bout de 20 heures, la

couleur est jaune. La réaction est arrêtée au bout de 30 heures. La réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince.

Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré. Le filtrat est repris dans 200mL de dichlorométhane, lavé deux fois à l'acide chlorhydrique 1M, deux fois à la soude 0.1M, et enfin deux fois à l'eau distillée. Un liquide jaune, qui ne cristallise pas, est obtenu. La phase organique est séchée sur lit de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le solvant est ensuite évaporé. Le solide jaune obtenu est ensuite recristallisé dans l'éthanol puis séché sous vide. Le rendement est de 80%.

L'étape finale est l'addition de la double liaison polymérisable sur la fonction bromée du produit synthétisé à l'étape précédente. Il s'agit également d'une réaction de Williamson avec l'acide acrylique hydrogéné ou deutérié, selon le même protocole expérimental.

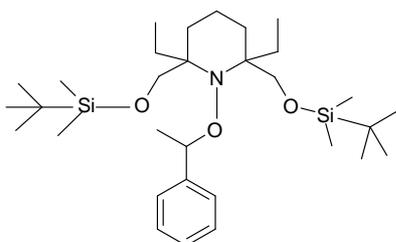


Dans un tricol de 100mL surmonté d'un réfrigérant, sont dissous, dans 30mL de DMF : 6g de 4-bromo-1-butoxynitrobiophényl (1 eq.), 2.5mL d'acide acrylique (2 eq.) et enfin 6g de carbonate de potassium (2.5 eq.). Le milieu réactionnel est porté à 55°C sous agitation pendant trois jours. Le traitement du milieu réactionnel se fait de la même façon que précédemment. Un monomère sous forme de poudre pailletée jaune est obtenu. Le rendement est de 80%.

## 2. POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLÉE

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) est devenue la méthode de choix pour préparer des polymères et copolymères bien définis avec des masses molaires modulables et des indices de polymolécularité faibles [1]. Parmi les différentes techniques développées, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) est la plus simple à mettre en œuvre. Le radical TEMPO a été le premier nitroxyde utilisé comme agent contrôleur en NMP. Cependant avec ce nitroxyde, seule la polymérisation des dérivés styréniques est parfaitement contrôlée [2]. Avec le développement de nouveaux nitroxydes acycliques, et en particulier le nitroxyde N-tert-butyl-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-N-oxy appelé SG1 par Tordo et al. [3], la NMP a connu un regain d'intérêt car ce nitroxyde a permis d'étendre le champ de monomères utilisables en NMP, notamment aux acrylates et aux acrylamides.

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse des polymères PANO<sub>2</sub> a fait l'objet d'une collaboration avec le laboratoire du Prof. J.H. Wendorff, "*Physikalische und Molekulare Chemie, Philipps-Universität-Marburg*" en Allemagne. La synthèse de l'amorceur a fait l'objet d'une publication [4]. Il a pour formule :



De plus, contrairement aux autres alcoxyamines décrites dans la littérature pour lesquelles il est nécessaire d'introduire un excès de nitroxyde libre, cet amorceur permet d'effectuer celle-ci dans un vrai système monocomposant ("amorceur-contrôleur"). La réaction est conduite en masse, à 105°C pendant 93 heures.

Le rendement de la réaction est de 30%.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] K. Matyjaszewski, T.P. Davies; Eds.; Handbook of Radical Polymerization, (Wiley-Interscience 2002).
- [2] D. H. Solomon, E. Rizzardo, US Patent 1983, 4,581,429;  
M. Georges, *et al. Macromol.*, **26**, 2987 (1993)
- [3] F. Chauvin, P.-E. Dufils, D. Gignes, S. Marque, O. Guerret, J.-L. Couturier, D. Bertin, P. Tordo, WO 2004014926 2004.
- [4] C. A. Knoop & A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16327 (2003)



## **Identification d'un comportement terminal élastique dans les fondus de polymères, de polymères cristaux liquides et analyse de la transition de phase induite par cisaillement**

---

**RESUME :** Lorsque le cisaillement entre en compétition avec la dynamique du fluide, on entre alors dans le domaine des déformations non-linéaires. La biréfringence induite par cisaillement dans la phase isotrope des polymères cristaux liquides en peigne (PCLP), est un phénomène non-linéaire associé à de longs temps de relaxation, et bien que spectaculaire, il ne peut être expliqué ni par un couplage du cisaillement avec le temps de vie des fluctuations d'orientation prétransitionnelles, ni avec le temps terminal viscoélastique. Les descriptions conventionnelles ne sont donc pas assez puissantes pour décrire la biréfringence induite par cisaillement.

En contrôlant les propriétés interfaciales, nous montrons que la réponse rhéologique des PCLP, en particulier dans l'état isotrope, est fondamentalement différente du comportement d'écoulement habituellement décrit à basses fréquences : le fondu présente un caractère élastique prédominant (gel ou solide). Cette élasticité, observée loin de toutes transitions, n'est ni due aux propriétés mésomorphes, ni à la dynamique prétransitionnelle.

L'analyse des propriétés dynamiques de polymères ordinaires, amorphes, enchevêtrés et non enchevêtrés confirme que cette élasticité est une propriété générique. Nous montrons que l'augmentation de l'épaisseur et de la déformation induit une chute de l'élasticité. L'effet de l'épaisseur a été interprété par la participation de paramètres dissipatifs qui apportent de la mobilité au système. A faible épaisseur et à faible amplitude de déformation, la mesure est affranchie de ces paramètres non conservatifs et l'élasticité intrinsèque est alors mesurée. Nous montrons que l'élasticité intrinsèque augmente, puis sature à une valeur qui coïncide avec la hauteur du plateau caoutchoutique, au delà d'une masse moléculaire critique qui coïncide avec la définition du régime enchevêtré. Les forces intermoléculaires de cette élasticité sont du même ordre de grandeur que l'élasticité provenant des enchevêtrements. Nous montrons que la force de la réponse élastique dépend fortement de la nature de ces interactions intermoléculaires.

## **Identification of a terminal elastic-like behaviour in molten polymers, liquid crystalline polymers and analysis of the shear-induced phase transition**

---

**SUMMARY:** When the shear flow couples to the fluid dynamic, the system enters into a non-linear regime. The shear-induced birefringence within the isotropic phase of side-chain liquid crystalline polymers (SCLPs) is a non-linear phenomenon associated to long time scales, and although spectacular, it can be explained neither by a flow coupling with phase pretransitional dynamics nor with the conventional viscoelastic relaxation times. A classical approach is not suitable to elucidate the origin of the shear induced birefringence.

By controlling the interfacial properties, we show that the rheological response of SCLP, particularly in the isotropic phase, is fundamentally different from the expected low frequency flow behaviour: the melt displays a predominant elastic response (gel-like or solid-like). This elasticity, observed far away from any transition, does not originate from mesomorphic or pretransitional effect.

The analysis of the dynamic properties of amorphous ordinary polymers entangled or not, confirms that this terminal elasticity is generic, contrasting with the commonly reported flow behaviour. We show that the increase of the strain and the sample thickness leads to a lowering of the elasticity strength. The thickness effect has been interpreted in terms of non-conservative parameters which provide mobility to the system. At low thickness and at low strain rate, the measurement of the elasticity is free from these non-conservative contributions: the intrinsic elasticity is measurable. We show that the intrinsic elasticity increases with the molecular weight up to a critical molecular weight which coincides with the onset of the bulk entanglements and which corresponds to the magnitude of the conventional rubbery plateau. The intermolecular forces of the elasticity are equivalent to the entanglement elasticity. We show that the elastic response strongly depends on the nature of these intermolecular interactions.

---

**Mots-clés : polymères et polymères cristaux liquides, biréfringence, rhéo-physique, mode élastique terminal, diffusion des neutrons**

---

**ADRESSE : Laboratoire Léon Brillouin, (CEA-CNRS), CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France**

---