HAL open science

Etude rhéo-acoustique des gels polydiméthylsiloxanes à la transition sol-gel

Jennifer Gasparoux

To cite this version:

Jennifer Gasparoux. Etude rhéo-acoustique des gels polydiméthylsiloxanes à la transition sol-gel. Mécanique [physics.med-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00323688

HAL Id: tel-00323688

https://theses.hal.science/tel-00323688v1

Submitted on 22 Sep 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.

Université Montpellier II
— Sciences et techniques du Languedoc —

Thèse

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Montpellier II
Spécialité : Science des Matériaux
École doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

présentée et soutenue publiquement par

Jennifer Gasparoux

le 2 Mai 2007

Titre

Étude rhéo-acoustique de gels polymères polydiméthylsiloxanes

JURY

Mr. Fond Christophe	Professeur, Institut Charles Sadron Strasbourg	Président
Mr. Durand Dominique	Directeur de recherche, Université du Mans	Rapporteur
Mr. Halary Jean Louis	Professeur, ESPCI Paris	Rapporteur
Mr. Chrysochoos André	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
Mr. Laux Didier	Maître de conférence, Université Montpellier II	Examinateur
Mr. Tordjeman Philippe	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse
Mr. Ferrandis Jean-Yves	Ingénieur de recherche, Université Montpellier II	Invité

Université Montpellier II
— Sciences et techniques du Languedoc —

Thèse

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Montpellier II
Spécialité : Science des Matériaux
École doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

présentée et soutenue publiquement par

Jennifer Gasparoux

le 2 Mai 2007

Titre

Étude rhéo-acoustique de gels polymères polydiméthylsiloxanes

JURY

Mr. Fond Christophe	Professeur, Institut Charles Sadron Strasbourg	Président
Mr. Durand Dominique	Directeur de recherche, Université du Mans	Rapporteur
Mr. Halary Jean Louis	Professeur, ESPCI Paris	Rapporteur
Mr. Chrysochoos André	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
Mr. Laux Didier	Maître de conférence, Université Montpellier II	Examinateur
Mr. Tordjeman Philippe	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse
Mr. Ferrandis Jean-Yves	Ingénieur de recherche, Université Montpellier II	Invité

«Y'a rien à dire, une femme, c'est fait pour le ménage.» P.T.

Remerciements

Si j'ai dû me plier, tout au long de ma thèse, à un certain formalisme à propos duquel je ne m'attarderai pas, je profite de ces quelques pages de remerciements pour me laisser aller à quelques fioritures.

Comme se veut la coutume, j'adresse tout d'abord mes remerciements à Mr Attal pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, le LAIN (Laboratoire d'Analyse d'Interfaces et de Nanophysique), nouvellement équipe MIRA (MIcro Rhéo Acoustique) de l'IES (Institut d'Electronique du Sud).

Je remercie sincèrement Mr Fond pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que Mr Durand et Mr Halary pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie bien évidemment André Chrysochoos pour avoir fait partie de mon jury et pour tout ce qu'il a pu appeler « service après-vente » (la qualité de ton SAV est irréprochable !). Merci également à Didier Laux et Jean-Yves Ferrandis pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter durant ma thèse. Merci à Gérard Lévêque pour le temps qu'il m'a consacré et pour ses mots de soutien quelques jours avant la soutenance (j'en profite d'ailleurs pour vous faire part de ma déception de ne pas avoir pu travailler plus avec vous). J'adresse toute ma sympathie à Olivier Guillemard et Jacques Touret pour leur humeur constante (et bonne !) et pour toutes ces petites conversations qu'on a pu avoir, desquelles on ressort avec le sourire.

Je tiens à remercier Mr Tabuteau pour ses conseils rhéologiques ; Mr Martinoty pour le temps qu'il m'a accordé, séchant ainsi une partie de la conférence, je suis ravie de vous avoir rencontré et reste sincèrement désolée de ne pas avoir pu donner suite à notre entrevue (il est des facteurs contre lesquels un simple thésard peut difficilement lutter). Un grand merci à Hubert Mutin pour toutes ces conversations scientifiques (ou non) et particulièrement pour la toute dernière qu'il m'a accordée malgré un emploi du temps chargé, elle m'a été d'une grande aide pour préparer ma soutenance.

Une thèse, c'est aussi un peu d'enseignement. Je remercie toute l'équipe du LMGC, sans qui je n'aurais tout simplement pas effectuer de vacations : Thierry Laurent, Sandrine Bardet, Olivier Arnould, David Dureisseix... Une petite équipe où tout roule bien, la lubrification étant assurée par la bonne humeur, pourvu que ça dure ! Merci également à Jean-Michel Muracciole, Francis Larché et encore André Chrysochoos pour m'avoir fait confiance au cours de mes enseignements à Polytech', j'espère que je ne vous ai pas déçus.

Je remercie Jean-Claude Benet tout d'abord pour le rôle qu'il a joué dans mon orientation

scolaire. Je ne regrette rien et reste convaincue malgré « tout » d'avoir fait le bon choix. Merci bien sûr aussi pour le soutien que tu m'as apporté pendant ma thèse, et que tu continue de m'offrir ; je ne pense pas pouvoir te le rendre un jour, mais si toutefois tu as une idée, fais-le moi savoir ! Un grand merci aussi à Said El Youssoufi, pour les très bons repas que toi et Leyla nous ont offerts, pour ton thé à la menthe, et bien évidemment pour ton soutien et tes très bons conseils. Merci également à Gilles et Alain, pour leurs fameux « vendredis de la halle », ceux qui ne les connaissent pas manquent définitivement quelque chose, (en contrepartie, ils sont peut-être à peine plus performants les vendredis après-midi, mais c'est un détail)...

Merci maintenant à tous ceux qui ont occupé ce curieux statut de thésard en même temps que moi (il n'y a rien à dire, ça rassure de savoir qu'on n'est pas tout seul). Johan pour ta sérénité imperturbable ; Jérémie pour ton humour, que je ne comprends d'ailleurs pas toujours, pour tes compétences « latexiennes », et aussi (voire surtout) pour ton appartenance au même « panier » que moi (ce point est un tantinet égoïste, j'en conviens) ; Audrey pour ce que tu es tout simplement, bon courage pour la suite et pense à te ménager surtout. Voilà pour ceux avec qui j'ai partagé le même bureau. J'ai bien sûr une petite pensée pour ceux avec qui j'ai aussi partagé ces nombreuses pauses café (il serait intéressant de connaître le montant exacte de nos dépenses à ce sujet) : Eric, Mohamed, JR... Philou, merci pour ce poste ATER que tu as refusé (tu as fait le bon choix) et pour m'avoir remercier dans ta thèse (c'est également un bon choix). François et Anne-Laure, bonne continuation à tous les deux.

Un merci tout particulier à un thésard tout aussi particulier : Simon. Méfiez-vous de cet individu, depuis que je l'ai rencontré, tout n'est plus tout à fait comme avant ; et fait encore plus étrange, me voilà en fin de thèse avec 11 kilos de plus qu'il y a 8 mois, c'est louche, très louche...

Bien qu'il n'ait participé en rien à l'accomplissement de ce travail, ces quelques lignes m'ont semblé être un bon moyen de faire part de ma reconnaissance à un certain Eric F. Merci pour votre honnêteté, votre simplicité et (bien heureusement pour moi) vos compétences. Sachez que votre intervention restera pour moi un changement très important et presque inespéré dans ma vie. Si je peux me permettre une petite remarque : gardez vos lunettes rouges, elles semblent vous préserver de cette fierté qui gâche tout. Encore merci mille fois.

Merci aux potes. Je tiens à remercier tout particulièrement Livia, un petit bout de femme plein de force, de volonté et de courage, depuis longtemps une grande amie qui m'apprend beaucoup (surtout, ne baisse jamais les bras). Merci à ceux qui sont venus assister à ma soutenance (Gnas, Karine, Mimi...), même si le jour J, on ne voit personne, après coup ça fait vraiment plaisir ; à Rine et Fabien bien sûr, pour tous ces petits moments bien sympathiques ; à Amandine pour avoir pris plus de kilos que moi ; to Björn and Merete for your friendship, see you soon in Norway ; à Mélanie pour tes massages qui font tant de bien ; à Romain et Marie pour tous ces petits coups de fil ; à Anne, Pau, Steph, Mimi, Karine, Freddy pour ces soirées « nénettes » qui intriguent tant la gente masculine ; à Damien pour tes idées toutes farfelues ; à Kip même si tu n'es jamais d'accord ; et à ceux que j'ai un peu moins vus : Bobo, Lambert et Masha, Jacko et Gé, Rouille et Marie, Stephane et Christelle, Raph, Paul et Béné... Je ne peux pas clore ce paragraphe sans une pensée pour Jaja et pour tout ce qu'il a laissé derrière lui, tu nous manques.

Merci à ma petite famille qui a certainement vécu cette thèse tout aussi intensément que moi : papa et maman, les premiers touchés par mes sautes d'humeur et mes coups de téléphone intempestifs, merci pour votre réconfort, votre soutien, et votre éternel optimisme (surtout ne changez rien) ; papy et mamy, pour votre bonne humeur et tout ces petits goûters si agréables ; Xa et Juju, certes on ne s'est pas vu beaucoup durant ces 4 ans, mais on va se rattraper ! Je termine par un petit mot pour Kimoone, elle n'en sera certainement pas touchée, mais ça me fait plaisir.

Pour ceux que j'aurai involontairement oublié, ne m'en voulez pas trop, c'est toujours délicat d'écrire ce genre de texte.

Je précise toutefois qu'un oubli particulièrement, est totalement volontaire et réfléchi. C'est, après réflexion, l'attitude la plus diplomate que j'ai trouvée, sans en devenir malhonnête bien sûr ; un peu plus de franchise de ma part aurait nécessité une modification significative du titre de cette partie.

Table des matières

Glossaire **1**

Introduction **7**

1 Propriétés statiques des gels polymères **9**
1.1 Les fractales 10
1.2 Polymères linéaires 11
1.2.1 Chaîne idéale 11
1.2.2 Segment de Kuhn 14
1.2.3 Chaîne réelle, marche auto-évitante 15
1.3 Polymères branchés 16
1.3.1 Gélification 17
1.3.2 Relations et exposants d'échelle 20
1.3.3 Valeurs des exposants pour les deux théories : vulcanisation et percolation critique 24
1.4 Modèles d'agrégation 28
1.4.1 Agrégation Particule-Amas 28
1.4.2 Agrégation Amas-Amas 31

2 Propriétés dynamiques des gels polymères **33**
2.1 Viscoélasticité des polymères linéaires 33
2.1.1 Modèle de Rouse 34
2.1.2 Modèle de Zimm 38
2.2 Viscoélasticité des polymères branchés 40
2.2.1 Généralités 41
2.2.2 Modèle de Chambon et Winter 44
2.3 Viscoélasticité des polymères fractals monomoléculaires 46
2.3.1 Expression des temps de relaxation 46
2.3.2 Calcul des modules viscoélastiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ 48

2.3.3 Calcul du module de relaxation $G(t)$ 49
2.4 Viscoélasticité des polymères fractals polymoléculaires 49
2.5 Résultats de la littérature 51
2.5.1 Modèle de Rouse appliqué aux polymères fractals 51
2.5.2 Systèmes polydiméthylsiloxane 51
2.5.3 Systèmes polyuréthane 52
2.5.4 Résines Epoxy 52
2.5.5 Solutions de tétraméthoxysilicone 52
2.5.6 Systèmes polyester 52
2.5.7 Simulations Monte Carlo du modèle DLCA 53

3 Matériaux d'étude 55
3.1 Les gels polymères PDMS 55
3.1.1 Synthèse des PDMS : hydrosilation 56
3.1.2 Structure chimique des réticulants et prépolymères 57
3.1.3 Description des gels polymères PDMS étudiés 61
3.1.4 Caractérisation des précurseurs par DSC 61
3.1.5 Le rapport stœchiométrique : r 63
3.2 Fluide viscoélastique étalon : le miel 63

4 Développement d'une méthode ultrasonore à réflexions multiples pour la caractérisation des propriétés viscoélastiques hautes fréquences 65
4.1 Généralités 66
4.1.1 Types d'ondes utilisés dans la caractérisation ultrasonore 66
4.1.2 Les transducteurs 67
4.1.3 Les méthodes de caractérisation ultrasonore 68
4.2 Caractérisation des propriétés viscoélastiques en cisaillement 70
4.3 Méthode ultrasonore à réflexions multiples 71
4.3.1 Généralités 71
4.3.2 Développement théorique associé à la méthode de réflectométrie . 73
4.3.3 Détermination du domaine de variation du couple (r_0,$\Delta\theta$) pour lequel G' et G'' sont positifs 76
4.3.4 Introduction de la notion de réflexions multiples 79
4.3.5 Dispositif expérimental 82

5 Etude expérimentale des propriétés viscoélastiques des matériaux d'étude 89
5.1 Le miel 90
5.1.1 Détermination des propriétés rhéologiques du miel 90
5.1.2 Détermination des propriétés acoustiques du miel 92
5.1.3 Construction des courbes maîtresses 93
5.2 Les gels polymères polydiméthylsiloxanes 96
5.2.1 Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps de réaction 96
5.2.2 Comportement en fréquence au voisinage du point de gel 96
5.2.3 Comportement en fréquence au-dessus du point de gel 99
5.2.4 Structure fractale des gels PDMS 104

5.3 Discussion sur l'applicabilité de la méthode de caractérisation acoustique aux gels PDMS . . . 108
5.3.1 Approximation des paramètres acoustiques Δt et r_0 . . . 109
5.3.2 Raisonnement en incidence oblique . . . 110

Conclusion **115**

A Elasticité et viscoélasticité linéaire d'un matériau homogène isotrope **117**
A.1 Généralités . . . 117
A.2 Tenseur des déformations infinitésimales . . . 118
A.3 Tenseur des contraintes de Cauchy . . . 118
A.4 Lois de Hooke et de Lamé . . . 119
A.5 Equation de conservation du mouvement . . . 119
A.6 Tenseur de cristoffel et viscoélasticité . . . 120

B Caractérisation rhéologique **121**
B.1 Principe . . . 121
B.2 Rappels théoriques . . . 121
B.2.1 Dynamique . . . 121
B.2.2 Relaxation de contrainte . . . 123
B.3 Les rhéomètres . . . 123

Glossaire

a : facteur quelconque.
a_T : facteur de glissement horizontal.
$A_{\tilde{p}}$: constante.
A : préfacteur traduisant la polymolécularité.
b : longueur de Kuhn.
$\tilde{b}$: exposant traduitant l'évolution du coefficient de friction.
$B_{\tilde{p}}$: constante.
c_{tot} : nombre de chaînes polymères par unité de volume.
C_∞ : rapport de Flory.
C : vitesse de propagation d'une onde transverse.
$\tilde{C}$: couple de rotation appliqué pour les essais rhéologiques.
d : dimension de l'espace.
d_c : dimension de l'espace critique supérieure.
d_p : profondeur de pénétration.
D : coefficient de diffusion du centre de masse d'une chaîne polymère.
D_f : dimension fractale.
$\bar{D}_f$: dimension fractale pour la cas où les effets de volume exclu sont négligés.
$\vec{D} = (D_1, D_2, D_3)$: vecteurs unitaires donnant la direction de propagation de l'onde.
e : constante caractérisant la projection d'une liaison de la chaîne sur l'axe reliant les deux extrémités.
E : module d'Young.
E_i : potentiel d'interaction.
E_∞ : un des paramètres d'Arrhénius : énergie d'activation.
$\underline{\underline{E}} = E_{ij}$: tenseur des déformations de Green-Lagrange.
$\vec{f}$: vecteur des efforts à distance.
f : fonctionnalité.
$f_{(\mathrm{SiH})}$, $f_{(\mathrm{Vinyl})}$: fonctionnalité du réticulant et du prépolymère.
f_r : fréquence.

f_{r0} : fréquence de coupure caractérisant la transition entre la zone de Rouse fractal et la zone de Rouse normal.
f_f : force de frottement s'exerçant sur une chaîne se déplaçant dans un solvant.
F : énergie libre d'Helmoltz.
$\vec{F}_j$: ensemble des forces s'exerçant sur une masse.
$g\,(*)$: fonction de coupure de la fonction de distribution.
G^* : module de cisaillement complexe.
G' : module de conservation.
G'' : module de perte.
G_0 : module élastique au plateau.
G_N^0 : module élastique au plateau caoutchoutique.
G_g : valeur de G' au plateau de transition vitreuse.
G_t : valeur de G' à la fréquence de coupure ω_0.
G_e : module de relaxation à l'équilibre (aux temps longs).
G_c : grandeur caractéristique du gel.
G_∞ : paramètre du gel.
$G\,(t)$: module de relaxation.
h : entrefer des rhéomètres.
$h\,(r)$: fonction de corrélation paire.
$\tilde{h}$: fonction intervenant dans l'expression de G^*.
$H\,(\tau_{\tilde{p}})$: spectre des temps de relaxation.
H_{ij} : matrice de mobilité.
I : matrice unité.
j : $j^2 = -1$.
k_B : contante de Boltzmann.
k^* : nombre d'ondes complexe.
k_1^* : nombre d'ondes complexe associé au milieu d'impédance $Z_1^\star$.
k_2^* : nombre d'ondes complexe associé au milieu d'impédance $Z_2^\star$.
K_r : constante de rappel pour un ressort.
K_{ijkl} : tenseur de rigidité.
l_0 : longueur de la ligne à retard.
Δl : variation de longueur de la ligne à retard.
ℓ : longueur d'une liaison chimique de la chaîne moléculaire.
$m_{(\mathrm{SiH})}$, $m_{(\mathrm{Vinyl})}$: masse pesée de réticulant et de prépolymère.
m_q : q^{ième} moment de la fonction de distribution.
M : masse d'un objet, d'une chaîne moléculaire.
M_0 : masse molaire d'une unité monomère.
M_e : masse molaire entre enchevêtrements.
M_{pb} : masse molaire entre points de branchement ou points de réticulation.
M_n : masse molaire moyenne en nombre.
$M_{n(\mathrm{SiH})}$, $M_{n(\mathrm{Vinyl})}$: masse molaire moyenne en nombre du réticulant et du prépolymère.
M_w : masse molaire moyenne en masse.
M_z : masse molaire moyenne en z.
$M^\star$: masse molaire de l'amas caractéristique.
$\vec{n} = n_i$: vecteur unitaire normal à l'élément de surface dS.
n : nombre de segments quelconque ou nombre d'échos considérés dans la méthode de caractérisation acoustique.

n_0 : nombre de liaisons contenues dans une unité monomère.
$n(N)$: fonction de distribution.
n_ℓ : nombre de liaisons chimiques constituant la chaîne moléculaire.
n_r : nombre de molécules se recouvrant.
N : nombre de segments de Kuhn, degré de polymérisation de Kuhn.
$N^\star$: nombre de segments de Kuhn du plus grand amas, ou degré de polymérisation caractéristique.
N_e : nombre de segments de Kuhn entre enchevêtrements.
N_{pb} : nombre de segments de Kuhn entre points de branchement ou points de réticulation.
N_n : degré de polymérisation moyen en nombre.
N_w : degré de polymérisation moyen en poids.
N_z : degré de polymérisation moyen en z.
N_G : degré de polymérisation de Ginzburg.
$\tilde{p}$: indice du mode.
p : extension de la réaction, ou probabilité de réaction.
p_c : probabilité critique ou seuil de percolation.
p_G : probabilité de Ginzburg.
p_I, p_R, p_T : pressions engendrées par les ondes incidente, réfléchie et transmise.
$P(*, **)$: probabilité par unité de volume de trouver pour une chaîne de * segments, un écart entre extrémités de **.
P_{gel} : fraction de gel.
P_{sol} : fraction de sol.
$\vec{P} = (P_1, P_2, P_3)$: vecteur unitaire donnant la polarisation de l'onde.
q : indice du moment de la fonction de distibution.
$\vec{r_i}$: vecteur position du i^{ième} monomère de la chaîne moléculaire.
$\vec{r_g}$: vecteur position du centre de masse de la chaîne moléculaire.
$\vec{r_{ij}}$: vecteur unité dans la direction $(\vec{r_i} - \vec{r_j})$.
r : distance entre deux monomères ou rapport stœchiométrique.
r_c : rapport stœchiométrique critique.
r_r : rapport de réduction.
r^* : coefficient de réflexion complexe dans le cas d'une réflexion à l'interface LR/matériau.
r^*_{air} : coefficient de réflexion complexe dans le cas d'une réflexion à l'interface LR/air.
r_0 : module du coefficient de réflexion.
r_p : rayon du point considéré pour les essais rhéologiques.
R : écart entre extrémités ou constante des gaz parfaits.
R_g : rayon de la sphère contenant un objet de masse M ; rayon de giration.
R_{Max} : distance entre extrémités de la chaîne moléculaire, pour une extension maximum.
R_H : rayon hydrodynamique.
R_p : rayon des plateaux des rhéomètres.
s : exposant critique statique.
S : entropie.
S_0 : constante entropique.
$\breve{S}$: dureté du gel.
dS : élément de surface.
t : exposant critique statique ou temps.

t^* : coefficient complexe de transmission.
Δt : décalage temporel apparent.
T : température.
T_g : température de transition vitreuse.
T_f : température de fusion.
T_0 : température de référence.
$\vec{T} = T_i$: force subie par l'élément de surface dS.
u : exposant critique dynamique.
$\vec{u} = (u_1, u_2, u_2)$: vecteur position du point courant.
v : vitesse relative d'une chaîne dans un solvant.
$\vec{V}(\vec{u}, t)$: vitesse particulaire, dans le sens des $\vec{u}$ positifs.
$\vec{V} = (V_1, V_2, V_3)$: vecteur vitesse du point courant.
V_I : vitesse de l'onde incidente.
V_R : vitesse de l'onde réfléchie.
$V_{R,air}$: vitesse de l'onde réfléchie à l'interface LR/air.
$V_{R,m}$: vitesse de l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau.
V_T : vitesse de l'onde transmise.
W : amplitude de l'onde transverse.
W_I : amplitude de l'onde incidente.
W_R : amplitude de l'onde réfléchie.
$W_{R/m}$: amplitude de l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau.
$W_{R/air}$: amplitude de l'onde réfléchie à l'interface LR/air.
W_T : amplitude de l'onde transmise.
x : coordonnée curviligne le long d'une chaîne linéaire.
$\vec{x_1}$, $\vec{x_2}$, $\vec{x_2}$: vecteurs unitaires orthogonaux définissant un repère.
$X_{\tilde{p}}(t)$: coordonnées normales.
$X_{\tilde{p}0}$: constante associée aux coordonnées normales.
$\bar{z}$: exposant critique dynamique.
z : exposant critique dynamique.
z_{max} : constante de la fonction de coupure dans la théorie de la percolation.
Z : probabilité qu'une fonction réagisse avec un amas de taille finie.
$Z^* = Z' + jZ''$: impédance acoustique transverse.
Z_1^*, $Z_2^\star$: impédances acoustiques transverses des milieux 1 et 2.
Z_m^* : impédance acoustique transverse du matériau à caractériser.
Z_{LR}^* : impédance acoustique transverse de la ligne à retard.

α : atténuation transverse.
α_l : coefficient de dilatation de la ligne à retard.
β : exposant critique.
δ : angle de perte.
δ_{ij} : symbole de Kronecker.
ϵ : distance relative au seuil.
ϵ_G : critère de Ginzburg.
$\breve{\underline{\underline{\epsilon}}} = \breve{\epsilon}_{ij}$: tenseur des déformations infinitésimales.
$\breve{\epsilon}_0$: amplitude maximale de la déformation imposée pour les essais rhéologiques.
$\breve{\epsilon}(t)$: déformation imposée en fonction du temps pour les essais rhéologiques.
$\phi^\star$: fraction volumique de recouvrement.

$\Phi_{\tilde{p}}(x)$: modes normaux.
φ : différence de phase entre les ondes incidente et réfléchie.
$\bar{\varphi}$: angle de rotation interne.
γ : exposant critique.
$\Gamma(*)$: fonction gamma.
$\vec{\Gamma} = (\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3)$: vecteur accélération du point courant.
η : exposant critique.
η_0 : viscosité en régime permanent.
η_∞ : un des paramètres d'Arrhénius.
ι : longueur de coupure interne.
λ : un des coefficients de Lamé.
λ^* : un des coefficients de Lamé complexe.
$\tilde{\lambda}$: longueur d'onde.
Λ : longueur de coupure externe.
ν : exposant de volume exclu ou de gonflement.
$\breve{\nu}$: coefficient de Poisson.
θ_I : phase de l'onde incidente.
$\theta_{R/air}$: phase de l'onde réfléchie à l'interface LR/air.
$\theta_{R/m}$: phase de l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau.
$\Delta\theta$: différence de phase entre l'onde réfléchie à l'interface LR/air et l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau.
$\bar{\theta}$: angle de valence.
$\theta(\vec{u}, t)$: phase de l'onde se propageant dans le sens des $\vec{u}$ positifs.
Θ : paramètre de Ginzburg.
ϑ : exposant critique.
ρ : masse volumique.
σ : exposant critique.
$\breve{\sigma}$: contrainte.
$\breve{\sigma}(t)$: contrainte résultante en fonction du temps pour les essais rhéologiques.
$\breve{\sigma}_0$: amplitude maximale de la contrainte résultante en fonction du temps pour les essais rhéologiques.
$\underline{\underline{\breve{\sigma}}} = \breve{\sigma}_{ij}$: tenseur des contraintes.
τ : exposant critique de Fisher ou de polymolécularité.
$\tau_{\tilde{p}}$: temps de relaxation associé au mode $\tilde{p}$ des coordonnées normales.
τ_1 : temps de relaxation le plus long.
τ_N : temps de relaxation le plus court.
τ_0 : temps de relaxation du plus petit amas fractal.
$\tau^\star$: temps de relaxation du plus grand amas fractal.
τ_R : temps de relaxation d'une chaîne polymère.
τ_n : temps de relaxation d'une partie de polymère de n segments.
τ_{Max} : temps de relaxation le plus long.
$\omega = 2\pi f_r$: fréquence angulaire.
ω_0 : fréquence de coupure.
ω_g : fréquence de transition vitreuse.
$\omega^\star$: fréquence de croisement.
$\Omega(R)$: nombre de conformations que peut adopter une chaîne de degré de polymérisation N.

ψ : angle d'incidence.
ξ : rayon de giration de l'amas caractéristique, ou longueur de corrélation.
ξ_G : longueur de corrélation de Ginzburg.
ζ : coefficient de friction monomère.
$\zeta_{\tilde{p}}$: coefficient de friction relatif au mode $\tilde{p}$.

Introduction

Les gels chimiques sont des gels pour lesquels la connectivité est assurée par réaction chimique entre précurseurs, se traduisant par la formation de liaisons covalentes. La gélification dont il est question dans ces travaux est donc un processus irréversible traduisant le passage d'une phase liquide (sol) à une phase solide (gel). Cette transition de phase, dite transition sol-gel, a été étudiée tout d'abord par Flory-Stockmayer dans les années 50, puis par de Gennes et Stauffer dans les années 70. Ces derniers ont proposé de la décrire comme une transition de percolation caractérisée par des exposants critiques universels.

Dans la littérature, les propriétés statiques des gels chimiques semblent être correctement décrites par la théorie de percolation. En revanche, les propriétés dynamiques et en particulier, les propriétés viscoélastiques de ces gels présentent une grande variété de comportements à la transition sol-gel.

Les polymères polydiméthylsiloxanes (PDMS) constituent, d'un point de vue fondamental, des systèmes gélifiant modèles qui permettent de développer des études aussi bien structurales que dynamiques, grâce à des échantillons stables à différents degrés de connectivité allant de l'état sol à l'état gel.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la structure chimique des précurseurs sur les propriétés dynamiques des polymères à la transition sol-gel. Pour cela, nous allons étudier deux systèmes PDMS, chacun synthétisé à partir d'un même prépolymère divinylé et d'un réticulant SiH. Les deux réticulants de cette étude ont été choisis de même fonctionnalité mais de structure chimique différente. Autour du point de gel, le caractère fractal des gels polymères conduit à un comportement dynamique autosimilaire. Cette fractalité n'est valable que sur une certaine plage de fréquences limitée par une coupure externe (qui tend vers zéro au point de gel) et une coupure interne définie par ω_0. Nous chercherons à mettre en évidence l'influence de la structure chimique à la fois sur le comportement viscoélastique basses fréquences et sur la coupure interne ω_0. Pour l'étude basses fréquences, les méthodes classiques de rhéologie seront utilisées. La cristallisation, caractéristique des précurseurs de nos gels PDMS, limite l'application du principe d'équivalence temps-température en vue d'agrandir la fenêtre fréquentielle étu-

diée. L'étude hautes fréquences nécessite donc la mise au point d'une nouvelle méthode de caractérisation acoustique. Cette méthode sera tout d'abord validée sur un matériau étalon, le miel, qui présente également une transition de phase de cristallisation.

Les deux gels PDMS de cette étude viennent également compléter une série structurale de cinq PDMS, étudiée par Tixier [98]. Nous proposerons alors une analyse globale de l'ensemble des travaux afin d'apporter une interprétation générale des résultats sur l'influence des paramètres moléculaires sur le comportement dynamique critique en relation avec les mécanismes de croissance et d'agrégation des gels.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des propriétés statiques des polymères linéaires et branchés. C'est dans ce chapitre que sont introduites les deux approches classiques de la gélification : la percolation critique et la vulcanisation. En fin de chapitre sont présentés les principaux modèles d'agrégation théoriques développés dans la littérature.

Le chapitre 2 décrit les propriétés dynamiques des gels polymères linéaires et branchés. Dans un premier temps, nous décrirons les deux principaux modèles introduits pour décrire la viscoélasticité des polymères linéaires : modèle de Rouse et modèle de Zimm. Puis nous développerons les modèles de la viscoélasticité autosimilaire caractéristiques des polymères branchés à la transition critique, en distinguant deux cas, celui des polymères monomoléculaires et celui des polymères polymoléculaires.

Le chapitre 3 présente les deux types de matériaux intervenant dans cette étude. Tout d'abord nous décrirons la structure chimique ainsi que les conditions de synthèse des gels PDMS, puis nous présenterons le matériau étalon (miel) utilisé pour la validation de la méthode de caractérisation acoustique.

Le chapitre 4 est consacré au développement théorique et expérimental de la méthode de caractérisation acoustique mise au point au cours de cette étude. Cette nouvelle méthode a été développée en vue de déterminer les propriétés dynamiques hautes fréquences des deux matériaux d'étude : le miel (matériau étalon) et les gels PDMS.

Le chapitre 5 rassemble enfin l'ensemble des résultats obtenus sur ces deux types de matériaux. Le couplage des données rhéologiques et acoustiques obtenues pour le miel conduit à une caractérisation dynamique de ce matériau sur une large gamme de fréquences. Nous présenterons ensuite l'étude rhéologique des propriétés viscoélastiques des gels PDMS autour de la transition sol-gel. Cette étude permet la détermination des valeurs des exposants critiques caractéristiques de nos polymères. Cette analyse permettra de remonter, sur la base du modèle de Rouse fractal, aux valeurs de l'exposant statique D_f, dimension fractale à la transition sol-gel. Sur les deux gels polymères de cette étude, nous montrerons que les exposants critiques u et les dimensions fractales D_f obtenus sont les mêmes. Les caractéristiques moléculaires du polymère déterminent un certain rapport N_{pb}/N_e, où N_{pb} et N_e sont respectivement les nombres de segments de Kuhn entre points de branchement et entre enchevêtrements. D'après nos premiers résultats et une analyse globale des résultats obtenus pour l'ensemble des polymères, nous établirons un lien entre ce rapport N_{pb}/N_e et le processus d'agrégation, associé à une dimension fractale et un comportement critique. Nous montrerons enfin qu'il n'a pas été possible de déterminer la coupure interne par la méthode acoustique mise au point, nous discuterons alors l'applicabilité de notre méthode de caractérisation ultrasonore aux gels PDMS de cette étude. Nous verrons ainsi les modifications nécessaires sur le dispositif expérimental pour permettre la caractérisation hautes fréquences de tels matériaux.

CHAPITRE

1

Propriétés statiques des gels polymères

La transition sol-gel est caractérisée par des exposants critiques universels. D'un point de vue statique, la structure des gels chimiques à la transition sol-gel est fractale, caractérisée par un paramètre particulier : la dimension fractale.

Les systèmes donnant lieu à ce phénomène de percolation sont généralement regroupés en deux classes d'universalité, correspondant aux limites critique (percolation) et champ moyen (vulcanisation) de la théorie de percolation. La percolation s'applique à la polymérisation de petits monomères multifonctionnels ou de longues chaînes polymères en solution. La vulcanisation, décrite par Flory-Stockmayer [33–35,96,97] s'applique elle à la réticulation de longues chaînes polymères. Ces deux théories font intervenir des relations d'échelle dont les expressions générales sont les mêmes, seules les valeurs des exposants critiques varient d'une théorie à l'autre.

Il existe une transition entre le comportement en champ moyen loin du point de gel, et le comportement critique proche du point de gel. Cette transition est caractérisée par le critère de Ginzburg, qui permet une définition du domaine de validité de chacune des deux théories.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les caractéristiques principales des objets fractals. Nous verrons ensuite l'approche classique de Flory décrivant la conformation des chaînes polymères linéaires, avant d'aborder l'étude de la structure et de la distribution en taille des polymères branchés. Au cours de cette partie, nous présenterons les principales relations d'échelle intervenant dans les deux théories, percolation et vulcanisation, ainsi que les valeurs des exposants critiques associées à chacune d'entre elles, puis nous présenterons le critère de Ginzburg. Finalement, nous rappellerons les principaux modèles d'agrégation développés dans la littérature.

1.1 Les fractales

Les mathématiciens connaissent depuis longtemps des objets invariants d'échelle : tapis de Sierpinski (figure 1.1), île de von Koch... C'est l'émergence de la notion d'invariance d'échelle en physique et sa réalité expérimentale qui ont finalement apporté un grand intérêt à ces notions, et suscité de nombreux travaux, aussi bien en mathématiques qu'en physique. Le résultat est une nouvelle géométrie : la géométrie fractale.

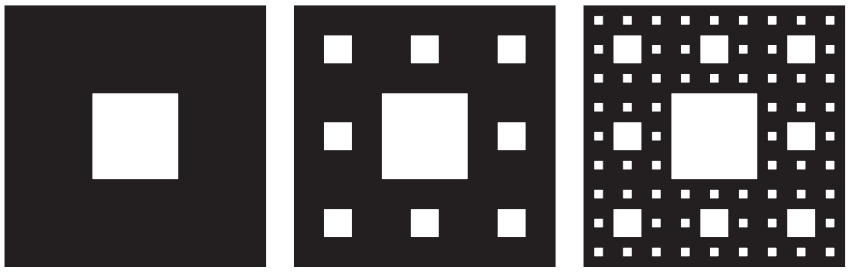


FIG. 1.1 – Construction du tapis de Sierpinski (3 itérations représentées). La dimension fractale correspondante est $D_f \approx 1,89$.

Le concept de fractale a été introduit dans les années 70 par le mathématicien Benoît Mandelbrot [60, 61]. Mandelbrot a ainsi montré la réalité, l'universalité et l'applicabilité de la géométrie fractale. D'après lui, une géométrie fractale est définie comme « une description uniforme d'un phénomène naturel non uniforme » qui obéit à une loi en puissance où la masse M contenue dans une sphère centrée sur un point de l'objet et son rayon R_g, sont tels que :

$$M \propto R_g^{D_f}. \tag{1.1}$$

Cette relation, introduite ici pour le cas tridimensionnel, est valable quelque soit la dimension de l'espace d. L'exposant D_f, dimension fractale, doit être plus petit ou égal à la dimension de l'espace. Il correspond à la capacité d'un objet à remplir l'espace : plus la valeur de cet exposant est faible, plus le volume de la structure considérée contient d'espaces vides. Dans le cas $D_f \approx d$, on parle alors d'objet compact.

On appelle « fractale auto-similaire » tout objet dont la structure reste invariante par changement d'échelle ; on parle aussi d'invariance par homothétie ou similitude interne. La structure apparaît semblable « de près comme de loin », c'est-à-dire quelle que soit l'échelle [21, 40] :

$$M\left(aR_g\right) \propto \left(aR_g\right)^{D_f} = a^{D_f} R_g^{D_f}. \tag{1.2}$$

Ce qui conduit, dans le cas général, à :

$$M\left(aR_g\right) \propto a^{D_f} M\left(R_g\right). \tag{1.3}$$

Deux objets, dont le rapport de rayon vaut a, ont un rapport de masse égal à a^{D_f}. Le type de fractales présenté sur la figure 1.1 correspond aux fractales régulières ou déterministes. Les fractales que l'on trouve dans la nature sont généralement irrégulières ou désordonnées ; les objets ne sont auto-similaires que statistiquement, mais ce fait ne change pas la loi de puissance (1.1) introduite, à condition de considérer des moyennes statistiques.

En pratique, il existe toujours des longueurs caractéristiques limites en-dessous et au-dessus desquelles l'objet ne peut plus être décrit comme fractal. Ces longueurs sont appelées « longueurs de coupure ». L'invariance d'échelle n'existe donc que pour une gamme limitée de distances :

$$\iota << R_g << \Lambda. \tag{1.4}$$

Λ est la coupure macroscopique (ou coupure externe) due, suivant le cas, à la taille de l'échantillon, à des effets de gradients... et ι est la coupure à une distance microscopique (ou coupure interne) due au pas du réseau, aux tailles moléculaires...

Dans le cas d'objets fractals construits de façon déterministe, par reproduction d'un motif donné (générateur), où à chaque itération, a sous-motifs sont ajoutés dans un rapport de réduction r_r des échelles de taille, la proportionnalité (1.1) est exacte et le passage du premier au deuxième niveau suffit pour calculer D_f :

$$D_f = \frac{\log(a)}{\log\left(\frac{1}{r_r}\right)}. \tag{1.5}$$

Dans l'exemple du tapis de Sierpinski (figure 1.1), où la dimension de l'espace est $d = 2$, 8 sous-tapis de taille 3 fois plus petite sont rajoutés à la deuxième itération : $a = 8$, $r_r = 1/3$. La dimension fractale, pour le cas bidimensionnel, est alors donnée par : $D_f = \log(8) / \log(3) \approx 1,89$.

Jusque là, n'étaient considérées que les fractales dites auto-similaires isotropes, pour lesquelles les propriétés géométriques sont identiques dans toutes les directions de l'espace.

Les fractales auto-affines constituent une généralisation des fractales auto-similaires [61]. Les similitudes sont remplacées par des fonctions affines quelconques. Il en résulte des rapports de contraction différents suivant la direction de l'espace et des figures géométriques présentant encore une sorte d'auto-similarité, mais anisotrope.

Les multifractales constituent une extension de la géométrie fractale actuellement très étudiée. Il ne s'agit plus de caractériser la structure géométrique globale d'un objet au moyen d'une dimension unique, mais d'aller vers une caractérisation géométrique d'une mesure hétérogène, définie sur cet objet, par un « spectre » de dimensions fractales [91]. La plus grande de ces dimensions fractales traduit le comportement asymptotique de la masse totale.

1.2 Polymères linéaires

Une chaîne polymère est caractérisée par le nombre de liaisons n_ℓ qui la constitue. Toutes les liaisons sont supposées de même longueur ℓ.

1.2.1 Chaîne idéale

Une chaîne idéale est décrite comme une chaîne sans interaction entre monomères situés le long de la chaîne, et ce, même s'ils se rapprochent dans l'espace. On distingue au sein d'une même chaîne deux types de mouvement (figure 1.2) : un mouvement de

rotation autour de l'angle interne $\bar{\varphi}$ et un mouvement de rotation autour de l'angle de valence $\bar{\theta}$.

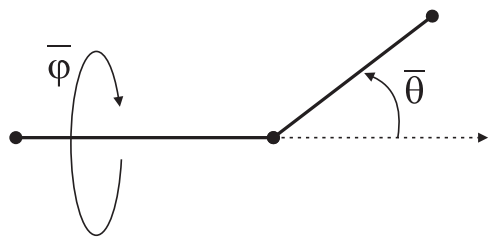


FIG. 1.2 – Représentation de deux segments où $\bar{\varphi}$ est l'angle de rotation interne et $\bar{\theta}$ l'angle de valence.

On peut alors considérer différents cas :
- Cas d'une chaîne dite « librement jointe » : les deux rotations sont libres (modèle gaussien).
- Cas d'une chaîne dite « à rotations libres » : le rayon de valence est considéré comme fixe, seules les rotations internes sont possibles.
- Cas d'une chaîne dite « à rotations gênées » : les deux rotations sont possibles mais avec des contraintes.

Une des façons les plus simples pour définir une chaîne polymère flexible idéale consiste à la décrire par une « marche aléatoire brownienne » ou « marche au hasard ». La chaîne librement jointe est assimilée à un système mécanique articulé sans aucune restriction : les monomères n'ont aucune orientation privilégiée et sont considérés comme « fantômes » (sans volume), pouvant se couper ou occuper la même position en même temps. Une telle chaîne peut être considérée comme un ensemble de n_ℓ liaisons de même longueur ℓ mais de directions quelconques. On retrouve une description détaillée d'un tel système dans un grand nombre de références [22, 87].

La densité de probabilité par unité de volume de trouver, pour une chaîne de n_ℓ segments, un écart entre extrémités R est, en première approximation, une loi gaussienne :

$$P(n_\ell, R) = (\frac{3}{2\pi n_\ell \ell^2})^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2n_\ell \ell^2}\right). \tag{1.6}$$

La valeur quadratique moyenne de l'écart entre extrémités est alors donnée par l'expression :

$$\left\langle R^2 \right\rangle = n_\ell \ell^2. \tag{1.7}$$

En notant $(\vec{r}_i)_{i=1..n_\ell}$ la position des n_ℓ monomères de la chaîne, le rayon de giration est défini par :

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{n_\ell} \left\langle \sum_{i=1}^{n_\ell} |\vec{r}_i - \vec{r}_g|^2 \right\rangle = \frac{1}{2n_\ell^2} \left\langle \sum_{i,j}^{n_\ell} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 \right\rangle, \tag{1.8}$$

où $\vec{r}_g$ est la position du centre de masse de la chaîne : $\vec{r}_g = n_\ell^{-1} \sum_{i=1}^{n_\ell} \vec{r}_i$. Le rayon de giration est ainsi le rayon de la sphère de centre $\vec{r}_g$, ayant le même moment d'inertie que la chaîne si sa masse totale M est répartie sur sa surface (figure 1.3). Le rayon de giration

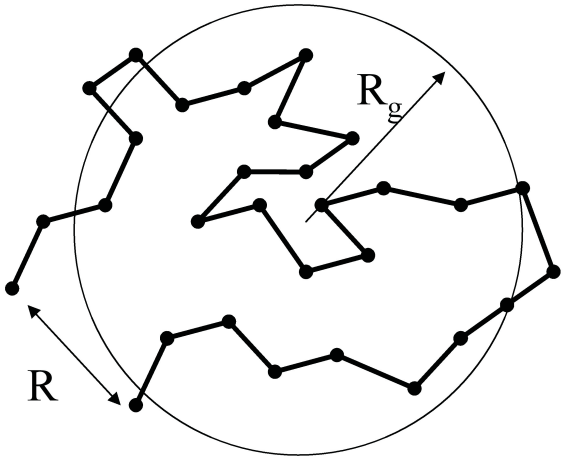


FIG. 1.3 – Pelote statistique avec R l'écart entre extrémités et R_g le rayon de giration.

définit aussi la longueur moyenne de connexité (soit la moyenne de la distance qui sépare deux monomères de la chaîne).

Finalement, dans le cas d'un mouvement brownien, et pour $n_\ell \to \infty$, la moyenne quadratique du rayon de giration R_g peut s'écrire :

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle = \frac{n_\ell \ell^2}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}. \tag{1.9}$$

Pour une longue chaîne, le rapport $\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} = \frac{1}{6}$ est donc « universel », il ne dépend pas de la microstructure chimique de la chaîne qui intervient à travers ℓ^2.

On remarque que le nombre total de liaisons varie comme le carré de l'écart entre extrémités (équation (1.7)). La masse totale de la chaîne étant directement proportionnelle au nombre de liaisons, il est possible d'écrire :

$$M \propto R_g^2. \tag{1.10}$$

Par analogie avec l'équation (1.1), on définit ici une chaîne idéale comme un objet fractal de dimension fractale $D_f = 2$. Les particules de cet objet pouvant s'interpénétrer, cette loi de puissance reste vraie pour toute dimension de l'espace. La dimension fractale d'une marche aléatoire est donc toujours égale à 2, quelque soit la dimension d de l'espace considéré.

Dans le cas d'une chaîne à rotations libres (figure 1.4), l'angle de valence $\bar{\theta}$ est fixe et chaque lien peut tourner librement suivant l'angle interne $\bar{\varphi}$.

Comme pour la chaîne idéale, on peut montrer que la valeur quadratique moyenne de l'écart entre extrémités est proportionnelle au nombre de segments, mais dans ce cas, sa valeur est donnée par [26, 87] :

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \frac{1 + \cos\bar{\theta}}{1 - \cos\bar{\theta}} n_\ell \ell^2. \tag{1.11}$$

On remarque ainsi que l'absence de liberté de rotation des liaisons a pour effet d'augmenter la distance quadratique moyenne entre extrémités de la chaîne.

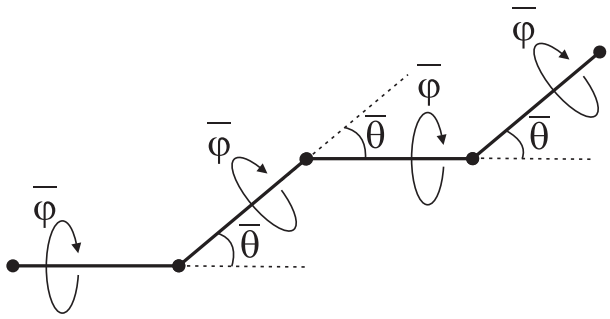


FIG. 1.4 – Chaîne à rotations libres pour laquelle $\bar{\theta}$ est fixe et $\bar{\varphi}$ libre.

Un autre modèle, conduisant à une chaîne à rotations gênées, suppose les angles de valence constants et les angles de rotation interne indépendants mais « gênés » par différents potentiels. Ce modèle à rotations gênées prévoit un écart entre extrémités tel que [87] :

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \left(\frac{1+\cos\bar{\theta}}{1-\cos\bar{\theta}} \right) \left(\frac{1+\langle\cos\bar{\varphi}\rangle}{1-\langle\cos\bar{\varphi}\rangle} \right) n_\ell \ell^2, \tag{1.12}$$

où $\langle\cos\bar{\varphi}\rangle$ est la valeur moyenne du cosinus de l'angle de rotation interne $\bar{\varphi}$.

1.2.2 Segment de Kuhn

Une chaîne polymère flexible adopte une configuration de type pelote statistique (figure 1.3) définie par son diamètre moyen (rayon de giration) R_g et son écart entre extrémités R. La flexibilité d'une telle chaîne peut être limitée comme nous venons de le voir par un certain nombre de paramètres (angle de rotation interne fixe, angle de valence fixe,...). Toutefois, les conformations statistiques d'une chaîne peuvent être modélisées, à partir d'une marche aléatoire, en renormalisant les unités de la taille et du nombre de monomères constituant la chaîne polymère. Le segment statistique de Kuhn est ainsi défini comme la plus petite séquence physique de monomères, le long de la chaîne, au-delà de laquelle la molécule peut être considérée comme librement jointe. On note b la longueur de Kuhn, et N le nombre de segments de Kuhn dans le polymère, N définit alors le degré de polymérisation de Kuhn du polymère.

La distance entre extrémités et le rayon de giration peuvent ainsi s'écrire (équations (1.7) et (1.9)) :

$$\left\langle R^2 \right\rangle = Nb^2 \tag{1.13}$$

et

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle = \frac{Nb^2}{6}. \tag{1.14}$$

Le rapport

$$C_\infty \equiv \frac{Nb^2}{n_\ell \ell^2} \tag{1.15}$$

est une grandeur supérieure à 1 qui traduit la raideur de la chaîne polymère. Plus ce paramètre est grand, plus la chaîne polymère occupe d'espace par rapport au cas particulier d'une chaîne idéale. Ce paramètre est appelé « rapport de Flory » et peut être calculé

à partir de la structure locale de la chaîne. La distance entre extrémités et le rayon de giration s'écrivent alors [35] :

$$\left\langle R^2 \right\rangle = C_\infty n_\ell \ell^2 \tag{1.16}$$

et

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle = \frac{1}{6} C_\infty n_\ell \ell^2. \tag{1.17}$$

La distance entre extrémités pour une extension maximum de la chaîne peut s'exprimer en fonction des paramètres de Kuhn (N et b) :

$$R_{Max} = Nb, \tag{1.18}$$

ou en fonction des paramètres moléculaires (n_ℓ et ℓ) [23, 86] :

$$R_{Max} = e n_\ell \ell. \tag{1.19}$$

$e = \cos\frac{\bar{\theta}}{2}$ est alors une constante proche de 1 qui caractérise la projection d'une liaison chimique sur l'axe reliant les deux extrémités de la chaîne.

Finalement, la chaîne équivalente est composée de :

$$N = \frac{R_{Max}^2}{C_\infty n_\ell \ell^2} \tag{1.20}$$

segments de Kuhn de longueur :

$$b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{Max}} = \frac{C_\infty n_\ell \ell^2}{R_{Max}} = \frac{C_\infty \ell}{e}. \tag{1.21}$$

Le nombre de segments de Kuhn N, en combinant les équations (1.18), (1.19), (1.20) et (1.21), et en faisant l'approximation $e = 1$, peut alors s'écrire :

$$N = \frac{n_\ell}{C_\infty}. \tag{1.22}$$

Dans la littérature, il est plus courant d'exprimer le nombre de segments de Kuhn en fonction de la masse molaire M_0 d'une unité monomère. En considérant qu'une unité monomère contient n_0 liaisons, le nombre total de liaisons dans la chaîne s'écrit alors : $n_\ell = \frac{n_0 M}{M_0}$, ce qui conduit à l'expression [58] :

$$N = \frac{n_0}{M_0 C_\infty} M. \tag{1.23}$$

Ainsi, le degré de polymérisation défini par N est directement proportionnel à la masse molaire du polymère.

1.2.3 Chaîne réelle, marche auto-évitante

Nous venons de voir le cas de chaînes idéales, où les interactions entre monomères séparés de plusieurs liaisons le long de la chaîne sont ignorées. Pour prendre en compte ces interactions, il faut estimer le nombre de contacts monomère-monomère existant pour une même chaîne. Ce nombre dépend de la probabilité, pour un monomère donné, d'être

en contact avec un autre monomère ; dans une approximation en champ moyen, cette probabilité est donnée par la fraction volumique de recouvrement $\phi^\star$ [87] :

$$\phi^\star \approx b^d \frac{N}{R^d}. \tag{1.24}$$

Le nombre de contacts entre deux monomères éloignés l'un de l'autre le long de la chaîne, mais proches dans l'espace est alors donné par : $N\phi^\star$.

La marche auto-évitante est un modèle permettant de rendre compte de ces interactions, elle est l'équivalent d'une marche aléatoire où l'on ne peut pas aller deux fois sur le même point. On parle d'effet de « volume exclu » (figure 1.5).

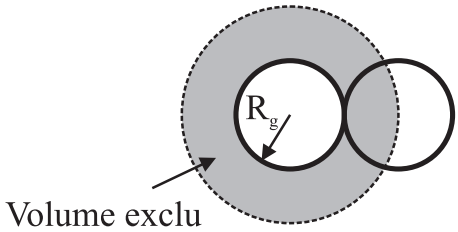


FIG. 1.5 – Représentation du paramètre de volume exclu dans le cas de deux sphères de volume identique, et de rayon R_g.

La distance entre extrémités ou le rayon de giration ne varient alors plus comme la racine carré du nombre de segments, mais suivant la relation [86] :

$$R \approx N^\nu b, \tag{1.25}$$

où ν est un nouvel exposant dit « de volume exclu », quelques fois appelé aussi exposant « de gonflement ». L'effet de l'auto-évitement est d'accroître le volume de la chaîne polymère par rapport au cas d'une chaîne idéale décrite par une marche aléatoire. Quantitativement, cette propriété se modélise par une interaction infiniment répulsive, dont la portée est le diamètre de la zone d'exclusion (figure 1.5).

On peut alors considérer la chaîne polymère comme une fractale aléatoire de dimension fractale $D_f = \frac{1}{\nu}$. Des calculs numériques, pour une approximation de Flory, donnent $D_f = 1,33$ en 2 dimensions, et $D_f = 1,66$ en 3 dimensions [86]. Cette théorie peut être étendue à des espaces de dimension supérieure à 3 ; on peut montrer que D_f devient alors constante et égale à 2 pour $d \geq 4$ [45]. La dimension de l'espace $d_c = 4$ est appelée « dimension critique supérieure ». Pour des dimensions de l'espace supérieures à $d_c = 4$, le volume exclu n'a plus d'influence. La chaîne polymère se comporte alors comme une marche aléatoire pure.

1.3 Polymères branchés

Si tous les monomères constituant le polymère sont identiques, on parle alors d'« homopolymères ». La physique de telles chaînes homogènes est déjà très riche [22,26,34,41]. Si le polymère est formé de monomères différents, on parle de « copolymères ». On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents

monomères. Dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère « statistique » où les différents monomères se mélangent suivant des lois statistiques. Les propriétés mécaniques sont alors moyennées.

Dans l'étude des polymères branchés, deux paramètres fondamentaux traduisant la structure statique sont introduits : le nombre de segments de Kuhn entre points de branchement ou points de réticulation N_{pb} et le nombre de segments de Kuhn entre enchevêtrements N_e (figure 1.6). Ces grandeurs sont proportionnelles au nombre de segments de Kuhn N contenus dans le polymère. Les expressions de N_{pb} et N_e sont données par une relation similaire à celle de N (équation (1.23)) :

$$N_{pb} = \frac{n_0}{M_0 C_\infty} M_{pb}, \tag{1.26}$$

$$N_e = \frac{n_0}{M_0 C_\infty} M_e, \tag{1.27}$$

où M_{pb} et M_e sont respectivement les masses molaires entre points de branchement et entre enchevêtrements.

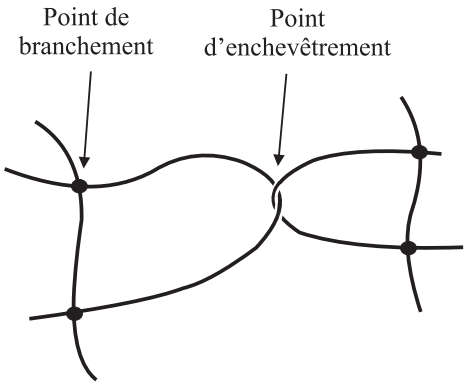


FIG. 1.6 – Illustration des points de branchement et d'enchevêtrement dans un réseau polymère.

1.3.1 Gélification

Soit un système chimique formé initialement d'unités monomères qui ont chacune la possibilité de se lier, par des liaisons covalentes et aléatoirement, à f molécules voisines. f est alors appelée « fonctionnalité » des monomères. Le degré d'avancement de la réaction (ou probabilité de réaction) notée p, est définie comme la fraction possible de liens formés à un instant donné. Au cours de la réaction, p prend des valeurs de 0 à 1 (cette probabilité est la même quelle que soit la molécule considérée). L'architecture d'un polymère est déterminée par sa fonctionnalité moyenne f. Suivant les valeurs de f, il apparaît plusieurs situations :

- $f < 2$: il n'y a pas de formation de macromolécule.
- $f = 2$: les macromolécules formées sont linéaires.
- $f > 2$: les macromolécules formées peuvent présenter différentes architectures. C'est le cas des polymères dits branchés ou réticulés.

La gélification est définie comme étant la transition entre un système totalement soluble formé de macromolécules de taille finie, et un système hétérogène formé de deux phases : une soluble (le sol) et une insoluble (le gel).

On appelle « amas », « polymère » ou encore « N-mère » un ensemble de monomères reliés les uns aux autres par des liaisons chimiques, le cas du « N-mère » faisant référence plus précisément à un polymère de degré de polymérisation N. Le seuil de percolation p_c est la valeur de p pour laquelle la taille du plus grand amas tend vers l'infini, ce qui se traduit ici par un amas qui s'étend d'un bord à l'autre du milieu, quelle que soit la taille du milieu considéré. On parle du « point de gel » ou de « transition sol-gel ».

En-dessous du point de gel ($p < p_c$), le système est un mélange polymoléculaire de polymères branchés définissant la phase sol. Au-dessus du point de gel ($p > p_c$), le système est un mélange polymoléculaire de polymères branchés, mais dans ce cas, il existe un amas dit de taille « infinie » reliant un bout à l'autre du milieu. Cette structure est appelée gel. L'évolution d'un état à un autre est schématisée par la figure 1.7.

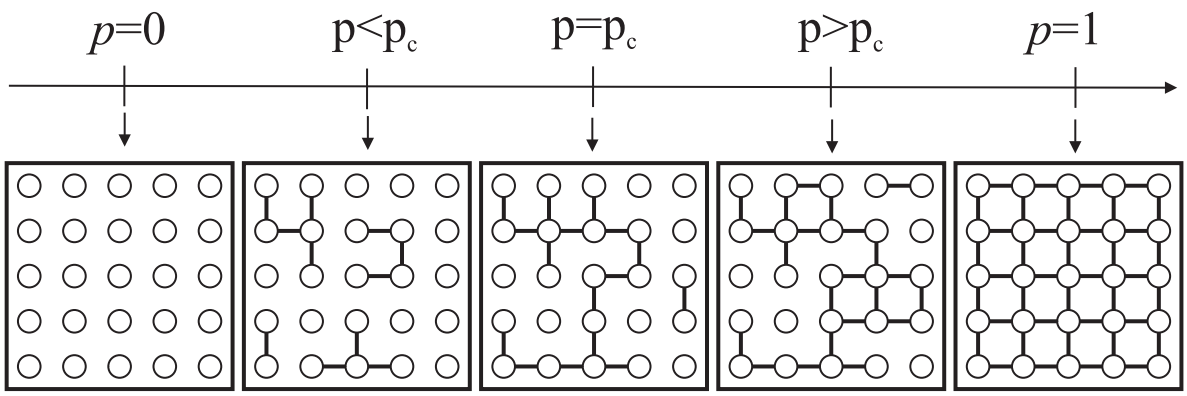


FIG. 1.7 – Schéma de la réticulation pour des valeurs de p allant de 0 à 1, dans le cas d'une percolation dite de liens.

On définit alors la distance relative au seuil comme [94] :

$$\epsilon = \frac{p - p_c}{p_c}. \tag{1.28}$$

La plupart du temps, sauf en cas d'indication contraire, il faut comprendre par ϵ la valeur absolue de la distance relative au seuil. Ainsi, à une extension ϵ donnée, est associée une probabilité p.

En pratique, la transition sol-gel est caractérisée par une divergence de la viscosité η_0 de la phase sol en-dessous du point de gel et l'apparition d'un module élastique G_0 associé à la phase gel au-dessus du point de gel, comme illustré par la figure 1.8.

Au cours de la transition sol-gel, les propriétés viscoélastiques sont donc fonction de ϵ. En-dessous du point de gel ($p < p_c$), le polymère est un liquide viscoélastique caractérisé par une viscosité à fréquence nulle η_0 qui augmente au fur et à mesure de la croissance des amas, pour diverger et devenir infinie au point de gel [95] :

$$\eta_0 \propto \epsilon^{-s}. \tag{1.29}$$

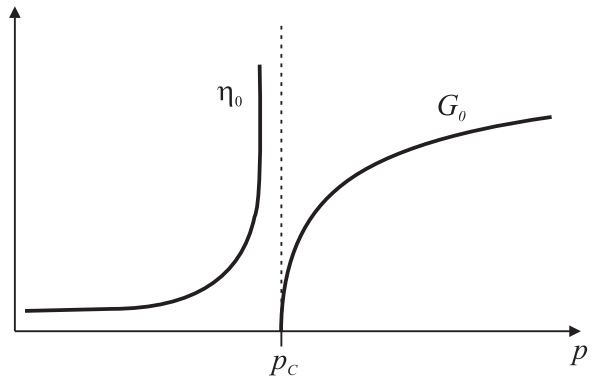


FIG. 1.8 – Représentation du comportement de la viscosité η_0 et du module élastique G_0 autour du point de gel ($p = p_c$).

Au-dessus du point de gel ($p > p_c$), le polymère est alors un solide viscoélastique caractérisé par un module élastique G_0 à fréquence nulle qui croît suivant la loi de puissance [95] :

$$G_0 \propto \epsilon^t. \tag{1.30}$$

G_0 et η_0 sont des grandeurs caractéristiques du polymère étudié. s et t sont des exposants dits statiques. D'après la littérature, ces exposants ne sont pas universels et semblent dépendre de la structure moléculaire du réseau en formation [3, 4, 6, 17, 62, 63, 73, 78, 86, 88, 100].

Expérimentalement, Nicolai *et al.* [73] ont mis en évidence ce comportement autour du point de gel pour un gel polyuréthane. Leur résultat est donné par la figure 1.9, ils aboutissent aux exposants : $s = 1,4$ et $t = 2,4$.

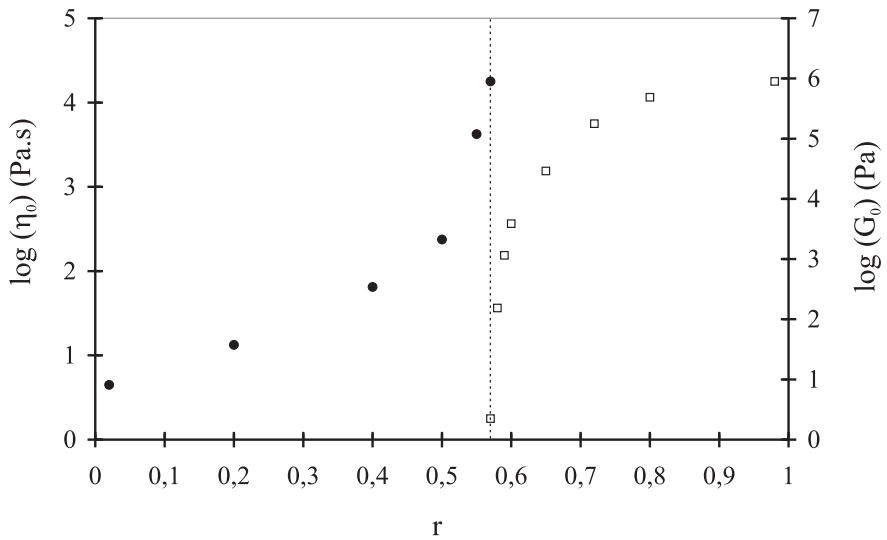


FIG. 1.9 – Mise en évidence expérimentale par Nicolai *et al.* [73] du comportement asymptotique de la viscosité η_0 et du module G_0 autour du point de gel pour un polymère polyuréthane. Dans ce cas précis, les valeurs d'exposants sont : $s = 1,4$ et $t = 2,4$.

Deux types de théorie ont été introduits pour modéliser de tels systèmes gélifiants : la théorie classique de champ moyen (vulcanisation) et la théorie critique (percolation).

Les changements structuraux apparaissant au cours de la gélification ont tout d'abord été modélisés par un processus de branchement aléatoire par Flory et Stockmayer dans les années 1940 [33, 96, 97]. Plus tard, de nombreux auteurs ont revisité cette théorie. Toutefois, toutes ces théories appartiennent à la théorie classique en champ moyen [94].

La différence qui existe entre la théorie de vulcanisation et celle de percolation réside dans la prise en compte (ou non) des effets de volume exclu [20] : la vulcanisation suppose des effets de volume exclu complètement négligés, alors que la percolation ne néglige que partiellement ces effets. En effet, la réticulation de longues chaînes polymères en masse est correctement décrite par la théorie en champ moyen car les molécules se recouvrent significativement. D'un autre côté, la percolation critique décrit la structure moléculaire pour des situations où les effets de volume exclu sont importants (polymérisation de petits monomères multifonctionnels, réticulation de longues chaînes polymères en solution). Le recouvrement des chaînes apparaît alors comme un élément essentiel pour déterminer le domaine de validité du modèle, dans la mesure où un recouvrement induit des effets de volume exclu négligés [22].

Il existe une transition entre ces deux comportements, faisant intervenir un paramètre particulier : le critère de Ginzburg [22].

Comme nous l'avons dit, ces deux théories prédisent des formes en loi de puissance similaires pour décrire la divergence et la croissance, proche du point de gel, de diverses quantités. La principale distinction entre les deux apparaît dans les valeurs des exposants critiques. Nous allons tout d'abord voir les différentes relations d'échelle communes aux deux théories.

1.3.2 Relations et exposants d'échelle

Toutes les relations d'échelle intervenant dans cette partie ont été présentées en détail dans plusieurs ouvrages de la littérature [3, 58, 94, 95]. Nous rappelons ici les principaux résultats.

Distribution des masses molaires et moments

Une des grandeurs principales dans ces relations d'échelle est la distribution des masses molaires pour une extension ϵ donnée. La fonction de distribution $n(N)$ représente le nombre de molécules de N segments de Kuhn (ou monomères de Kuhn) sur le nombre total de monomères de Kuhn dans le système. Elle présente la forme suivante :

$$n(N) \propto N^{-\tau} g\left(\frac{N}{N^\star}\right). \tag{1.31}$$

τ est un exposant critique appelé « exposant de Fisher » ou exposant de polymolécularité. $g\left(\frac{N}{N^\star}\right)$ est la fonction de coupure intervenant à partir de $N = N^\star$, sa forme exacte n'est pas connue. Ainsi, $N^\star$ représente le degré de polymérisation du plus grand amas (degré de polymérisation caractéristique) pour une extension ϵ donnée. Au point de gel, cette grandeur diverge suivant la loi :

$$N^\star \propto \epsilon^{-1/\sigma}, \tag{1.32}$$

où σ est un nouvel exposant critique.

Les quantités statiques intéressantes pour la suite sont définies à partir des moments de la fonction de distribution. Le $q^{\text{ième}}$ moment de cette distribution s'écrit :

$$m_q = \sum_{N=1}^{\infty} N^q n\left(N\right) \propto \epsilon^{\frac{\tau-q-1}{\sigma}}. \tag{1.33}$$

Comme dans toute transition de phase continue, il existe un paramètre d'ordre traduisant le changement de phase, il est en quelque sorte une attestation que la transition a eu lieu. Dans le cas particulier de la gélification, ce paramètre est la fraction de gel P_{gel}. Elle traduit le rapport du nombre de monomères appartenant à la phase gel, sur le nombre total de monomères dans le système. En-dessous du point de gel, P_{gel} est nulle. Au-dessus du point de gel, P_{gel} croît suivant la loi de puissance :

$$P_{gel} \propto \epsilon^{\beta} \text{ pour } p > p_c, \tag{1.34}$$

jusqu'à $P_{gel} = 1$ où tous les monomères présents dans le système appartiennent à la phase gel. Nous venons ainsi de définir un autre exposant critique β.

Le premier moment de la fonction de distribution représente la fraction de monomères appartenant à la phase sol ($P_{sol} = 1 - P_{gel}$) et s'écrit :

$$m_1 = P_{sol} = \sum_{N} N n\left(N\right) \propto \epsilon^{\frac{\tau-2}{\sigma}}. \tag{1.35}$$

La sommation est restreinte aux molécules de la phase sol (N fini).

L'exposant β associé à la fraction de gel peut alors s'écrire :

$$\beta = \frac{\tau - 2}{\sigma}. \tag{1.36}$$

Le second moment de la distribution diverge au point de gel, définissant ainsi un autre exposant critique γ tel que :

$$m_2 = \sum_{N} N^2 n\left(N\right) \propto \epsilon^{-\gamma}, \tag{1.37}$$

avec :

$$\gamma = \frac{3 - \tau}{\sigma}. \tag{1.38}$$

De même, le troisième moment de la distribution diverge au point de gel suivant la relation :

$$m_3 = \sum_{N} N^3 n\left(N\right) \propto \epsilon^{-\gamma-(1/\sigma)}. \tag{1.39}$$

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n), en masse (M_w) et en z (M_z) sont définies à partir des rapports des moments de la distribution. Pour plus de clarté, nous parlerons en termes de degrés de polymérisation moyens en nombre (N_n), en masse (N_w) et en z (N_z) directement liés aux masses molaires respectives suivant la relation (1.23). Ainsi, le degré de polymérisation moyen en nombre N_n est le rapport du premier moment sur le moment d'ordre 0 de la distribution :

$$N_n = \frac{\sum_N N n\left(N\right)}{\sum_N n\left(N\right)}. \tag{1.40}$$

Le degré de polymérisation moyen en masse N_w est le rapport du second moment sur le premier moment de la distribution :

$$N_w = \frac{\sum_0^\infty N^2 n\left(N\right)}{\sum_N N n\left(N\right)} = \frac{m_2}{P_{sol}} \propto N^{\star(3-\tau)} \propto \epsilon^{-\gamma}. \tag{1.41}$$

N_w et m_2 sont caractérisés par le même exposant critique γ. En-dessous du point de gel, ces deux paramètres sont égaux car P_{sol} est alors égal à 1.

Enfin, le degré de polymérisation moyen en z N_z est donné par :

$$N_z = \frac{\sum_0^\infty N^3 n\left(N\right)}{\sum_0^\infty N^2 n\left(N\right)} \propto \frac{m_3}{m_2} \propto N^\star \propto \epsilon^{-1/\sigma}. \tag{1.42}$$

Tous les rapports des moments supérieurs à celui-ci divergent au point de gel avec l'exposant critique $1/\sigma$.

Les relations (1.36) et (1.38) conduisent à la nouvelle loi d'échelle :

$$\beta + \gamma = \frac{1}{\sigma}. \tag{1.43}$$

Paramètres associés à l'amas caractéristique

Sont qualifiés de « caractéristiques » tous les paramètres associés au plus grand amas, dont le degré de polymérisation est noté $N^\star$, la masse molaire $M^\star$ et le rayon de giration ξ.

Nous avons vu que le degré de polymérisation caractéristique, à l'approche du point de gel, suivait une loi en puissance de la forme (équation (1.32)) :

$$N^\star \propto \epsilon^{-1/\sigma}.$$

Le rayon de giration ξ de l'amas caractéristique est appelé « longueur de corrélation ». Il diverge au point de gel suivant la loi :

$$\xi \propto \epsilon^{-\nu}. \tag{1.44}$$

Cet amas caractéristique de masse $M^\star$ et de rayon ξ est auto-similaire, il peut donc être décrit en termes de géométrie fractale, ainsi :

$$M^\star \propto N^\star \propto \xi^{D_f}. \tag{1.45}$$

De ces trois dernières relations, on en déduit la relation d'échelle suivante :

$$D_f = \frac{1}{\sigma\nu}. \tag{1.46}$$

Fonction de corrélation et connectivité paire

La fonction de corrélation paire $h\left(r\right)$ est proportionnelle à la probabilité que deux monomères distants l'un de l'autre de r appartiennent au même amas. Proche du point de gel, cette grandeur suit la loi d'échelle [58, 95] :

$$h\left(r\right) \propto \left(\frac{r}{b}\right)^{-(d-2+\eta)} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right), \tag{1.47}$$

où η est un nouvel exposant critique.

Le nombre moyen de monomères par molécule peut être exprimé soit à partir de $n(N)$, soit à partir de $h(r)$. Il est alors possible d'écrire [3, 58] :

$$m_2 = \int_0^\infty h(r)\, r^{d-1} dr \propto M_w. \tag{1.48}$$

Cette équation fournit le lien entre l'exposant η de la fonction de corrélation et ceux définis précédemment [58] :

$$\gamma = \nu (2 - \eta). \tag{1.49}$$

Pour toutes les transitions de phase, dont la gélification, la valeur de l'exposant critique η est proche de zéro. Pour le cas particulier du champ moyen (vulcanisation) η est exactement égal à zéro.

Relations particulières à chacune des deux classes d'universalité

Les valeurs des exposants critiques diffèrent suivant la classe d'universalité, et ce en raison de la prise en compte, ou non, des effets de volume exclu. Les lois d'échelle définies précédemment peuvent se ramener à deux exposants statiques indépendants τ et σ.

Ainsi, pour la vulcanisation (champ moyen) où $\eta = 0$, on a la relation [94] :

$$\nu = \frac{\gamma}{2} = \frac{(3-\tau)}{2\sigma}. \tag{1.50}$$

Par contre, dans le cas de la percolation critique, l'exposant ν est relié aux autres exposants statiques par la relation d'hyperéchelle [5, 94] :

$$d\nu = \beta + \frac{1}{\sigma} = \frac{(\tau - 1)}{\sigma}, \tag{1.51}$$

également connue sous la forme :

$$D_f = \frac{d}{\tau - 1}. \tag{1.52}$$

Cette dernière relation, en introduisant l'équation (1.46), peut également s'écrire [95,106] :

$$D_f = d - \frac{\beta}{\nu}. \tag{1.53}$$

En utilisant des lois d'échelle similaires, tous les exposants statiques peuvent être déterminés à partir de la connaissance de deux d'entre eux, dans chaque classe d'universalité.

La relation (1.51) implique que, à l'intérieur d'un volume de corrélation ξ^d et au-dessus du point de gel, la densité du réseau est approximativement la même que celle de la plus grande molécule de la phase sol :

$$\frac{P_{gel}}{b^d} \cong \frac{N^\star}{\xi^d}. \tag{1.54}$$

Si on définit le nombre de molécules se recouvrant n_r par [59] :

$$n_r = \frac{\frac{P_{gel}}{b^d}}{\frac{N^\star}{\xi^d}}, \tag{1.55}$$

alors, la percolation critique correspond au cas $n_r = 1$: un seul amas caractéristique ne peut occuper un volume de corrélation. Les amas de taille ξ ou des portions de réseau de cette taille ne peuvent donc pas se recouvrir dans la théorie de la percolation.

1.3.3 Valeurs des exposants pour les deux théories : vulcanisation et percolation critique

Nous allons à présent développer plus précisément la vulcanisation où les solutions exactes sont déterminées par une approche champ moyen du réseau de Bethe ; nous définirons ensuite les valeurs des exposants associées à chacune des classes d'universalité. Enfin, par l'introduction du critère de Ginzburg, nous déterminerons les domaines de validité de chacune des deux théories.

Vulcanisation

Le premier processus de percolation a été développé par Flory (1941) et Stockmayer (1943). Cependant, les deux auteurs n'ont développé leur théorie de gélification que pour un type de réseau particulier, le réseau de Bethe (figure 1.10), aboutissant ainsi à une approximation en champ moyen du problème de percolation.

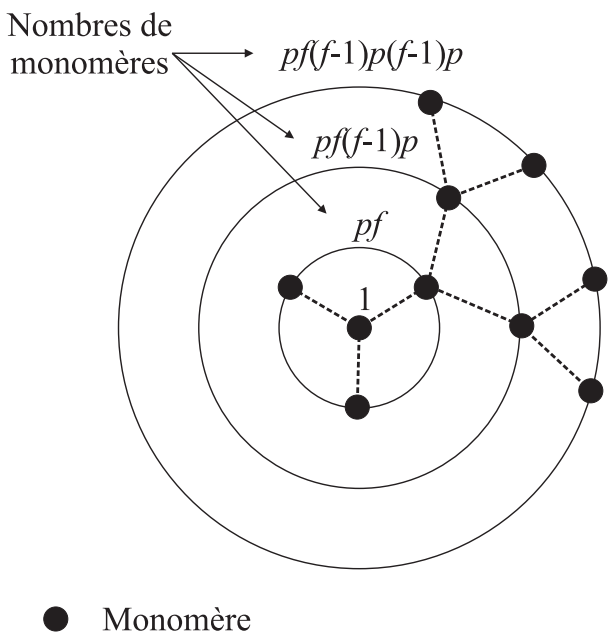


Fig. 1.10 – Schéma du réseau de Bethe ou arbre de Caley. A chaque itération est indiqué le nombre de monomères supplémentaires, p étant la probabilité de collage et f la fonctionnalité d'un monomère (ici : $f = 3$).

Le réseau de Bethe (ou arbre de Cayley) est un modèle théorique à d dimensions dont la structure arborescente est infinie, sans boucle ni chaîne pendante (figure 1.10). Chaque site (ou monomère) possède une fonctionalité f. Le seuil de percolation p_c est donné, dans ce cas par :

$$p_c = \frac{1}{f-1}, \tag{1.56}$$

et la distance relative au seuil par :

$$\epsilon = \frac{p - p_c}{p_c} = (f-1)\,p - 1. \tag{1.57}$$

Cette approximation en champ moyen, qui correspond à la classe d'universalité dite de vulcanisation présente les mêmes relations d'échelle que celles discutées précédemment.

Proche du point de gel, en effectuant les approximations suivantes :

$$\begin{cases} |\epsilon| << 1, \\ p \approx p_c = \dfrac{1}{f-1}, \\ (1-p) \approx \dfrac{f-2}{f-1}, \end{cases} \tag{1.58}$$

la fonction de distribution atteint alors, pour les grands amas, la forme asymptotique suivante [87] :

$$n\left(N\right) \approx \frac{f}{\sqrt{2\pi\left(f-1\right)\left(f-2\right)}} N^{-\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{f-1}{2\left(f-2\right)}\epsilon^2 N\right), \tag{1.59}$$

soit :

$$n\left(N\right) \propto N^{-\frac{5}{2}} g\left(\frac{N}{N^*}\right), \tag{1.60}$$

où la fonction de coupure peut s'écrire : $g\left(\frac{N}{N^*}\right) = \exp\left(-\frac{N}{N^*}\right)$ et le degré de polymérisation caractéristique : $N^* = -\frac{2(f-2)}{f-1}\epsilon^{-2}$. L'exposant de Fisher, défini précédemment, est alors : $\tau = \frac{5}{2}$. De même, il est possible d'écrire l'exposant σ, d'après l'expression de $N^\star$: $\sigma = 1/2$.

Notons Z la probabilité qu'une fonction réagisse avec une molécule de taille finie. Cette probabilité fait intervenir deux contributions :

- la probabilité que la fonction ne réagisse pas : $1-p$,
- la probabilité que la fonction réagisse avec un monomère dont ses $(f-1)$ fonctions sont reliées à des molécules de taille finie : pZ^{f-1}.

Finalement, la probabilité qu'un site choisi au hasard ne soit pas connecté au gel est [87] :

$$Z = 1 - p + pZ^{f-1}. \tag{1.61}$$

La fraction de sol est la probabilité qu'un site choisi au hasard n'ait aucun de ses f liens connecté au gel, soit :

$$P_{sol} = Z^f. \tag{1.62}$$

Finalement, l'équation (1.61) a deux solutions définies respectivement pour $p < p_c$ et $p > p_c$:

- pour $p < p_c$:

$$\begin{cases} P_{sol} = 1 \\ P_{gel} = 0, \end{cases} \tag{1.63}$$

- pour $p > p_c$ et $f = 3$:

$$\begin{cases} P_{sol} = \left(\dfrac{1-p}{p}\right)^3 \\ P_{gel} = 1 - P_{sol} = 1 - \left(\dfrac{1-p}{p}\right)^3. \end{cases} \tag{1.64}$$

Ainsi, au premier ordre, pour $\epsilon \to 0$ et $p > p_c$, la fraction de gel suit la loi de puissance :

$$P_{gel} \propto \epsilon, \tag{1.65}$$

ce qui permet d'écrire la valeur de l'exposant critique β dans le cas de la vulcanisation : $\beta = 1$. On peut remarquer alors que la relation d'échelle (1.36) est bien vérifiée.

Pour établir l'expression du degré de polymérisation moyen en masse, il faut considérer un monomère choisi aléatoirement, et le nombre de monomères qui lui sont connectés. Parmi les f liens possibles pour ce monomère, pf ont réagi. Ces pf liens conduisent eux-mêmes au même nombre de monomères ayant chacun $(f-1)$ liens possibles dont $p\,(f-1)$ ayant réagi, etc. Finalement, le nombre total de monomères connectés à ce premier monomère origine est donné par l'expression :

$$N_w\,(p) = 1 + pf\left[1 + (f-1)\,p + (f-1)^2\,p^2 + ...\right]. \tag{1.66}$$

Le degré de polymérisation moyen en masse N_w en-dessous du point de gel est donc le nombre moyen de monomères dans un amas contenant un site choisi aléatoirement :

$$N_w\,(p) = \frac{1+p}{1-(f-1)\,p} = \frac{1+p}{1-\frac{p}{p_c}}. \tag{1.67}$$

Au premier ordre, pour $\epsilon \to 0$, on a la relation en loi de puissance :

$$N_w \propto \epsilon^{-1}, \tag{1.68}$$

qui permet alors d'écrire : $\gamma = 1$, vérifiant ainsi les relations d'échelle (1.38) et (1.43).

Dans le cas d'un polymère branché de Bethe, l'écart entre extrémités est tel que [109] :

$$R \propto N^4, \tag{1.69}$$

ce qui correspond à une dimension fractale $D_f = 4$. Il est alors possible de caluler l'exposant ν à partir de la relation d'échelle (1.46), on obtient $\nu = 1/2$. La relation d'échelle (1.50), caractéristique de la vulcanisation, est alors vérifiée.

L'ensemble des valeurs des exposants présentées ici est rappelé dans le tableau 1.1.

Percolation critique

La percolation critique correspond à la situation où les interactions de volume exclu sont partiellement négligées. La résolution exacte des relations d'échelle, dans le cadre de cette théorie, fait appel aux techniques de simulation numérique telle que la méthode de Monte-Carlo [83,84]. Expérimentalement [58] et via des simulations Monte-Carlo [43], il a été établi que la fonction de coupure de l'équation (1.31) est approximée par une fonction gaussienne de la forme :

$$g\left(\frac{N}{N^\star}\right) \approx \frac{\exp\left(-\left[z_{max} - \left(\frac{N}{N^\star}\right)^\sigma\right]^2\right)}{\exp\left(-z_{max}^2\right)}, \tag{1.70}$$

où $z_{max} = 0,623$.

L'ensemble des valeurs des exposants obtenues dans ce cadre est rappelé dans le tableau 1.1 [106].

Exposant	Vulcanisation (champ moyen) (pour tout d)	Percolation critique ($d = 3$)
τ	5/2	2,20
σ	1/2	0,46
γ	1	1,76
β	1	0,39
ν	1/2	0,89
D_f	4	2,50

TAB. 1.1 – Valeurs des exposants critiques en fonction de la théorie considérée [106].

Critère de Ginzburg

Le critère de Ginzburg ϵ_G, associé à la probabilité de Ginzburg p_G, a été introduit pour déterminer la gamme de validité des approximations en champ moyen. Il est défini comme [58, 87] :

$$\epsilon_G = \frac{|p_G - p_c|}{p_c} \propto N_{pb}^{-1/3}. \tag{1.71}$$

Les modèles en champ moyen s'appliquent donc pour des systèmes où le nombre de segments de Kuhn N_{pb} est grand.

Considérons les probabilités suivantes : la probabilité que deux monomères de la phase sol, appartenant à la même molécule soient espacés de ξ $(h(\xi)\, b^d)$ et la probabilité que deux monomères choisis aléatoirement appartiennent à la phase gel (P_{gel}^2). Le critère de Ginzburg compare ces deux probabilités à travers le paramètre [58] :

$$\Theta = \frac{h(\xi)\, b^d}{P_{gel}^2} = \frac{P_{sol} M_w b^d}{\xi^d P_{gel}^2} \propto \frac{1}{n_r}. \tag{1.72}$$

Si $\Theta < 1$, le nombre de molécules de $N^\star$ monomères se recouvrant est tel que $n_r > 1$, le système est alors considéré comme loin du point de gel ($\epsilon > \epsilon_G$) et correctement décrit par la théorie de vulcanisation.

Si $\Theta > 1$, le nombre de recouvrement est $n_r = 1$, le système est alors considéré comme proche du point de gel ($\epsilon < \epsilon_G$) et correctement décrit par la théorie de percolation.

Aux grandes échelles, correspondent des extensions de réaction telles que $\epsilon < \epsilon_G$, soit $N > N_G$ (degré de polymérisation de Ginzburg) et $R > \xi_G$ (longueur de corrélation de Ginzburg). Il semble alors que la théorie de la percolation soit la théorie valable [20].

En revanche, aux échelles petites, les extensions de réaction sont telles que $\epsilon > \epsilon_G$, soit $N < N_G$ et $R < \xi_G$. On s'attend alors à ce que la théorie de vulcanisation soit valable dans ce domaine [20].

Pour des échelles intermédiaires $\epsilon \approx \epsilon_G$, il y aurait une transition entre ces deux classes (figure 1.11).

Dimension critique de l'espace

Il est intéressant de remarquer que la relation d'hyperéchelle (1.51), caractéristique de la théorie de precolation, est compatible avec les exposants critiques de la vulcanisation pour une dimension critique de l'espace $d_c = 6$. Pour des dimensions de l'espace $d \geq d_c$, la théorie classique en champ moyen est alors exacte, et $\epsilon_G = 0$.

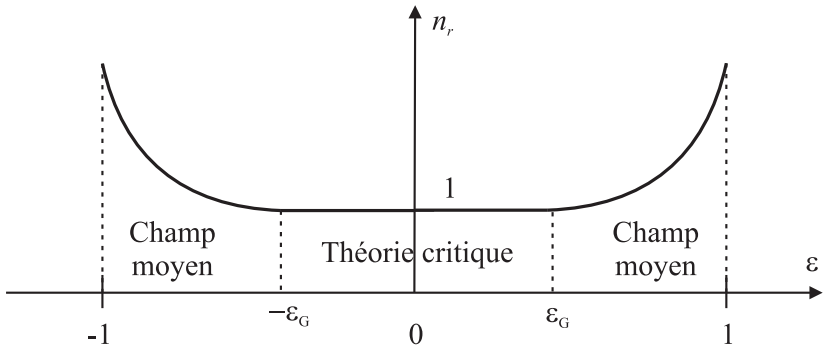


FIG. 1.11 – Dépendance du nombre de recouvrement n_r avec la distance relative au seuil ϵ (ϵ_G est la distance relative au seuil caractérisant le critère de Ginzburg).

1.4 Modèles d'agrégation

Le caractère irréversible du mécanisme de croissance joue un rôle important dans le cas des agrégats : il conduit à des probabilités différentes d'obtenir des configurations d'amas données, par rapport aux modèles à l'équilibre. Dans le cas d'agrégats, la dimension fractale dépend donc des caractéristiques du mécanisme de croissance.

Plusieurs simulations numériques sur la base des mécanismes de croissance ont été réalisées. Les modèles de croissance se définissent par différentes règles de croissance. Lorsque les règles sont différentes, ils sont considérés comme distincts même si le résultat géométrique final est identique. On peut distinguer deux principaux processus de croissance d'agrégats : l'agrégation « particule-amas » et l'agrégation « amas-amas ». Ces deux processus engendrent des agrégats ayant des propriétés très différentes. De plus, pour chacun de ces processus, trois voies d'agrégation sont possibles :

- L'agrégation peut être limitée par la « réaction », c'est-à-dire qu'il faut franchir une barrière de potentiel pour que le collage ait lieu.
- L'agrégation peut être limitée par la « diffusion », et dans ce cas, les entités (particules ou amas) diffusent dans l'espace et se collent instantanément dès que deux entités se rencontrent.
- L'agrégation peut être « balistique », les entités évoluent alors librement dans l'espace (les trajectoires sont rectilignes) avant de s'agréger.

Nous présentons ici une brève synthèse des principaux modèles de croissance.

1.4.1 Agrégation Particule-Amas

Modèle d'Eden

Le modèle d'Eden [29] est un des modèles de croissance les plus simples, utilisé pour modéliser la croissance cellulaire. C'est un modèle de croissance locale, dont la règle de croissance se décompose en deux étapes :

1. Choisir un site de façon aléatoire parmi des sites du périmètre.
2. Rendre actif le site choisi.

Le périmètre correspond à l'ensemble des sites inactifs plus proches voisins d'au moins un site actif. A l'étape initiale par exemple (figure 1.12), un site est choisi au milieu d'un

réseau carré. Son périmètre se compose de 4 sites inactifs. A l'étape suivante, un de ces sites est sélectionné au hasard, il devient actif. Le périmètre se modifie en conséquence et sa taille varie. Dans cet algorithme, le processus s'arrête soit lorsque l'amas atteint les bords du réseau, soit après un nombre donné d'itérations. En effet, selon la règle du modèle d'Eden, la croissance ne peut s'inhiber d'elle-même car le périmètre n'est jamais vide. Autrement dit, il existe toujours des sites permettant la croissance de l'amas. Les amas créés sont relativement compacts, et leur concentration est indépendante du rayon. Ce modèle ne conduit pas à des structures fractales.

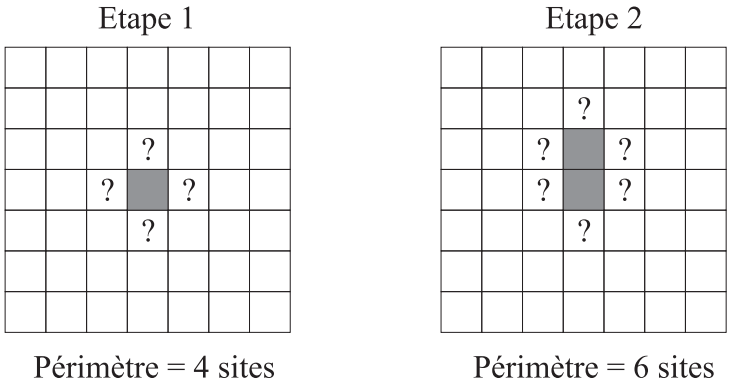


FIG. 1.12 – Les deux premières étapes du modèle d'Eden. Les signes « ? » représentent les possibilités pour l'itération suivante, dit « périmètre ».

Modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation)

Forrest et Witten [36], en 1979, ont analysé numériquement des photos de microscopie électronique d'agrégats de diverses fumées et ont mis en évidence leur caractère fractal. Cette expérience a motivé la création du modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation), aussi appelé « modèle Witten-Sander » proposé par Witten et Sander en 1981 [107]. Ce modèle est une variante du modèle d'Eden, il est le plus important modèle d'agrégation particule-amas.

Pour l'agrégation d'un système dilué dans un solvant liquide, une particule diffuse de façon brownienne (à cause des collisions avec les molécules de solvant) sur un réseau en venant d'un point suffisamment éloigné de l'amas en croissance, ce qui est modélisé par une marche au hasard. Lorsque la particule arrive en contact avec l'amas, elle se colle définitivement, le collage étant dû aux forces de courte portée de Van der Waals. Puis arrive la particule suivante etc. (figure 1.13).

La modélisation numérique de ce phénomène est réalisée grâce à des générateurs de nombres aléatoires qui permettent de choisir à chaque pas une direction aléatoire. La dimension fractale obtenue pour ce modèle est comprise entre $1,65$ et $1,74$ pour $d = 2$ [107], suivant la géométrie du réseau considéré. Meakin [68] a démontré que $D_f = 2,50$ pour $d = 3$ et $D_f = 3,32$ pour $d = 4$.

Plus tard, Meakin [70] étudiera les effets de symétrie du réseau dans lequel se fait l'agrégation sur les valeurs des exposants ; il proposera deux classes d'universalité suivant l'anisotropie du réseau pour le cas bidimensionnel :

- Une pour les agrégations effectuées sans réseau ou sur des réseaux possédant au moins 5 symétries pour laquelle : $D_f \approx 1,71$.

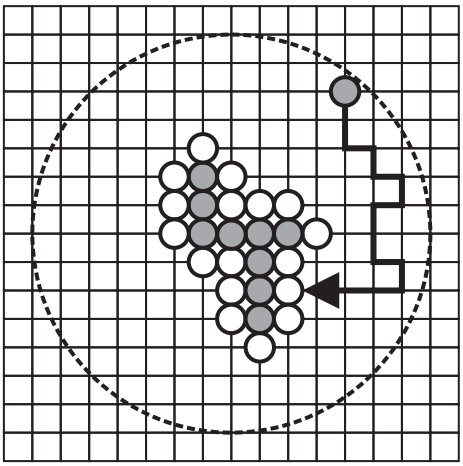


FIG. 1.13 – Modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation), les particules blanches autour de l'amas correspondent au périmètre de l'amas.

– Une pour les agrégations s'effectuant sur des réseaux fortement anisotropes avec moins de 5 symétries pour laquelle : $D_f \approx 1,67$.

Ce modèle a été utilisé pour prédire le taux de croissance dépendant du temps d'agrégats réels, ainsi que leurs propriétés mécaniques et de transport.

Modèle BPCA (Balistic Particle-Cluster Aggregation)

Si on considère que la diffusion des particules est plutôt de type balistique que brownienne, on retrouve le modèle de Vold [103], qui considère des trajectoires linéaires aléatoires. C'est ce qui arrive dans certains systèmes physiques où le milieu baignant les particules est beaucoup plus dilué. L'agrégation est alors limitée par le mouvement balistique des particules. Ce modèle conduit à des amas compacts ($D_f \approx d$), qui ne sont plus fractals en « volume » ; seule leur surface périphérique peut être considérée comme une fractale auto-affine.

Modèle RLA (Reaction Limited Aggregation)

Ce modèle est une variante du modèle DLA. Il reste un modèle irréversible mais consiste à introduire une probabilité de collage p entre la particule diffusant et le système en croissance.

Pour des probabilités p faibles, l'agrégat semble plus compact. Il faut attendre des tailles d'amas très grandes pour retrouver les exposants caractérisant le modèle DLA.

Quand la probabilité de collage fixée tend vers 0, la particule en diffusion peut occuper toutes les positions de collage en surface avant de se fixer définitivement. La procédure devient alors équivalente à coller la particule additionnelle sur un site choisi au hasard, uniformément sur la surface de l'amas. On retrouve ainsi le principe du modèle d'Eden.

Numériquement, la dimension fractale observée pour $d = 3$ dans ce modèle de croissance est [55, 89, 104] :

$$D_f = 2,1 \pm 0,1.$$

En pratique, pour des p petits (mais différents de zéro), le système croît au début

comme le modèle d'Eden, avec des amas très compacts. Puis, au-delà d'une taille caractéristique, le caractère fractal apparaît et on retrouve les mêmes exposants que pour $p = 1$ (modèle DLA). La transition entre ces deux régimes a fait l'objet de plusieurs études [9].

Comme pour l'amas balistique, la surface des amas formés est une fractale auto-affine.

1.4.2 Agrégation Amas-Amas

Modèle DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation)

En 1983, Meakin [69] a introduit un nouveau modèle numérique : toutes les particules et tous les amas peuvent bouger et se coller lors de leurs rencontres, contrairement au modèle DLA. Désormais, le modèle ne comporte plus de particule-germe autour de laquelle s'organise l'agrégation (figure 1.14). Partant de particules initialement dispersées au hasard dans l'espace, l'agrégation se fait par collage de particules pour donner des amas de deux particules puis par collage de ces amas avec d'autres amas ou particules et ainsi de suite... Deux versions simples de ce modèle ont été développées : une première version où la mobilité des amas est la même pour tous les amas, quelle que soit leur taille, et une deuxième version où la mobilité des amas est inversement proportionnelle à la taille de l'amas considéré. Le modèle DLCA, quelle que soit la version, donne des amas dont la dimension fractale est telle que $1,4 < D_f < 1,5$ pour $d = 2$ [69] et $D_f \approx 1,78$ pour $d = 3$ [8]. Plus tard, Rahmani et *al.* [81] ont analysé les simulations numériques pour $d = 3$ de ce modèle, et ont mis en évidence la bonne concordance des résultats numériques avec ceux obtenus expérimentalement sur des aérogels.

Le modèle DLCA s'applique dans les cas où les forces répulsives entre particules sont négligeables, ce qui revient à dire que la probabilité de collage entre amas est égale à l'unité.

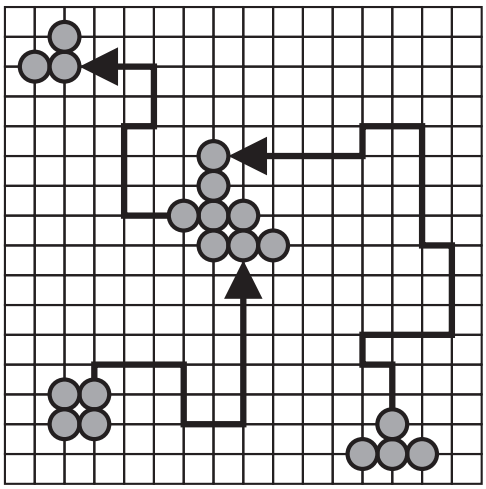


Fig. 1.14 – Modèle DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation).

Modèle BCA (Balistic Cluster-Cluster Aggregation)

Dans ce cas, le milieu baignant les particules est très dilué. Le libre parcours moyen des amas, qui caractérise leur mouvement de diffusion brownienne, peut devenir très grand. Si l'on peut considérer qu'il reste toujours plus grand que la taille des amas eux-mêmes,

ceux-ci ne se rencontrent que selon des trajectoires relatives qui deviennent des lignes droites aléatoires dans l'espace. La dimension fractale D_f des amas est alors d'environ $1,5$ pour $d = 2$ et $1,9$ pour $d = 3$ [8].

Modèle RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation)

Contrairement au modèle DLCA, les forces répulsives entre amas ne sont plus négligées. Ce modèle permet de décrire la situation expérimentale où l'agrégation de particules colloïdales s'effectue en négligeant partiellement les effets de volume exclu. Le potentiel d'interaction entre les amas résulte de l'addition du potentiel de Van der Waals et d'un potentiel répulsif électrostatique. Ce potentiel d'interaction E_i présente un maximum dont la hauteur dépend de l'efficacité de l'écran et qui agit comme une barrière de potentiel entre deux particules. Si on note k_BT l'énergie d'agitation thermique des particules (k_B étant la constante de Boltzmann et T la température), lorsque $E_i >> k_BT$, les particules en mouvement restent enfermées dans des « cages » sans jamais s'approcher les unes des autres. Lorsque $E_i \approx k_BT$, la probabilité de franchissement de la barrière de potentiel, bien que faible, existe quand même, et de temps en temps, deux particules peuvent la franchir pour venir se coller de façon irréversible. Une façon de modéliser cette situation expérimentale est d'introduire une probabilité p de collage tendant vers zéro dans le modèle DLCA. La dimension fractale des amas obtenus vaut $D_f \approx 2,05$ pour $d = 3$. Ce modèle, qui considère que toutes les possibilités de collage entre deux amas sont équiprobables, a été introduit en 1984 et est maintenant connu sous le nom de modèle RLCA [14, 46, 51].

CHAPITRE

2

Propriétés dynamiques des gels polymères

Les matériaux polymères proches de la transition sol-gel présentent un comportement dynamique caractéristique. Le point de référence pour l'analyse de ces modèles est l'instant critique de la transition sol-gel (p_c), pour lequel la relaxation du matériau devient auto-similaire sur une très large gamme de temps de relaxation. L'universalité de cette transition et ses conséquences ont été très étudiées durant ces 20 dernières années, Winter *et al.*, en 1997, en ont présenté un aperçu [106]. Toutefois, les propriétés dynamiques autour du point de gel restent encore mal comprises [3, 20].

L'objectif de ce chapitre est de présenter les propriétés viscoélastiques des polymères linéaires et branchés. Dans un premier temps, nous allons aborder la viscoélasticité des polymères linéaires avec les deux principaux modèles : modèle de Rouse et modèle de Zimm. Nous verrons ensuite la viscoélasticité des polymères branchés à la transition sol-gel avec quelques-uns des différents modèles développés à ce sujet. Nous distinguerons deux cas : le cas des polymères branchés monomoléculaires et celui des polymères branchés polymoléculaires. Finalement, nous donnerons les principaux résultats concernant les valeurs des exposants critiques statiques et dynamiques obtenues dans la littérature pour différents polymères.

2.1 Viscoélasticité des polymères linéaires

Pour modéliser la dynamique des polymères, il faut supposer un type d'interaction hydrodynamique entre monomères d'une même chaîne. En effet, chaque monomère crée, en se déplaçant, un champ de vitesse à longue portée influençant l'ensemble de la chaîne. On envisage deux limites : celle de Zimm pour laquelle ces interactions sont prises en compte et celle de Rouse, dite d'approximation de drainage libre, pour laquelle elles sont ignorées. La première est pertinente en solution diluée où les chaînes gonflées se déplacent par blocs en entraînant le solvant qu'elles contiennent tandis que le modèle de Rouse est a

priori valable dans le fondu pour lequel les interactions hydrodynamiques sont négligées.

2.1.1 Modèle de Rouse

Le modèle dynamique de Rouse, établi en 1953 [85] est le premier modèle proposé pour décrire la dynamique des polymères. Il se propose d'interpréter des résultats macroscopiques en se fondant sur une description microscopique du mouvement des chaînes polymères. Il permet une présentation simple des concepts de base de la dynamique d'une chaîne linéaire, et est à la base des modèles développés par la suite. Le modèle de Rouse ne tient compte ni des effets de volume exclu, ni des interactions hydrodynamiques (drainage libre). Il convient dans le cas d'un polymère fondu pour lequel les effets de volume exclu sont négligés (configuration des chaînes idéales), ainsi que les interactions hydrodynamiques (pas de solvant).

Dans ce modèle, une chaîne moléculaire est constituée d'une succession de $(N+1)$ masses ponctuelles reliées entre elles par N ressorts traduisant les forces de rétraction élastiques, b étant la longueur d'un ressort au repos (figure 2.1). Chaque ressort est une sous-chaîne assez longue pour être considérée gaussienne. Ces masses se déplacent dans un milieu visqueux. On note ζ le coefficient de frottement monomère de la chaîne.

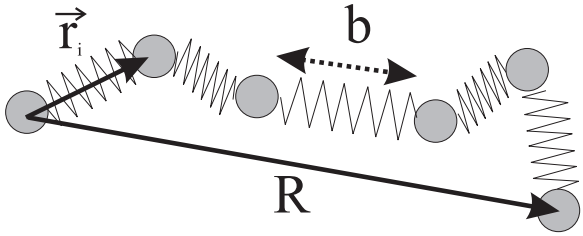


FIG. 2.1 – Modèle en collier de perles. b est la longueur d'un ressort au repos, $\vec{r_i}$ le vecteur positionnant la i^{ième} masse, et R l'écart entre extrémités de la chaîne.

Ce modèle ne tient pas compte des restrictions d'angle de valence ou de rotation de liaisons, les segments à considérer sont les segments statistiques.

La distribution gaussienne est une première approximation. Quand l'écart entre extrémités est faible par rapport à la longueur développée de la chaîne (N élevé), la densité de probabilité de ces écarts s'exprime par une gaussienne. Cette distribution exprime une diminution du nombre de conformations disponibles au fur et à mesure que la chaîne s'allonge. La densité de probabilité par unité de volume de trouver, pour une chaîne de N segments, un écart entre extrémités R, est alors donnée par l'équation (1.6), et correspond au cas d'une chaîne idéale :

$$P(N,R) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right). \tag{2.1}$$

On admet que le nombre de conformations que peut adopter la chaîne, $\Omega(R)$, est proportionnel à cette probabilité. L'entropie s'écrit alors :

$$S = k_B \ln \Omega = S_0 - \frac{3k_B R^2}{2Nb^2}, \tag{2.2}$$

où S_0 est une constante entropique.

Le travail nécessaire pour provoquer un déplacement dR de l'extrémité de la chaîne s'exprime comme la dérivée de l'énergie libre d'Helmoltz F. Par définition et en considérant une enthalpie nulle : $F = -TS$. Finalement, on a la relation :

$$dF = -TdS = \frac{3k_BTR}{Nb^2}dR, \tag{2.3}$$

avec la force correspondante : $\frac{3k_BTR}{Nb^2}$. On constate que la force de rétraction, agissant sur une chaîne individuelle est proportionnelle à l'écart entre extrémités et ne s'annule que si cette distance est nulle. La constante de rappel pour un ressort est alors donnée par l'expression [48] :

$$K_r = \frac{3k_BT}{b^2}. \tag{2.4}$$

Chaque ressort est assimilé à un segment. Seuls les déplacements lents sont considérés, les effets d'inertie et les interactions entre sous-chaînes sont donc négligés. Les forces mises en jeu sont alors : les forces élastiques et les forces de frottement. Soit $\vec{r_i}$ la coordonnée vectorielle de la i^{ième} masse. Les forces s'exerçant sur cette masse sont [32] :

- La force due au ressort entre i et i+1 : $K_r\left(\vec{r_{i+1}} - \vec{r_i}\right)$.
- La force due au ressort entre i et i−1 : $-K_r\left(\vec{r_i} - \vec{r_{i-1}}\right)$.
- La force due au frottement : $-\zeta\frac{d\vec{r_i}}{dt}$.

En appliquant le principe fondamental de la statique sur la i^{ième} masse, on obtient l'équation suivante pour $1 < i < N$ [22, 26, 48] :

$$\zeta\frac{d\vec{r_i}}{dt} = K_r\left[\left(\vec{r_{i+1}} - \vec{r_i}\right) - \left(\vec{r_i} - \vec{r_{i-1}}\right)\right]. \tag{2.5}$$

Pour la première masse, cela correspond à la relation :

$$\zeta\frac{d\vec{r_1}}{dt} = K_r\left(\vec{r_2} - \vec{r_1}\right), \tag{2.6}$$

et pour la $N^{\text{ième}}$ masse, à la relation :

$$\zeta\frac{d\vec{r_N}}{dt} = -K_r\left(\vec{r_N} - \vec{r_{N-1}}\right). \tag{2.7}$$

Finalement, pour une chaîne continue, on obtient l'équation de diffusion suivante :

$$\zeta\frac{\partial r}{\partial t} = K_r\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} = \frac{3k_BT}{b^2}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}, \tag{2.8}$$

où x traduit la coordonnée curviligne le long de la chaîne.

En considérant deux masses fictives 0 et $N+1$, on a les relations : $r_1 - r_0 = 0$ et $r_{N+1} - r_N = 0$, on obtient donc comme conditions aux limites : $\frac{\partial r}{\partial x} = 0$ pour $x = 0$ et $x = N$. La solution de l'équation (2.8) peut être écrite sous la forme de variables séparées avec r tel que :

$$r = \sum_{p=1}^{N} X_{\tilde{p}}\left(t\right)\Phi_{\tilde{p}}\left(x\right), \tag{2.9}$$

où $\tilde{p}$ représente l'indice du mode considéré. L'expression de l'équation de diffusion devient alors :

$$\sum_{\tilde{p}=1}^{N} \frac{\partial X_{\tilde{p}}(t)}{\partial t} \Phi_{\tilde{p}}(t) = \frac{K_r}{\zeta} \sum_{\tilde{p}=1}^{N} X_{\tilde{p}}(t) \frac{\partial^2 \Phi_{\tilde{p}}(x)}{\partial x^2}. \tag{2.10}$$

Une solution sera obtenue si les fonctions $\Phi_{\tilde{p}}$ et $X_{\tilde{p}}$ vérifient les équations suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial X_{\tilde{p}}(t)}{\partial t} = -A_{\tilde{p}} X_{\tilde{p}}(t), \\ \dfrac{\partial^2 \Phi_{\tilde{p}}(x)}{\partial x^2} = -B_{\tilde{p}} \Phi_{\tilde{p}}(x), \end{cases} \tag{2.11}$$

avec :

$$\frac{K_r}{\zeta} = \frac{3k_B T}{\zeta b^2} = \frac{A_{\tilde{p}}}{B_{\tilde{p}}}. \tag{2.12}$$

Les modes normaux $\Phi_{\tilde{p}}$, d'après les conditions aux limites, s'écrivent [26] :

$$\Phi_{\tilde{p}}(x) = \cos\left(\frac{\tilde{p}\pi x}{N}\right). \tag{2.13}$$

$B_{\tilde{p}}$ est alors égal à :

$$B_{\tilde{p}} = \left(\frac{\tilde{p}\pi}{N}\right)^2. \tag{2.14}$$

On en déduit l'expression de $A_{\tilde{p}}$:

$$A_{\tilde{p}} = \frac{K_r}{\zeta} B_{\tilde{p}} = \frac{K_r}{\zeta} \left(\frac{\tilde{p}\pi}{N}\right)^2. \tag{2.15}$$

On appelle $X_{\tilde{p}}$ les coordonnées normales de ces modes, soit les amplitudes des modes normaux, données par l'expression [26] :

$$X_{\tilde{p}}(t) = X_{\tilde{p}0} \exp\left[-\frac{K_r}{\zeta}\left(\frac{\tilde{p}\pi}{N}\right)^2 t\right]. \tag{2.16}$$

Les valeurs de $X_{\tilde{p}0}$ sont déterminées par l'écart à l'équilibre, selon la relation (2.9).

De l'équation (2.16), on en déduit le temps de relaxation des coordonnées normales [22] :

$$\tau_{\tilde{p}} = \frac{\zeta b^2 N^2}{3k_B T \tilde{p}^2 \pi^2}. \tag{2.17}$$

Le temps de relaxation le plus long ($\tilde{p} = 1$) est caractéristique du mouvement de la chaîne dans son ensemble, il est appelé « temps de Rouse ». Il est donné par :

$$\tau_1 = \frac{\zeta b^2 N^2}{3k_B T \pi^2}. \tag{2.18}$$

Le temps de relaxation associé au mode $\tilde{p}$ ($\tilde{p} > 1$) est relié au temps de relaxation le plus long par la relation :

$$\tau_{\tilde{p}} = \frac{\tau_1}{\tilde{p}^2}. \tag{2.19}$$

L'équation (2.18) suggère que τ_1 est fortement dépendant du degré de polymérisation (soit de la masse molaire) et de la température.

$\tilde{p} = N$ conduit au temps de relaxation le plus court, il traduit les mouvements locaux, indépendants, des segments :

$$\tau_N = \frac{\zeta b^2}{3k_B T \pi^2}. \tag{2.20}$$

$\tau_{\tilde{p}}$ ne renseigne que sur la relaxation de la conformation vers la conformation la plus probable après un écart par rapport à la conformation d'équilibre (le centre de masse étant considéré comme fixe).

Dans le cas du modèle de Rouse, où l'hypothèse de drainage libre est faite, la perturbation due à la vitesse d'écoulement du solvant au voisinage d'une particule par la présence d'autres particules est négligée. La chaîne polymère se comporte alors comme une chaîne libre. Ainsi, pour N segments indépendants de longueur b se déplaçant avec une vitesse relative v dans un solvant de viscosité η_0, la force de frottement totale s'écrit :

$$f_f = 6\pi\eta_0 N b v. \tag{2.21}$$

D'après la théorie de Rouse, en tenant compte du déplacement global de la chaîne, un mode normal $\tilde{p} = 0$ apparaît. Le coefficient de diffusion du centre de masse s'écrit alors :

$$D = \frac{k_B T}{N\zeta}. \tag{2.22}$$

Les relations d'échelle pour D et τ_1 sont alors de la forme :

$$D \propto N^{-1}, \tag{2.23}$$

$$\tau_1 \propto N^2. \tag{2.24}$$

Ces résultats sont en désaccord avec les lois d'échelle obtenues expérimentalement en condition θ qui conduisent à [26] :

$$D \propto N^{-1/2}, \tag{2.25}$$

$$\tau_1 \propto N^{3/2}. \tag{2.26}$$

Ceci a été attribué au fait que les interactions hydrodynamiques dans le modèle de Rouse sont négligées.

Dans le cadre du modèle de Rouse, l'élasticité de la chaîne est entropique et les déformations sont supposées suffisamment faibles pour justifier une approximation gaussienne. La contrainte pour une déformation générale s'écrit alors :

$$\breve{\sigma} = \frac{3c_{tot}k_B T}{Nb^2} \langle rr \rangle . \tag{2.27}$$

c_{tot} est le nombre de chaînes par unité de volume, $\langle rr \rangle$ peut être calculé en sommant les contributions des modes normaux. Le module de relaxation s'écrit finalement sous la forme :

$$G(t) = \frac{3c_{tot}k_B T}{Nb^2} \sum_{\tilde{p}=1}^{N} \exp\left(-\frac{\tilde{p}^2 t}{\tau_1}\right). \tag{2.28}$$

Aux temps courts, seuls les modes rapides contribuent à la relaxation, la somme peut donc en première approximation être remplacée par une intégrale [48] :

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tilde{p}^2 t}{\tau_1}\right) d\tilde{p} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi\tau_1}{t}}, \tag{2.29}$$

ainsi, le module de relaxation s'écrit :

$$G(t) = \frac{3c_{tot}k_B T}{2Nb^2}\sqrt{\frac{\pi\tau_1}{t}}, \tag{2.30}$$

et suit une loi de puissance d'exposant $-\frac{1}{2}$. D'une manière générale, pour une répartition de temps de relaxation en $\frac{1}{\tilde{p}^i}$, le module de relaxation décroît en $t^{-\frac{1}{i}}$. La distribution des temps de relaxation est donnée par l'expression [26] :

$$H(\tau_{\tilde{p}}) = \frac{bN^2}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{\zeta k_B T}{6}\right)}\sqrt{\tau_{\tilde{p}}}. \tag{2.31}$$

Ce modèle s'applique pour des expériences dont la durée est bien supérieure au temps de relaxation des modes locaux ou bien inférieure au temps de relaxation de la chaîne entière.

2.1.2 Modèle de Zimm

Dans le cas du modèle de Zimm, les interactions hydrodynamiques ne sont pas négligées et la friction associée au déplacement dans le solvant n'est pas celle de N petites sphères de taille du monomère (modèle de Rouse) mais celle d'une grande sphère de la taille de la pelote de polymère (modèle de Zimm). En effet, quand la concentration de la solution augmente, la distance entre les monomères diminue, et Zimm [109] a montré que l'écoulement du solvant devient alors plus difficile, de sorte qu'il devient nécessaire de prendre en compte les interactions hydrodynamiques. La théorie de Zimm reprend les mêmes hypothèses que la théorie de Rouse, mais en considérant les interactions entre monomères et molécules de solvant. La pelote que forme une chaîne se déplace avec le solvant qu'elle contient et se comporte comme une sphère de rayon R_H [48], appelé rayon hydrodynamique. La friction subie par la chaîne n'est plus proportionnelle au nombre de segments comme c'est le cas dans le modèle de Rouse.

En supposant une forme sphérique pour la pelote, la force de frottement s'écrit :

$$f_f = 6\pi\eta_0 R_H b v. \tag{2.32}$$

On peut remarquer que la prise en compte des interactions hydrodynamiques a pour effet de diminuer la force globale agissant sur la pelote polymère, par rapport au modèle de Rouse où la force de friction est donnée par l'équation (2.21).

Le coefficient de diffusion en fonction de la friction est calculé à partir de la formule d'Einstein ($D = \frac{k_B T v}{f_f}$) pour obtenir la relation :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 b R_H}. \tag{2.33}$$

Le rayon hydrodynamique suivant la loi de puissance $R_H = bN^\nu$, l'équation (2.33), souvent appelée « relation Stokes-Einstein », met en évidence que D suit une loi de puissance en $N^{-\nu}$ où ν est l'exposant de volume exclu.

De même, le temps de relaxation le plus long ($\tau_1 \approx \frac{R_H^2}{D}$) s'écrit :

$$\tau_1 \approx \frac{6\pi\eta_0 R_H^3 b^3}{k_B T}. \tag{2.34}$$

L'expression de $G(t)$ (équation (2.30)) reste inchangée.

En cas d'interactions hydrodynamiques, l'établissement des temps de relaxation se complique singulièrement du fait que la vitesse d'une particule (ou segment) ne dépend plus seulement de la force agissant sur cette particule, mais également de celle agissant sur toutes les autres particules. L'effet résultant est donc de diminuer la force globale agissant sur la pelote et de diminuer également le temps de relaxation le plus long correspondant aux mouvements de la chaîne entière. En revanche, les mouvements locaux correspondant aux temps de relaxation les plus courts ne sont pas modifiés. Il en résulte une compression du spectre de relaxation.

La vitesse, traduite par l'équation (2.5) dans le modèle de Rouse, prend pour le modèle de Zimm la forme plus générale, appelée « équation de Langevin » [26] :

$$\frac{d\vec{r_i}}{dt} = \sum_j H_{ij}\vec{F_j}, \tag{2.35}$$

où H_{ij} est appelée matrice de mobilité et $\vec{F_j}$ l'ensemble des forces s'excerçant sur une masse.

Pour une solution très diluée, la vitesse d'une particule n'est déterminée que par la force agissant sur cette particule et

$$H_{ij} = \frac{I}{\zeta}\delta_{ij},$$

où I est la matrice unité et δ_{ij} le symbole de Kronecker defini par $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$. Dans la limite des faibles flux, en supposant le fluide incompressible et la force d'inertie du fluide négligeable, on peut écrire :

$$\begin{cases} H_{ij} = \dfrac{1}{8\pi\eta_0\vec{r}_{ij}}\left(\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij} + I\right) \text{ (pour } i \neq j\text{)} , \\ H_{ij} = \dfrac{I}{\zeta} \text{ (pour } i = j\text{)} , \end{cases} \tag{2.36}$$

où $\vec{r}_{ij}$ est le vecteur unité dans la direction $(\vec{r_i} - \vec{r_j})$. Ce tenseur ainsi défini est appelé « tenseur de Oseen ».

Cette équation fut d'abord dérivée par Zimm, et porte son nom. Proche de l'état d'équilibre, Zimm a fait l'approximation consistant à remplacer H_{ij} par sa valeur moyenne $\langle H_{ij}\rangle_{eq}$:

$$\langle H_{ij}\rangle_{eq} = \frac{1}{6\pi\eta_0}\left\langle \frac{1}{|r_i - r_j|}\right\rangle_{eq}, \tag{2.37}$$

et a postulé une distribution gaussienne des $\vec{r_{ij}}$, ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\langle H_{ij} \rangle_{eq} = \frac{I}{\left(6\pi^3 \left|i-j\right|\right)^{1/2} \eta_0 b}. \tag{2.38}$$

En utilisant cette dernière expression de H_{ij}, on peut résoudre l'équation de Langevin, le coefficient de frottement relatif au mode $\tilde{p}$ est alors donné par [26] :

$$\zeta_{\tilde{p}} = \left(12\pi^3\right)^{1/2} \eta_0 \left(Nb^2\tilde{p}\right)^{1/2}, \tag{2.39}$$

et les temps de relaxation par :

$$\tau_{\tilde{p}} = \frac{\eta_0 \left(N^{1/2}b\right)^3}{\left(3\pi\right)^{1/2} k_B T} \frac{1}{\tilde{p}^{3/2}}. \tag{2.40}$$

La relation d'échelle pour τ_1 est alors de la forme :

$$\tau_1 \propto N^{3/2}. \tag{2.41}$$

La fonction de relaxation peut être calculée de façon identique au modèle de Rouse en considérant la relation suivante :

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tilde{p}^b t}{\tau_1}\right) d\tilde{p} = \left(\frac{\tau_1}{t}\right)^{1/b} \int_0^\infty \exp\left(-x^b\right) dx = \Gamma\left(1+\frac{1}{b}\right)\left(\frac{\tau_1}{t}\right)^{1/b} \tag{2.42}$$

$\Gamma\left(1+\frac{1}{b}\right)$ étant la fonction *gamma*. Le modèle de Zimm prévoit une fonction de relaxation en $t^{-2/3}$ dans le cas idéal et $t^{-5/9}$ avec la prise en compte des effets de volume exclu. Ainsi, ce modèle décrit correctement le comportement viscoélastique des solutions de polymères en régime dilué et semi-dilué. Les interactions hydrodynamiques sont totalement indépendantes de la qualité du solvant ; il s'agit d'interactions liées uniquement au frottement, c'est-à-dire au transfert de quantité de mouvement entre les chaînes polymères et le milieu environnant. La qualité du solvant au contraire est liée aux interactions thermodynamiques. Son seul effet, dans le cadre présent, est de modifier le diamètre de la sphère hydrodynamique liée à la molécule.

2.2 Viscoélasticité des polymères branchés

A l'approche du seuil de gélification, le changement des propriétés dynamiques du système est l'aspect le plus perceptible. Avant le seuil, la viscosité augmente avec la croissance des amas et diverge au point de gel. La gélification est finalement une transition liquide-solide. La description théorique de son comportement dynamique au point critique est plus difficile que celle des propriétés statiques, car elle requiert un double postulat. Le premier concerne les lois d'échelle et le deuxième le type d'interactions hydrodynamiques qui s'exercent entre amas. Le premier aspect est la base des différents modèles proposés, il part du principe qu'il existe une relation directe entre la masse des polymères et leurs temps de relaxation. Le deuxième aspect est moins immédiat, car s'il est usuellement admis que les interactions hydrodynamiques sont négligées dans le cas des polymères fondus, la polymolécularité complique le problème dans le cas des polymères branchés au

point de gel.
Expérimentalement, les exposants critiques rapportés dans la littérature ne permettent pas de dégager un consensus.

Les principes de base de la viscoélasticité sont rappelés dans l'annexe A. Les relations principales de la rhéologie des polymères proche de la transition sol-gel ont fait l'objet d'un article de revue par Winter *et al.* [106].

2.2.1 Généralités

Proche du point de gel ($p \approx p_c$), les amas en croissance peuvent être décrits en terme de géométrie fractale à des échelles de longueur comprises entre la taille de quelques monomères et la longueur de corrélation ξ. Ces deux longueurs de coupure (interne et externe) correspondent respectivement à deux limites du comportement viscoélastique :

- Les hautes fréquences traduites par la fréquence ω_0, fréquence caractéristique de la transition entre le domaine de Rouse fractal et le domaine de Rouse.
- Les basses fréquences traduites par la fréquence de croisement $\omega^\star$, fréquence inverse du temps de relaxation du plus grand amas.

Il est alors possible d'écrire une relation d'échelle entre la fréquence de relaxation du plus grand amas $\omega^\star$ et sa masse, ainsi :

$$\omega^\star \propto \xi^{-\bar{z}}, \tag{2.43}$$

soit encore :

$$\omega^\star = \omega_0 \epsilon^z \text{ avec } z = \nu \bar{z}, \tag{2.44}$$

avec $\omega_0 \approx 1/\tau_0$, où τ_0 est le temps de relaxation du plus petit amas fractal, il correspond au temps de relaxation de transition entre les comportements viscoélastiques de Rouse fractal et de Rouse normal (figure 2.2).

Pour des échelles de longueur inférieures à ξ, l'auto-similarité des amas implique une relation similaire entre les fréquences de relaxation et la taille de la partie du polymère en mouvement. On peut supposer qu'à des fréquences supérieures à $\omega^\star$, le module viscoélastique complexe peut s'écrire :

$$G^* = G' + jG'' \propto \left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right)^u = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^u \exp\left(j\delta\right), \tag{2.45}$$

où l'angle de perte δ s'écrit :

$$\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) = \frac{u\pi}{2}. \tag{2.46}$$

Finalement, autour de la transition sol-gel, pour des fréquences comprises entre $\omega^\star$ et ω_0, les modules G' et G'' obéissent à une loi en puissance d'exposant u :

$$G' \propto G'' \propto \omega^u. \tag{2.47}$$

Les modules G' et G'' sont donc parallèles dans un graphe log-log, et l'angle de perte δ est indépendant de la fréquence.

Au point de gel, le comportement viscoélastique des polymères peut être schématisé par la figure 2.2. On distingue alors 3 zones :

- La zone de transition vitreuse pour des fréquences proches d'une fréquence notée ω_g. La valeur du module G' au plateau est notée G_g.
- La zone de Rouse pour des fréquences comprises entre ω_0 et ω_g, dite zone des fréquences intermédiaires. Le comportement est dominé par une relaxation de Rouse de petits amas dont l'arrangement spatial n'est pas auto-similaire. La valeur de l'exposant critique dans cette zone est $u = 0,5$.
- La zone de Rouse fractal pour des fréquences inférieures ou égales à ω_0. Cette zone correspond à la relaxation des grands agrégats auto-similaires constitués d'amas polymoléculaires [28]. La valeur de l'exposant critique u est obtenue par la combinaison de la théorie statique de la percolation et du modèle dynamique de Rouse : $0,5 < u < 1$. G_t est la valeur du module G' associé à la fréquence ω_0.

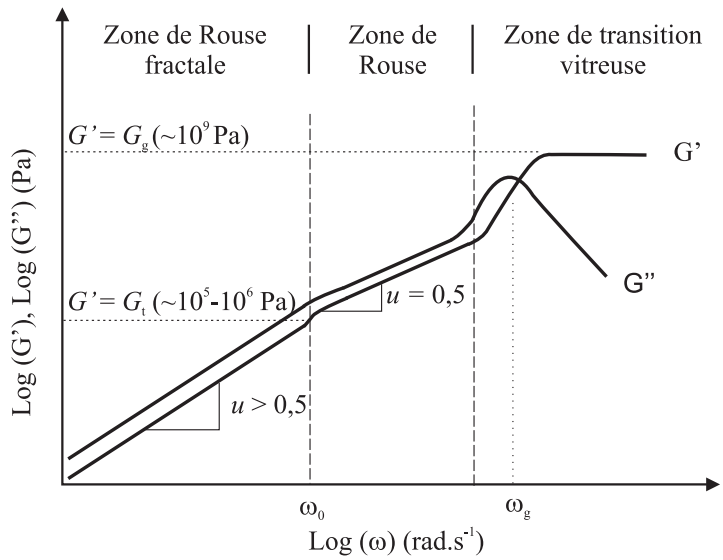


FIG. 2.2 – Schéma des propriétés viscoélastiques d'un fondu de polymères branchés polymoléculaires au seuil de transition sol-gel ($p = p_c$). On distingue 3 zones suivant la fréquence angulaire ω : la zone de Rouse fractale pour $\omega < \omega_0$, la zone de Rouse pour $\omega_0 < \omega < \omega_g$ et la zone de transition vitreuse pour $\omega > \omega_g$.

La figure 2.3 présente la courbe de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ obtenu par Nicolai *et al.* [28, 73] pour un gel polyuréthane au voisinage de la transition sol-gel. On distingue bien les trois domaines de comportement viscoélastique définis précédemment. La valeur de l'exposant critique u obtenue dans la zone de Rouse fractale est $u = 0,71$.

Autour du point de gel, les propriétés dynamiques viscoélastiques des polymères présentent des formes différentes suivant la valeur de p ; pour des fréquences telles que $\omega < \omega_0$, on distingue deux cas :

- Soit $p < p_c$:
  Pour des fréquences $\omega < \omega^\star$, le polymère présente un comportement de type liquide. Les dépendances en fréquence des modules de conservation et de perte sont celles d'un liquide ordinaire :

$$\begin{cases} G' \propto \omega^2, \\ G'' \propto \omega. \end{cases} \tag{2.48}$$

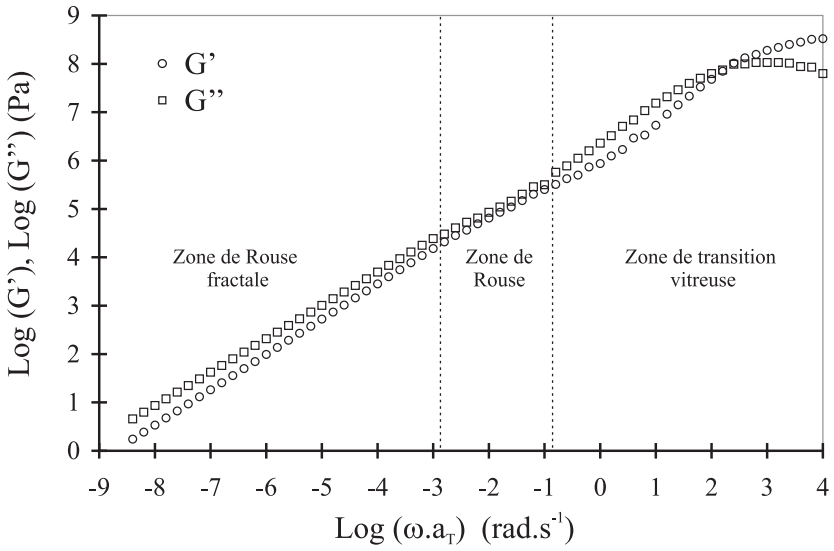


FIG. 2.3 – Courbe maîtresse de la dépendence en fréquence de G' et G'' d'un gel polyurethane très proche de la transition sol-gel obtenue par Nicolai *et al.* [28, 73].

Pour des fréquences $\omega \geq \omega^\star$, les modules de conservation et de perte obéissent à une loi en puissance donnée par la relation (2.47) : $G' \propto G'' \propto \omega^u$.

– Soit $p > p_c$:
  Pour des fréquences $\omega < \omega^\star$, le polymère présente un comportement de type solide. Les dépendances en fréquence des modules de conservation et de perte sont telles que :

$$\begin{cases} G' \propto \omega^0, \\ G'' \propto \omega. \end{cases} \tag{2.49}$$

  Pour des fréquences $\omega \geq \omega^\star$, les modules de conservation et de perte obéissent à la même loi en puissance que précédemment : $G' \propto G'' \propto \omega^u$.

La fréquence $\omega^\star$ représente la fréquence caractéristique de l'amas le plus grand.

A fréquence nulle, nous avons vu que la viscosité η_0 et le module de cisaillement G_0 obéissaient aux lois de puissance suivantes (équations (1.29) et (1.30)) :

$$\begin{cases} \text{pour } p < p_c \Rightarrow \eta_0 \propto \epsilon^{-s}, \\ \text{pour } p > p_c \Rightarrow G_0 \propto \epsilon^{t}. \end{cases}$$

Les différents types de comportement rhéologique suivant les valeurs de p sont schématisés sur la figure 2.4.

La dépendance de $\omega^\star$, η_0 et G_0 en fonction de la distance relative au seuil ϵ conduit aux expressions suivantes :

$$\eta_0 \propto \omega^{\star\left(-\frac{s}{t}\right)}, \tag{2.50}$$

et

$$G_0 \propto \omega^{\star\left(\frac{t}{z}\right)}. \tag{2.51}$$

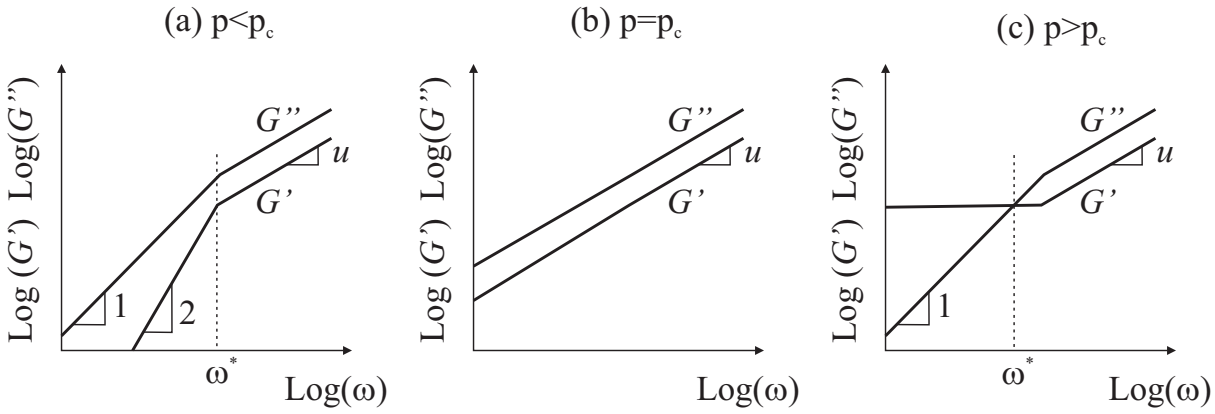


FIG. 2.4 – Représentation des différents comportements rhéologiques pour des fréquences $\omega < \omega_0$: (a) au-dessous du point de gel ($p < p_c$), (b) au point de gel ($p \approx p_c$) et (c) au-dessus du point de gel ($p > p_c$).

Pour de fréquences $\omega < \omega^\star$, on a $G' = G_0$ et $G'' = \omega\eta_0$; de plus, G' et G'' sont proportionnels quelle que soit la fréquence $\omega > \omega^\star$, ce qui conduit aux relations entre exposants dynamiques (z et u) et exposants statiques (s et t) :

$$z = s + t, \tag{2.52}$$

et

$$u = \frac{t}{s+t}. \tag{2.53}$$

Cette dernière relation sous-entend qu'une non-universalité de u entraîne également une non-universalité dans les exposants s et t.

On peut alors remarquer qu'au-dessus du point de gel, les parties réelle et imaginaire du module de cisaillement sont égales pour la fréquence $\omega^\star$:

$$G'(\omega^\star) = G''(\omega^\star), \tag{2.54}$$

et l'équation (2.51) s'écrit :

$$G_0 \propto \omega^{*u}. \tag{2.55}$$

Finalement, le comportement dynamique sur toute la gamme de fréquences peut être résumé par l'expression générale [27] :

$$G^* = G_0 \epsilon^t \tilde{h}\left(\frac{j\omega}{\omega^\star}\right), \text{ avec } \omega^\star = \omega_0 \epsilon^z \text{ et } \tilde{h}\left(\frac{j\omega}{\omega^\star}\right) \propto \omega^u. \tag{2.56}$$

Cette relation est uniquement valable pour des fréquences $\omega < \omega_0$. Nous pouvons remarquer que G' et G'' sont indépendants de ϵ pour $\omega_0 \geq \omega > \omega^\star$, ce qui est une conséquence importante de l'auto-similarité du comportement viscoélastique.

2.2.2 Modèle de Chambon et Winter

Dans leur démarche, Chambon et Winter ont voulu déterminer le domaine de validité du comportement en loi de puissance caractéristique de la transition sol-gel. L'approche

de Chambon et Winter [17, 88, 105] consiste à faire l'hypothèse que ce comportement en loi de puissance pour $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ et $G(t)$ est valable dans tout le domaine fréquentiel :

$$G'(\omega) \propto G'(\omega) \propto \omega^u \text{ pour } 0 < \omega < \infty, \tag{2.57}$$

et à vérifier ensuite la relation de Kramers-Kronig :

$$\frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G''(x)/x}{\omega^2 - x^2} dx. \tag{2.58}$$

A la transition sol-gel, la masse molaire du plus grand amas diverge et la distribution des masses molaires devient infiniment large. Les mouvements moléculaires deviennent plus lents, les modes de relaxation ne sont plus indépendants mais sont couplés sur une large gamme d'échelles de temps. Ce couplage s'exprime par une distribution en loi de puissance des modes de relaxation, ainsi :

$$G(t) = \breve{S} t^{-u} \text{ pour } 0 < t < \infty. \tag{2.59}$$

$\breve{S}$ est alors appelé « dureté du gel ».

Au-dessus du point de gel, l'état solide se manifeste par une valeur finie du module de relaxation aux temps longs. Le module à l'équilibre est défini par :

$$G_e = \lim_{t \to \infty} G(t). \tag{2.60}$$

$G_e = 0$ au point de gel, et augmente ensuite avec p.

Le comportement viscoélastique linéaire des matériaux solides ou liquides est généralement défini par le spectre des temps de relaxation $H(\tau_{\tilde{p}})$ [32]. Ainsi :

$$G(t) = G_e + \int_0^{\tau^\star} H(\tau_{\tilde{p}}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\tilde{p}}}\right) \frac{d\tau_{\tilde{p}}}{\tau_{\tilde{p}}}. \tag{2.61}$$

$\tau^\star$ représente le temps de relaxation le plus long. Pour des temps supérieurs ($\tau_{\tilde{p}} > \tau^\star$), le spectre de relaxation est nul ($H(\tau_{\tilde{p}} > \tau^\star) = 0$).

On suppose que $H(\tau_{\tilde{p}})$ évolue continûment à la transition sol-gel. Il existe alors un spectre correspondant exactement au point de gel. Ce spectre est caractérisé par deux paramètres :

- Le temps de relaxation le plus long (limite supérieure de l'intégrale) qui diverge au point de gel : $\tau^\star \to \infty$.
- Une distribution en loi de puissance avec un exposant négatif :$-u$.

Ces deux propriétés sont exprimées dans le spectre de Chambon-Winter auto-similaire (« spectre CW ») [105] :

$$H(\tau_{\tilde{p}}) = \frac{\breve{S}}{\Gamma(u)} \tau_{\tilde{p}}^{-u}. \tag{2.62}$$

Les modules de conservation (G') et de perte (G'') au point de gel, sont définis à partir du module de relaxation $G(t)$ par les relations suivantes [105] :

$$\begin{cases} G'(\omega) = \omega \displaystyle\int_0^\infty G(t) \sin(\omega t)\, dt \\ G''(\omega) = \omega \displaystyle\int_0^\infty G(t) \cos(\omega t)\, dt. \end{cases} \tag{2.63}$$

Ainsi, l'exposant de relaxation u se déduit de l'expression de $\tan\delta$ par :

$$u = \frac{2}{\pi}\tan^{-1}\left(\frac{G''}{G'}\right). \tag{2.64}$$

De même, on peut déduire des données dynamiques l'expression de la dureté du gel $\breve{S}$ [17, 106] :

$$\breve{S} = \frac{G'(\omega)}{\omega^u \cos\left(\frac{u\pi}{2}\right)\Gamma(1-u)}. \tag{2.65}$$

Pour l'analyse des données, Chambon et Winter négligent la transition vitreuse aux hautes fréquences en faisant l'hypothèse que le comportement du gel est le même dans tout le domaine de fréquence $0 > \omega > \infty$.

2.3 Viscoélasticité des polymères fractals monomoléculaires

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats de la viscoélasticité des polymères fractals monomoléculaires, sur les bases du modèle de Martin *et al.*, dont l'hypothèse principale est celle d'une dynamique brownienne auto-similaire.

2.3.1 Expression des temps de relaxation

Les propriétés viscoélastiques peuvent être calculées en supposant que la relaxation de contrainte se fait à travers la relaxation des modes internes ayant chacun un poids égal [20]. Le coefficient de friction ζ correspondant au mouvement d'une partie de polymère de taille R_g dépend des interactions hydrodynamiques, il obéit à une loi de puissance de la forme : $\zeta \propto R_g^{\tilde{b}}$. Dans le cas du modèle de Rouse, où les interactions hydrodynamiques sont négligées, le coefficient de friction est proportionnel à la masse de l'amas ($\tilde{b} = D_f$) ; dans le cas du modèle de Zimm, les interactions hydrodynamiques sont prises en compte et le coefficient de friction est alors proportionnel au rayon de la pelote polymère ($\tilde{b} = 1$).

Le temps de relaxation, dans le cadre d'une relaxation interne d'une partie de polymère de n segments, correspond au temps nécessaire à cette partie pour diffuser sur une distance $R \propto n^{1/D_f}$, avec :

$$\tau_n \propto n^{1/u}. \tag{2.66}$$

Dans le cadre de polymères linéaires, avec une dynamique brownienne auto-similaire, le temps de relaxation τ_R d'une chaîne polymère (temps mis pour diffuser sur une longueur égale à son propre rayon) est donné par la relation :

$$\tau_R \propto \frac{R^2}{D}. \tag{2.67}$$

Dans la mesure où R traduit l'unique échelle de longueur d'un objet auto-similaire, τ_R est alors, pour ce même objet, l'unique échelle de temps de la dynamique.

En faisant l'hypothèse d'une dynamique brownienne auto-similaire, l'expression des temps de relaxation pour un amas polymère (linéaire ou branché) de N monomères est tel que [63] :

$$\tau_{\tilde{p}} \propto \tilde{p}^{-\vartheta}\tau_R, \text{ avec } 1 \leq \tilde{p} \leq N. \tag{2.68}$$

L'exposant ϑ peut être déterminé par l'expression du coefficient de diffusion de l'amas de rayon R_g :

$$D \propto R_g^{-\tilde{b}}, \tag{2.69}$$

en remarquant que les mécanismes de relaxation des modes les plus élevés ($\tilde{p} = N$), correspondant aux mouvements locaux de la chaîne (temps de relaxation les plus courts), sont indépendants de la taille N de l'amas, ainsi [63] :

$$\tau_N \propto N^{-\vartheta}\tau_R \propto N^0. \tag{2.70}$$

$\tau_N = \tau_0 = 1/\omega_0$ représente le temps de relaxation du plus petit amas fractal (coupure interne). Les équations (2.68) et (2.70) conduisent à l'expression de $\tau_{\tilde{p}}$ en fonction de τ_0 :

$$\tau_{\tilde{p}} \propto \left(\frac{\tilde{p}}{N}\right)^{-\vartheta} \tau_0 \text{ pour } 1 \leq \tilde{p} \leq N. \tag{2.71}$$

Ainsi, le temps de relaxation le plus long $\tau^\star$ est donné par l'expression :

$$\tau^\star \propto N^\vartheta \tau_0. \tag{2.72}$$

On peut montrer que le coefficient ϑ peut s'exprimer en fonction de la dimension fractale suivant la relation :

$$\vartheta = \frac{2+\tilde{b}}{D_f} = \frac{1}{u}, \tag{2.73}$$

où u est l'exposant dynamique critique dans le cas de polymères monomoléculaires.

Il est intéressant maintenant de déterminer les valeurs de u en fonction des deux cas limites : modèle de Rouse et modèle de Zimm.

Muthukumar, en 1985 [72] a étudié le comportement de polymères fractals monomoléculaires en suivant les dynamiques de chaînes de Rouse (chaînes gaussiennes sans volume exclu) sans tenir compte des interactions hydrodynamiques. Il est arrivé à la relation :

$$u = \frac{\bar{D}_f}{\bar{D}_f + 2}. \tag{2.74}$$

$\bar{D}_f$ représente la dimension fractale calculée en négligeant les effets de volume exclu.

Hess *et al.* [42] ont ensuite étendu cette approche aux chaînes monomoléculaires avec volume exclu. Ils ont remarqué que la percolation de liens ne donnait pas une image correcte de la réticulation entre longues chaînes car les chaînes réelles sont flexibles alors que dans la percolation de liens, les liaisons sont considérées comme rigides. Ainsi, bien que la connectivité des gels critiques puisse être décrite par la percolation de liens, les propriétés dynamiques de l'objet sont sérieusement affectées par le remplacement des liens rigides par des chaînes flexibles. Ils aboutissent tout de même à une expression similaire :

$$u = \frac{D_f}{D_f + 2}, \tag{2.75}$$

mais avec la relation [72] :

$$\bar{D}_f = \frac{2D_f}{d + 2 - 2D_f}. \tag{2.76}$$

Ainsi, dans le cas du modèle de Rouse, le coefficient de friction est simplement proportionnel à la taille de l'amas et $\tilde{b} = D_f$ [73, 88, 106].

Dans le cas du modèle de Zimm, les interactions hydrodynamiques sont prises en compte, le coefficient de friction est alors proportionnel au rayon ($\tilde{b} = 1$) [73], et l'exposant u est relié à la dimension fractale par la relation :

$$u = \frac{D_f}{d}. \tag{2.77}$$

2.3.2 Calcul des modules viscoélastiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$

Dans le modèle de Rouse, la chaîne polymère est modélisée par une série de billes reliées par des ressorts. A partir du principe de superposition de Boltzmann, et en supposant les modes de relaxation maxwelliens, les modules viscoélastiques peuvent s'exprimer par la somme des modules correspondant à tous les modes normaux :

$$G'(\omega) = G_c \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \tag{2.78}$$

$$G''(\omega) = G_c \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}. \tag{2.79}$$

G_c est une grandeur caractéristique du polymère considéré et fonction de la structure chimique.

En introduisant maintenant l'équation (2.71) et l'équation (2.73), il est ainsi possible d'écrire les modules précédents en fonction de τ_0 et u :

$$G'(\omega) = G_c \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\omega\tau_0)^2 \left(\frac{\tilde{p}}{N}\right)^{-2/u}}{1 + (\omega\tau_0)^2 \left(\frac{\tilde{p}}{N}\right)^{-2/u}}, \tag{2.80}$$

$$G''(\omega) = G_c \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\omega\tau_0) \left(\frac{\tilde{p}}{N}\right)^{-1/u}}{1 + (\omega\tau_0)^2 \left(\frac{\tilde{p}}{N}\right)^{-2/u}}. \tag{2.81}$$

En considérant un N suffisamment grand, ces relations peuvent s'écrire sous forme d'intégrales. Finalement, Tixier a montré que les modules de conservation et de perte pouvaient s'écrire sous la forme [98] :

$$G'(\omega) = G_\infty (\omega\tau_0)^u \frac{u\pi}{2\sin\left(\frac{u\pi}{2}\right)}, \tag{2.82}$$

$$G''(\omega) = G_\infty (\omega\tau_0)^u \frac{u\pi}{2\cos\left(\frac{u\pi}{2}\right)}, \tag{2.83}$$

où la relation $G_\infty = NG_c$ est en accord avec le modèle de Martin *et al.* [63].

2.3.3 Calcul du module de relaxation $G(t)$

Le module de relaxation est relié aux modules viscoélastiques par les relations suivantes :

$$G'(t) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{G'(\omega)}{\omega}\sin(\omega t)\,d\omega, \tag{2.84}$$

$$G''(t) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{\omega}\cos(\omega t)\,d\omega. \tag{2.85}$$

Pour des temps compris entre τ_0 et τ_R, on peut exprimer $G(t)$ comme :

$$G(t) = G_c\sum_{\tilde{p}=1}^{N}\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\tilde{p}}}\right), \tag{2.86}$$

avec $\tau_{\tilde{p}} \propto \left(\frac{\tilde{p}}{N}\right)^{-1/u}\tau_0$. Là aussi, Tixier a montré que ce module de relaxation, au seuil de percolation uniquement, et pour des temps tels que $\tau_0 < t < \infty$, pouvait s'écrire sous la forme [98] :

$$G(t) = G_\infty\left(\frac{\tau_0}{t}\right)^u u\Gamma(u). \tag{2.87}$$

Cette expression est en accord avec les travaux de Martin *et al.* [63] où le module de relaxation obéit à une loi en puissance de la forme : $G(t) \propto Nt^{-u}$.

2.4 Viscoélasticité des polymères fractals polymoléculaires

La modélisation de la viscoélasticité des gels polymères polymoléculaires nécessite la prise en compte de la distribution des masses des agrégats, elle s'avère impossible à résoudre analytiquement en raison de problèmes de divergence d'intégrales, seules les lois d'échelle sont accessibles.

A partir des travaux de Randrianantoandro *et al.* [82], les propriétés dynamiques peuvent être modélisées en considérant que le coefficient de diffusion D obéit à une loi identique à l'équation (2.69) : $D \propto R_g^{-\tilde{b}}$. Ainsi, pour un polymère branché de degré de polymérisation N, le nombre total de modes est proportionnel à N et la distribution des temps de relaxation s'écrit [82] :

$$H_N(\tau) \propto N\tau^{-D_f/\left(2+\tilde{b}\right)} \text{ pour } \tau_R > \tau > \tau_0. \tag{2.88}$$

On suppose que les polymères ne sont pas enchevêtrés, les amas de même dimension ne peuvent pas s'interpénétrer. Le spectre des temps de relaxation d'un système polymoléculaire peut donc s'écrire comme :

$$H(\tau) \propto \int_{\tau^{D_f/(2+\tilde{b})}}^\infty N(N)\,H_N(\tau)\,dN \propto \int_{\tau^{D_f/(2+\tilde{b})}}^\infty N^{1-\tau}\tau^{-D_f/\left(2+\tilde{b}\right)}dN. \tag{2.89}$$

Si la polymolécularité est telle que $\tau < 2$, on retrouve alors la même loi de puissance que dans le cas des systèmes monomoléculaires, $H(\tau)$ s'écrit [73] :

$$H(\tau) \propto \tau^{-\frac{D_f}{2+\tilde{b}}}. \tag{2.90}$$

Si la polymolécularité est telle que $\tau > 2$, alors l'intégrale est déterminée par sa borne inférieure et la loi de puissance de $H(\tau)$ est de la forme [73] :

$$H(\tau) \propto \tau^{-\frac{(\tau-1)D_f}{2+\tilde{b}}} \equiv \tau^{-u} \text{ pour } \tau_R > \tau > \tau_0. \tag{2.91}$$

Ainsi, par identification on obtient la relation :

$$u = \frac{(\tau-1)D_f}{2+\tilde{b}}. \tag{2.92}$$

Dans le cas du modèle de Rouse (interactions hydrodynamiques négligées), $\tilde{b} = D_f$, et en utilisant la relation d'hyperéchelle (1.52) ($d = (\tau-1)D_f$), on peut réécrire u comme :

$$u = \frac{d}{2+D_f}. \tag{2.93}$$

Cette relation est écrite dans le cas où les effets de volume exclu ne sont pas négligés, dans le cas contraire, u est donné par la même relation, mais en utilisant l'expression de la dimension fractale $\bar{D}_f$ donné par l'équation (2.76).

Dans le cas du modèle de Zimm, $\tilde{b} = d-2$, et u, pour un bon solvant ou un solvant θ, est alors égal à 1.

Dans le cas de systèmes polymoléculaires, les modules de conservation et de perte s'écrivent [106] :

$$G'(\omega) \propto \int_0^\infty \frac{H(\tau)}{\tau} \frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} d\tau, \tag{2.94}$$

$$G''(\omega) \propto \int_0^\infty \frac{H(\tau)}{\tau} \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} d\tau, \tag{2.95}$$

et le module de relaxation est donné par la relation :

$$G(t) \propto \int_0^\infty \frac{H(\tau)}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau. \tag{2.96}$$

En posant $x = t/\tau$, le module de relaxation peut s'écrire :

$$G(t) \propto t^{-u}. \tag{2.97}$$

Au point de gel, le module $G(t)$ obéit à une loi de puissance de la forme t^{-u} pour des valeurs de temps $\tau_0 << t < \tau^\star$. Comme pour le comportement en fréquence, $\tau^\star \to \infty$ au point de gel puisque l'amas devient infini.

Tixier [98] a proposé, dans le cadre des polymères fractals polymoléculaires, de réécrire les modules G' et G'' sous la forme suivante pour $\omega << \omega_0$:

$$G'(\omega) = A(\omega\tau_0)^u \frac{u\pi}{2\sin\left(\frac{u\pi}{2}\right)}, \tag{2.98}$$

$$G''(\omega) = A(\omega\tau_0)^u \frac{u\pi}{2\cos\left(\frac{u\pi}{2}\right)}. \tag{2.99}$$

2.5 Résultats de la littérature

2.5.1 Modèle de Rouse appliqué aux polymères fractals

Les valeurs des exposants u, s et t, dans le cadre du modèle de Rouse en conditions θ appliqué aux polymères branchés polymoléculaires, sont telles que [86] : $u = 2/3 \approx 0,67$, $s = 4/3 \approx 1,33$ et $t = 8/3 \approx 2,67$.

2.5.2 Systèmes polydiméthylsiloxane

Chambon et Winter [17,105] ont étudié des polydiméthylsiloxanes (PDMS) et ont mis en évidence une variation de l'exposant critique u avec le rapport stœchiométrique (défini dans le chapitre 3). Des rapports de 0,7 et 1 ont conduit respectivement à des valeurs de u de 0,58 et 0,5.

Scanlan et Winter [88] ont repris cette étude dans le but de mettre en évidence l'influence de la longueur de chaîne sur l'exposant critique u (figure 2.5). Pour des longueurs de chaînes moyennes, ils ont trouvé des valeurs d'exposant u comprises entre 0,4 et 0,7. Pour des longues chaînes, correspondant à une masse molaire supérieure à la masse entre enchevêtrements, les valeurs de u étaient alors comprises entre 0,2 et 0,4.

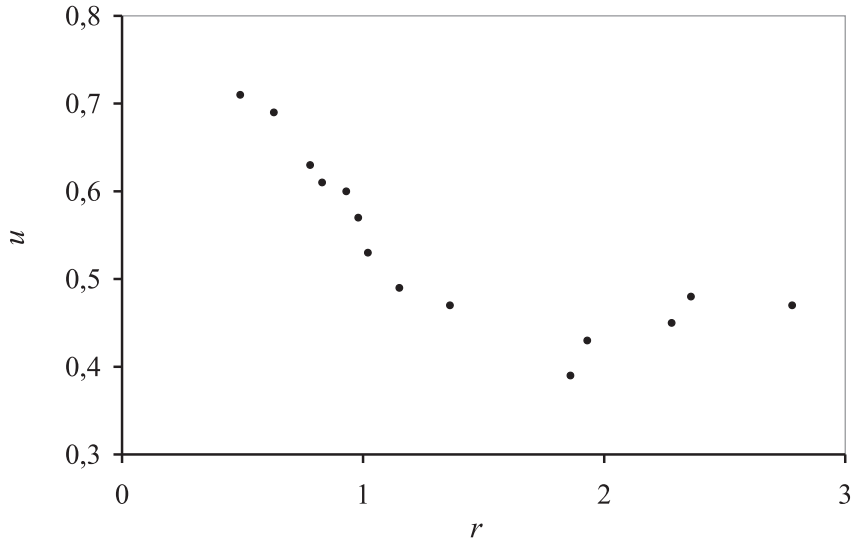


Fig. 2.5 – Variation de l'exposant critique u avec le rapport stœchiométrique r pour le PDMS ref. [88].

Les travaux de Tixier [98] sur une série structurale de gels PDMS, ont mis en évidence l'influence de la masse molaire et de la fonctionnalité du réticulant, à travers le rapport f/M_n, sur l'exposant critique u et par conséquent, sur la dimension fractale D_f. Dans cette étude, les valeurs de u varient entre 0,69 et 0,77, ce qui conduit à des valeurs de dimension fractale comprises entre 1,90 et 2,35. Les résultats de ces travaux seront abordés plus précisément par la suite et comparés aux résultats obtenus dans cette présente étude.

2.5.3 Systèmes polyuréthane

Bouchaud *et al.* [13], par des expériences de diffusion de la lumière sur des échantillons de polyuréthane, ont obtenu un exposant τ de $2,20 \pm 0,05$. Adam *et al.* [5], à partir de ces résultats, ont ensuite vérifié la relation d'hyperéchelle $d/D_f = \tau - 1$ (équation (1.52)) pour ces systèmes. La dimension fractale en masse résultante est alors : $D_f = 2,50 \pm 0,06$.

Les travaux de Prochazka, Nicolai et Durand [73, 78] sur la viscoélasticité des polyuréthanes ont également permis de mesurer la valeur de l'exposant critique dynamique $u = 0,69 \pm 0,04$ (en accord avec la théorie de la percolation) ainsi que les valeurs des exposants critiques statiques $s = 1,4$ et $t = 2,4$.

2.5.4 Résines Epoxy

Martin *et al.* ont étudié en 1988 [62,63] les propriétés viscoélastiques de résines époxy proches du point de gel. En utilisant le modèle de percolation, ils ont mis en évidence l'universalité de l'exposant u. A partir des courbes rhéologiques de G' et G'' en fonction de la fréquence, ils ont obtenu $u = 0,70 \pm 0,05$.

2.5.5 Solutions de tétraméthoxysilicone

Martin *et al.* [64] ont étudié des solutions tétraméthoxysilicones proche du point de gel synthétisées en utilisant des catalyseurs acides ou basiques. A partir d'essais de diffusion de la lumière statique et dynamique, ils ont déterminé les exposants suivants : $\gamma = 2,7 \pm 0,3$ et $\nu = 1,53 \pm 0,20$.

2.5.6 Systèmes polyester

Patton *et al.* [76] ont étudié les structures branchées proches du point de gel pour des systèmes polyesters. Dans un premier temps, ils ont déterminé $\gamma = 1,8 \pm 0,3$, puis les exposants critiques τ et ν : $\tau = 2,29 \pm 0,03$ et $\nu = 0,48 \pm 0,02$. Sur les mêmes systèmes, ils ont ensuite déterminé l'exposant τ à partir de mesures de viscosité intrinsèque, et obtenu : $\tau = 2,26 \pm 0,04$.

Rubinstein *et al.* [86] ont effectué des essais dynamiques sur des polyesters obtenus par polycondensation de diesters avec des diols et des tetrols. Ces essais ont conduit à la valeur de l'exposant critique $u = 0,69 \pm 0,02$. Ils ont également déterminé les valeurs des exposants statiques $s = 1,33$ et $t = 2,67$.

Récemment, Lusignan *et al.* [59] ont étudié une série de polyesters branchés. Ils ont montré que la relation (2.53) ($u = t/(s+t)$) était universelle et valable dans le cadre de la théorie en champ moyen. De plus, ils ont mis en évidence une transition dans les mécanismes de croissance entre la percolation critique et la vulcanisation pour $N_{pb} = 2N_e$, N_{pb} et N_e étant respectivement le degré de polymérisation entre points de branchement et celui entre enchevêtrements (figure 2.6). Dans la région de percolation ($N_{pb}/N_e < 2$), u est constant, égal à 0,67, en accord avec le modèle de Rouse appliqué aux polymères fractals ; de plus $s = 1,33$ et $t = 2,67$. Dans la région de vulcanisation, les exposants u, s et t ne sont pas universels et sont affectés par les enchevêtrements, ainsi u est tel que [59] :

$$u = \frac{3}{3 + \ln(N_{pb}/N_e)}, \tag{2.100}$$

avec $t = 3$ et $s = 2\ln(N_{pb}/N_e)$.

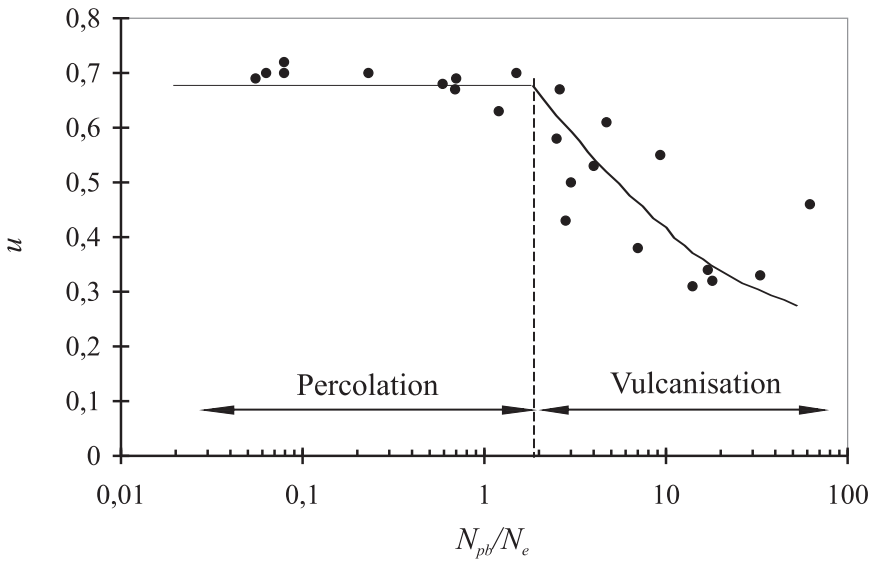


FIG. 2.6 – Variation de l'exposant critique u en fonction du rapport N_{pb}/N_e, où N_{pb} et N_e sont respectivement les nombres de segments de Kuhn entre points de branchement et entre enchevêtrements. Ce graphe, obtenu par Lusignan *et al.* [59] met en évidence deux classes d'universalité : la percolation pour $N_{pb}/N_e < 2$ et la vulcanisation pour $N_{pb}/N_e > 2$.

2.5.7 Simulations Monte Carlo du modèle DLCA

Gimel *et al.* [37, 38] ont effectué des simulations tridimensionnelles Monte Carlo du modèle d'agrégation DLCA, à différentes concentrations. Ils ont mis en évidence, pour ϵ allant de -1 à 0, une transition entre le régime de floculation (théorie en champ moyen) pour lequel $D_f \approx 1,8$ et $\tau = 0$ et le régime de percolation critique pour lequel $D_f \approx 2,5$ et $\tau \approx 2,2$. Cette transition est principalement gouvernée par les effets de recouvrement des chaînes.

CHAPITRE

3

Matériaux d'étude

L'ensemble des résultats présentés dans ces travaux de thèse porte sur une famille de sept réseaux polymères polydiméthylsiloxanes (PDMS) réticulés et sur un miel, matériau de validation de la méthode de caractérisation acoustique.

En vue d'étudier l'influence de la structure chimique sur les propriétés viscoélastiques des gels polymères à la transition sol-gel, cinq PDMS ont été synthétisés au cours des travaux de thèse de Tixier [98] en faisant varier les caractéristiques des précurseurs (masse molaire et fonctionnalité). Afin d'apporter des résultats complémentaires à ces travaux et de préciser les premières interprétations faites à ce sujet, nous avons synthétisé, pour cette présente étude, deux autres PDMS (polymères 6 et 7) de caractéristiques différentes. Les deux réticulants utilisés pour la synthèse de ces deux derniers polymères ont la même fonctionnalité, mais présentent des structures chimiques différentes, afin de mettre en évidence l'influence de la structure, pour une même fonctionnalité, sur les propriétés viscoélastiques des gels polymères. Dans ce chapitre, et en vue d'une analyse globale de la problématique, nous présentons l'ensemble des sept polymères synthétisés. Nous décrirons les caractéristiques molaires et physiques des précurseurs utilisés ainsi que leurs associations pour la synthèse des polymères.

Pour valider la méthode de caractérisation ultrasonore mise au point au cours de cette étude, nous avons choisi le miel comme matériau viscoélastique étalon. En effet, ce matériau a déjà fait l'objet de plusieurs études tant d'un point de vue rhéologique qu'acoustique. Ce choix nous permet donc de comparer nos résultats à ceux de la littérature et ainsi de valider la méthode.

3.1 Les gels polymères PDMS

Les PDMS intervenant pour cette étude sont étudiés en masse. Ils sont, par définition, exclusivement composés de polymères et se présentent sous forme liquide, solide ou

pâteuse suivant la température ou le degré d'avancement de la réaction.
Pour un grand nombre d'espèces polymères dont les PDMS, le passage de la forme liquide à la forme solide s'effectue continûment par abaissement de la température et la structure du solide est amorphe. Le passage de la forme pâteuse à la forme solide est caractérisé par une température dite de transition vitreuse (notée T_g).

3.1.1 Synthèse des PDMS : hydrosilation

La synthèse d'un gel polymère branché se traduit par l'apparition de liaisons covalentes reliant les différents monomères du milieu. Le nombre de liaisons covalentes augmente au cours de la réaction. Les réseaux PDMS utilisés ici ont été formés par la polymérisation entre deux espèces différentes d'oligomères (figure 3.1) : un prépolymère contenant des fonctions silanes SiH (dit réticulant) et un prépolymère linéaire PDMS portant deux terminaisons vynile. La réticulation se fait donc en bout de chaîne des prépolymères PDMS linéaires de départ.

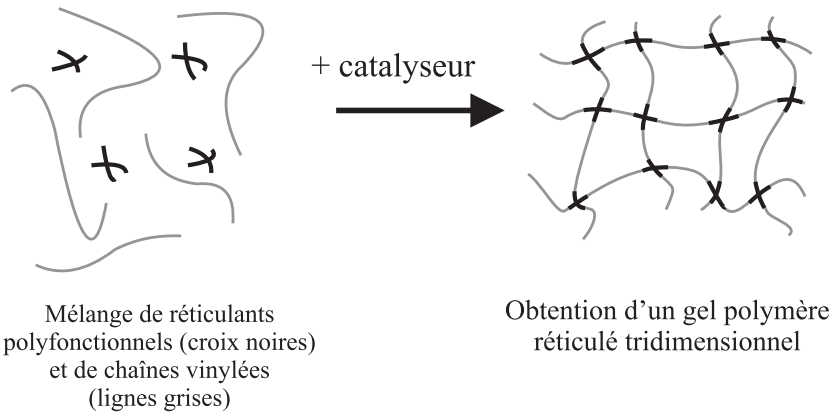
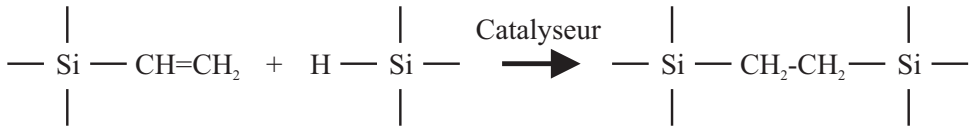


Fig. 3.1 – Schéma de principe de la formation d'un réseau de polymères réticulés tridimensionnel à partir de deux espèces d'oligomères : réticulant et prépolymère.

La réaction chimique responsable de la réticulation des polymères est une réaction d'hydrosilation :



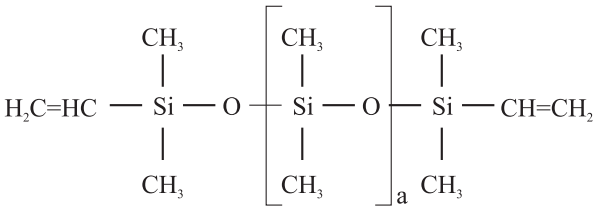
Les échantillons de gels PDMS sont synthétisés à partir d'un mélange de précurseurs d'environ 15 g dans lequel 1 μL de catalyseur est introduit. La réaction démarre après l'introduction du catalyseur qui est une solution de platine à 13% en masse dans du divinyltétraméthyldisiloxane [39, 100]. Le nombre de fonctions vinyle apportées par le catalyseur est négligeable par rapport au nombre apporté par le prépolymère vinylique (environ 140 fois plus faible).

3.1.2 Structure chimique des réticulants et prépolymères

Pour la synthèse des sept gels PDMS, deux prépolymères divinyles et six réticulants ont été utilisés. Ces produits de départ ont été fabriqués par Gelest®, excepté le dernier réticulant (réticulant 6), fabriqué par Sigma-Aldrich®. La masse molaire moyenne en nombre M_n et la fonctionnalité en nombre f des précurseurs (à l'exception des réticulants 1 et 6) ont été mesurées par RMN^{29}Si [98].

Les prépolymères PDMS

Les deux prépolymères intervenant dans cette étude sont des PDMS linéaires terminés par des fonctions vinyles, leur fonctionnalité est de 2. Ils présentent une structure chimique de la forme :



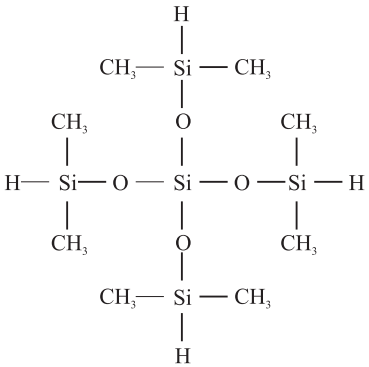
Le paramètre a a été déterminé par RMN au cours de la thèse de Tixier [98]. Il permet de calculer les masses molaires des prépolymères.

Pour le premier prépolymère, noté prépolymère A, $a = 114 \pm 10$, ce qui donne une masse molaire de M_n=8600 g.mol^{-1}. Pour le deuxième prépolymère (prépolymère B) $a = 200 \pm 20$, ce qui conduit à une masse molaire de M_n=15000 g.mol^{-1}. Les masses molaires et fonctionnalités des prépolymères sont résumées dans le tableau 3.1. Les spectres RMN de ces derniers sont présentés sur les figures 3.2 et 3.3. La présence de deux pics satellites de part et d'autre du pic principal situé à environ -22 ppm, provient du couplage ^{29}Si/^{13}C [98].

Les réticulants

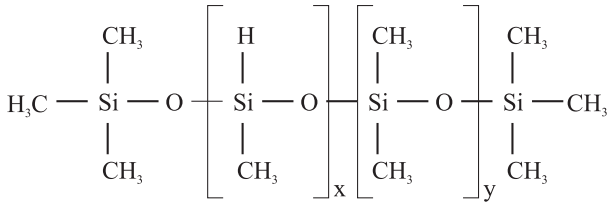
Les quatre premiers réticulants (réticulants 1, 2, 3 et 4) ont été définis en détail par Tixier [98]. Les réticulants 5 et 6 ont été introduits dans le cadre de cette étude.

Le réticulant 1 est un tétrakis(diméthylsiloxy)silane (TDS). Il présente la structure chimique suivante :



Sa masse molaire et sa fonctionnalité ont été calculées à partir de sa formule chimique [98] : c'est un tétrafonctionnel (f=4) de masse molaire M_n=328,73 g.mol^{-1}.

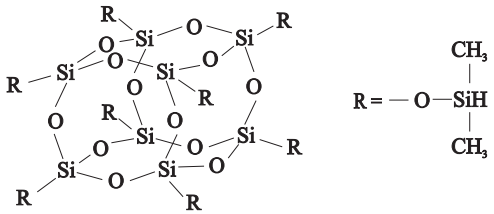
Les réticulants 2, 3, 4 et 5 sont des copolymères poly(diméthylsiloxane-co- méthylhydrogénosiloxane). Leur formule chimique est de la forme :



Les paramètres x et y ont été estimés à partir des spectres RMN. Ils permettent de calculer les masses molaires et fonctionnalités de chacun des réticulants (le paramètre x correspondant au nombre de fonctions SiH, soit à la fonctionnalité). Les fonctions SiH de ces réticulants sont distribuées de façon statistique le long de la chaîne.

Le réticulant 2 présente une fonctionnalité f de 5 ± 1 et une masse molaire M_n de 2250 ± 250 g.mol^{-1}. Le réticulant 3 présente une masse molaire M_n de 2600 ± 300 g.mol^{-1}, à peu près identique à celle du réticulant 2, mais avec une fonctionnalité plus élevée (f=11 ± 1). Le réticulant 4 présente une fonctionnalité intermédiaire entre celle du réticulant 2 et celle du réticulant 3 (f=7 ± 1), sa masse molaire est de M_n=6500 ± 600 g.mol^{-1}. Enfin, le réticulant 5 présente la plus faible masse molaire M_n de 1300 ± 150 g.mol^{-1}, avec une fonctionnalité de 8 ± 1. Son spectre RMN est présenté sur la figure 3.4.

Le réticulant 6 est un octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane (ODS). Sa fonctionnalité de 8 et sa masse molaires M_n de 1018 g.mol^{-1} ont été calculées à partir de sa formule chimique :



La RMN effectuée pour ce réticulant est présentée sur la figure 3.5. L'unique pic visible correspond à l'unité (H(CH_3)$_2$Si)-O ; le pic correspondant à l'unité SiO_4 n'est pas détectable, il est masqué par la réponse du tube en silice dans lequel est effectuée la RMN.

Les propriétés des réticulants présentés sont résumées dans le tableau 3.1.

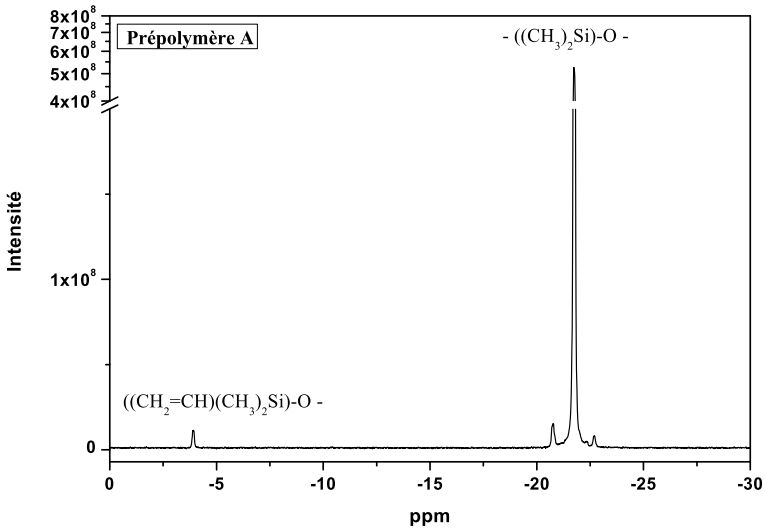


FIG. 3.2 – Spectre RMN du ^{29}Si du prépolymère A [98].

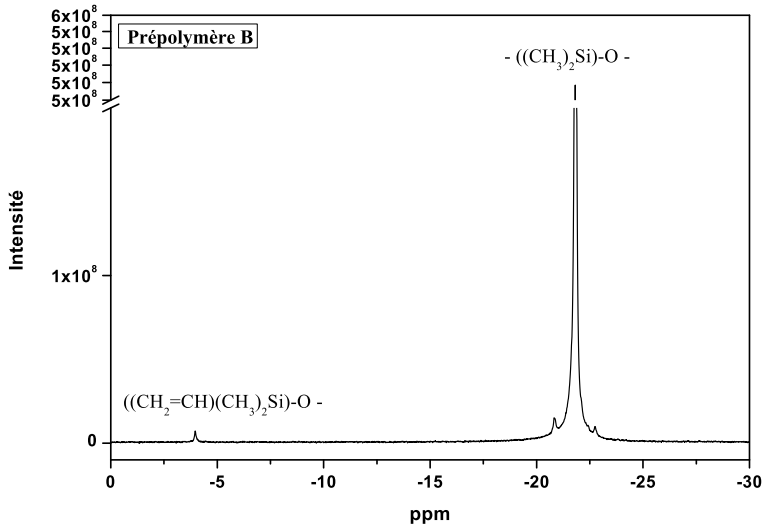


FIG. 3.3 – Spectre RMN du ^{29}Si du prépolymère B [98].

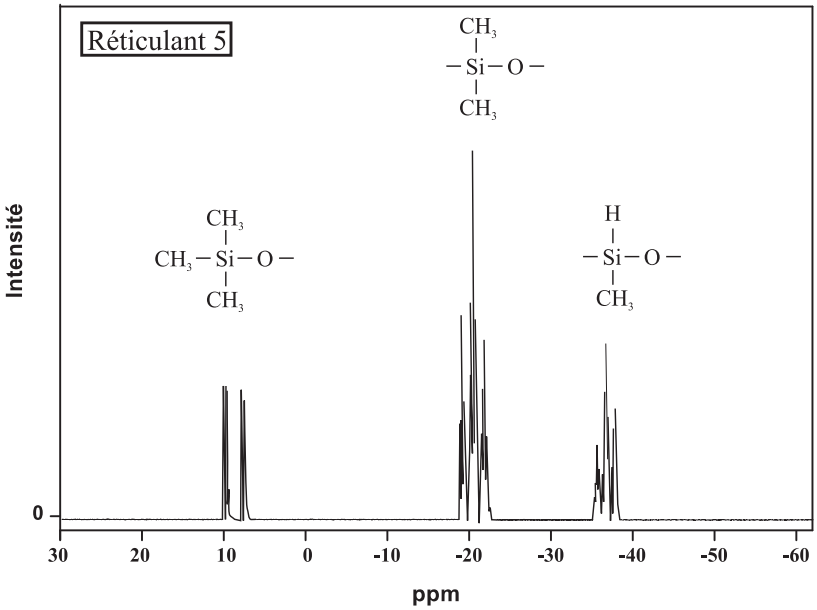


FIG. 3.4 – Spectre RMN du ^{29}Si du réticulant 5.

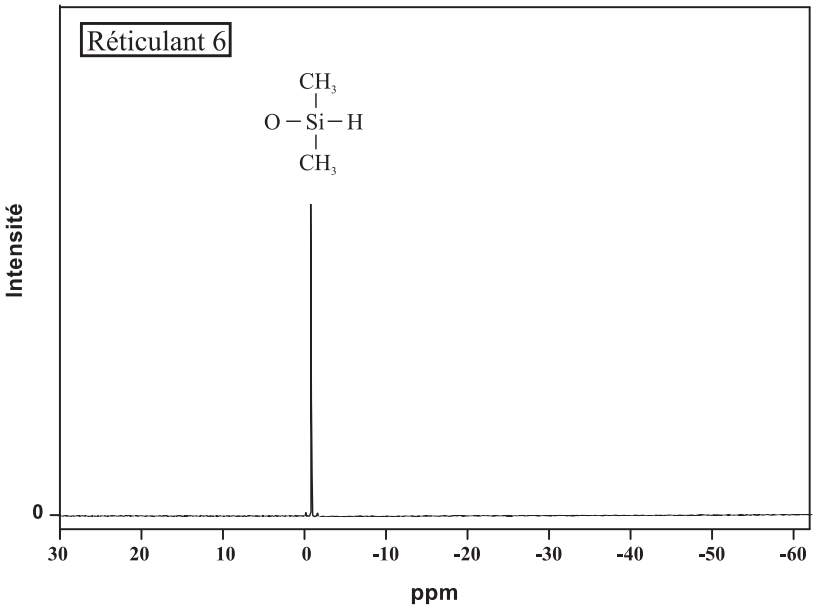


FIG. 3.5 – Spectre RMN du ^{29}Si du réticulant 6.

Précurseurs	M_n (g.mol^{-1})	f	ρ (kg.m^{-3})
Prépolymère vinylique A	8600±700	2	970
Prépolymère vinylique B	15000±1400	2	970
Réticulant 1	328,73	4	886
Réticulant 2	2250±250	5±1	970
Réticulant 3	2600±300	11±1	980
Réticulant 4	6500±600	7±1	970
Réticulant 5	1300±150	8±1	970
Réticulant 6	1018	8	970

TAB. 3.1 – Caractéristiques des précurseurs intervenant dans la synthèse des polymères. Ils sont définis par leur masse molaire M_n (g.mol^{-1}), leur fonctionnalité f, et leur masse volumique ρ (kg.m^{-3}) (données de Gelest® et pour le réticulant 6, de Sigma-Aldrich®).

3.1.3 Description des gels polymères PDMS étudiés

Les sept PDMS synthétisés à partir de ces précurseurs sont appelés polymères 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 ; ils sont présentés dans le tableau 3.2.

Précurseurs	Réticulant 1	Réticulant 2	Réticulant 3	Réticulant 4	Réticulant 5	Réticulant 6
Prépolymère A	Polymère 1	Polymère 2	Polymère 3	Polymère 4	Polymère 6	Polymère 7
Prépolymère B		Polymère 5				

TAB. 3.2 – Associations réticulant/prépolymère utilisées pour obtenir chacun des polymères 1 à 7.

Les polymères 1, 2, 3, 4, 6 et 7 sont synthétisés à partir du même prépolymère A, seules la fonctionnalité et la masse molaire du réticulant varient. De plus, les polymères 6 et 7 présentent sensiblement les mêmes fonctionnalités et masses molaires, mais proviennent de réticulants dont les structures chimiques sont de formes bien différentes (l'une globalement « linéaire » et l'autre « cubique »).

Le polymère 5 est synthétisé à partir du même réticulant que le polymère 2, en faisant seulement varier la masse molaire du prépolymère.

3.1.4 Caractérisation des précurseurs par DSC

Pour cette étude, les propriétés rhéologiques des PDMS sont déterminées dans un domaine de fréquences trés éloigné de la transition vitreuse. Afin de s'en assurer, nous avons cherché à mesurer la température de transition vitreuse T_g pour chacun des précurseurs. L'ensemble des courbes DSC (Differential Scanning Calorimetry) obtenues pour les réticulants 1 à 4 et les prépolymères A et B sont présentées dans les travaux de thèse de Tixier [98]. Sont présentées ici, sur les figures 3.6 et 3.7, les courbes DSC des deux prépolymères (A et B).

L'ensemble des précurseurs (excepté les réticulants 1 et 6) ont une température de transition vitreuse T_g voisine de -130°C [98]. Les réticulants 1 et 6 cristallisent aux basses températures, leur température de fusion T_f est de l'ordre de -107°C [98]. Les deux prépolymères A et B présentent des exothermes et endothermes de cristallisation (-84°C pour le prépolymère A, -73°C pour le prépolymère B) et de fusion (-47°C pour le prépolymère A, -43°C pour le prépolymère B).

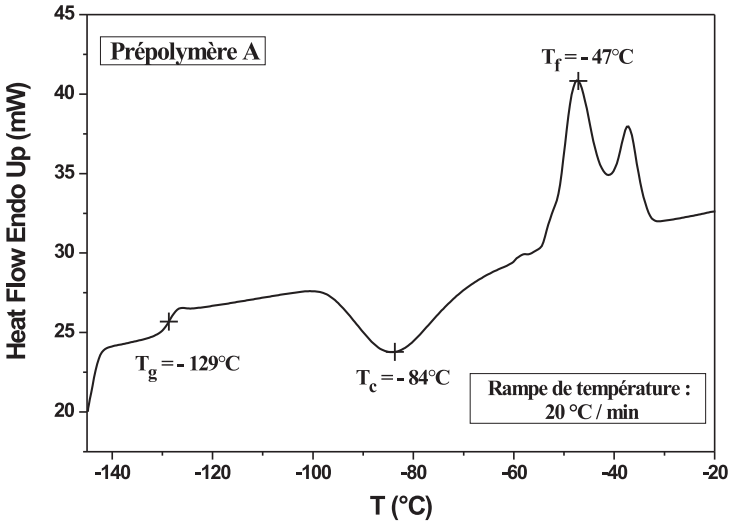


Fig. 3.6 – Courbe de DSC du prépolymère A [98].

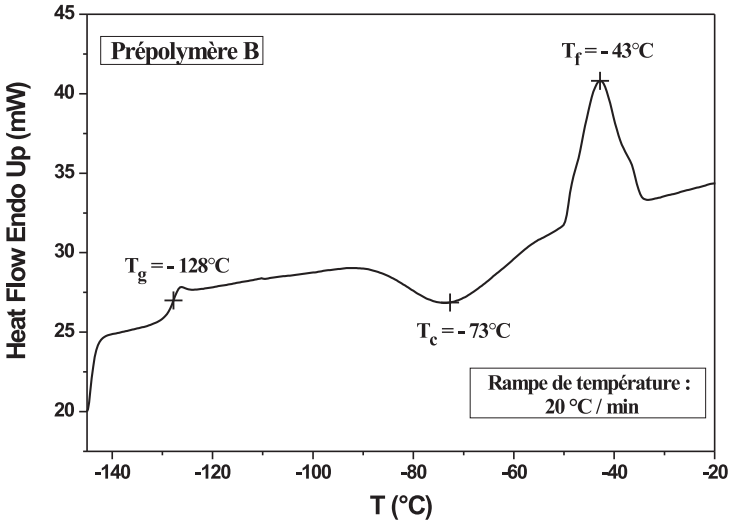


Fig. 3.7 – Courbe de DSC du prépolymère B [98].

3.1.5 Le rapport stœchiométrique : r

Le rapport stœchiométrique, noté r, est une grandeur qui caractérise les échantillons synthétisés. Il correspond au rapport du nombre initial de fonctions silanes ($[\mathrm{SiH}]_0$) sur le nombre initial de fonctions vinyles ($[\mathrm{Vinyl}]_0$), et peut être écrit en termes de masse molaire, masse pesée et fonctionnalité des précurseurs :

$$r = \frac{[\mathrm{SiH}]_0}{[\mathrm{Vinyl}]_0} = \frac{m_{(\mathrm{SiH})} f_{(\mathrm{SiH})} M_{n(\mathrm{Vinyl})}}{m_{(\mathrm{Vinyl})} f_{(\mathrm{Vinyl})} M_{n(\mathrm{SiH})}}. \tag{3.1}$$

Les indices SiH et Vinyl font référence respectivement au réticulant et au prépolymère. f, m, et M_n sont la fonctionnalité, la masse pesée et la masse molaire moyenne en nombre des précurseurs. Les masses m ont été déterminées en utilisant une balance haute précision (10^{-4}g).

Tous les échantillons étant synthétisés avec un excès de fonctions vinyle, la fin de la réaction est associée à une disparition des fonctions SiH, ce qui a été confirmé par RMN où le pic de résonance correspondant à l'atome d'hydrogène de la liaison SiH, n'apparaît plus après réticulation complète. Les valeurs de r sont toujours comprises entre 0 et 1. Le rapport stœchiométrique correspondant au point de gel est noté r_c, on parle de rapport stœchiométrique critique. En faisant varier le rapport ($[\mathrm{SiH}]_0$) / ($[\mathrm{Vinyl}]_0$), il est donc possible de synthétiser des échantillons de polymères PDMS branchés ayant un comportement soit liquide viscoélastique pour $r < r_c$, soit solide viscoélastique pour $r > r_c$, soit critique (à la transition sol-gel) pour $r \approx r_c$.

Expérimentalement, le rapport stœchiométrique critique r_c correspond, d'un point de vue rhéologique, à un comportement en loi de puissance où : $G' \propto G'' \propto \omega^u$.
Concernant la détermination théorique de r_c, une estimation peut être obtenue dans le cadre du modèle de Bethe, qui prend en compte les fonctionnalités en nombre :

$$r_c = \frac{1}{(f_{\mathrm{SiH}} - 1)\,(f_{\mathrm{Vinyl}} - 1)}. \tag{3.2}$$

Les valeurs théoriques de r_c calculées pour les polymères 1 à 7 sont donc : $r_{c1} = 0,33$, $r_{c2} = 0,25 \pm 0,06$, $r_{c3} = 0,10 \pm 0,01$, $r_{c4} = 0,17 \pm 0,03$, $r_{c5} = 0,25 \pm 0,06$, $r_{c6} = 0,15 \pm 0,06$ et $r_{c7} = 0,13$. Les incertitudes des valeurs de r_c résultent des incertitudes des fonctionnalités en nombre f.

3.2 Fluide viscoélastique étalon : le miel

Au regard de la littérature, le miel apparaît comme un bon matériau modèle dans l'étude des propriétés viscoélastiques hautes fréquences ; de plus, après plusieurs essais de réflexion acoustique sur différents matériaux, le miel s'est avéré être un matériau adéquat pour la validation de la méthode acoustique utilisée dans cette étude.

La composition du miel dépend de plusieurs paramètres : le type de plantes, le type d'abeilles, les conditions environnementales... Le miel contient essentiellement du fructose et du glucose (60-85%) comme monosaccharides prédominants, du melezitose comme principal trisaccharide et d'autres oligosaccharides de faibles masses molaires [54]. Le miel utilisé pour cette étude est un miel d'accacia d'origine française (Miel Carrefour®). Sa masse

volumique a été déterminée expérimentalement par pesée, elle est de 1600±20 kg.m^{-3}.

Les mesures rhéologiques sont sensibles à la présence de bulles d'air dans l'échantillon ; pour les enlever, les échantillons ont été chauffés à 50°C pendant une heure. Ce protocole est fréquemment adopté dans la littérature pour l'étude de miels [71, 92, 108], des travaux ont montré qu'un tel traitement ne modifiait pas les propriétés rhéologiques du miel [2].

La température de transition vitreuse T_g a été déterminée par DSC : l'échantillon est rapidement refroidi à -50°C, maintenu à cette température pendant 10 minutes avant d'être chauffé jusqu'à une température de 50°C à raison de 10°C.min^{-1}. La température de transition vitreuse T_g du miel étudié a été estimée à -43.0°C (figure 3.8), ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature, comprises entre -50 et -30°C [47, 54, 92].

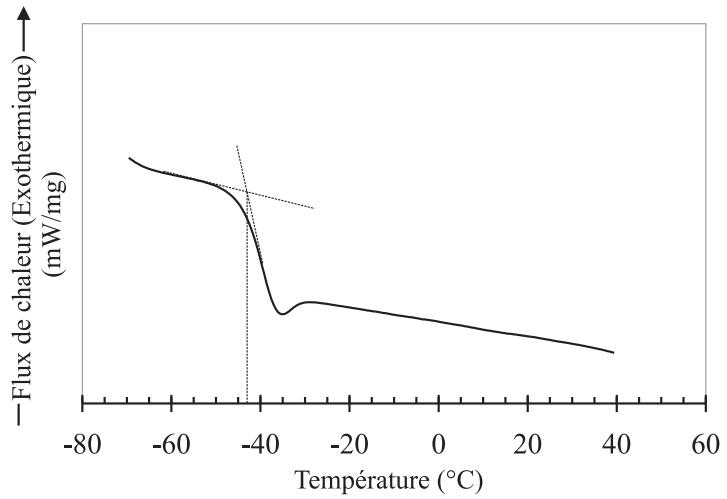


Fig. 3.8 – Courbe DSC du miel étudié (10°C.min^{-1}). La température de transition vitreuse T_g est estimée à -43.0°C.

On peut remarquer l'absence d'endotherme au cours du chauffage, ce qui aurait traduit une fonte des cristaux. Ce fait a été largement discuté par Sopade *et al.* [92] : généralement, la croissance des cristaux dépend de la nucléation ; pour le miel, l'orientation des molécules au sein du réseau cristallin peut prendre des semaines, voire des mois [57]. Un refroidissement rapide en-dessous de la température de transition vitreuse avant le début de la nucléation conduit à un solide amorphe.

Le petit pic endotherme observé sur le graphe est généralement attribué aux relaxations de contraintes apparaissant durant le chauffage.

CHAPITRE

4

Développement d'une méthode ultrasonore à réflexions multiples pour la caractérisation des propriétés viscoélastiques hautes fréquences

Les rhéomètres conventionnels ne permettent pas une caractérisation des matériaux aux hautes fréquences. Cependant, en utilisant le principe de superposition temps- température (TTS) détaillé en début de chapitre 5, il est possible d'élargir la gamme de fréquences étudiée. Pour quelques polymères, la totalité du comportement viscoélastique, de la région terminale à la zone de transition vitreuse, a été étudiée. Palade *et al.* [75] ont ainsi pu déterminer les propriétés viscoélastiques de polybutadiènes sur une fenêtre fréquentielle de 15 décades logarithmiques, en réalisant des essais rhéologiques sur une gamme de températures de 200°C. Cependant, pour certains polymères, le phénomène de cristallisation réduit l'application de la TTS à une gamme de températures plus petite. C'est le cas des PDMS pour lesquels la cristallisation commence à partir de -50°C [10].

Plusieurs efforts ont été réalisés afin d'étudier cette gamme de fréquences inaccessible via la TTS. L'utilisation des techniques non-destructives telles que les ultrasons apparaît alors comme très utile pour caractériser, à des fréquences de l'ordre du MHz, des matériaux viscoélastiques tels que les polymères, pour lesquels l'application de la TTS n'est possible que sur une gamme réduite de températures. Couplée avec des essais rhéologiques, il est ainsi possible de construire des courbes maîtresses des modules de conservation et de perte sur une large gamme de fréquences.

En utilisant le coefficient de réflexion d'une onde transverse plane réfléchie à une interface solide-liquide, l'impédance acoustique en cisaillement du liquide peut être calculée,

il est alors possible de remonter aux modules de conservation G' et de perte G'' de ce liquide. L'objectif de ce chapitre est de présenter le développement d'une méthode ultrasonore permettant de déterminer G' et G'' à partir des paramètres acoustiques, dans un domaine de fréquences correspondant au domaine de transition entre la zone de Rouse fractal et celle de Rouse.

Le développement théorique assiocié à ce type d'expérimentation a fait l'objet de nombreuses pulications, toutefois, les approches et les présentations diffèrent suivant les auteurs. Il nous a donc paru nécessaire, dans le cadre du développement de notre expérimentation, de redéfinir clairement le cadre théorique et les notations utilisés dans cette étude. Nous présentons ainsi dans ce chapitre les détails de la théorie acoustique permettant, à partir des données expérimentales, de déterminer les propriétés viscoélastiques du matériau étudié. Nous déterminerons également le domaine de variation des paramètres acoustiques conduisant à des modules de conservation et de perte positifs. Enfin, nous présenterons la partie expérimentale suivie d'une discussion concernant l'influence de la sensibilité des appareils sur les résultats.

4.1 Généralités

Les ondes ultrasonores sont des ondes mécaniques dont la fréquence est supérieure à 20 kHz (seuil de perception de l'oreille humaine). Les techniques de caractérisation ultrasonore consistent à générer des ondes mécaniques se propageant à l'intérieur, ou en surface, du matériau étudié.

En présence de perturbations acoustiques, on considérera que les déformations du matériau sont assez petites pour que les phénomènes soient correctement décrits par les termes du premier ordre des lois de comportement (conditions de l'acoustique linéaire).

Le comportement d'un milieu vis-à-vis des ultrasons est exprimé par une constante notée Z^*, appelée « impédance acoustique ». Elle traduit la plus ou moins grande aptitude d'un milieu donné à la propagation des ultrasons, elle s'exprime en kg.m^{-2}.s^{-1} (Rayl). Pour un milieu donné, on distingue autant de valeurs d'impédance acoustique que de types d'ondes pouvant se propager dans le milieu (longitudinales, transverses...).

4.1.1 Types d'ondes utilisés dans la caractérisation ultrasonore

La propagation d'une onde acoustique peut être modélisée par un mouvement ondulatoire dans le milieu de propagation, on introduit deux vecteurs, chacun associé à un type de mouvement : le vecteur $\vec{P} = (P_1, P_2, P_3)$, appelé « polarisation de l'onde », indique la direction des mouvements des particules du milieu ; le vecteur $\vec{D} = (D_1, D_2, D_3)$, dit « propagation de l'onde », indique la direction de propagation de l'onde.
Principalement, deux types d'ondes acoustiques de volume peuvent être générés dans un milieu viscoélastique (figure 4.1). Les ondes longitudinales (appelées aussi ondes de compression ou de dilatation) sont caractérisées par un déplacement de particules (ou polarisation de l'onde) de même direction que la vitesse de l'onde ($\vec{P}$ et $\vec{D}$ colinéaires). Dans le cas des ondes transverses, le déplacement des particules est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde ($\vec{P}$ et $\vec{D}$ perpendiculaires).

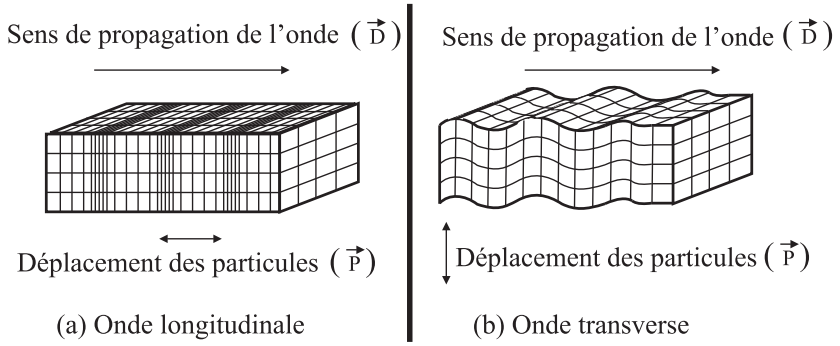


FIG. 4.1 – (a) Représentation d'une onde longitudinale ; (b) Représentation d'une onde transverse.

4.1.2 Les transducteurs

Les transducteurs ultrasonores convertissent un signal électrique en une vibration mécanique (et inversement). Le plus souvent les transducteurs ultrasonores utilisent le phénomène de piézoélectricité, mais il en existe d'autres : transducteurs acoustiques électromagnétiques (EMATs) [24],...

La piézoélectricité a été découverte en 1880 par trois chercheurs français : Pierre et Jacques Curie pour son effet direct et Gabriel Lippman pour son effet inverse. La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps ou cristaux de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

En effet une contrainte appliquée sur les faces du cristal le déforme et les positions relatives des ions dans le cristal sont modifiées . Les déplacements mis en jeu étant très faibles, les effets sont linéaires et la charge électrique obtenue sur les faces du cristal est proportionnelle à la pression appliquée. Ce couplage mécanique est appelé « effet direct ». De la même façon, on peut appliquer une tension électrique entre les faces métallisées du cristal. Les ions sont alors attirés ou repoussés par le champ électrique ainsi créé et contribuent à déformer le solide. C'est l'« effet piézoélectrique inverse ». La déformation est proportionnelle à la tension électrique et change de sens avec celle-ci. Ces phénomènes permettent la détection et la génération de vibrations mécaniques ; un capteur piézoélectrique peut ainsi être utilisé à la fois comme émetteur et comme récepteur.

L'onde ultrasonore, émise par le transducteur pour la caractérisation d'un milieu, traverse différentes interfaces. On entend par interface une surface de contact entre deux matériaux dont le comportement vis-à-vis des ondes acoustiques diffère. On distingue globalement deux cas de figure :

- Le transducteur peut être directement posé sur la surface de l'objet à contrôler, ou séparé de celui-ci par un film de couplant permettant une meilleure transmission des ondes dans le matériau.
- Dans d'autres cas, la hauteur de couplant séparant le transducteur de la surface de l'objet à contrôler est suffisamment grande afin de distinguer, dans le domaine temporel, le signal réfléchi par la surface de l'objet (écho ultrasonore) du signal électrique appliqué au transducteur. Dans le but là aussi, de séparer temporellement les échos, il est possible de coller sur le capteur un matériau solide peu atténuant,

qui sera en contact avec la surface de l'objet. Cet élément est appelé « ligne à retard ».

4.1.3 Les méthodes de caractérisation ultrasonore

Il existe une grande variété de méthodes de caractérisation ultrasonore [30, 53]. On distingue deux familles principales : les techniques du résonateur et les techniques échographiques.

Pour les techniques du résonateur [15,16,31], le système de mesure proposé est constitué d'un résonateur acoustique avec une certaine impédance acoustique. Lorsque le résonateur est mis en contact avec un matériau, sa réponse est modifiée. A partir de la mesure de l'impédance totale du résonateur, il apparaît que, d'une part, sa fréquence de résonance et d'autre part, son amplitude, sont modifiées par le milieu en contact. Le traitement de ces variations permet finalement de déterminer la célérité acoustique et l'atténuation dans le matériau, et ainsi, de remonter à ses propriétés viscoélastiques. Cette technique nécessite toutefois un étalonnage difficile à réaliser. En effet, aux fréquences que nous considérons dans notre étude (de l'ordre du MHz), il n'existe pas de matériau étalon, les matériaux du commerce étant étalonnés pour des fréquences rhéologiques.

Dans les techniques échographiques classiques, une impulsion acoustique est dirigée vers la surface du solide à étudier. Deux modes d'investigations se distinguent alors, selon la configuration adoptée pour acquérir les ondes acoustiques issues de la combinaison de l'onde incidente et des propriétés du matériau : les mesures en transmission et les mesures en réflexion. Alors qu'en transmission deux transducteurs identiques sont placés de part et d'autre de l'échantillon, l'un fonctionnant en émission, l'autre en réception (figure 4.2), en réflexion, le même transducteur est utilisé comme émetteur et récepteur (figure 4.3).

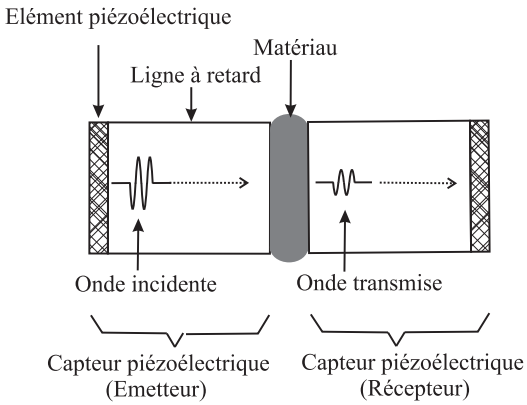


Fig. 4.2 – Principe des mesures échographiques en transmission : les paramètres accessibles sont la vitesse de phase et l'atténuation.

Le principe général du banc d'essai à transmission consiste à déterminer la vitesse de phase à partir des mesures du temps de propagation d'une impulsion acoustique transmise dans le milieu étudié, et l'atténuation à partir de la variation d'amplitude de l'impulsion. La méthode utilisant le banc d'essai à réflexion consiste à exprimer le décalage temporel et le rapport des amplitudes existant entre deux échos : l'un étant directement réfléchi à

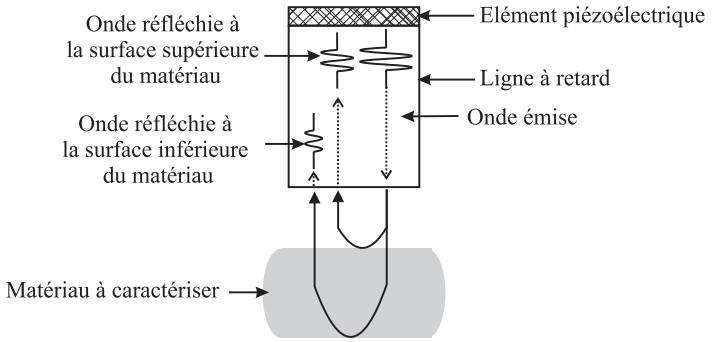


Fig. 4.3 – Principe des mesures échographiques en réflexion : les paramètres accessibles sont le décalage temporel et le rapport des amplitudes existant entre les deux échos réfléchis, l'un à la surface supérieure du matériau, l'autre à la surface inférieure.

la surface du matériau, l'autre s'étant propagé à l'intérieur du matériau pour être réfléchi sur la surface inférieure.

On distingue une dernière méthode dite de réflectométrie (figure 4.4), variante de la méthode échographique en réflexion. Là aussi, le même transducteur est utilisé comme émetteur et récepteur. Le banc d'essai en réflectométrie consiste à déterminer l'impédance acoustique d'un matériau à partir du module et de la phase du coefficient de réflexion. On retrouve deux types de configurations qui dépendent de l'angle d'incidence de l'onde sur l'interface ligne à retard (LR) / matériau : incidence normale ou incidence oblique. Les paramètres ainsi calculés permettent dans les deux cas de déterminer les propriétés mécaniques du matériau étudié. Suivant le type d'onde utilisé, elles peuvent être les modules de compression (ondes longitudinales) ou les modules de cisaillement (ondes transverses). Cette méthode, développée plus précisément dans la suite du chapitre, présente l'intérêt de ne pas nécessiter une propagation de l'onde dans le matériau à caractériser, et ainsi de permettre l'étude des matériaux très atténuants.

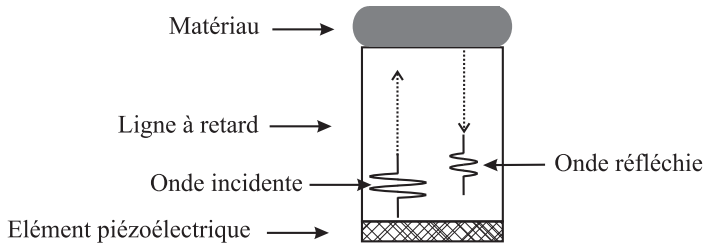


Fig. 4.4 – Principe des mesures de réflectométrie : les paramètres accessibles sont le module et la phase du coefficient de réflexion. La figure présente ici le cas d'une incidence normale.

4.2 Caractérisation des propriétés viscoélastiques en cisaillement

Comme déjà dit précédemment, les propriétés viscoélastiques en cisaillement de matériaux, et particulièrement G' et G'', sont liées aux paramètres acoustiques associés aux ondes transverses. Bien que les ondes de cisaillement soient utilisées dans l'analyse de divers systèmes, leur application dans les liquides viscoélastiques reste limitée. En raison d'une très forte atténuation des ondes de cisaillement dans de tels systèmes, la longueur de pénétration d_p est très faible. Pour un liquide purement newtonien ($G' = 0$), elle est donnée par la relation [11] :

$$d_p = \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{\eta_0}{\pi \rho f_r}\right)^{1/2}, \tag{4.1}$$

où η_0 est la viscosité du liquide, ρ sa masse volumique, f_r la fréquence considérée et α l'atténuation. Pour un liquide de viscosité η_0 =1 mPa.s et de masse volumique ρ =1000 kg.m^{-3}, correspondant à de l'eau à température ambiante, la profondeur de pénétration d'une onde de cisaillement de fréquence 10 MHz est de environ 180 nm. La méthode échographique en transmission n'est alors pas applicable du fait de cette très faible longueur de pénétration des ondes de cisaillement. Les techniques du résonateur et de réflectométrie sont donc plus adaptées pour l'utilisation d'ondes ultrasonores transverses.

L'utilisation des techniques de réflectométrie pour mesurer l'impédance acoustique d'un matériau permet donc de s'affranchir des problèmes liés à une forte atténuation. Le principe est basé sur la mesure du coefficient de réflexion complexe d'une onde de cisaillement se réfléchissant sur une interface solide-liquide. Les principes de base de la réflexion des ondes de cisaillement dans les milieux viscoélastiques ont été établis par O'Neil en 1948 [74] et appliqués pour la première fois en vue de mesurer la viscosité et l'élasticité en cisaillement de liquides par Mason et *al.* en 1949 [66]. Dans les années 1950, Mason [66, 67] introduit le concept de viscosimètre ultrasonore. Il mesure la réflexion d'une onde acoustique sur une interface liquide-quartz et utilise les données (amplitude et phase) pour déterminer la viscosité de fluides. Ainsi, les paramètres viscoélastiques en cisaillement d'un milieu peuvent être évalués à partir d'une onde transverse réfléchie à l'interface entre une ligne à retard solide et le milieu étudié.

Plusieurs applications des ondes ultrasonores transverses ont alors suivi dans la caractérisation de matériaux viscoélastiques, dont les polymères. Rahalkar *et al.* [79,80] ont utilisé les ondes transverses pour l'étude de PDMS linéaires en vue d'établir une corrélation entre leurs résultats et les modèles théoriques existants. Alig *et al.* [7] ont étudié le polybutadiène de la solution à l'état fondu et ont mis en évidence quelques corrélations entre les viscosités longitudinales et transverses. Longin *et al.* [56, 101] ont construit des courbes maîtresses de G' et G'' sur 10 décades pour 3 PDMS linéaires. Ils ont utilisé pour cela les méthodes rhéologiques classiques, la TTS sur une gamme réduite de températures et la technique ultrasonore de réflectométrie, en incidence oblique. Dans un souci d'amélioration de la technique ultrasonore, Juliac *et al.* [44] ont effectué des essais rhéologiques pour des polymères permettant l'application de la TTS sur une large gamme de températures (polyéthylène, polystyrène, polycarbonate et polyméthyl-méthacrylate) et ont confronté leurs résultats avec les valeurs calculées à partir de la méthode échographique.

Plus récemment, Dixon *et al.* [24, 25] ont étudié des systèmes époxy par la méthode de réflectométrie. Ils ont utilisé pour cette étude un capteur électomagnétique (EMAT) en mode émetteur/récepteur, afin de générer des ondes acoustiques transverses de l'ordre du MHz dans une ligne à retard en aluminium. A partir des paramètres de l'onde réfléchie, ils ont ainsi pu déterminer la viscosité de leur matériau.

Nous allons maintenant passer au développement théorique et expérimental de la technique de réflectométrie utilisée pour notre étude.

4.3 Méthode ultrasonore à réflexions multiples

4.3.1 Généralités

Propagation d'une onde acoustique transverse

Le passage d'une onde dans un milieu élastique entraîne une oscillation des particules autour de leur position d'équilibre. Ces oscillations entraînent une série de compressions et détentes successives des particules du milieu, provoquant une augmentation ou une diminution locale de la pression du milieu par rapport à la pression au repos. Ces déplacements de particules dépendent du temps et de la position dans l'espace ; ils suffisent à décrire complètement la propagation d'une onde acoustique. Si on considère un mouvement s'effectuant par ondes planes de volume, la vitesse particulaire, dans le sens des $\vec{u}$ positifs, est de la forme :

$$\vec{V}\left(\vec{u},t\right) = W\vec{P}\exp j\left(\omega t - k^{*}\vec{D}.\vec{u}\right). \tag{4.2}$$

$\vec{u}$ est le vecteur position du point courant (annexe A) , t le temps, $\omega = 2\pi f_r$ la pulsation de l'onde de fréquence f_r, W l'amplitude de l'onde, $\vec{P}$ et $\vec{D}$ les vecteurs unitaires donnant respectivement la polarisation et la direction de propagation de l'onde. Dans le cas d'une onde transverse se propageant dans le sens des $\vec{u}$ positifs, le vecteur $\vec{D}$ s'écrit $(1,0,0)$ et le vecteur $\vec{P}$ s'écrit $(0,1,0)$. Le terme k^* est appelé nombre d'ondes complexe, il est donné par la relation :

$$k^{*} = \frac{\omega}{C} - j\alpha. \tag{4.3}$$

C (m.s^{-1}) est la célérité de l'onde, caractéristique du milieu, qui traduit la vitesse de déplacement du front d'onde de pulsation. La partie imaginaire du nombre d'ondes α (m^{-1}) est une grandeur positive qui représente l'atténuation de l'onde, directement liée aux propriétés dissipatives du matériau.

La phase de l'onde est définie par la relation :

$$\theta\left(\vec{u},t\right) = \omega t - k^{*}\vec{D}.\vec{u}, \tag{4.4}$$

elle dépend linéairement du temps et de l'espace.

L'impédance acoustique transverse du milieu est une grandeur complexe définie par :

$$Z^{*} = \rho\frac{\omega}{k^{*}} = Z' + jZ'', \tag{4.5}$$

où ρ est la masse volumique du milieu considéré. Z^* est reliée aux modules de conservation (G') et de perte (G'') par la relation :

$$Z^* = \sqrt{\rho G^*} = \sqrt{\rho\,(G' + jG'')}. \tag{4.6}$$

Dans le cas d'un solide homogène isotrope purement élastique, l'atténuation est considérée nulle ; l'impédance acoustique correspondante est alors réelle, égale à ρC.

Pour un fluide parfait ($G' = G'' = 0$) tel qu'est généralement considéré l'air, l'atténuation tend vers l'infini, de sorte que l'impédance acoustique de l'air est égale à zéro.

Equation de conservation du mouvement

L'annexe A reprend les principales définitions associées à l'élasticité et la viscoéalsticité linéaire. L'analyse de la propagation d'ondes planes dans un milieu viscoélastique se ramène à résoudre l'équation de conservation de mouvement (A.13) :

$$\vec{\mathrm{div}}\underline{\underline{\breve{\sigma}}} + \rho\vec{f} = \rho\vec{\Gamma}.$$

$\underline{\underline{\breve{\sigma}}}$ est le tenseur des contraintes, $\vec{f}$ le vecteur des efforts à distance et $\vec{\Gamma}$ le vecteur accélération. En introduisant la vitesse particulaire (4.2), cette équation se traduit en termes de coefficients de Lamé (G^* et λ^*), dans le cas de milieux viscoélastiques, par le système d'équations (A.16), soit :

$$\begin{cases} P_1\left[G^*\left(2D_1^2 + D_2^2 + D_3^2\right) + \lambda^* D_1^2\right] + P_2\left(\lambda^* + G^*\right)D_1D_2 + P_3\left(\lambda^* + G^*\right)D_1D_3 = \dfrac{\rho\omega^2}{k^{*2}}P_1 \\ P_2\left[G^*\left(2D_2^2 + D_1^2 + D_3^2\right) + \lambda^* D_2^2\right] + P_1\left(\lambda^* + G^*\right)D_2D_1 + P_3\left(\lambda^* + G^*\right)D_2D_3 = \dfrac{\rho\omega^2}{k^{*2}}P_2 \\ P_3\left[G^*\left(2D_3^2 + D_1^2 + D_2^2\right) + \lambda^* D_3^2\right] + P_1\left(\lambda^* + G^*\right)D_3D_1 + P_2\left(\lambda^* + G^*\right)D_3D_2 = \dfrac{\rho\omega^2}{k^{*2}}P_3 \end{cases} \tag{4.7}$$

Dans le cas d'une onde transverse se propageant suivant $\vec{x}_1$, le vecteur $\vec{D}$ s'écrit $(1, 0, 0)$ et le vecteur $\vec{P}$ traduisant la polarisation de l'onde, s'écrit $(0, 1, 0)$. Le système (4.7), dans ce cas particulier, se traduit par l'équation :

$$G^* = \frac{\rho\omega^2}{k^{*2}}. \tag{4.8}$$

Finalement, en prenant en compte l'écriture de k^* (équation (4.3)), le module de cisaillement complexe est relié à la vitesse (C) et à l'atténuation (α) par la relation :

$$G^* = \frac{\rho C^2}{\left(1 - \frac{j\alpha C}{\omega}\right)^2}. \tag{4.9}$$

Coefficients de réflexion et de transmission sous incidence normale

Considérons une onde acoustique transverse rencontrant perpendiculairement une interface parfaitement plane d'équation $x_1 = 0$ séparant deux milieux de propagation différents, d'impédance Z_1^* et Z_2^*. La vitesse particulaire de l'onde incidente, se propageant suivant $\vec{x}_1$ dans le milieu d'impédance Z_1^*, se déduit de l'équation générale (4.2) :

$$V_I = W_I \exp j\,(\omega t - k_1^* u_1). \tag{4.10}$$

L'indice I fait référence ici à l'onde incidente, k_1^* est le nombre d'ondes correspondant au milieu d'impédance Z_1^*. Cette onde incidente engendre, en arrivant sur l'interface, deux ondes (figure 4.5) :

- Une onde réfléchie (indice R) dans le milieu d'impédance Z_1^*, de vitesse : $V_R = W_R \exp(\omega t + k_1^* u_1)$.
- Une onde transmise (indice T) dans le milieu d'impédance Z_2^*, de vitesse : $V_T = W_T \exp(\omega t - k_2^* u_1)$.

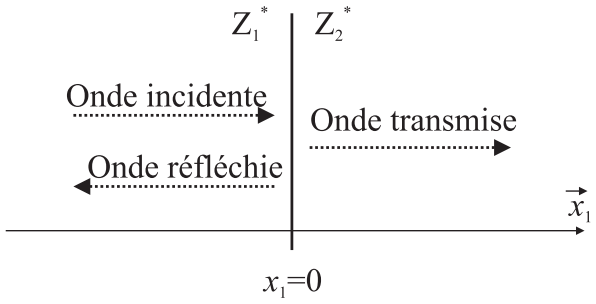


FIG. 4.5 – Réflexion et transmission d'une onde plane arrivant sous incidence normale sur une surface séparant deux milieux de propagation différents, d'impédance Z_1^* et Z_2^*.

Les conditions de continuité imposent qu'à la limite ($x_1 = 0$), les différentes pressions p_I, p_R et p_T (incidente, réfléchie et transmise) soient identiques de part et d'autre de l'interface :

$$p_I + p_R = p_T. \tag{4.11}$$

Compte tenu des relations suivantes, exprimant les différentes pressions :

$$\begin{cases} p_I = Z_1^* V_I \\ p_R = -Z_1^* V_R \\ p_T = Z_2^* V_T, \end{cases} \tag{4.12}$$

l'équation (4.11) s'écrit alors :

$$\frac{p_I}{Z_1^*} - \frac{p_R}{Z_1^*} = \frac{p_T}{Z_2^*} = \frac{p_I + p_R}{Z_2^*}. \tag{4.13}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission, associés à la pression sont définis par les relations suivantes :

$$r^* = \frac{p_R}{p_I} = \frac{Z_2^* - Z_1^*}{Z_2^* + Z_1^*}, \tag{4.14}$$

$$t^* = \frac{p_T}{p_I} = \frac{2Z_2^*}{Z_2^* + Z_1^*}. \tag{4.15}$$

4.3.2 Développement théorique associé à la méthode de réflectométrie

Le développement de la partie théorique, associé à la technique de réflectométrie, a été décrit par différents auteurs [25, 102], mais les présentations diffèrent d'une publication à l'autre. Nous présentons donc ici en détails notre démarche théorique conduisant aux

expressions des modules de conservation G' et de perte G'' du matériau étudié, dans le cas d'une incidence normale.

Une onde transverse est ici générée, par un élément piézoélectrique, dans une ligne à retard en silice considérée comme purement élastique. Elle se propage dans cette ligne à retard, pour se réfléchir en totalité ou en partie à l'interface entre la ligne à retard et le milieu en contact (pouvant être suivant le cas, l'air ou le matériau à étudier).

Expression du coefficient de réflexion

Le coefficient de réflexion r^* à l'interface entre la ligne à retard et le matériau à caractériser peut s'écrire comme suit :

$$r^* = r_0 \exp(j\varphi). \tag{4.16}$$

r_0 est le module du coefficient de réflexion, défini comme le rapport de l'amplitude $W_{R/m}$ de l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau sur l'amplitude W_I de l'onde incidente :

$$r_0 = \frac{W_{R/m}}{W_I}. \tag{4.17}$$

φ est la phase du coefficient de réflexion, définie comme la différence de phase entre ces deux mêmes ondes :

$$\varphi = \theta_{R/m} - \theta_I. \tag{4.18}$$

Pour déterminer φ, les phases de l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau ($\theta_{R/m}$) et de l'onde incidente (θ_I) doivent être connues. $\theta_{R/m}$ est une grandeur qui peut être directement déductible des mesures, alors que θ_I est dans la plupart des cas, impossible à déterminer ; c'est pourquoi, en pratique, le paramètre mesuré est la différence entre la phase $\theta_{R/air}$ de l'onde réfléchie à l'interface LR/air et la phase $\theta_{R/m}$ de l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau (figure 4.6), soit :

$$\Delta\theta = \theta_{R/m} - \theta_{R/air}. \tag{4.19}$$

Dans le cas d'une interface LR/air, du fait de l'impédance acoustique nulle de l'air, le coefficient de réflexion associé est égal à -1. L'onde acoustique est totalement réfléchie à l'interface :

$$\frac{W_{R/air}}{W_I} = 1, \tag{4.20}$$

et le déphasage à la réflexion est de π par rapport à l'onde incidente [102] (figure 4.6). La phase $\theta_{R/air}$ est ainsi définie comme la somme de la phase absolue θ_I de l'onde incidente et π :

$$\theta_{R/air} = \theta_I + \pi. \tag{4.21}$$

Finalement, on définit le coefficient de réflexion pour une interface LR/matériau par sa phase φ en combinant les équations (4.18), (4.19) et (4.19) :

$$\varphi = \Delta\theta + \pi, \tag{4.22}$$

et par son module r_0, en combinant les équations (4.17) et (4.21) :

$$r_0 = \frac{W_{R/m}}{W_{R/air}}. \tag{4.23}$$

Le coefficient de réflexion, défini par l'équation (4.16), s'écrit alors :

$$r^* = r_0 \exp(j(\Delta\theta + \pi)) = -r_0 \exp(j\Delta\theta), \tag{4.24}$$

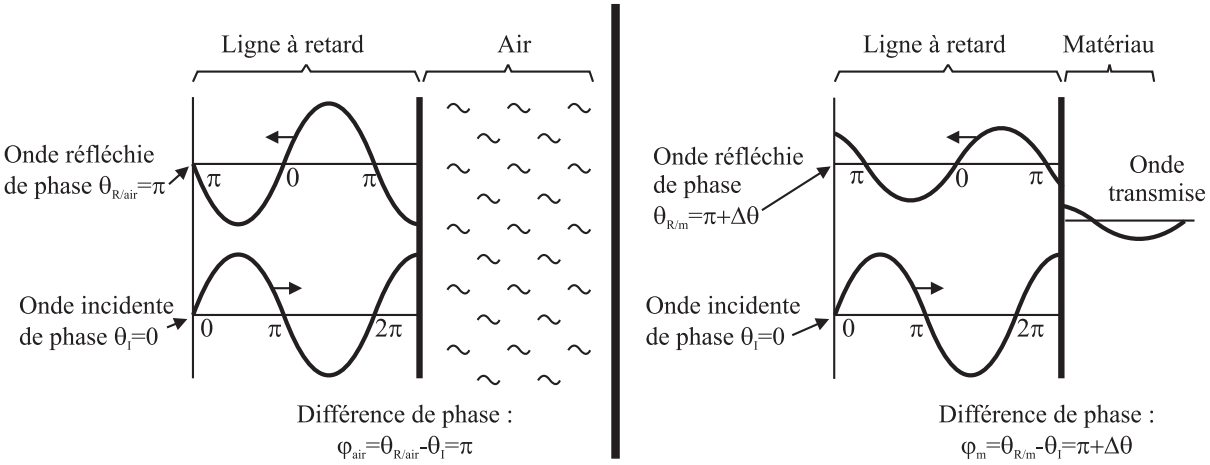


FIG. 4.6 – Phase des ondes incidente et réfléchie pour une interface ligne à retard/air et une interface ligne à retard/matériau. Cette figure est extraite de la littérature [102].

Détermination de l'impédance acoustique du matériau étudié

Le coefficient de réflexion complexe peut aussi s'écrire en termes d'impédances acoustiques des matériaux considérés. Dans notre cas, les deux matériaux mis en jeu sont la ligne à retard en silice et le matériau à caractériser. Comme déjà dit précédemment, la ligne à retard est considérée comme un matériau purement élastique, son impédance acoustique est donc réelle, égale au produit de la masse volumique par la célérité des ondes transverses dans la silice, ce qui conduit à une impédance transverse : $Z_{LR} = 7,75 \times 10^6$ Rayl. Finalement, l'expression du coefficient de réflexion peut se présenter sous la forme [49] :

$$r^* = \frac{Z_m^* - Z_{LR}}{Z_m^* + Z_{LR}}, \tag{4.25}$$

où Z_m^* est l'impédance acoustique complexe du matériau à caractériser.

En introduisant l'expression de r^* (équation (4.24)), on peut maintenant écrire les expressions des parties réelle (Z'_m) et imaginaire (Z''_m) de l'impédance acoustique transverse du matériau :

$$Z'_m = \frac{Z_{LR}\,(1 - r_0^2)}{2r_0 \cos\Delta\theta + 1 + r_0^2}, \tag{4.26}$$

$$Z''_m = \frac{-2Z_{LR} r_0 \sin\Delta\theta}{2r_0 \cos\Delta\theta + 1 + r_0^2}. \tag{4.27}$$

Détermination des modules de conservation et de perte du matériau étudié

Si ρ est la masse volumique du matériau à caractériser, le comportement rhéologique dynamique en cisaillement de l'échantillon se déduit de l'équation (4.6) :

$$G' = \frac{Z_m'^2 - Z_m''^2}{\rho}, \tag{4.28}$$

$$G'' = \frac{2Z'_m Z''_m}{\rho}, \tag{4.29}$$

soit, en introduisant les équations (4.26) et (4.27) :

$$G' = \frac{Z_{LR}^2}{\rho} \frac{\left(1 - r_0^2\right)^2 - 4r_0^2 \sin^2 \Delta\theta}{\left(2r_0 \cos \Delta\theta + 1 + r_0^2\right)^2}, \tag{4.30}$$

$$G'' = -\frac{4Z_{LR}^2}{\rho} \frac{\left(r_0^2 - 1\right) 4r_0 \sin \Delta\theta}{\left(2r_0 \cos \Delta\theta + 1 + r_0^2\right)^2}. \tag{4.31}$$

D'un point de vue acoustique, les grandeurs plus souvent utilisées sont la vitesse C et l'atténuation α de l'onde transverse dans le matériau. A partir de la mesure des modules G' et G'', il est possible de déterminer ces valeurs en utilisant l'équation (4.9), déduite de l'équation de conservation du mouvement. Pour des raisons de simplicité d'écriture, les expressions suivantes présentent G' et G'' en fonction de C et α, c'est bien entendu le système inverse qui est utilisé pour déterminer les paramètres acoustiques.

$$G' = \rho C^2 \frac{1 - \left(\frac{\alpha C}{\omega}\right)^2}{\left(1 + \left(\frac{\alpha C}{\omega}\right)^2\right)^2}, \tag{4.32}$$

$$G'' = \rho C^2 \frac{\frac{2\alpha C}{\omega}}{\left(1 + \left(\frac{\alpha C}{\omega}\right)^2\right)^2}. \tag{4.33}$$

Il est intéressant de noter ici que ces paramètres acoustiques transverses (C et α) ne sont pas accessibles par les méthodes échographiques classiques du fait de la forte atténuation des matériaux liquides viscoélastiques.

La vitesse transverse conduit alors à la longueur d'onde :

$$\tilde{\lambda} = \frac{C}{\omega}, \tag{4.34}$$

et l'atténuation, à la profondeur de pénétration :

$$d_p = \frac{1}{\alpha}. \tag{4.35}$$

4.3.3 Détermination du domaine de variation du couple (r_0,$\Delta\theta$) pour lequel G' et G'' sont positifs

Pour compléter l'étude théorique précédente, il apparaît alors nécessaire d'illustrer l'ensemble des valeurs de r_0 et $\Delta\theta$ conduisant à des valeurs physiquement possibles (positives) de G' et G''. Si la méthode de caractérisation acoustique par réflectométrie a fait l'objet de nombreuses publications, la démarche qui consiste à pousser le raisonnement théorique jusqu'à la définition complète de ce domaine (r_0,$\Delta\theta$) et de ces cas limites n'a jamais été abordée dans la littérature.

L'intérêt de ce travail est aussi d'ordre expérimental. Il a pour but de déterminer, à partir de la sensibilité des appareils, les domaines et précisions de G' et G'' accessibles.

Délimitation des différents domaines, en fonction de r_0 et $\Delta\theta$

Pour définir le domaine physiquement possible, il faut tout d'abord définir les gammes des paramètres r_0 et $\Delta\theta$ pour lesquelles Z'_m (équation (4.26)) et Z''_m (équation (4.27)) sont des réels finis positifs.

Le module r_0 du coefficient de réflexion est tel que :

$$0 \leq r_0 \leq 1. \tag{4.36}$$

La limite $r_0 = 0$ correspond à une réflexion nulle où toute l'onde incidente est transmise à l'interface ; ce cas reste théorique, expérimentalement, il se traduirait par une abscence d'interface, l'onde se propageant alors dans un même matériau. La limite $r_0 = 1$ correspond à une réflexion totale, c'est le cas à l'interface $LR/$air.

La phase φ du coefficient de réflexion est elle comprise entre 0 et π, soit, d'après la relation (4.22) :

$$-\pi \leq \Delta\theta \leq 0. \tag{4.37}$$

La limite supérieure correspond au retournement total de phase, ce qui est le cas à l'interface $LR/$air.

En considérant ces deux gammes de variations, il est alors facile de démontrer que Z'_m et Z''_m sont toujours positifs ou nuls. De plus Z'_m et Z''_m sont tous deux des réels finis si le dénominateur des équations (4.26) et (4.27) est différent de zéro, il en résulte le couple impossible : $(r_0 = 1; \Delta\theta = -\pi)$.

r_0 et $\Delta\theta$ doivent également être tels que les modules de conservation et de perte soient positifs. Cette condition est toujours vraie pour le module de perte G'' (équation (4.31)), et concernant G' (équation (4.30)), elle conduit à l'inégalité :

$$r_0 \leq \sin\Delta\theta + \sqrt{\sin^2\Delta\theta + 1}. \tag{4.38}$$

Nous venons ainsi de définir les contours du domaine possible de variation de r_0 et $\Delta\theta$. Afin maintenant de délimiter les différents cas possibles au sein de ce domaine, nous allons étudier quelques cas particuliers.

Le premier cas particulier est celui du liquide purement visqueux pour lequel $G' = 0$, il correspond à l'équation :

$$r_0 = \sin\Delta\theta + \sqrt{\sin^2\Delta\theta + 1}. \tag{4.39}$$

La résolution du cas particulier $G' = G''$ conduit à la relation suivante :

$$r_0 = \sin\Delta\theta + \sqrt{2}\sin\Delta\theta + \sqrt{3\sin^2\Delta\theta + 1 + 2\sqrt{2}\sin^2\Delta\theta}. \tag{4.40}$$

On peut alors distinguer 2 cas :

- $G' > G''$ pour $r_0 < \sin\Delta\theta + \sqrt{2}\sin\Delta\theta + \sqrt{3\sin^2\Delta\theta + 1 + 2\sqrt{2}\sin^2\Delta\theta}$.
- $G' < G''$ pour $r_0 > \sin\Delta\theta + \sqrt{2}\sin\Delta\theta + \sqrt{3\sin^2\Delta\theta + 1 + 2\sqrt{2}\sin^2\Delta\theta}$.

Il est alors intéressant de déterminer le cas où le module de l'impédance acoustique du matériau ($|Z_m^*| = \sqrt{Z_m'^2 + Z_m''^2}$) est égal au module de l'impédance acoustique de la ligne à retard (Z_{LR}). On s'attend dans ce cas à ce qu'un maximum d'énergie soit transmise, ce qui correspondrait donc à un r_0 minimum. En introduisant la relation : $\sqrt{Z_m'^2 + Z_m''^2} = Z_{LR}$ dans les expressions (4.26) et (4.27), on peut démontrer que ce cas particulier correspond à l'ensemble des points pour lesquels $\Delta\theta = -\pi/2$.

Dans le cas particulier d'un liquide purement visqueux (équation (4.39)), on remarque que le module du coefficient de réflexion passe bien par un minimum pour $\Delta\theta = -\pi/2$, sa valeur en ce point est de $r_0 = -1 + \sqrt{2} \approx 0,4142$. Cette valeur est en parfait accord avec celle mise en évidence par Sheen *et al.* [90] lors d'une étude théorique de l'influence de la viscosité sur le module du coefficient de réflexion pour des liquides newtoniens.

L'ensemble de ces différents domaines est représenté sur la figure 4.7, le cas particulier de l'air correspondant, rappelons-le, au couple ($r_0 = 1$, $\Delta\theta = 0$).

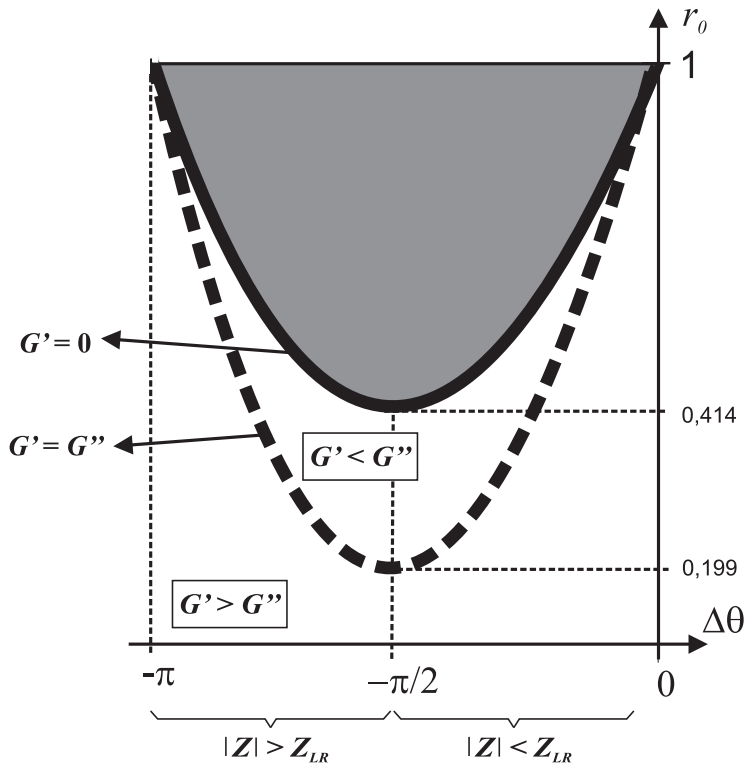


FIG. 4.7 – Domaines de variation associés à la méthode de réflectométrie en incidence normale, représentant $\Delta\theta$ en fonction de r_0. La zone grisée correspond à l'ensemble des couples $(r_0, \Delta\theta)$ impossibles, qui conduiraient en fait à un module de conservation négatif. La ligne épaisse correspond au cas particulier d'un liquide newtonien, $G' = 0$ (équation (4.39)). Deux cas de figure sont alors possibles : $G' < G''$ et $G' > G''$, avec le cas particulier entre les deux (ligne pointillée) où $G' = G''$ (équation (4.40)). Enfin, la partie de gauche ($-\pi < \Delta\theta < -\pi/2$) correspond au cas où $|Z_m^*| > Z_{LR}$ et la partie de droite ($-\pi/2 < \Delta\theta < 0$) correspond au cas où $|Z_m^*| < Z_{LR}$. Le cas particulier de l'air correspond au couple ($r_0 = 1$, $\Delta\theta = 0$).

Introduction du décalage temporel apparent

Expérimentalement, la grandeur, associée au déphasage, accessible avec un oscilloscope est le décalage temporel noté Δt. Pour établir la corrélation entre Δt et $\Delta\theta$, il faut considérer l'équation de propagation de l'onde (4.10). L'équation correspondant à l'onde réfléchie à l'interface LR/air ($u_1 = 0$) est alors donnée par :

$$V_{R,air} = r^*_{air} V_I = W_I \exp\left(j\left(\omega t + \pi\right)\right) = W_I \exp\left(j\omega\left(t + \frac{\pi}{\omega}\right)\right). \tag{4.41}$$

L'équation correspondant à l'onde réfléchie à l'interface LR/matériau ($u_1 = 0$) s'écrit de la même façon :

$$\begin{aligned} V_{R,m} &= r^* V_I = r_0 W_I \exp\left(j\left(\omega t + \varphi\right)\right) \\ &= r_0 W_I \exp\left(j\left(\omega t + \Delta\theta + \pi\right)\right) = r_0 W_I \exp\left(j\omega\left(t + \frac{\Delta\theta}{\omega} + \frac{\pi}{\omega}\right)\right). \end{aligned} \tag{4.42}$$

Finalement, le décalage temporel observé entre l'écho réfléchi à l'interface LR/air et celui réfléchi à l'interface LR/matériau est tel que :

$$\Delta t = -\frac{\Delta\theta}{\omega}, \tag{4.43}$$

et sa gamme de variation correspondante est alors telle que :

$$0 \leq \Delta t \leq \frac{\pi}{\omega}. \tag{4.44}$$

4.3.4 Introduction de la notion de réflexions multiples

Dans la technique de réflectométrie décrite ici, c'est donc le décalage temporel entre l'écho réfléchi à l'interface LR/air et celui réfléchi à l'interface LR/matériau qui est mesuré expérimentalement pour remonter ensuite à la phase du coefficient de réflexion r^*. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait que, pour la caractérisation de matériaux viscoélastiques type fluide, le déphasage temporel à mesurer est très faible, généralement inférieure ou égal à la sensibilité de l'oscilloscope.

Longin *et al.* [56], dans leur étude hautes fréquences de PDMS, ont trouvé des modules de cisaillement pour une fréquence d'environ 10 MHz de : $G' \approx 2 \times 10^6$ Pa et $G'' \approx 3 \times 10^6$ Pa. En usilisant les équations (4.30), (4.31) et (4.43), et en considérant une ligne à retard en silice, le décalage temporel théorique correspondant est de l'ordre de 0,1 ns.

Pour obtenir une meilleure précision sur les mesures, les n premiers échos sont enregistrés pour chacune des deux configurations : interface LR/air (référence) et interface LR/matériau (figure 4.8). L'amplitude r_0 et la différence de phase $\Delta\theta$ peuvent ainsi être obtenues à partir du rapport des amplitudes des échos ($W_{R/air,n}$ et $W_{R/m,n}$, respectivement l'amplitude du $n^{\text{ième}}$ écho pour chacune des deux configurations : air et matériau), et par la mesure de Δt_n (différence de phase temporelle entre les $n^{\text{ième}}$ échos des deux configurations), à travers les relations suivantes :

$$r_0 = \left(\frac{W_{R/m,n}}{W_{R/air,n}}\right)^{\frac{1}{n}}, \tag{4.45}$$

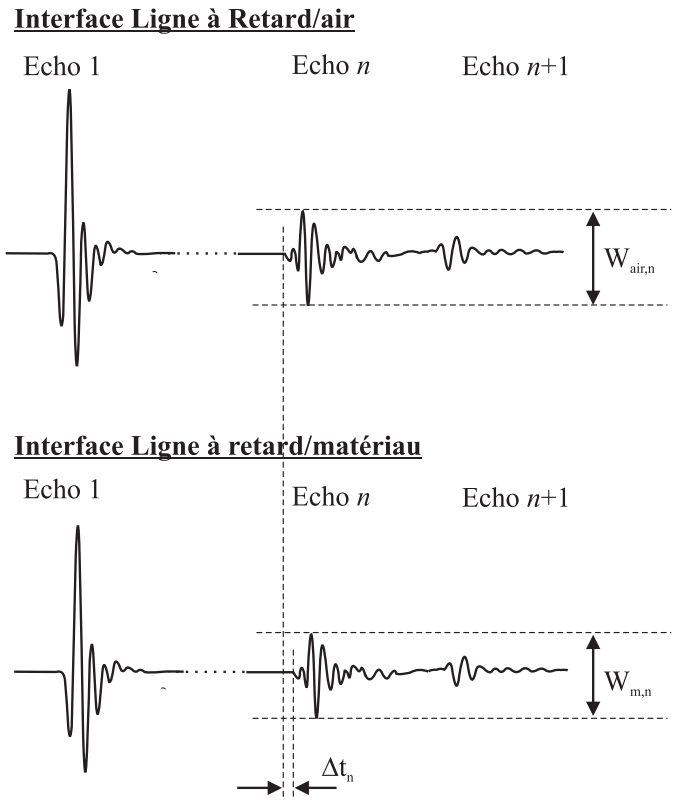


FIG. 4.8 – Le module et la phase du coefficient de réflexion calculés au $n^{\text{ième}}$ écho sont donnés respectivement par les relations (4.45) : $r_0 = (W_{m,n}/W_{air,n})^{1/n}$ et (4.46) : $\Delta\theta = -\frac{\omega\Delta t_n}{n}$.

$$\Delta\theta = -\omega\Delta t = -\frac{\omega\Delta t_n}{n}. \tag{4.46}$$

De cette façon, pour une sensibilité de l'appareillage donnée, il est possible de mesurer au $n^{\text{ième}}$ écho, un déphasage temporel indétectable au 1er écho : un déphasage de 1 ns au premier écho, inquantifiable par un dispositif dont la sensibilité est de 2 ns, est multiplié par 10 au $10^{\text{ième}}$ est devient ainsi détectable avec le même dispositif. Ainsi, plus n est grand, plus la précision de mesure est bonne. Cette démarche est tout de même limitée par le nombre d'échos pouvant être pris en compte, ce nombre dépend de plusieurs paramètres : la diffraction dans la ligne à retard, la puissance du générateur d'impulsions, la fréquence...

Le même raisonnement peut être effectué sur le module du coefficient de réflexion.

Toujours en vue d'améliorer la précision des résultats, il est possible d'ajouter un effet de moyennage en prenant en compte non plus le seul $n^{\text{ième}}$ écho mais les n premiers échos. Pour chacun d'eux, les grandeurs $\ln(W_{m,n}/W_{air,n})$ et Δt_n sont tracées en fonction du numéro de l'écho n, le module r_0 et la phase $\Delta\theta$ du coefficient de réflexion sont respectivement déduits de la pente de $\ln\left(\frac{W_{R/m,n}}{W_{R/air,n}}\right)$ (figure 4.9) ou de la pente de Δt_n (figure 4.10) comme fonction du numéro de l'écho n.

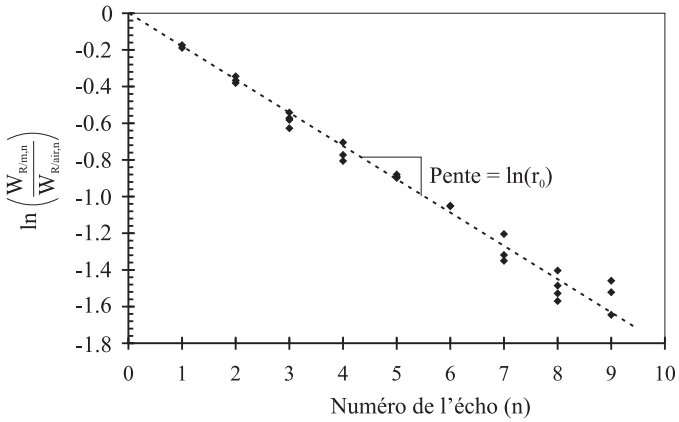


FIG. 4.9 – Exemple de points expérimentaux obtenus pour du miel, en traçant $r_0 = \ln\left(\frac{W_{R/m,n}}{W_{R/air,n}}\right)$ en fonction du numéro de l'écho. L'exponentielle de la pente donne la valeur du module r_0. Le graphe ci-dessus a été obtenu pour une température de 20,0$\pm 0,5$°C.

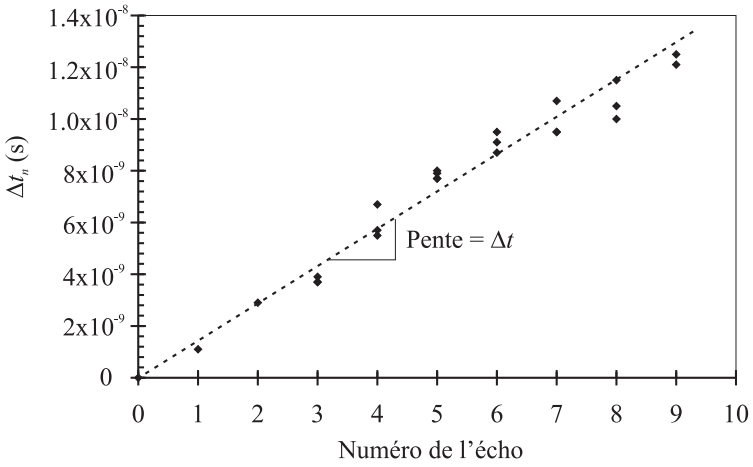


FIG. 4.10 – Exemple de points expérimentaux obtenus pour du miel, en traçant Δt en fonction du numéro de l'écho. La pente de la droite est directement égale à Δt. Le graphe ci-dessus a été obtenu pour une température de 20,0$\pm 0,5$°C.

4.3.5 Dispositif expérimental

Nous venons de voir que pour déterminer les propriétés viscoélastiques G' et G'' d'un matériau par la technique de réflectométrie à réflexions multiples, il est tout d'abord nécessaire de déterminer le coefficient de réflexion des ondes acoustiques transverses à l'interface entre une ligne à retard d'impédance réelle et le matériau à caractériser. Afin de déterminer complètement ce coefficient, la théorie présentée précédemment a mis en évidence la nécessité de prendre un signal de référence. Ainsi, les propriétés viscoélastiques du matériau à caractériser sont donc déterminées à partir du rapport des amplitudes et du déphasage entre les échos de référence, correspondant à la réflexion à l'interface LR/air et les échos correspondant à la réflexion à l'interface LR/matériau.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est illustré sur la figure 4.11.

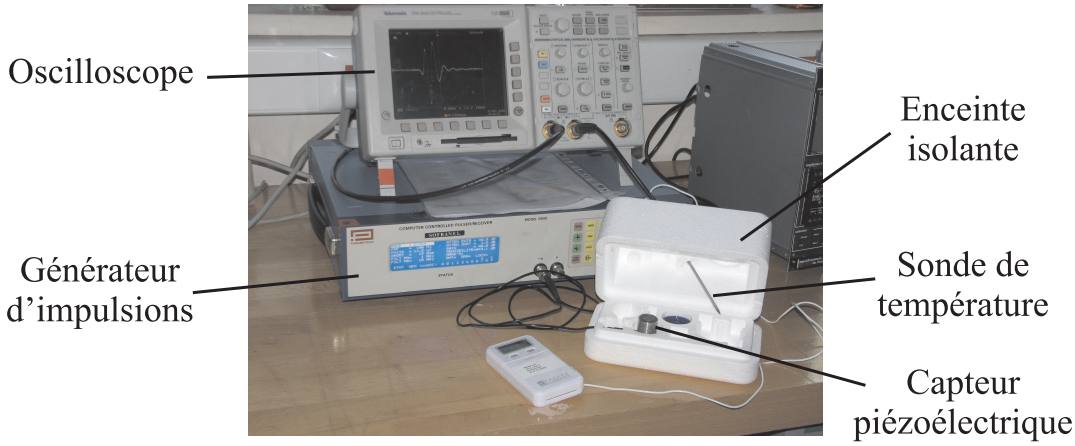


FIG. 4.11 – Dispositif expérimental de la technique de réflectométrie. Les échos affichés sur l'oscilloscope sont enregistrés sur PC via un port GPIB, et traités par un programme réalisé sur LabView©.

Les ondes de cisaillement sont générées et reçues par un capteur piézoélectrique Panametrics de 5 ou 10 MHz avec une ligne à retard intégrée de 7 μs en silice. L'impulsion est fournie par un générateur d'impulsions Panametrics Sofranel 5800. Les échos sont affichés par un oscilloscope Tektronix TDS 3032 et l'enregistrement des données sur PC se fait par l'intermédiaire d'un port GPIB. Enfin, les données sont traitées par un programme réalisé au cours de cette étude sur LabView©.

La gamme de matériaux pouvant être caractérisés par cette méthode est limitée principalement par la sensibilité des appareils. Différentes études ont donc été réalisées au préalable sur les différents appareils constituant le dispositif expérimental afin de déterminer les causes possibles des imprécisions expérimentales. Ces études ont également permis de mettre en évidence les différents points du dispositif à améliorer pour augmenter la précision des mesures.

Etude de stabilité du générateur d'impulsions

Une des sources possibles d'imprécision sur la mesure de r_0 pourrait être les fluctuations d'amplitude de l'impulsion initiale créée par le générateur d'impulsions. Pour vérifier sa stabilité, l'amplitude de l'impulsion a été enregistrée, via l'oscilloscope, dès la

mise en marche de l'appareil, pendant plusieurs heures. Pour cette étude, seule l'impulsion est considérée, le transducteur piézoélectrique n'étant alors pas branché. La figure 4.12 montre l'évolution de l'amplitude au cours du temps. On distingue clairement une variation dès le début de l'acquisition, pour atteindre une valeur asymptotique au bout d'environ 6 heures. En réitérant l'expérience plusieurs fois de suite, on peut s'apercevoir que cette variation n'est présente qu'à l'allumage de l'appareil, montrant ainsi qu'elle semble due au temps de chauffe de l'appareil. Passé ce délai, la variation de l'amplitude reste inférieure à 1%.

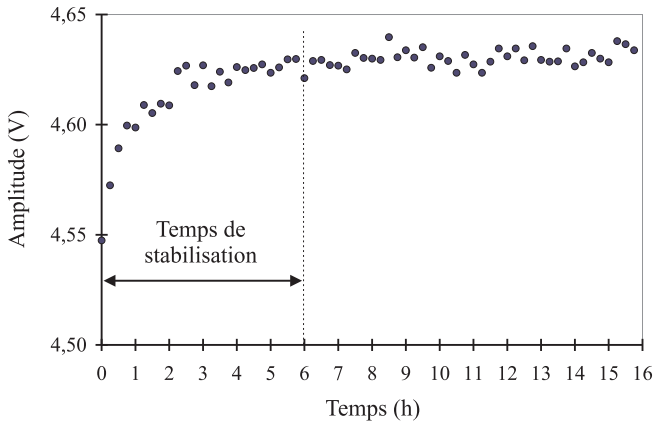


Fig. 4.12 – Evolution de l'amplitude de l'impulsion fournie par le générateur Panametrics Sofranel 5800 au cours du temps, dès la mise en marche de l'appareil. On observe une stabilisation après environ 6 heures.

Une des sources d'imprécision sur la mesure de Δt pourrait être les fluctuations temporelles dans la génération de l'impulsion initiale. Une étude de la stabilité temporelle de l'impulsion n'apparaît pas nécessaire dans la mesure où les échos étudiés sont synchronisés sur l'impulsion du générateur. La stabilité ou non de la position verticale (temporelle) de l'impulsion ne semble donc pas avoir d'influence sur les mesures ou sur les erreurs expérimentales. De plus, l'erreur possible sur la synchronisation, pour la base de temps utilisée, donnée par le constructeur est inférieure à 0,04 ns.

Suite à cette étude, l'ensemble des essais ont donc été réalisés après une attente de 6 heures, afin de s'affranchir de la variation due au temps de chauffe des appareils.

Etude de stabilité de l'ensemble du dispositif expérimental

Pour les mêmes raisons que précédemment, il convient de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de la réponse du capteur. Les essais de stabilité de l'ensemble du dispositif expérimental (oscilloscope, générateur d'impulsions et capteur piézoélectrique) ont consisté à contrôler la variation de l'amplitude et de la phase des 6 premiers échos au cours du temps, dans le cas d'une réflexion à l'interface LR/air. Le décalage temporel Δt_n est donc pris pour chacun des 6 échos ($1 \leq n \leq 6$) par rapport à l'instant initial pris comme référence ($\Delta t_n = 0$).

La figure 4.13 présente donc l'évolution du décalage temporel Δt_n au cours du temps pour les 6 premiers échos, par rapport à l'instant initial. Au cours de ces essais, nous avons pu constater une variation continue de la position temporelle des échos tout au long de l'acquisition, avec des paliers d'environ 30 minutes pour le premier écho. On peut également constater sur cette figure qu'une faible variation de Δt au premier écho est amplifiée au n^{ième} écho d'un facteur n : ainsi, un décalage de 1 ns au premier écho se traduit par un décalage d'environ 6 ns au 6ème écho, comme prévu théoriquement (équation (4.46)).

Le fait que la dérive constatée soit proportionnelle au numéro de l'écho confirme les essais précédents mettant en évidence la bonne stabilité du générateur d'impulsions. En effet, une dérive du générateur d'impulsions aurait pour conséquence un même décalage d'ensemble des n premiers échos, la variation au cours du temps serait la même, quel que soit l'écho considéré, ce qui n'est pas le cas sur la figure 4.13.

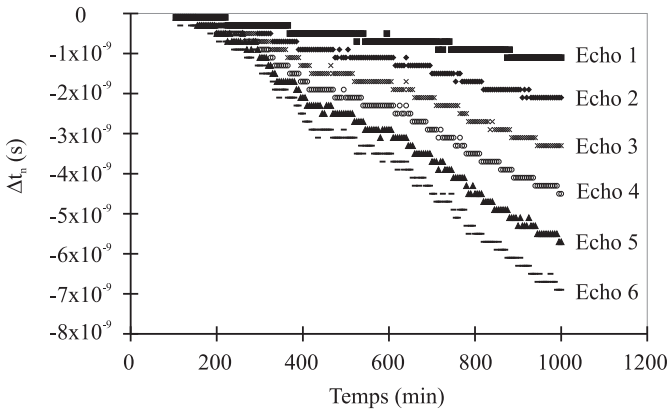


FIG. 4.13 – Evolution en fonction du temps du décalage temporel Δt_n pour les 6 premiers échos.

Concernant l'amplitude de l'écho, le dispositif semble plus stable. La figure 4.14 présente l'évolution du rapport $W_{R/m,4}/W_{R/air,4}$ correspondant au 4ième écho au cours du temps. On observe une variation maximale inférieure à 1% pour une durée d'acquisition d'environ 15 heures, ce qui correspond à une variation maximale sur r_0, calculée à partir de l'équation (4.45), d'environ 0,25%.

Pour tenter d'expliquer la dérive observée sur Δt dans le cas d'une réflexion à l'interface LR/air, nous avons étudié l'influence de la température sur cette grandeur. La silice (matériau constituant la ligne à retard des capteurs piézoélectriques utilisés) présente un coefficient de dilatation α_l de 9×10^{-6} °K^{-1}. Pour une longueur de ligne à retard l_0 de 1,3 cm à 25°C, la variation de longueur Δl correspondant à une variation de température ΔT de 1°C est donnée par l'expression :

$$\Delta l = \alpha_l l_0 \Delta T, \tag{4.47}$$

soit une variation de longueur de $1{,}17\times10^{-7}$ m.

En admettant que la vitesse transverse d'une onde acoustique dans la silice soit de environ 3760 m.s^{-1}, indépendamment de la température, la variation de longueur Δl due à

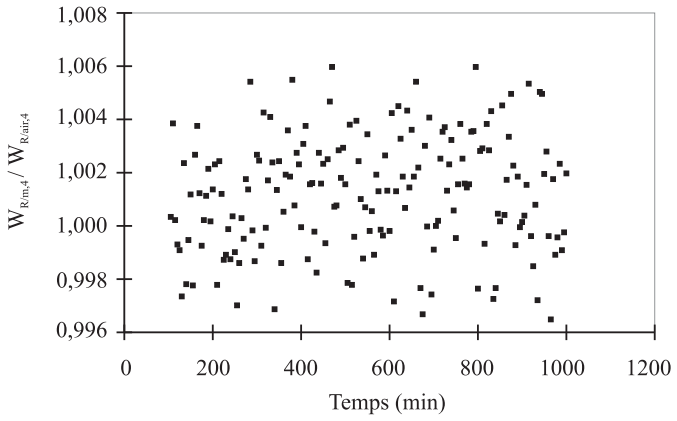


FIG. 4.14 – Evolution en fonction du temps du rapport des amplitudes $W_{R/m,4}/W_{R/air,4}$ pour l'écho 4. La variation observée reste inférieure à 1 %.

une variation de température de 1°C, entraîne une variation de temps de vol (aller-retour) de 9×10^{-11}s. Cette variation est bien inférieure à celle réellement observée (figure 4.13).

Afin de minimiser malgré tout les erreurs dues aux variations de température, les essais ont été effectués dans une enceinte isolante en polystyrène (figure 4.11). Les variations temporelles sur Δt relevées ont toujours mis en évidence la dérive observée précédemment mais avec des paliers de stabilité plus importants, de l'ordre de 2 ou 3 heures.

La cause réelle de cette dérive n'a pour l'instant pas été identifiée, elle pourrait peut-être être attribuée à une évolution de la couche de colle présente entre l'élément piézoélectrique et la ligne à retard. Pour s'affranchir de cette dérive, tous les essais ont été effectués sur une durée inférieure à 1 heure. Au cours d'un essai, les variations de température sont inférieures à 1°C.

Traitement du signal

Les valeurs de r_0, comme précisé précédemment, sont déterminées à partir du rapport des amplitudes des échos.

Pour mesurer le temps de vol Δt_n entre deux échos ultrasonores, on distingue généralement deux approches : l'approche dans le domaine temporel (intercorrélation, critère du maximum, du premier passage à zéro,...) et l'approche dans le domaine fréquentiel (utilisation de la phase de la transformée de Fourier (FFT)).

Pour les systèmes non dispersifs, les méthodes dans le domaine temporel sont bien adaptées et très largement employées. En effet, comme lors de leur propagation, les échos ne changent pas de forme, les comparer est alors aisé. Par contre, pour les systèmes dispersifs, le problème est plus complexe car la forme de l'écho peut changer radicalement de tel sorte qu'il est alors difficile de définir un critère basé sur la similitude des signaux.

Dans le cas du miel, un des deux matériaux d'étude, les deux approches ont été traitées. Il s'est avéré que la méthode FFT n'apportait pas de meilleure précision sur la détermination des paramètres par rapport à la méthode d'intercorrélation, comme le laissait penser la similitude des échos à comparer. Par la suite, le traitement du signal

pour la détermination de Δt_n a donc été effectué via la méthode d'intercorrélation qui s'avère bien plus simple à mettre en œuvre dans notre cas précis.

Effet de la précision des mesures temporelles et d'amplitude sur la précision des modules G' et G''

Comme nous l'avons vu précédemment, et notamment à travers les relations (4.45), (4.46), et la figure (4.7), la détermination des modules G' et G'' d'un matériau est réalisée à partir des mesures de Δt et r_0, via les relations (4.32) et (4.33).

Intéressons-nous dans un premier temps à la mesure du décalage temporel Δt. Ce décalage est calculé à partir des n premiers échos, comme indiqué sur la figure 4.10. Or la mesure temporelle sur un oscilloscope a une certaine précision qui diffère suivant les appareils, dans notre cas, la précision expérimentale de l'ensemble du dispositif sur Δt a été évaluée à 2 ns. Ainsi, en termes de déphasage, cela signifie que le pas de mesure est de $2\pi f \times 2 \times 10^{-9}$ rad, soit 0,126 rad pour une fréquence de 10 MHz et 0,063 rad pour une fréquence de 5 MHz. Ce pas de mesure conduit donc à une discrétisation sur G' et G'', discrétisation qui est fonction de la fréquence de mesure. Ainsi, comme le montre la figure 4.15, pour une fréquence de 100 MHz et en tenant compte de la sensibilité de notre appareillage, il n'y a que 3 domaines possibles pour $\Delta\theta$, impliquant une forte imprécision sur les calculs de G' et G''. Cette impécision est réduite lorsque l'on diminue la fréquence d'étude.

Les deux fréquences utilisées dans cette étude pour la caractérisation hautes fréquences sont 5 et 10 MHz.

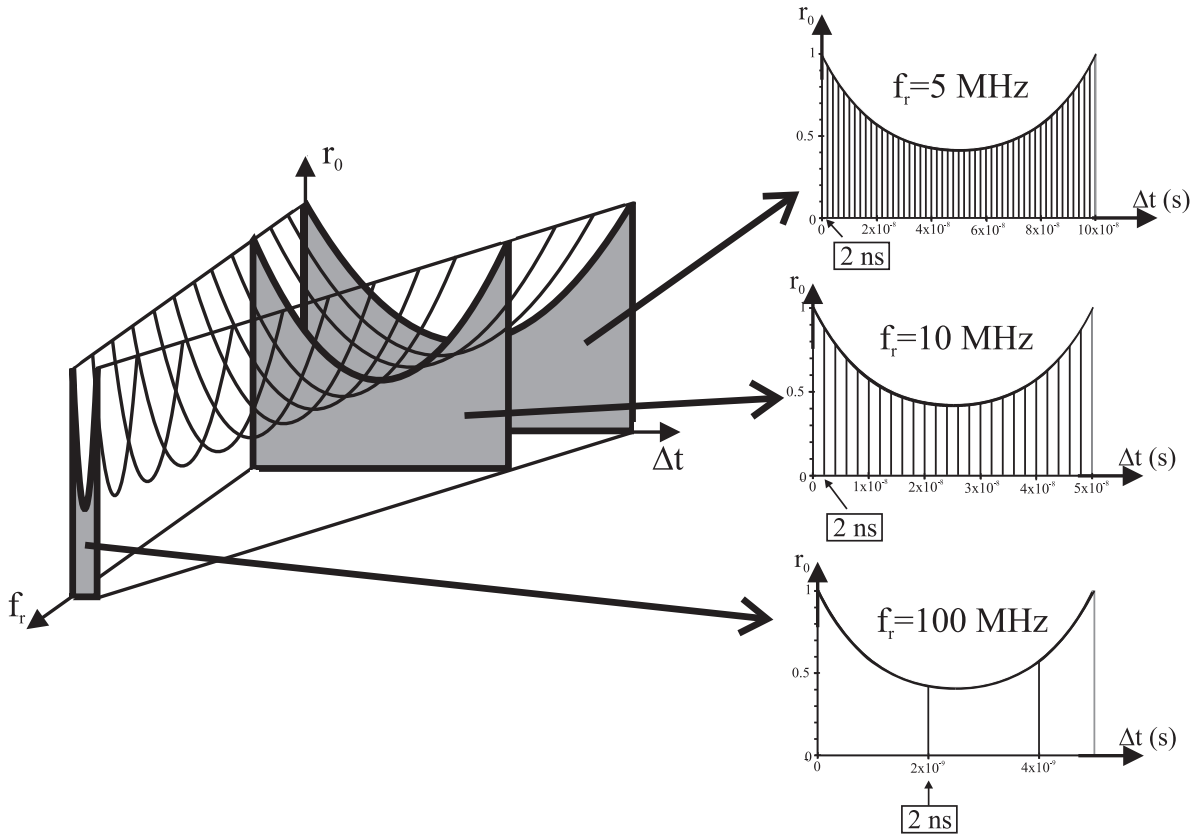


FIG. 4.15 – Illustration de la précision expérimentale en fonction de la fréquence avec la mise en évidence de 3 cas particuliers : 5 MHz, 10 MHz et 100 MHz. La sensibilité de 2 ns limite la précision à 100 MHz, mais permet des mesures fiables à 5 et 10 MHz.

CHAPITRE

5

Etude expérimentale des propriétés viscoélastiques des matériaux d'étude

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des résultats expérimentaux rhéologiques et acoustiques obtenus sur le miel et sur les gels PDMS.

Les résultats concernant le miel mettent en évidence la démarche générale qui consiste à utiliser à la fois les méthodes rhéologique et acoustique, ainsi que le principe de superposition temps-température sur une gamme étroite de températures, en vue de caractériser le matériau sur une large gamme de fréquences.

Le principe de superposition temps-température (TTS) consiste à réaliser des balayages en fréquence à différentes températures, en vue de construire une courbe maîtresse. La TTS stipule qu'une courbe en fonction de la fréquence obtenue à une température T peut être superposée à la courbe obtenue à la température de référence T_0 en appliquant un facteur de glissement dans le domaine des fréquences. Le glissement s'effectue vers les hautes fréquences pour des températures $T < T_0$ et vers les basses fréquences pour $T > T_0$.

Cette étude a principalement permis de construire les courbes maîtresses correspondant aux modules de conservation et de perte sur 12 décades de fréquences. De même, en utilisant l'approche inverse, pour laquelle les paramètres acoustiques (atténuation et vitesse transverse) sont calculés à partir du module de cisaillement, les courbes maîtresses de ces paramètres ont été construites sur 12 décades de fréquences. Elles permettent ainsi de déterminer les valeurs de l'atténuation et de la vitesse des ondes transverses dans le miel, pour des fréquences inaccessibes par les méthodes de caractérisation acoustiques.

Les résultats concernant les gels PDMS portent essentiellement sur les mesures rhéologiques. L'étude des propriétés viscoélastiques des gels PDMS autour du point de gel a permis principalement de déterminer l'exposant critique statique u. Cet exposant a été calculé à partir des courbes obtenues au rapport stœchiométrique critique r_c et à par-

tir des courbes $G_0(\omega^\star)$, pour $r > r_c$. Les courbes maîtresses $G^*(\omega)$ ont été construites sur la base du principe d'équivalence temps-structure. Les dimensions fractales D_f pour ces gels PDMS ont été calculées à partir des valeurs de l'exposant u dans le cadre du modèle de diffusion brownienne d'un polymère fractal polymoléculaire. Toujours dans un souci d'analyse globale, nous présenterons les résultats pour l'ensemble des gels PDMS synthétisés au cours de cette étude et au cours des travaux de Tixier.

Une discussion sera ensuite faite sur l'applicabilité de la méthode de caractérisation acoustique développée au cours de cette étude, à ce type de matériau. Des solutions sont alors proposées pour adapter la méthode.

Dans ce chapitre les données rhéologiques ont été obtenues par une méthode de caractérisation classique, via un rhéomètre ; une description en est donnée annexe B.

5.1 Le miel

5.1.1 Détermination des propriétés rhéologiques du miel

Comme nous l'avons vu précédemment, la cristallisation du miel ne permet pas l'application du principe de superposition temps-température sur une large gamme de températures pour obtenir une courbe maîtresse. Dans le but toutefois d'élargir au maximum la gamme de fréquences étudiée vers les hautes fréquences, la courbe obtenue pour la température la plus élevée est ici choisie comme référence ($T_0 = 31,3°\mathrm{C}$) ; ainsi, le glissement effectué sur les autres courbes se fera vers les hautes fréquences.

La figure 5.1 montre les variations de G' et G'' obtenues pour le miel à différentes températures comprises entre 13,1 et 31,3°C, pour des fréquences rhéologiques allant environ de 1 à 100 Hz. Toujours dans le but de balayer la plus large gamme de fréquences possible, les courbes correspondant à la température de référence T_0 ont été obtenues pour des fréquences allant de 10^{-3} à 100 Hz.

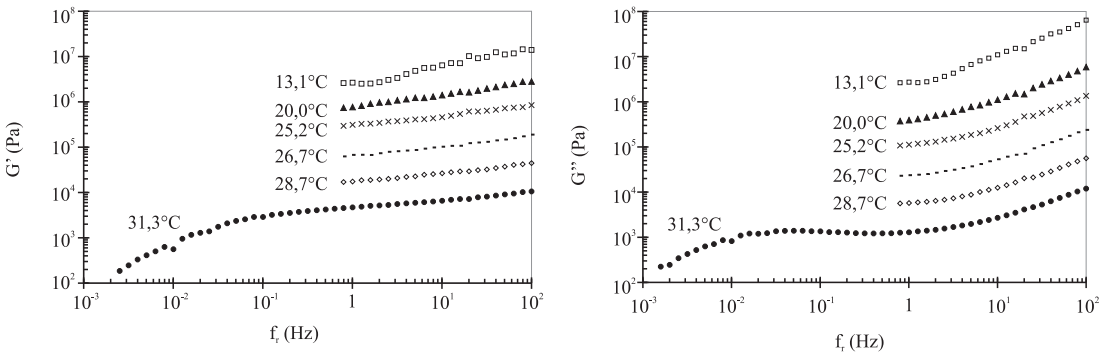


FIG. 5.1 – Dépendance en fréquence des modules de conservation et de perte (G' et G'') du miel à différentes températures : $G_{31,3°C}$, $G_{28,7°C} \times 3$, $G_{26,7°C} \times 10$, $G_{25,2°C} \times 40$, $G_{20,0°C} \times 100$, $G_{13,1°C} \times 500$.

Les modules G' et G'' décroissent avec la température. On peut remarquer que les valeurs de G' varient peu sur cette gamme de fréquences, contrairement aux valeurs de G''.

Ainsi, pour l'application du principe de superposition temps-température, les facteurs de glissement obtenus pour les courbes associées au module G'' seront plus fiables que ceux obtenus à partir des courbes de G'.

Afin de déterminer le comportement rhéologique dans la zone terminale (zone d'écoulement à très basses fréquences), et sur la base de l'hypothèse de Cox Merz [32], une étude en écoulement permanent a été réalisée. Les courbes de viscosité ainsi obtenues à différentes températures, sont présentées sur la figure 5.2.

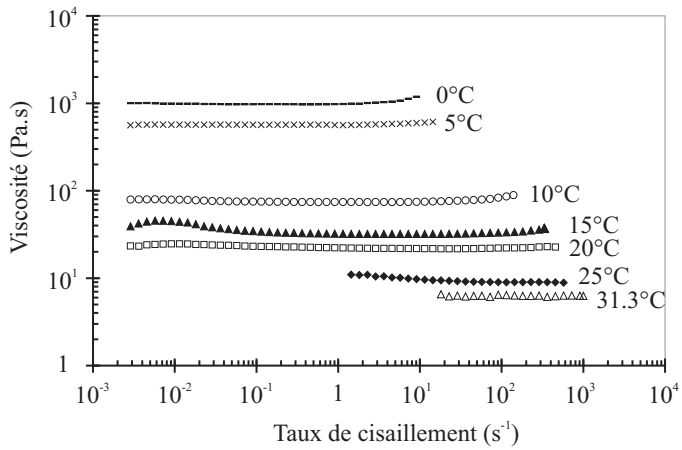


FIG. 5.2 – Viscosité du miel en fonction du taux de cisaillement, pour différentes températures.

En accord avec les observations précédentes, on peut remarquer que la viscosité diminue significativement avec la température. C'est pour cette raison que la gamme de fréquences balayées diminue pour les températures élevées : en effet, la viscosité étant plus faible, la sensibilité du rhéomètre ne permet pas de la déterminer avec précision pour des basses fréquences.

Il apparaît clairement sur cette figure que la viscosité apparente η_0 ne dépend pas du taux de cisaillement au moins pour les températures inférieures ou égales à 20°C. Le miel étudié présente donc, à ces fréquences et pour ces températures, un comportement fluide newtonien, ce qui est en accord avec la plupart des travaux de la littérature [2, 12, 19, 54].

En traçant $\log(\eta_0)$ en fontion de l'inverse de la température $1/T$ (figure 5.3), on constate que la dépendance en température de la viscosité η_0 est relativement bien décrite par la relation d'Arrhénius, comme déjà mis en évidence par plusieurs études [12,47,54,57, 71, 92, 93]. Les paramètres d'Arrhénius η_∞ et E_∞, intervenant dans la relation viscosité-température sont tels que [32] :

$$\log \eta_0 = \eta_\infty \exp\left(\frac{E_\infty}{RT}\right), \tag{5.1}$$

avec R la constante des gaz parfaits et T la température. Ils ont été déterminés à partir de la régression linéaire $\log(\eta_0) = f(1/T)$. L'énergie d'activation (E_∞) traduit la sensibilité de la viscosité par rapport aux variations de température, sa valeur mesurée est de 119 kJ/mol ; des valeurs similaires ont été observées dans la littérature [47, 71, 92, 93, 108].

La constante matériau mesurée η_∞, qui traduit la viscosité du miel à une température tendant vers l'infini, est égale à 1,7×10^{-20} Pa.s, en accord avec les valeurs de la littérature [47, 71, 92].

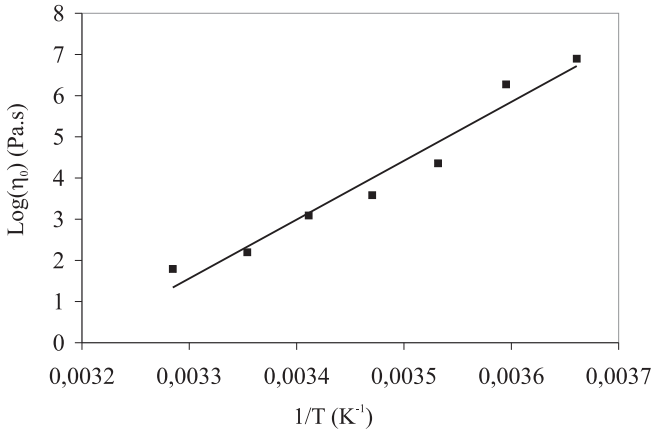


FIG. 5.3 – $\log(\eta_0)$ en fonction de $(1/T)$. La régresssion linéraire correspond au modèle d'Arrhénius (avec un carré du coefficient de régression de 0,96). Elle conduit à une approximation de l'énergie d'activation ($E_\infty \approx 119$ kJ/mol) et de la constante matériau ($\eta_\infty \approx 1,7\times10^{-20}$ Pa.s).

5.1.2 Détermination des propriétés acoustiques du miel

Les modules de conservation et de perte ont été calculés à 10 MHz, pour différentes températures comprises entre 20 et 31°C, à partir du rapport des amplitudes r_0, du déphasage $\Delta\theta$ et de la masse volumique ρ des échantillons de miel, en utilisant les équations (4.30) et (4.31). Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 5.4.

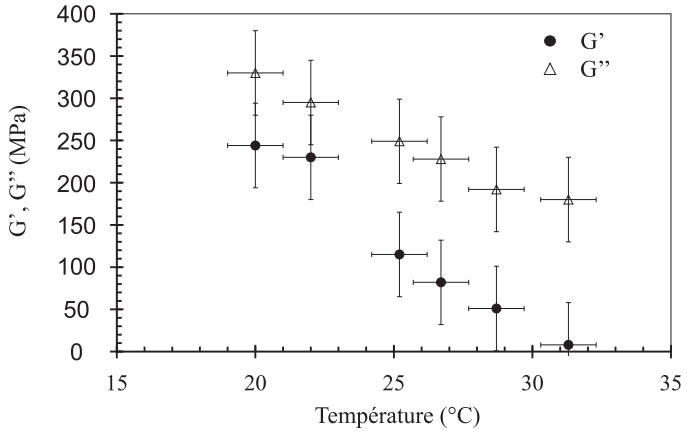


FIG. 5.4 – Module de conservation (G') et module de perte (G'') du miel en fonction de la température, à une fréquence de 10 MHz.

On peut remarquer que les valeurs de G' et G'' diminuent significativement avec la température. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données de l'étude de

Kulmyrzaev *et al.* [52], où une méthode de réflexion similaire a permis de déterminer les modules de conservation et de perte d'échantillons de miel plus ou moins dilués avec de l'eau, à des fréquences allant de 5 à 17,5 MHz. Pour une fréquence de 10 MHz et une température de 25°C, ils ont trouvé, pour un échantillon de miel non dilué, les valeurs des modules suivantes : $G' \approx 130$ MPa et $G'' \approx 280$ MPa. Dans notre cas, les valeurs obtenues dans les mêmes conditions sont : $G' \approx 120$ MPa et $G'' \approx 250$ MPa. Cette bonne concordance des résultats permet ainsi de valider la méthode expérimentale mise au point au cours de cette étude.

5.1.3 Construction des courbes maîtresses

Nous venons de déterminer les propriétés dynamiques pour différentes températures sur deux gammes de fréquences : rhéologique (entre 10^{-3} et 10^2 Hz) et acoustique (à 10 MHz). En utilisant l'ensemble des données, il est alors possible de construire les courbes maîtresses de G' et G'' à la température de référence choisie : $T_0 = 31,3$°C. Sur la base du principe de superposition temps-température, chacune des courbes G' et G'' de la figure 5.1, obtenues à différentes températures à partir de la méthode rhéologique, sont décalées horizontalement vers les hautes fréquences de façon à construire une courbe maîtresse en G' et G'' pour la température de référence T_0. La dépendence en température du facteur de glissement $\log(a_T)$ obtenu expérimentalement pour chacune des températures suit une loi d'Arrhénius (figure 5.5).

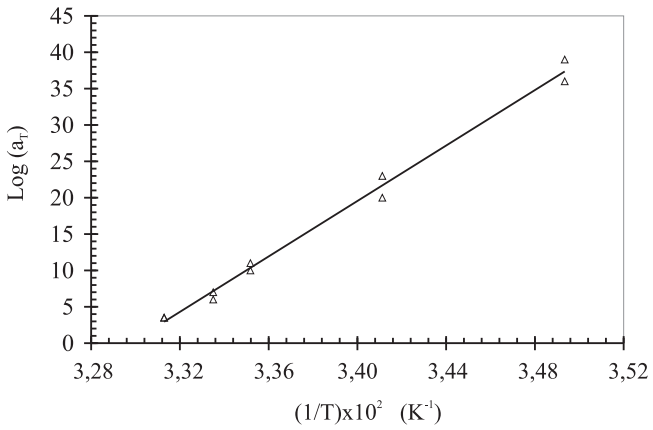


FIG. 5.5 – Dépendence en température du facteur de glissement $\log(a_T)$ obtenu expérimentalement à partir de la construction des courbes maîtresses.

Ce facteur de glissement ($\log(a_T)$) obtenu à partir de la superposition des courbes rhéologiques, est également appliqué aux données acoustiques.

La courbe maîtresse résultante (figure 5.6) s'étend sur une gamme de fréquences de 12 décades, de la zone terminale à la fin de la zone de transition vitreuse. On peut tout d'abord remarquer une absence de valeur pour la gamme de fréquences comprises entre $\approx 10^4$ et $\approx 10^7$ Hz. Ces deux fréquences caractérisent les limites expérimentales de la méthode adoptée pour la construction de la courbe maîtresse.

La limite inférieure ($\approx 10^4$ Hz) est due à deux facteurs : une limite basse température à partir de laquelle, apparaissent des problèmes de condensation et de glissement de

l'échantillon sur les plateaux du rhéomètre et une limite due aux problèmes de réalisation de transducteurs acoustiques pour cette gamme de fréquences.

La limite supérieure ($\approx 10^7$ Hz) est elle aussi due à deux facteurs : comme précédemment, une limite due aux problèmes de réalisation de transducteurs acoustiques basses fréquences, et une limite haute température à partir de laquelle les capteurs acoustiques sont endommagés (détérioration des collages).

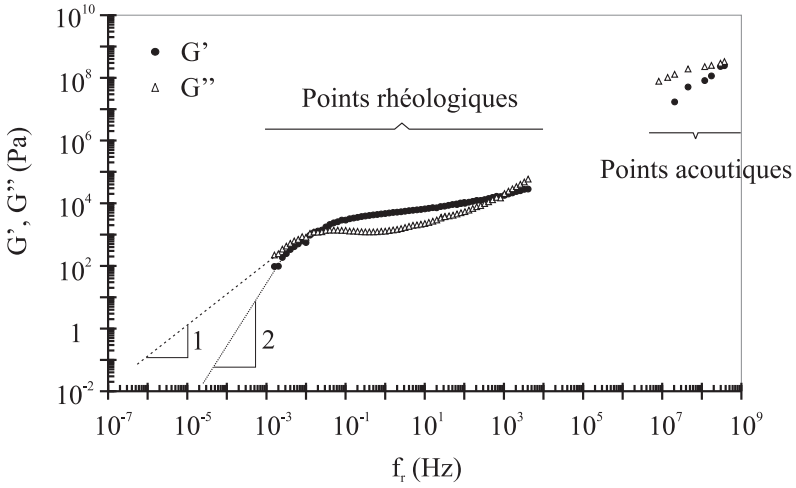


FIG. 5.6 – Courbe maîtresse, pour le miel, des modules de conservation (G') et de perte (G'') fonction de la fréquence f_r pour une température de référence $T_0 = 31,3°C$.

Dans une observation globale de la courbe maîtresse donnée par la figure 5.6, on peut remarquer différents types de comportement (G' et G'') en fonction de la fréquence.

Le comportement observé sur la courbe maîtresse à basses fréquences correspond à la zone terminale. Pour les très basses fréquences ($< 10^{-3}$ Hz), la sensilibité du capteur de couple du rhéomètre n'a pas permis de mesurer les propriétés viscoélastiques. Toutefois, en considérant que le miel présente un comportement maxwellien, il est alors possible d'extrapoler le comportement dynamique aux basses fréquences. La dépendance en fréquence des modules pour un comportement maxwellien est caractérisée par des pentes respectives de 1 et 2 dans une représentation bilogarithmique, pour les modules G' et G'' : $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$. D'après l'abscisse du point d'intersection des deux droites de pentes 1 et 2, il est alors possible de définir le temps de relaxation terminal :

$$\tau_{Max} = 1/\omega = 1/\left(2\pi f_r\right), \tag{5.2}$$

τ_{Max} correspond au temps de relaxation le plus long de l'échantillon, il est ici de l'ordre de 34 secondes.

On observe, dans un domaine de fréquences intermédiaire entre la zone terminale et le début de la zone de transition vitreuse, une croissance lente du module G' associée à un minimum de G''. Cette zone est couramment appelée plateau caoutchoutique. Le module au plateau caoutchoutique est noté G_N^0, sa valeur est donnée par la méthode de Marvin Oser [32]. Elle est définie comme la valeur de G' pour laquelle l'angle de perte

($\tan\delta$) atteint un minimum : la fréquence correspondante mesurée est de 1,3 Hz. Ce plateau est associé au concept d'enchevêtrements, il est directement lié à la masse entre enchevêtrements M_e [32] : $M_e = \frac{4}{5}\frac{\rho RT}{G_N^0}$; dans notre cas, M_e=700 g.mol^{-1}.

Pour des fréquences plus élevées, on observe la zone de transition vitreuse où G'' est supérieur à G'. La fréquence de croisement ($\approx$ 500 MHz) observée aux hautes fréquences marque le début du plateau vitreux.

A partir de ces courbes maîtresses (figure 5.6) et en utilisant les équations (4.32) et (4.33), il est alors possible de calculer la vitesse de l'onde transverse (C) et l'atténuation en cisaillement de l'onde (α) dans le miel, et ce, pour toute la gamme de fréquences étudiée. La courbe résultante (figure 5.7) montre la forme générale du comportement dynamique du miel en termes de paramètres normalement utilisés pour caractériser les matériaux à des fréquences ultrasoniques. On peut remarquer que la courbe de la vitesse en cisaillement, à des fréquences rhéologiques, passe par un maximum pour f_r $\approx$1,5 Hz, ce qui correspond à peu près à la fréquence à laquelle G' est au module au plateau caoutchoutique (f_r $\approx$1,3 Hz).

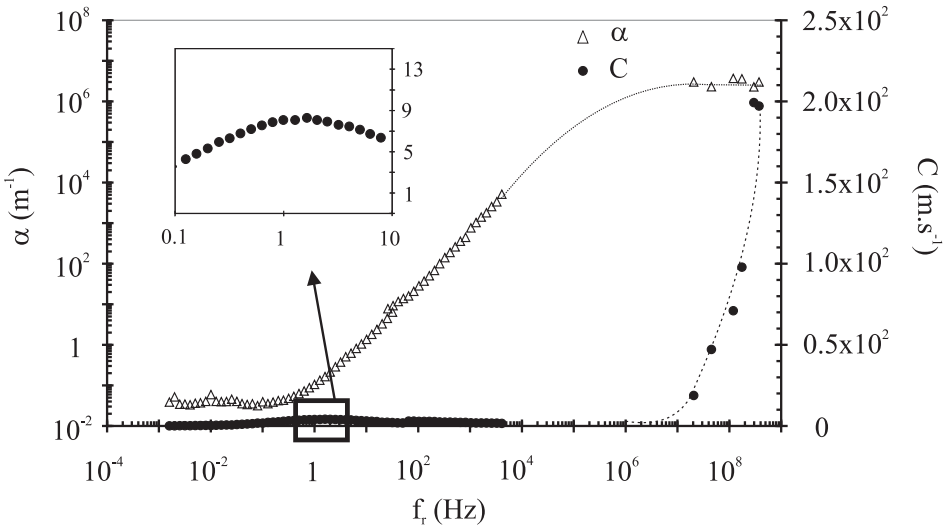


FIG. 5.7 – Vitesse et atténuation des ondes transverses dans le miel, calculées à partir des valeurs de G' et G'' affichées dans la figure 5.6, en utilisant les équations (4.32) et (4.33).

De la même manière que nous avons calculé la vitesse et l'atténuation des ondes transverses dans le miel, il est alors possible de déterminer la longueur d'onde ($\tilde{\lambda}$) et la profondeur de pénétration (d_p) des ondes de cisaillement dans le miel (équations (4.34) et (4.35)). Pour les basses fréquences ($< 10^3$ Hz), la longueur d'onde est telle que $\tilde{\lambda} < 2\pi d_p$ et d_p est supérieure à 1 mm, ce qui justifie le gap de 1 mm utilisé pour l'étude rhéologique, entre les deux plateaux du rhéomètre. Pour les hautes fréquences (entre 10^7 et 10^9 Hz), la longueur d'onde est telle que $\tilde{\lambda} > 2\pi d_p$ et d_p est inférieure à 10^{-6} m, traduisant la très forte atténuation des ondes transverses dans les matériaux viscoélastiques comme le miel, et donc, justifiant le besoin d'une méthode acoustique en réflexion pour caractériser à hautes fréquences le comportement dynamique en cisaillement de tels matériaux.

5.2 Les gels polymères polydiméthylsiloxanes

5.2.1 Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps de réaction

La cinétique de gélification peut s'étudier en mesurant l'évolution des modules G' et G'' en fonction du temps. Pour chaque échantillon de polymère, l'évolution de G' et G'' a été mesurée pour une température de 21°C, à une fréquence de ω=10 rad.s^{-1}, et pour une déformation de $\breve{\epsilon}_0$=10% (domaine viscoélastique linéaire).

La gélification est caractérisée par une augmentation significative des valeurs des modules G' et G'' au cours du temps, jusqu'à un plateau traduisant la fin de la réaction, observée pour les deux modules au bout d'une cinquantaine d'heures.

5.2.2 Comportement en fréquence au voisinage du point de gel

Le rapport stœchiométrique critique r_c est déterminé par l'étude rhéologique en fréquence. Proche du point de gel ($r \approx r_c$) les modules de conservation G' et de perte G'' suivent une loi en puissance de la forme ω^u sur toute la fenêtre expérimentale, ce qui équivaut à une indépendance en fréquence de la tangente de perte $\tan\delta$. L'exposant critique u est alors égal à la pente des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, il peut aussi être déterminé à partir de la valeur de $\tan\delta$ (constante en fonction de ω), suivant la relation :

$$\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) = \frac{u\pi}{2}.$$

Les propriétés viscoélastiques du polymère 7, au seuil de percolation ($r \approx r_c$) sont présentées sur la figure 5.8.

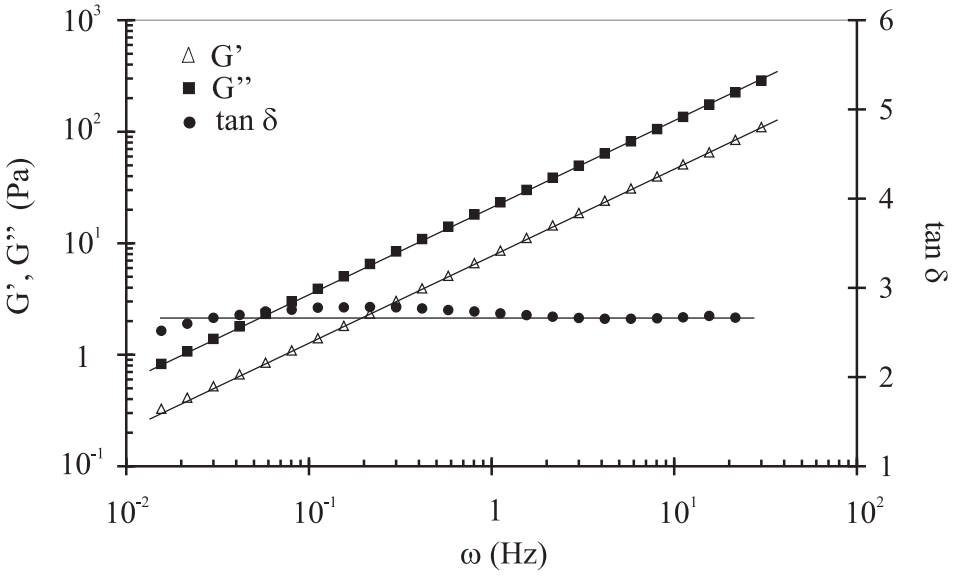


FIG. 5.8 – Comportement viscoélastique en loi de puissance du polymère 7, au point de gel. La pente des courbes log-log de la dépendance en fréquence de G' et G'' conduit à : $u_7 = 0,77 \pm 0,01$.

On observe bien une indépendance en fréquence de la tangente de perte $\tan\delta$ et une absence de fréquence de croisement $\omega^\star$ pour laquelle $G' = G''$. Nous avons vu que la transition sol-gel était caractérisée entre autres par la présence d'un amas de taille infinie, donc avec un temps de relaxation infini. $\omega^\star$ étant liée au temps de relaxation du plus grand amas ($\tau^\star$), au point de gel, cette fréquence tend vers 0 ($\omega^\star \to 0$). Le rapport stœchiométrique critique correspondant au polymère 7 est $r_{c7} = 0,21 \pm 0,01$. Son comportement viscoélastique (figure 5.8) est caractérisé par $u_7 = 0,77 \pm 0,01$.

Concernant le polymère 6, il n'a pas été possible de mesurer, avec suffisamment de précision, le comportement viscoélastique au point de gel (figure 5.9).

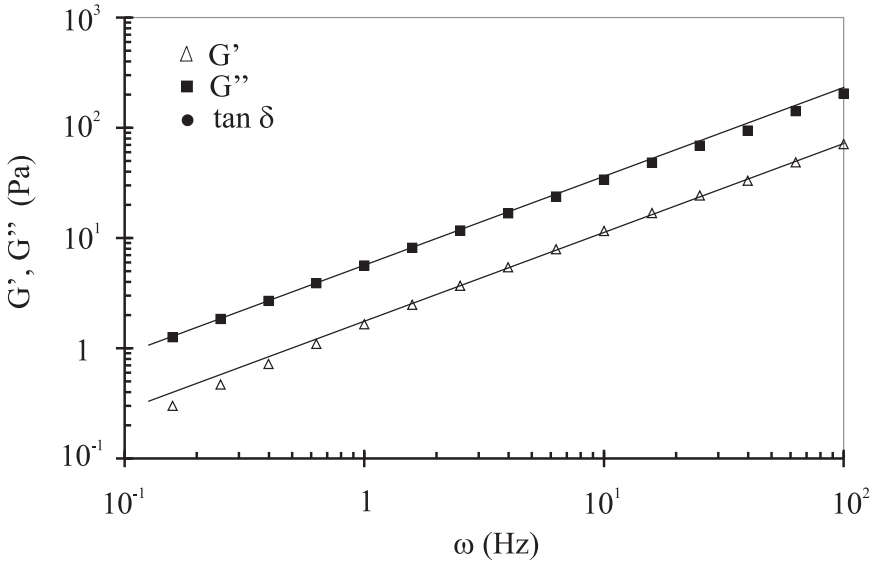


Fig. 5.9 – Comportement viscoélastique en loi de puissance du polymère 6, proche du point de gel.

La valeur relativement élevée de la fonctionnalité du réticulant fait qu'une très faible variation de r induit un changement significatif du comportement viscoélastique. Notre précision sur r n'est pas suffisante pour préparer un échantillon à un rapport stœchimétrique suffisamment proche de r_c. Néanmoins, r_c a été estimé à partir des courbes rhéologiques pour lesquelles $\tan\delta$ est constante sur la plus grande gamme de fréquences : $r_{c6} = 0,25 \pm 0,01$. L'exposant u résultant de la valeur asymptotique de $\tan\delta$ aux hautes fréquences est alors : $u_6 = 0,76 \pm 0,03$ (figure 5.10).

Les valeurs expérimentales et théoriques de r_c pour l'ensemble des sept polymères sont résumées dans le tableau 5.1. Comme prévu, une augmentation de la fonctionnalité des réticulants entraîne une diminution du rapport stœchiométrique critique.

En tenant compte des incertitudes expérimentales, les valeurs de r_c expérimentales sont en accord avec les valeurs théoriques calculées dans le chapitre 3, excepté pour les polymères 3, 4, 6 et 7. Comme déjà mis en évidence dans les travaux de Tixier [98], une valeur élevée de la fonctionnalité des réticulants ($f > 6$) entraîne une possibilité plus importante pour le gel de former des structures de réseau comportant de nombreuses boucles et chaînes pendantes, qui ne sont pas prises en compte dans la théorie de percolation appliquée au réseau de Bethe (vulcanisation). Ceci explique la divergence qui

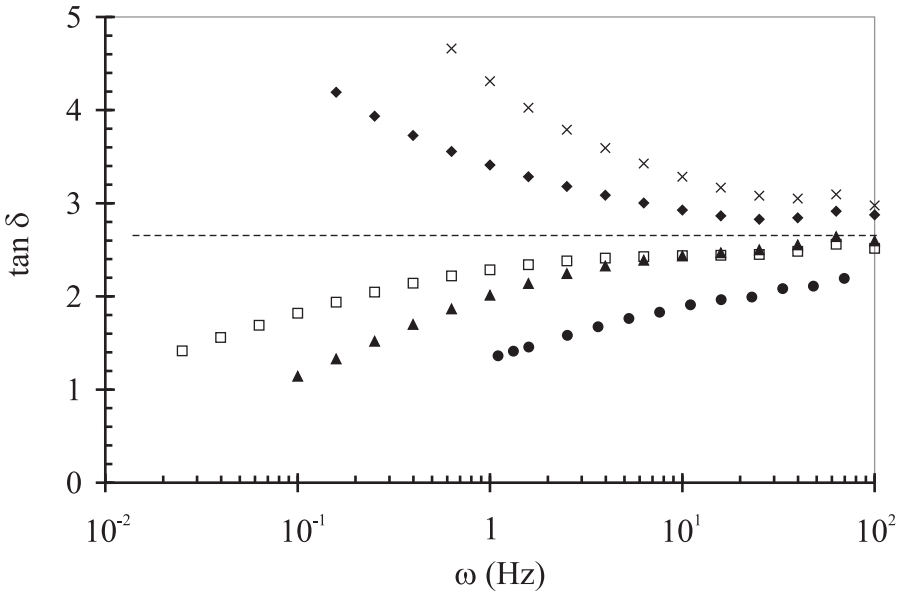


FIG. 5.10 – Dépendance en fréquence de plusieurs échantillons du polymère 6 préparés à $r \approx r_c = 0,25 \pm 0,01$. La ligne pointillée représente la valeur moyenne de $\tan\delta$ menant à $u_6 = 0,76 \pm 0,03$.

apparaît entre la valeur de r_c calculée à partir de cette théorie et sa valeur expérimentale.

Nous rappelons que la valeur théorique de r_c peut être calculée plus précisément en utilisant la fonctionnalité en masse des réticulants. Toutefois, les fonctionnalités en masse n'ont pas pu être déterminées expérimentalement, les mesures RMN utilisées pour cette étude ne permettant de déterminer que la fonctionnalité en nombre des réticulants.

Pour l'ensemble des polymères, les valeurs de u ont donc été calculées de deux manières différentes : soit à partir des pentes de la représentation log-log des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, soit à partir de la valeur de $\tan\delta$ via la relation $\tan\delta = u\pi/2$. A l'exception des polymères 3 et 6, les valeurs de u sont données avec une très bonne précision. L'analyse du tableau 5.1 montre deux classes de polymères : les polymères 2 à 7 pour lesquels les valeurs de u sont voisines et le polymère 1, qui présente une valeur de u significativement inférieure à celles des autres polymères.

Afin de compléter ces données, les résultats des travaux d'Adam *et al.* [4], pouvant être comparés à ceux de cette étude, ont été ajoutés dans le tableau 5.1. Au cours de leur étude, ils ont synthétisés des gels polymères à la transition sol-gel, à partir d'un réticulant TDS similaire au réticulant 1 et d'un prépolymère PDMS divinyle. La masse moléculaire et la fonctionnalité du réticulant sont telles que : $f = 3,87$ et M_n=342 g.mol^{-1}. On peut remarquer que les propriétés du réticulant 1 ($f = 4$ et M_n=328,73 g.mol^{-1}) sont légèrement différentes de celles du réticulant de la référence [4]. On peut expliquer cette légère différence par le fait que les propriétés de chacun de ces deux réticulants ont été déterminées par deux techniques différentes : analyse RMN pour le réticulant 1 et analyse GC/MS (gas chromatography / mass spectroscopy) pour le réticulant ref. [4]. Le prépolymère PDMS ref. [4] présente une masse moléculaire de M_n=4900 g.mol^{-1}. Les valeurs de r_c et u obtenues par Adam *et al.* et reportées dans le tableau 5.1 sont : $r_c = 0,335 \pm 0,010$

et $u = 0,690 \pm 0,005$.

Comme fait dans les travaux de Tixier [98] pour les polymères 1 à 5, nous avons estimé la valeur des temps de relaxation τ_0 dans le cas de gels polymoléculaires, pour les polymères 6 et 7, à partir des relations (2.98) et (2.99). L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 5.1. Ce calcul s'est fait en considérant plusieurs hypothèses [98] :

- L'effet de la polymolécularité est contenue dans le préfacteur A.
- La valeur du module A est proche de celle de G_t, caractéristique de la transition Rouse fractal-Rouse normal. Cette valeur a été fixée à $A = 10^6$ Pa.

Les valeurs de τ_0 varient entre $1,7 \times 10^{-8}$ et $1,3 \times 10^{-7}$ s, ce qui est en bon accord avec la littérature [73, 77]. Ainsi, au voisinage du point de gel, les sept polymères présentent un comportement viscoélastique caractéristique de la zone de Rouse fractal. La gamme de fréquences expérimentale est trés inférieure à la fréquence de coupure ω_0.

Polymères	r_c théorique	r_c expérimental	$u^{(1)}$	$u^{(2)}$	τ_0 à 21°C
Polymère 1	0,33	0,44±0,01	0,69±0,01	0,70±0,02	$4,7 \times 10^{-8}$
Polymère 2	0,25±0,06	0,26±0,01	0,76±0,01	0,77±0,02	$4,1 \times 10^{-8}$
Polymère 3	0,10±0,01	0,23±0,01	0,75±0,03	0,75±0,03	$1,3 \times 10^{-7}$
Polymère 4	0,17±0,03	0,30±0,01	0,77±0,01	0,79±0,02	$1,4 \times 10^{-7}$
Polymère 5	0,25±0,06	0,29±0,01	0,76±0,01	0,76±0,02	$7,6 \times 10^{-8}$
Polymère 6	0,15±0,06	0,25±0,01	0,76±0,03	0,76±0,03	$2,3 \times 10^{-8}$
Polymère 7	0,13	0,21±0,01	0,77±0,02	0,77±0,03	$1,7 \times 10^{-8}$
Polymère [4]	0,33	0,335±0,010		0,690±0,005	

TAB. 5.1 – Récapitulatif des rapports stœchiométriques théoriques et expérimentaux, et des valeurs de u obtenues soit à partir des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ $^{(1)}$, soit à partir des courbes $\tan\delta$ $^{(2)}$ pour les polymères 1 à 7. Les temps de relaxation τ_0 sont estimés à partir des relations (2.98) et (2.99), en prenant $A = 10^6$Pa.

5.2.3 Comportement en fréquence au-dessus du point de gel

Obtention des courbes maîtresses

Après avoir exploité les courbes correspondant au comportement des gels polymères au point de gel, nous avons étudié le comportement viscoélastique des polymères PDMS au-dessus du point de gel. Les figures 5.11 et 5.12 présentent deux des graphes obtenus au-dessus du point de gel, pour chacun des polymères 6 et 7. Nous avons vu que le comportement dynamique des polymères au-dessus du point de gel ($r > r_c$) est caractérisé par deux domaines suivant la fréquence considérée (figure 2.4) :

- Le domaine des fréquences telles que $\omega < \omega^\star$ pour lequel :

$$\begin{cases} G' \propto \omega^0 \\ G'' \propto \omega^1. \end{cases}$$

- Le domaine des fréquences telles que $\omega > \omega^\star$ pour lequel on retrouve la loi de puissance :

$$G' \propto G'' \propto \omega^u.$$

Ce type de comportement est caractéristique des solides viscoélastiques avec un module au plateau $G' = G_0$ aux basses fréquences et un comportement en loi de puissance aux hautes fréquences. La transition entre les deux domaines est déterminée par la fréquence de croisement $\omega^\star$, définie par l'intersection des courbes de G' et G''.

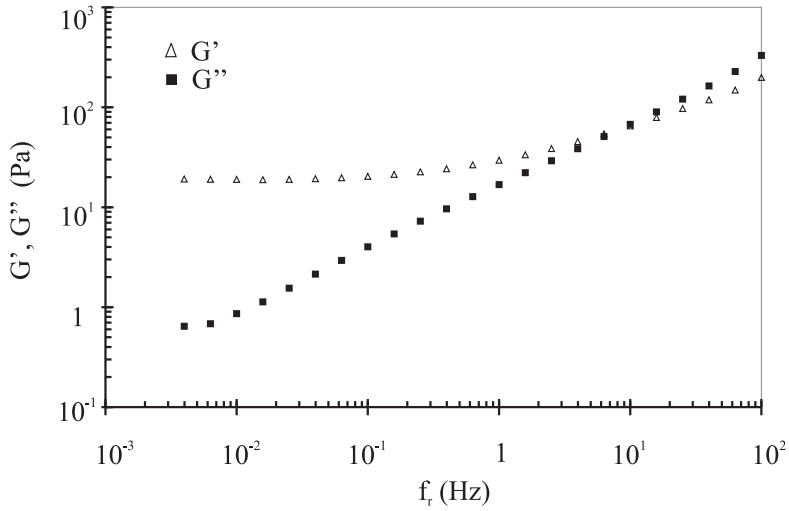


FIG. 5.11 – Comportement viscoélastique du polymère 6 au-dessus du point de gel, pour $r = 0,291$.

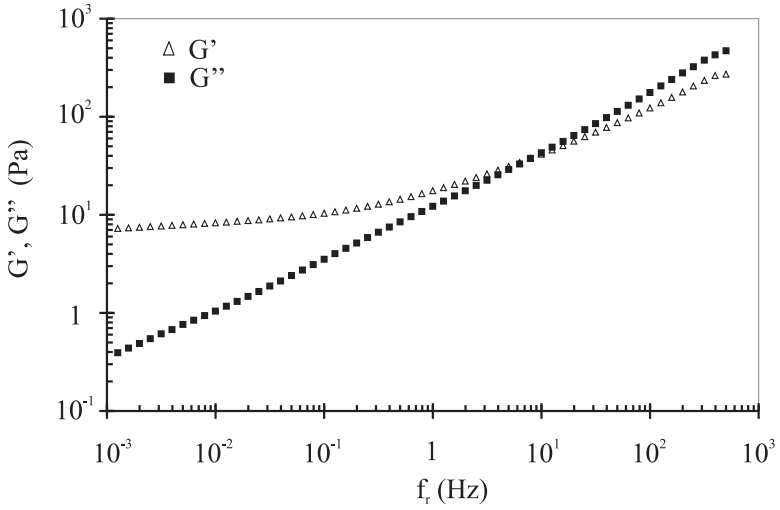


FIG. 5.12 – Comportement viscoélastique du polymère 7 au-dessus du point de gel, pour $r = 0,250$.

Les modules de conservation (G') et de perte (G'') mesurés pour différents rapports stœchiométriques $r > r_c$, soit à différentes distances relatives au seuil $\epsilon > 0$, correspondent donc aux modules pour des avancements de la réaction différents (la réaction complète étant considérée pour $r = 1$). Il est donc possible de construire des courbes maîtresses en utilisant le principe de superposition « Temps-Structure » (TS) [106] : la superposition

TS est utilisée pour des matériaux dont les exposants critiques ne changent pas durant la transition. Elle résulte d'un changement de connectivité, et donc de structure. En effet, au voisinage de la transition sol-gel, le gel est géométriquement autosimilaire et un changement de la distance relative au seuil ϵ entraîne uniquement un changement des propriétés viscoélastiques par dilatation d'échelle [6].

A partir des courbes rhéologiques au-dessus du point de gel, la construction des courbes maîtresses se fait par normalisation des modules G' et G'' par rapport à ceux correspondant au plus grand amas fractal de masse $M^\star$. Les propriétés viscoélastiques sont alors représentées par les courbes $G^*(\omega, r)/G^*(\omega^\star, r)$ en fonction de $\omega(r)/\omega^\star(r)$. La fréquence $\omega^\star(r)$ est la fréquence de croisement, pour un r donné, définie par $G'(\omega^\star, r) = G''(\omega^\star, r)$, elle correspond à l'inverse du temps de relaxation $\tau^\star(r)$ du plus grand amas fractal. La courbe maîtresse ainsi obtenue couvre 8 décades pour le polymère 6 (figure 5.13) et 6 décades pour le polymère 7 (figure 5.14).

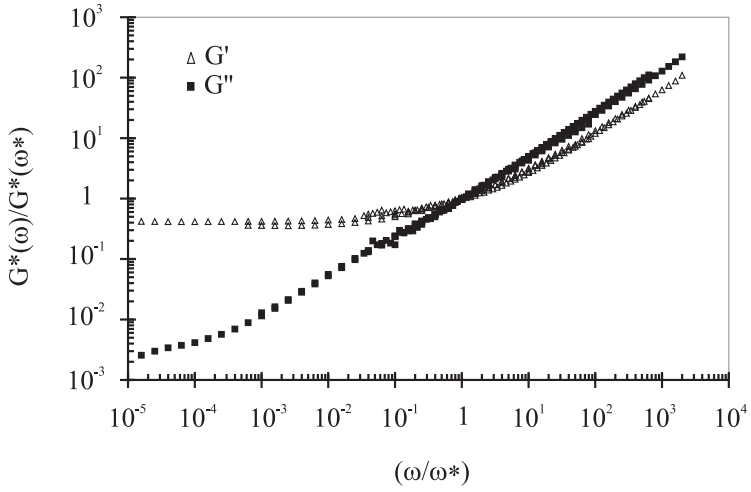


FIG. 5.13 – Courbe maîtresse du polymère 6 pour $r > r_c$.

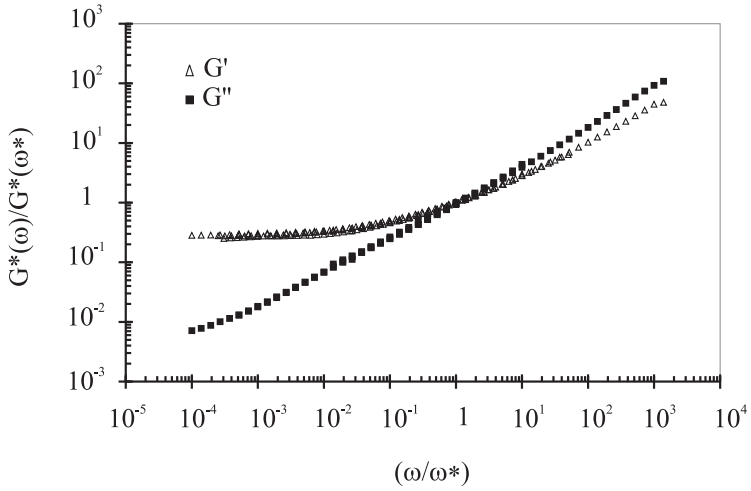


FIG. 5.14 – Courbe maîtresse du polymère 7 pour $r > r_c$.

L'autosimilarité de la structure du gel naissant et celle de la distribution en masse des amas entraînent une indépendance en r des modules G' et G'' pour $\omega > \omega^\star$, le comportement des courbes maîtresses suit alors une loi de puissance en ω^u. Pour $\omega < \omega^\star$, la courbe G' est caractérisée par un plateau caoutchoutique.

De la même façon, nous avons aussi construit les courbes maîtresses de $\tan\delta$ en fonction de $\omega/\omega^\star$, elles sont présentées sur les figures 5.15 et 5.16. On distingue alors 3 cas en fonction de la fréquence :

- $\tan\delta = 0$ pour $\omega/\omega^\star \to 0$, ce qui traduit bien un comportement élastique.
- autour de $\omega^\star$ ($\omega \approx \omega^\star$), on observe une zone de transition.
- pour $\omega > \omega^\star$, le plateau où $\tan\delta = u\pi/2$, correspondant au régime en loi de puissance où $G' \propto G'' \propto \omega^u$, n'est pas atteint (particulièrement pour le polymère 7). Ce fait traduit la présence de relaxations lentes autour de la fréquence $\omega^\star$.

Ces courbes expérimentales mettent en évidence que l'autosimilarité de la structure fractale des polymères est à l'origine de l'autosimilarité des propriétés viscoélastiques par dilatation d'échelle.

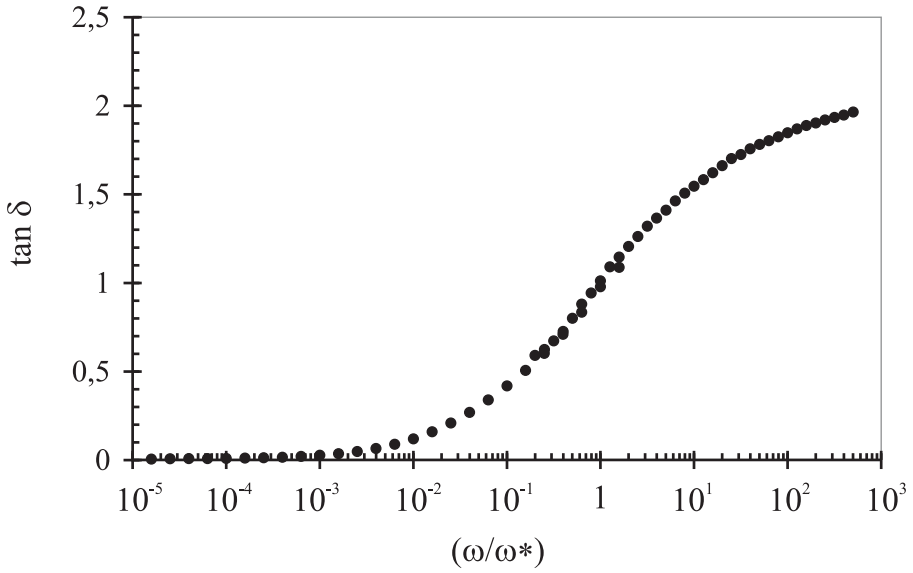


FIG. 5.15 – Courbe maîtresse de $\tan\delta$ du polymère 6 pour $r > r_c$.

Détermination de l'exposant critique u indépendamment de r_c

A partir des courbes rhéologiques au-dessus du point de gel, il est possible de tracer le module à fréquence nulle G_0 en fonction de la fréquence de croisement $\omega^\star$ ($G_0 \propto \omega^{\star u}$), permettant ainsi une vérification des valeurs de u. Ces courbes, obtenues pour les 5 polymères de Tixier et pour les polymères 6 et 7, sont présentées dans la figure 5.17. Cette figure permet de vérifier les valeurs de u déterminées précédemment. Elles sont obtenues, indépendamment de r_c, mais avec une moins bonne précision. En effet, les courbes rhéologiques au-dessus du point de gel ont montré que $\tan\delta$ n'atteignait pas de plateau pour $\omega > \omega^\star$ en raison de la présence de relaxations lentes. Toutefois, les valeurs obtenues dans le cadre de la thèse de Tixier et de cette étude sont en bon accord avec celles obtenues précédemment.

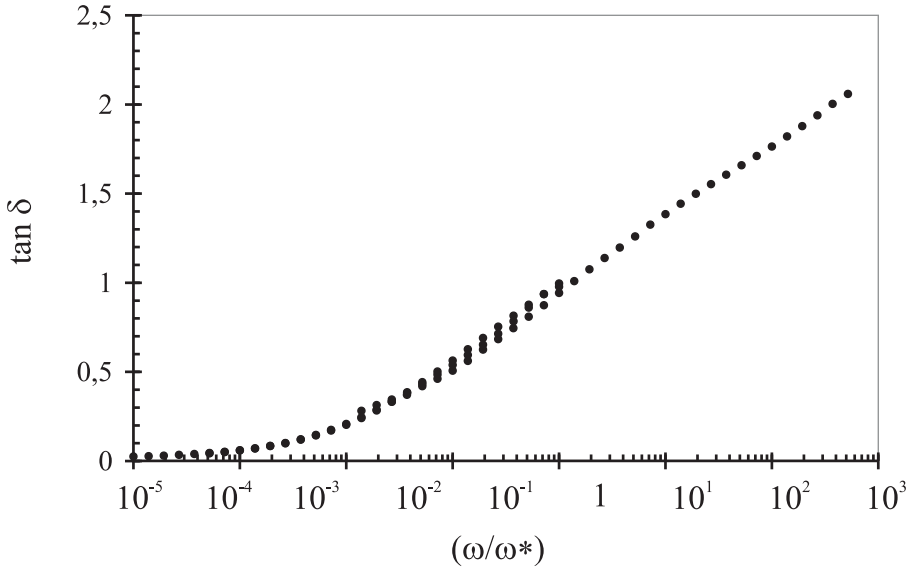


FIG. 5.16 – Courbe maîtresse de $\tan\delta$ du polymère 7 pour $r > r_c$.

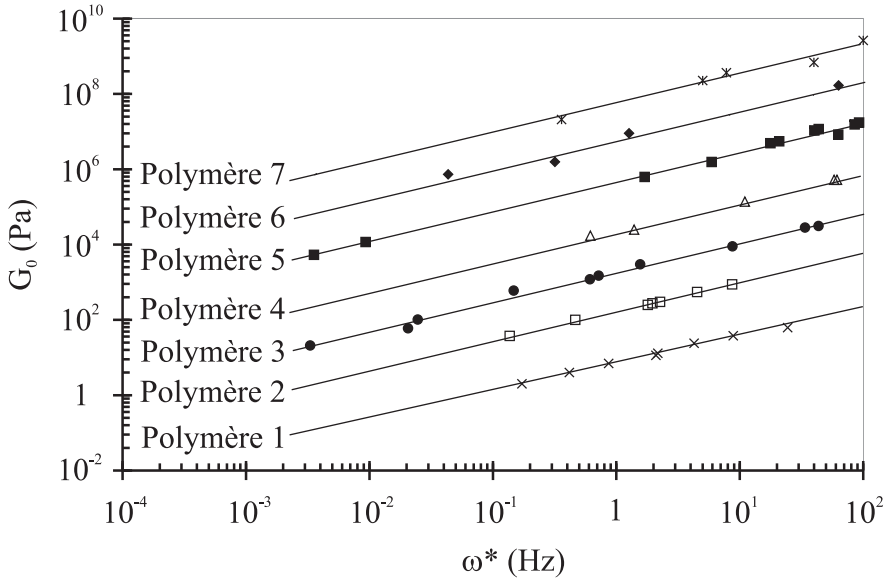


FIG. 5.17 – Représentation des modules à fréquence nulle $G_{0(1)}$, $G_{0(2)} \times 50$, $G_{0(3)} \times 600$, $G_{0(4)} \times 10^3$, $G_{0(5)} \times 10^7$ (ref [99]) et $G_{0(6)} \times 10^4$, $G_{0(7)} \times 2 \times 10^6$ en fonction de $\omega^\star$. A partir de la relation d'échelle $G_0 \propto \omega^{\star u}$, il est possible de déterminer les valeurs de u résumées dans le tableau 5.2, mais avec une moins bonne précision ($\pm 0,03$).

5.2.4 Structure fractale des gels PDMS

En utilisant un modèle de diffusion brownienne appliqué aux polymères fractals dans le cadre du modèle de Rouse, la dimension fractale D_f des PDMS en masse à la transition sol-gel peut être calculée à partir de l'équation (2.93), en prenant $d = 3$ comme dimension de l'espace :

$$u = \frac{3}{D_f + 2}.$$

Le tableau 5.2 répertorie les valeurs expérimentales de r_c, u et D_f pour tous les polymères intervenant dans cette étude. La dimension fractale obtenue pour les polymères 1 à 7 et pour le polymère ref. [4] varie entre 1,90 et 2,35 alors que la théorie de la percolation prévoit une dimension fractale de $D_f = 2,5$, indépendamment de la structure du gel et des précurseurs [94].

Critical values	r_c	u	D_f
Polymère 1	0,44±0,01	0,69±0,01	2,35±0,06
Polymère 2	0,26±0,01	0,76±0,01	1,95±0,05
Polymère 3	0,23±0,01	0,75±0,03	2,00±0,16
Polymère 4	0,30±0,01	0,77±0,01	1,90±0,05
Polymère 5	0,29±0,01	0,76±0,01	1,95±0,05
Polymère 6	0,25±0,01	0,78±0,03	1,85±0,15
Polymère 7	0,21±0,01	0,77±0,01	1,90±0,05
Polymère ref. [4]	0,335±0,010	0,690±0,005	2,35±0,03

TAB. 5.2 – Valeurs critiques des polymères 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et ref. [4]. D_f est déduite de l'équation (2.93).

En vue d'étudier l'influence des propriétés des précurseurs sur la dimension fractale des polymères PDMS à la transition sol-gel, nous rappelons dans le tableau 5.3 les masses moléculaires et fonctionnalités des précurseurs utilisés pour synthétiser chacun des polymères.

	Réticulant		Prépolymère	
	M_n (g.mol^{-1})	f	M_n (g.mol^{-1})	f
Polymère 1	328,73	4	8600	2
Polymère 2	2250	5	8600	2
Polymère 3	2600	11	8600	2
Polymère 4	6500	7	8600	2
Polymère 5	2250	5	15000	2
Polymère 6	1300	8	8600	2
Polymère 7	1018	8	8600	2
Polymère ref. [4]	342	3,87	4900	2

TAB. 5.3 – Valeurs des masses moléculaires et fonctionnalités des précurseurs utilisés pour synthétiser chacun des polymères.

La comparaison des exposants critiques u et D_f montre que les valeurs obtenues pour les polymères 1 et ref. [4] sont nettement différentes de celles obtenues pour les autres

polymères, compte tenu de la précision expérimentale.

Les polymères 1 et ref. [4], sont obtenus à partir de réticulants identiques, et de prépolymères de masses moléculaires très différentes. De même, les polymères 2 et 5 sont obtenus à partir du même réticulant 2 mais avec des prépolymères de masses moléculaires différentes. De cette observation, Tixier *et al.* [99] en ont déduit que la masse moléculaire du prépolymère divinyle n'influait pas sur la structure fractale du réseau (traduite par D_f) et sur le comportement dynamique à la transition sol-gel (traduit par u). Le prépolymère est alors considéré comme un « espaceur » du réseau provoquant uniquement une dilatation de structure sans en modifier la dimension fractale.

La comparaison des polymères 6 et 7 montre que la structure du réticulant (linéaire ou cubique) ne semble pas non plus influer sur les propriétés viscoélastiques critiques.

Les différences structurales entre les polymères semblent provenir alors principalement de la fonctionnalité f et de la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du réticulant.

Pour traduire cette dernière idée, les courbes tracées sur les figures 5.18 et 5.19, montrent que les deux paramètres u and D_f présentent une transition avec le rapport f/M_n. Ce rapport peut être entendu comme le taux de branchement qui gouverne la structure fractale locale des polymères. On peut analyser ce résultat en considérant que la dimension fractale du polymère 1 est proche de 2,5 et que celle des polymères 2 à 7 varie entre 1,9 et 2. Le rapport (f/M_n) semble alors influer sur le processus d'agrégation, ce qui se traduit bien par une transition entre les deux modes d'agrégation conduisant à deux valeurs distinctes de u et D_f (figures 5.18 et 5.19).

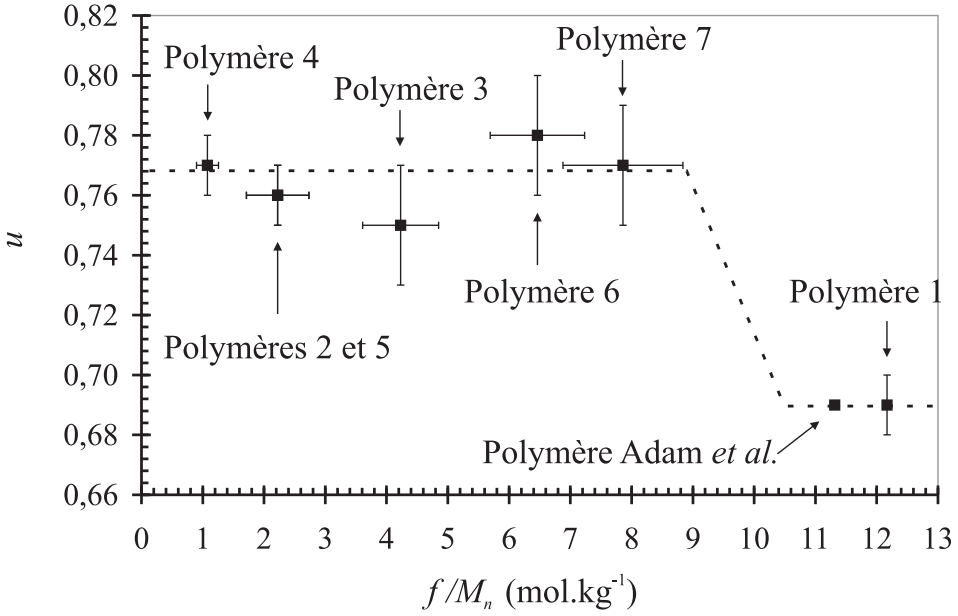


FIG. 5.18 – Exposant critique u des polymères 1 à 7 et du polymère ref. [4] en fonction du rapport (f/M_n), caractéristique des réticulants.

Ainsi, le polymère 1 proviendrait du processus de percolation critique, alors que les polymères 2 à 7 proviendraient du processus DLCA (ou de tout autre mécanisme d'agrégation pour lequel $D_f \approx 1,9$, comme le processus RLCA par exemple). Cette analyse

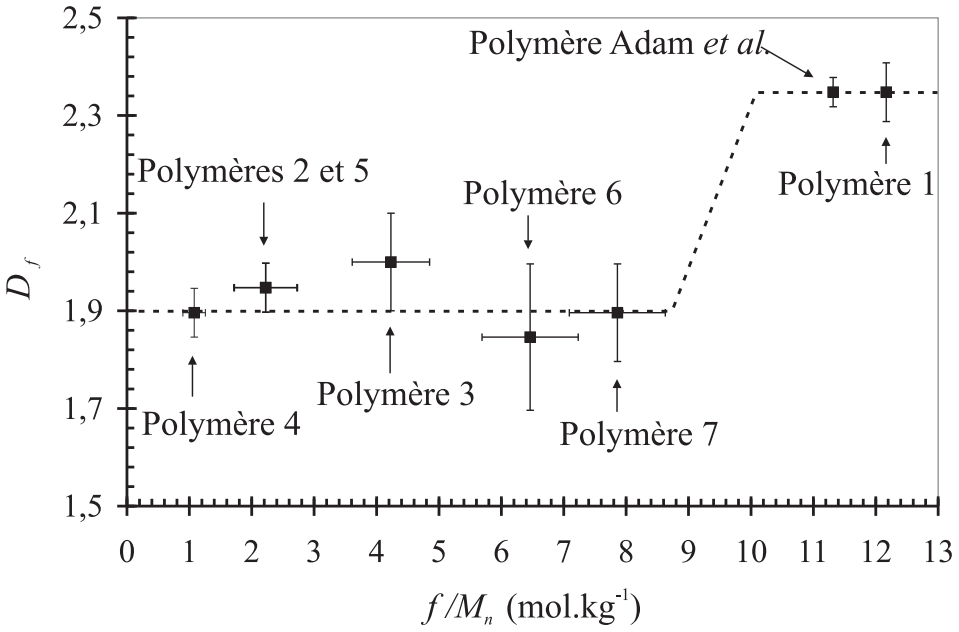


FIG. 5.19 – Dimension fractale D_f des polymères 1 à 7 et du polymère ref. [4] en fonction du rapport (f/M_n), caractéristique des réticulants.

suggère l'existence d'un rapport (f/M_n) critique. Dans ce cas, D_f est universelle et caractéristique du processus d'agrégation qui est contrôlé par les paramètres structuraux des réticulants.

Les valeurs de u mesurées dans la fenêtre expérimentale dépendent également des effets structuraux sur les mécanismes d'agrégation des précurseurs. Comme mis en évidence par les simulations numériques [83, 84], au cours de la gélification pour un r constant, les grands amas sont caractérisés par plusieurs dimensions fractales associées à différentes échelles. La variation de structure résulte des transitions dans les mécanismes de croissance au cours de la gélification.

Les valeurs de u mesurées au cours de cette étude sont caractéristiques de la structure du gel pour une échelle correspondant à des mécanismes de relaxation particuliers, associés à cette échelle. Ainsi, le modèle DLCA est le principal mécanisme de croissance pour les grands amas des polymères 2 à 7 jusqu'à l'étape de croissance finale pour laquelle la connectivité juste avant l'apparition du gel, se fait par percolation critique. D'un autre côté, le mécanisme de croissance des amas des polymères 1 et ref. [4] semble être celui de la percolation critique, quelque soit l'avancement de la réation.

L'exposant u et la dimension fractale correspondante D_f ont été mesurés à $r \approx r_c$ pour les sept polymères. Dans tous les cas, $D_f < 4$, traduisant des mécanismes de croissance différents du mécanisme de vulcanisation. De même, ϵ_G des polymères 2 à 7 sont plus petits que celui du polymère 1, et la précision de la distance relative au seuil, résultant de la précision de notre balance pour les essais à $r \approx r_c$, est inférieure à ϵ_G pour les sept polymères. Ainsi, notre protocole expérimental permet d'étudier les propriétés statiques et dynamiques des gels autour du point de gel dans la région critique.

Récemment, Lusignan *et al.* [59] ont trouvé, en étudiant une série de polyesters bran-

chés, que la relation (2.53) était valable dans le cadre de la théorie de vulcanisation, et donc universelle. De plus, ils ont montré l'existence d'une transition dans les mécanismes de croissance entre la percolation critique et la vulcanisation (champ moyen) pour $N_{pb} \approx 2N_e$. Dans la région en champ moyen, u n'est pas universel et est influencé par les enchevêtrements.

Suivant cette approche, nous avons mis en évidence sur la figure 5.20 que la transition observée précédemment sur notre série de polymères apparaissait pour $N_{pb} \approx N_e$. N_{pb} a été calculé à partir de l'équation (1.23) avec $n_0 = 2$, $M_0 = 74$ et $C_\infty = 6,1$ [1] ; et en prenant $N_e = 44$ [58, 59]. D'après nos résultats expérimentaux, nous distinguons 2 zones situées avant la transition mise en évidence par Lusignan *et al.* [59] ($N_{pb}/N_e \leq 2$) :

- Pour $N_{pb} < N_e$, la structure moléculaire des réseaux PDMS autour du point de gel est modélisée par la théorie de la percolation critique, D_f et u sont alors universels (2,35 et 0,69, respectivement).
- Pour $1 \leq N_{pb}/N_e \leq 2$, le mécanisme de croissance est de type DLCA, D_f et u sont aussi universels (1,9 et 0,76 respectivement). Dans ce cas, il y a en moyenne un enchevêtrement par chaîne. On peut penser que ce faible nombre d'enchevêtrements favorise dans un premier temps la formation d'amas, suivie par une agrégation d'amas.

Pour $N_{pb} > 2N_e$, comme montré par Lusignan [59], la vulcanisation gouverne la croissance du gel naissant : $D_f = 4$ est universel et u est une fonction décroissante de N_{pb}/N_e.

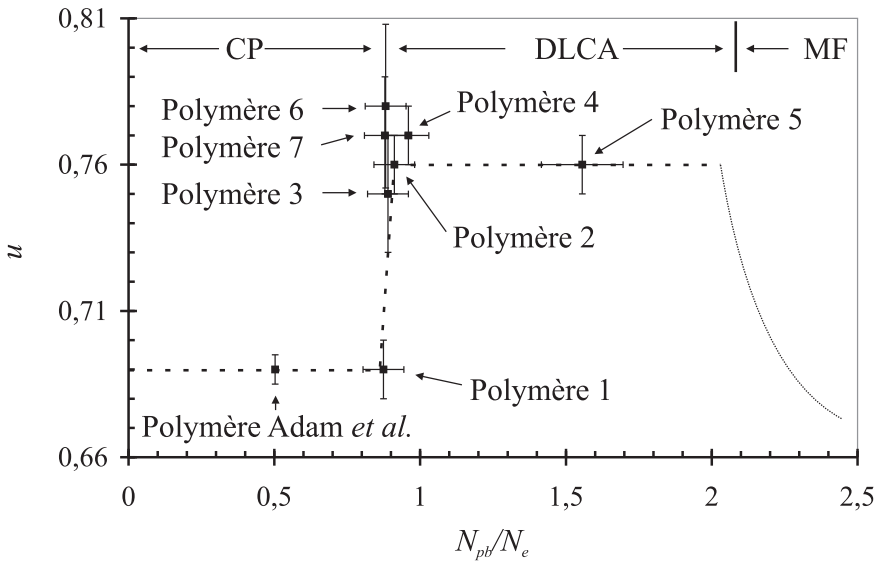


FIG. 5.20 – Variation de l'exposant critique u pour les sept gels PDMS avec le rapport N_{pb}/N_e où N_{pb} et N_e sont respectivement les nombres de segments de Kuhn entre points de branchement et entre enchevêtrements. On distingue trois classes d'universalité : la percolation critique (CP) pour $N_{pb}/N_e < 1$, le processus DLCA pour $1 < N_{pb}/N_e < 2$ et la théorie en champ moyen (MF) pour $N_{pb}/N_e > 2$.

La transition mise en évidence dans la figure 5.18, entre la percolation critique et la DLCA, est présentée en fonction du paramètre moléculaire f/M_n du réticulant, et non du rapport N_{pb}/N_e comme sur la figure 5.20. Toutefois, il est possible de montrer la bonne

corrélation entre ces deux graphes en démontrant que f/M_n suit une loi de puissance en N_{pb}, en effet :

$$\left(\frac{f}{M_n}\right)^{-1} \approx N_{pb}\frac{M_0 C_\infty}{n_0} - M_{Vinyl}, \tag{5.3}$$

les résultats sont ainsi cohérents.

Enfin, il est important de confronter les résultats à ceux de la littérature sur les réseaux PDMS. Scanlan et Winter [88] ont mis en évidence, pour des gels PDMS synthétisés à partir de prépolymères divinylés similaires et d'un réticulant de fonctionnalité 4, comparable à celui utilisé pour la synthèse du polymère 1, que u est une fonction décroissante du rapport stœchiométrique r et est dans la gamme 0,19 à 0,92 avec une précision comprise entre 0,01 et 0,03. Dans la figure 5.21, nous reportons les points obtenus par Scanlan et Winter [88] ainsi que le point correspondant au polymère 1 de notre étude ; les résultats sont en bon accord. Ainsi, pour $r >> r_c$, les réactions d'hydrosilation conduisent d'abord à la formation de polymères linéaires enchevêtrés. La diminution de u avec r, de même que la diminution de u avec N_{pb}/N_e, semblent donc être dues à des effets complexes d'enchevêtrements comme proposé par Lusignan*et al.* [59].

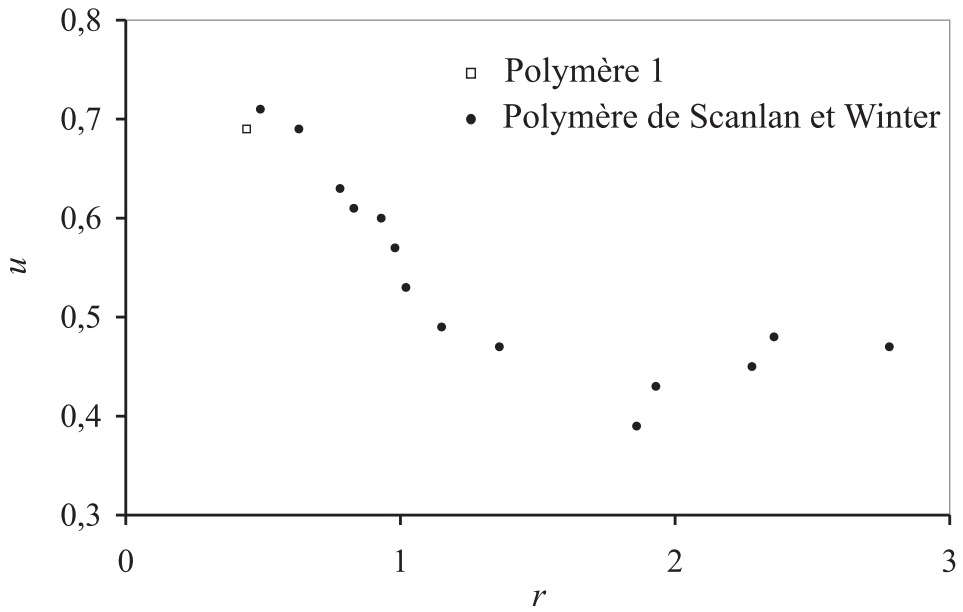


FIG. 5.21 – Variation de l'exposant critique u avec le rapport stœchiométrique r pour le polymère ref. [88] et le polymère 1.

5.3 Discussion sur l'applicabilité de la méthode de caractérisation acoustique aux gels PDMS

L'objectif est maintenant d'étudier le comportement dynamique des gels PDMS au voisinage de la fréquence de coupure $f_{r0} = \omega_0/(2\pi)$, traduisant la transition entre le domaine de Rouse fractal et celui de Rouse normal (figure 2.2).

5.3.1 Approximation des paramètres acoustiques Δt et r_0

La fréquence de coupure f_{r0} est associée à un temps de relaxation $\tau_0 = 1/\omega_0$ calculé pour chacun des polymères 1 à 7 (tableau 5.1). On peut alors montrer que la fréquence de coupure pour l'ensemble des polymères se situe, à 21°C, entre 1 et 10 MHz. Pour des fréquences inférieures, le domaine associé est celui de Rouse fractal et les modules de conservation G' et de perte G'' obéissent à une loi de puissance en ω^u. Il est alors possible d'obtenir une approximation des valeurs de G' et G'', à des fréquences de l'ordre du MHz, en prolongeant les ajustements linéaires effectués à partir des données rhéologiques au voisinage du point de gel (figures 5.9 et 5.8). Les figures 5.22 et 5.23 présentent l'extrapolation effectuée pour chacun des polymères 6 et 7.

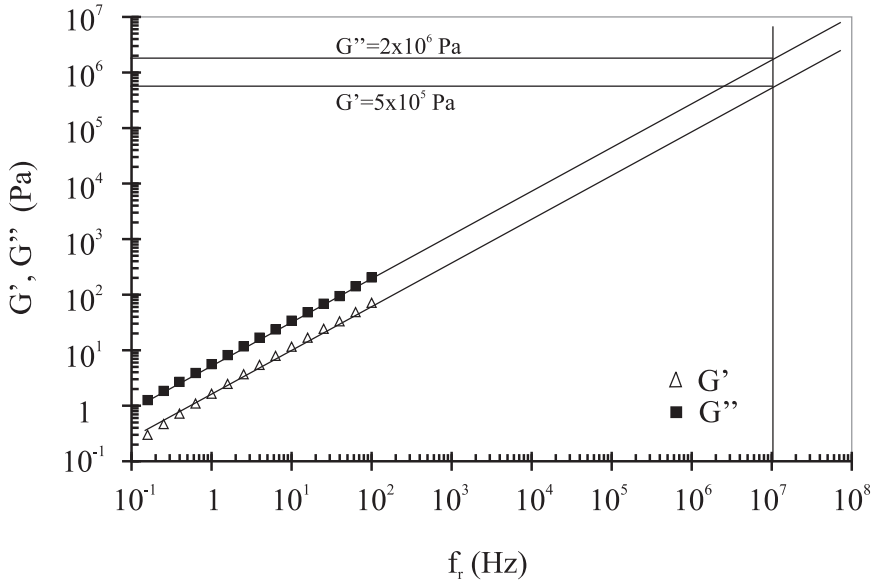


FIG. 5.22 – Extrapolation du comportement en loi de puissance du polymère 6 au voisinage du point de gel, à 21°C. Ce graphe conduit aux approximations, à 10 MHz, de G' et G'' suivantes : $G' \approx 5 \times 10^5$ Pa et $G'' \approx 2 \times 10^6$ Pa.

Afin de prévoir l'ordre de grandeur des paramètres acoustiques (r_0 et Δt) à obtenir lors de la caractérisation ultrasonore des gels PDMS, nous avons donc déterminé, de la même façon, une approximation des valeurs de G' et G'' à 5 et 10 MHz pour l'ensemble des sept polymères. A partir des relations (4.30) et (4.31), il est alors possible de remonter aux paramètres r_0 et $\Delta\theta$, $\Delta\theta$ étant relié à Δt par la relation (4.43) : $\Delta t = -\frac{\Delta\theta}{\omega}$. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.4.

Les valeurs théoriques de Δt, issues de l'extrapolation des courbes rhéologiques à la transition sol-gel et des relations (4.30) et (4.31), sont comprises entre 0,04 et 0,22 ns, soit bien inférieures à la sensibilité du dispositif expérimental mis au point dans cette étude pour la caractérisation ultrasonore des matériaux viscoélastiques. Ce dispositif n'est finalement pas utilisable tel quel pour la caractérisation hautes fréquences des gels PDMS. Nous allons donc voir les modifications nécessaires à apporter au dispositif.

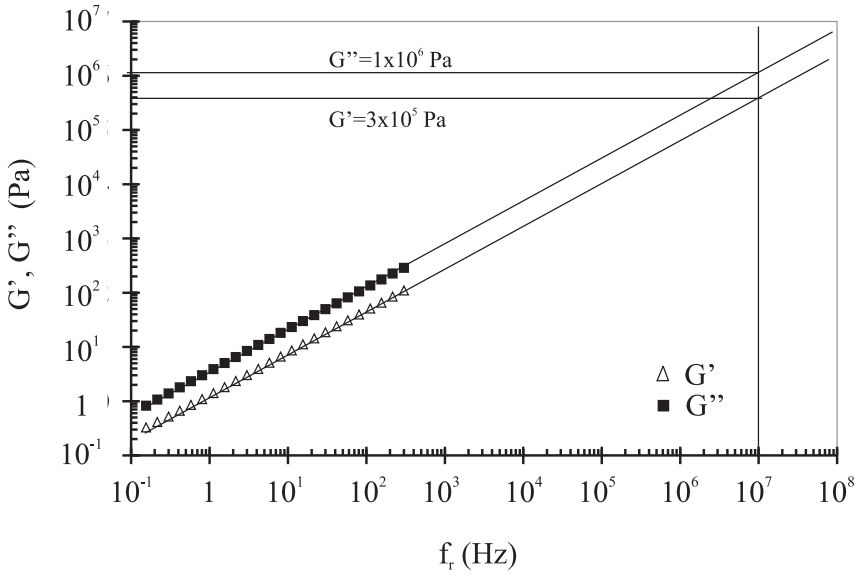


FIG. 5.23 – Extrapolation du comportement en loi de puissance du polymère 7 au voisinage du point de gel, à 21°C. Ce graphe conduit aux approximations, à 10 MHz, de G' et G'' suivantes : $G' \approx 3 \times 10^5$ Pa et $G'' \approx 1 \times 10^6$ Pa.

	$f_r = 10$ MHz				$f_r = 5$ MHz			
	G' (MPa)	G'' (MPa)	Δt (ns)	r_0	G' (MPa)	G'' (MPa)	Δt (ns)	r_0
Polymère 1	0,8	1,8	0,04	0,977	0,5	1,0	0,14	0,993
Polymère 2	0,6	1,5	0,09	0,991	0,3	0,8	0,13	0,994
Polymère 3	1,7	4,0	0,15	0,986	1,0	2,5	0,24	0,989
Polymère 4	1,3	4,5	0,17	0,986	0,8	2,8	0,26	0,989
Polymère 5	1,1	3,5	0,15	0,988	0,7	2,0	0,22	0,990
Polymère 6	0,5	1,8	0,11	0,991	0,3	1,0	0,16	0,993
Polymère 7	0,3	1,0	0,08	0,993	0,2	0,6	0,12	0,995

TAB. 5.4 – Approximation des valeurs de G', G'' et des paramètres acoustiques correspondants (Δt, r_0) à 5 et 10 MHz pour les polymères 1 à 7, à 21°C.

5.3.2 Raisonnement en incidence oblique

Dans la partie « Généralités » du chapitre 4, nous avons vu que la méthode de réflectométrie pouvait être associée à deux configurations suivant l'angle d'incidence de l'onde (ψ) : incidence normale ($\psi = 0$) ou incidence oblique ($\psi \neq 0$). La méthode de caractérisation ultrasonore mise au point dans le cadre de cette étude a été développée pour une incidence normale.

Comparativement aux méthodes acoustiques à incidence normale, O'Neil [74] a montré que la méthode à incidence oblique présentait des avantages expérimentaux se traduisant par une meilleure sensibilité des mesures. Cependant, l'incidence oblique implique des relations plus complexes entre le coefficient de réflexion et les impédances des matériaux mis en jeu. La présentation du dispositif expérimental ansi que le développement théorique de la méthode ont été présentés en détails par O'Neil [74] et Mason [66].

Comparativement à la méthode de réflectométrie en incidence normale présentée dans

le chapitre 4, dans la méthode à incidence oblique, la ligne à retard est remplacée par un barreau en verre de silice ou de quartz, coupé obliquement à ces deux extrémités, et présentant une face supérieure plane (figure 5.24).

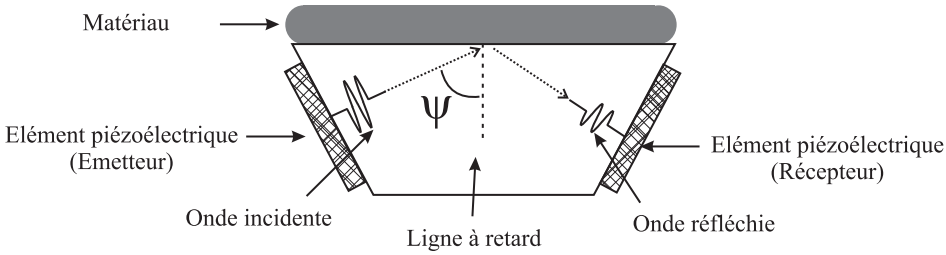


FIG. 5.24 – Principe de mesure de réflectométrie en incidence oblique. L'angle d'incidence est noté ψ.

Suivant le cas, deux éléments piézoélectriques (un émetteur, un récepteur) peuvent être collés de part et d'autre du barreau sur les faces obliques (réflection simple) ou un élément piézoélectrique, travaillant en émetteur / récepteur, peut être utilisé sur une face oblique (réflections multiples).

Dans le cas d'une réflexion simple, où deux capteurs sont utilisés, le coefficient de réflexion r^* à l'interface LR/matériau s'écrit de la même façon qu'en incidence normale (équation (4.24)) :

$$r^* = -r_0 \exp\left(j\Delta\theta\right), \tag{5.4}$$

avec $r_0 = \frac{W_{R/m}}{W_{R/air}}$ et $\Delta\theta = \theta_{R/m} - \theta_{R/air}$.

Ce coefficient de réflexion peut également s'écrire en termes d'impédances acoustiques des matériaux considérés. En considérant la ligne à retard comme un matériau purement élastique, r^* s'écrit [74] :

$$r^* = \frac{Z_m^* - Z_{LR}\cos\psi}{Z_m^* + Z_{LR}\cos\psi}, \tag{5.5}$$

ψ étant l'angle d'incidence, défini sur la figure 5.24. Les expressions des parties réelle (Z_m') et imaginaire (Z_m'') de l'impédance acoustique transverse du matériau sont alors données par les relations :

$$Z_m' = \frac{Z_{LR}\cos\psi\left(1 - r_0^2\right)}{2r_0\cos\Delta\theta + 1 + r_0^2}, \tag{5.6}$$

$$Z_m'' = \frac{-2Z_{LR}\cos\psi r_0\sin\Delta\theta}{2r_0\cos\Delta\theta + 1 + r_0^2}. \tag{5.7}$$

Les modules de conservation et de perte sont par conséquent tels que :

$$G' = \frac{\left(Z_{LR}\cos\psi\right)^2}{\rho}\frac{\left(1 - r_0^2\right)^2 - 4r_0^2\sin^2\Delta\theta}{\left(2r_0\cos\Delta\theta + 1 + r_0^2\right)^2}, \tag{5.8}$$

$$G'' = -\frac{4\left(Z_{LR}\cos\psi\right)^2}{\rho}\frac{\left(r_0^2 - 1\right)4r_0\sin\Delta\theta}{\left(2r_0\cos\Delta\theta + 1 + r_0^2\right)^2}. \tag{5.9}$$

Nous rappelons ici que le décalage temporel équivalent est donné par la relation (4.43) : $\Delta t = -\frac{\Delta\theta}{\omega}$.

A partir de ces dernières relations, nous avons calculé les valeurs théoriques, en fonction de l'angle d'incidence ψ, des paramètres acoustiques r_0 et Δt conduisant à $G' = 0,3$ MPa et $G'' = 1,0$ MPa, ce qui correspond aux valeurs des modules de conservation et de perte pour le polymère 7 à 10 MHz, estimées à partir de la figure 5.23. Les résultats sont présentés sur la figure 5.25.

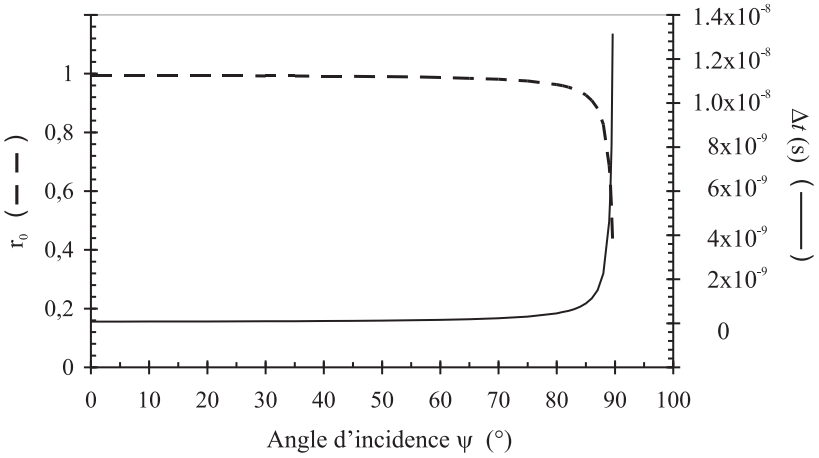


FIG. 5.25 – Valeurs théoriques de r_0 et Δt, en fonction de l'angle d'incidence ψ, conduisant à $G' = 0,3$ MPa et $G'' = 1,0$ MPa (modules de conservation et de perte estimés pour le polymère 7 à 10 MHz).

Dans le cas d'une réflexion simple, on remarque alors que le décalage temporel Δt devient mesurable, par les appareils utilisés dans cette étude, à partir de $\psi \approx 88°$; pour une telle valeur d'angle d'incidence, les paramètres acoustiques, dans le cas particulier du polymère 7 à 10 MHz, sont tels que : $\Delta t = 2,26$ ns et $r_0 = 0,827$.

La mise en place d'une telle expérimentation est limitée en premier lieu par l'encombrement et la capacité à obtenir une géométrie avec des tolérances très serrées sur une plus ou moins grande longueur. En effet, pour éviter toute diffraction du faisceau ultrasonore, il est nécessaire d'éliminer, dans toute la mesure du possible, les défauts géométriques qui doivent toujours rester inférieurs à la longueur d'onde, et ce, même aux hautes fréquences [65]. En pratique, les différents barreaux de la littérature ont été réalisés avec un angle compris entre 77 et 80° [50, 56, 65, 66].

On constate alors qu'avec un angle d'incidence de 80°, les paramètres acoustiques correspondant au cas du polymère 7 à 10 MHz, sont tels que : $\Delta t = 0,45$ ns et $r_0 = 0,963$ (figure 5.25), ce qui reste insuffisant par rapport à la précision de 2 ns de notre dispositif expérimental en réflexion simple.

La réflexion multiple, dans ce cas, apparaît alors comme nécessaire. En plus d'augmenter la précision sur la mesure de Δt et r_0, elle présente également l'avantage de ne faire intervenir qu'un seul élément piézoélectrique travaillant en émetteur / récepteur. En effet, une des principales difficultés rencontrées dans la réalisation d'un tel système, hormis la réalisation du barreau, est le collage des éléments piézoélectriques sur le barreau tout en préservant le parallélisme [65]. Le travail en réflexions multiples permet ainsi de ne coller qu'un seul élément piézoélectrique.

Sur le même raisonnement que celui effectué dans le cas d'une réflexion multiple en incidence normale (chapitre 4.3.4), il est possible d'écrire le module r_0 et le déphasage $\Delta\theta$ en fonction du numéro de l'écho n, des amplitudes au n^{ième} écho, $W_{R/air,n}$ et $W_{R/m,n}$, et du décalage temporel apparent Δt_n entre les n^{ième} échos (air et matériau). Dans le cas de réflexions multiples, chaque écho se réfléchit deux fois à l'interface LR/air ou LR/matériau (une fois à l'allée, une seconde fois au retour), ainsi [50, 56] :

$$r_0 = \left(\frac{W_{R/m,n}}{W_{R/air,n}}\right)^{\frac{1}{2n}}, \tag{5.10}$$

$$\Delta\theta = -\omega\Delta t = -\frac{\omega\Delta t_n}{2n}. \tag{5.11}$$

De cette façon, le décalage temporel au premier écho est multiplié par 2n au n^{ième} écho (soit 2 fois plus qu'en incidence normale).

Finalement, en considérant les 10 premiers échos ($n = 10$), et toujours dans le cas du polymère 7 à 10 MHz, le décalage temporel au 10ième écho devient $\Delta t_{10} = 2\times 10\Delta t = 9$ ns, soit bien supérieur à la précision de l'ensemble du dispositif expérimental.

La configuration en incidence oblique permettrait donc de déterminer expérimentalement les modules de conservation et de perte pour les gels PDMS de cette étude à des fréquences voisines de la fréquence de coupure ω_0 et ainsi d'étudier le comportement dynamique de ces gels à la transition entre le domaine de Rouse fractal et celui de Rouse normal.

Conclusion

Nous avons étudié les propriétés viscoélastiques de deux réseaux PDMS autour de la transition sol-gel. Ces deux systèmes ont été synthétisés à partir d'un même prépolymère et d'un réticulant de même fonctionnalité, mais de structure chimique différente. Pour chacun d'eux, nous avons mesuré l'exposant critique u à partir des courbes obtenues au rapport stœchiométrique critique r_c et à partir des courbes $G_0(\omega^\star)$, pour $r > r_c$. Sur la base du modèle de Rouse appliqué aux polymères fractals, nous avons calculé la dimension fractale D_f pour ces deux systèmes. Les résultats semblent montrer que la structure chimique du réticulant n'influe pas sur le comportement viscoélastique critique des polymères, les valeurs de u et D_f obtenues pour chacun des polymères sont sensiblement égales.

Nous avons également confronté nos résultats (polymères 6 et 7) à ceux des travaux de Tixier [98] (polymères 1 à 5) afin d'effectuer une analyse globale de l'ensemble des résultats portant finalement sur une série de sept réseaux PDMS synthétisés à partir de précurseurs présentant des paramètres moléculaires différents. Nous sommes conscients que l'ensemble des résultats de viscoélasticité a été obtenu pour une fenêtre expérimentale limitée, définissant ainsi une échelle spatiale limitée associée aux mécanismes de relaxation des gels polymères. L'interprétation que nous proposons est donc bien spécifique à cette échelle. Dans une première analyse, nous remarquons que le polymère 1 est caractérisé par une valeur de D_f proche de celle de la théorie de percolation ($D_f = 2,5$). En comparaison, les polymères 2 à 7 présentent tous une même dimension fractale proche de celle caractéristique du modèle DLCA ($D_f = 1,9$). L'interprétation que nous proposons met en évidence une transition entre deux classes d'universalité (percolation critique et modèle DLCA). Ainsi, le mécanisme de percolation des gels PDMS en masse semble être déterminé par le paramètre moléculaire N_{pb}/N_e. En prenant en compte les résultats de Lusignan *et al.* [59] et ceux de Scanlan et Winter [88], nous sommes amené à considérer que la variation de l'exposant u sur une large gamme N_{pb}/N_e est caractérisée par deux transitions, définissant trois domaines :

- Pour $N_{pb}/N_e < 1$, la gélification est gouvernée par la percolation critique et les exposants u et D_f sont universels.

- Pour $1 \leq N_{pb}/N_e \leq 2$, la gélification est gouvernée par le modèle DLCA et les exposants u et D_f sont toujours universels.
- Pour $N_{pb}/N_e > 2$, la gélification est gouvernée par la vulcanisation, l'exposant D_f est universel, mais u semble être contrôlé par les effets d'enchevêtrements.

La mesure des propriétés rhéologiques a montré que τ_0 était de l'ordre de 10^{-8} s. Il est donc nécessaire de caractériser les propriétés viscoélastiques à hautes fréquences (autour du MHz) pour déterminer la valeur de la fréquence de coupure de nos gels polymères et ainsi, définir la limite de l'autosimilarité des polymères liée à leur structure fractale. Pour de tels matériaux, la gamme de températures pouvant être utilisée pour l'application du principe d'équivalence temps-température est limitée par les transitions de phase, et parfois par la sensibilité des appareils et des capteurs.

Nous avons donc mis au point au cours de cette étude, une méthode de caractérisation ultrasonore à réflexions multiples permettant l'étude des propriétés dynamiques en cisaillement aux hautes fréquences. Le principe de cette méthode consiste à déterminer le coefficient de réflexion d'une onde transverse sur une interface ligne à retard / matériau, dans le cas d'une incidence normale. Ainsi, les propriétés viscoélastiques du miel ont été déterminées à la fois à partir des mesures rhéologiques classiques (de 10^{-3} à 10^2 Hz) et à partir des mesures acoustiques (5 et 10 MHz). En appliquant le principe de superposition temps-température sur une petite gamme de températures (de 13,1 à 31,3°C), nous avons obtenu une courbe maîtresse couvrant 12 décades de fréquences. Enfin, en utilisant l'approche inverse, nous avons déterminé les paramètres acoustiques (vitesse et atténuation) caractéristiques du miel, pour toute la gamme de fréquences étudiée, permettant ainsi la détermination de ces paramètres pour des fréquences inaccessibles par les méthodes ultrasonores.

Nous avons finalement réussi à caractériser le miel sur une large gamme de fréquences, mais la sensibilité de nos appareillages ne permet pas la caractérisation du comportement viscoélastique de nos gels PDMS par ultrasons. Nous avons alors discuté l'applicabilité de cette méthode de caractérisation acoustique aux gels PDMS de l'étude. Nous avons ainsi mis en évidence les limites de la méthode actuelle et présenté une solution possible pour adapter la méthode à de tels matériaux. Cette solution consiste à effectuer les mesures en incidence oblique, ce qui améliorerait la sensibilité de la méthode et permettrait peut-être de mesurer les propriétés viscoélastiques des gels PDMS à des fréquences voisines de la fréquence de coupure.

ANNEXE

A

Elasticité et viscoélasticité linéaire d'un matériau homogène isotrope

Dans ce chapitre, les différentes variables sont définies dans le cadre d'une description lagrangienne. La configuration initiale est connue et la configuration actuelle est décrite par rapport à la configuration initiale [18].

A.1 Généralités

Le vecteur position $\vec{u}$ d'un point matériel, à l'instant t, est défini dans le repère orthogonal $(\vec{x_1}, \vec{x_2}, \vec{x_3})$ comme :

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}. \tag{A.1}$$

Le vecteur vitesse $\vec{V}$ est alors défini comme la dérivée par rapport au temps du vecteur déplacement, soit :

$$\vec{V} = \frac{d}{dt}\vec{u} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{du_1}{dt} \\ \frac{du_2}{dt} \\ \frac{du_3}{dt} \end{pmatrix} \tag{A.2}$$

et le vecteur accélaration $\vec{\Gamma}$ est la dérivée par rapport au temps du vecteur vitesse, soit :

$$\vec{\Gamma} = \frac{d}{dt}\vec{V} = \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dV_1}{dt} \\ \frac{dV_2}{dt} \\ \frac{dV_3}{dt} \end{pmatrix}. \tag{A.3}$$

A.2 Tenseur des déformations infinitésimales

La caractérisation des déformations dans un milieu passe par le tenseur des déformations de Green-Lagrange, tenseur symétrique noté :

$$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} \\ E_{12} & E_{22} & E_{23} \\ E_{13} & E_{23} & E_{33} \end{pmatrix},$$

avec :

$$E_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i}.\frac{\partial u_k}{\partial x_j}\right). \tag{A.4}$$

Trois hypothèses sont classiquement faites :

- Hypothèse des petites transformations : on considère comme infiniment petit la norme du tenseur $\underline{\underline{Grad}}\,(\vec{u}) = \frac{\partial u_i}{\partial u_j}$.
- Hypothèse des petites déformations : on considère comme infiniment petit la norme du tenseur $\underline{\underline{E}}$.
- Hypothèse des petits déplacements : après avoir choisi une longueur a caractéristique du système étudié comme longueur de référence, on prend comme infiniment petit la norme du vecteur $\frac{\vec{u}}{a}$.

L'ensemble de ces trois hypothèses est appelé « hypothèse des petites perturbations », il permet de négliger les termes du second ordre du tenseur des déformations de Green-Lagrange. Le tenseur obtenu en prenant en compte ces hypothèses est appelé « tenseur des déformations infinitésimales » et s'écrit :

$$\underline{\underline{\breve{\epsilon}}} = \begin{pmatrix} \breve{\epsilon}_{11} & \breve{\epsilon}_{12} & \breve{\epsilon}_{13} \\ \breve{\epsilon}_{12} & \breve{\epsilon}_{22} & \breve{\epsilon}_{23} \\ \breve{\epsilon}_{13} & \breve{\epsilon}_{23} & \breve{\epsilon}_{33} \end{pmatrix},$$

avec

$$\breve{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right). \tag{A.5}$$

Par la suite, nous nous placerons toujours sous l'hypothèse des petites perturbations. De plus, nous ferons l'hypothèse de transformations isothermes : les contraintes pouvant apparaître lors de variations de température seront alors négligées.

A.3 Tenseur des contraintes de Cauchy

Le tenseur des contraintes permet de définir l'ensemble des contraintes s'appliquant sur le milieu. C'est un tenseur symétrique qui s'écrit :

$$\underline{\underline{\breve{\sigma}}} = \breve{\sigma}_{ij} = \begin{pmatrix} \breve{\sigma}_{11} & \breve{\sigma}_{12} & \breve{\sigma}_{13} \\ \breve{\sigma}_{12} & \breve{\sigma}_{22} & \breve{\sigma}_{23} \\ \breve{\sigma}_{13} & \breve{\sigma}_{23} & \breve{\sigma}_{33} \end{pmatrix}.$$

Soit un élément de surface dS de normale $\vec{n}$ subissant une force $\vec{T}$, le tenseur des contraintes est tel que :

$$T_i = \breve{\sigma}_{ij}.n_j. \tag{A.6}$$

Si $T_i > 0$, le milieu est soumis à une force de traction et si $T_i < 0$, le milieu est soumis à une force de compression.

A.4 Lois de Hooke et de Lamé

Le comportement élastique linéaire est caractérisé par une relation linéaire entre les contraintes et les déformations. Il existe donc un tenseur d'ordre 4 tel que :

$$\breve{\sigma}_{ij} = K_{ijkl}\breve{\epsilon}_{kl}, \tag{A.7}$$

où K_{ijkl} est le tenseur de rigidité ou de Hooke, il caractérise le matériau. On peut aussi écrire :

$$\breve{\epsilon}_{ij} = K^{-1}_{ijkl}\breve{\sigma}_{kl}. \tag{A.8}$$

Un matériau est dit isotrope quand son comportement ne dépend pas de la direction de la sollicitation, c'est-à-dire si la matrice de rigidité K_{ijkl} ne dépend pas du repère choisi.

Pour un matériau élastique linéaire isotrope, la matrice K_{ijkl} ne dépend alors que de deux coefficients. Du fait des hypothèses simplificatrices de l'élasticité linéaire en milieu homogène isotrope, les équations de comportement (A.7) et (A.8) s'écrivent :

– Loi de Hooke :

$$\breve{\epsilon}_{ij} = \frac{1+\breve{\nu}}{E}\breve{\sigma}_{ij} - \frac{\breve{\nu}}{E}\left(\breve{\sigma}_{kk}\right)\delta_{ij}. \tag{A.9}$$

– Loi de Lamé :

$$\breve{\sigma}_{ij} = 2G\breve{\epsilon}_{ij} + \lambda\left(\breve{\epsilon}_{kk}\right)\delta_{ij}. \tag{A.10}$$

$\breve{\nu}$ (coefficient de poisson) et E (module d'Young) sont les coefficients de Hooke ; G (module de cisaillement) et λ sont les coefficients de Lamé. Tous ces coefficients ne sont pas indépendants. On peut montrer en effet que :

$$\begin{cases} E = \dfrac{G\left(2G+3\lambda\right)}{\lambda+G} \\ \breve{\nu} = \dfrac{\lambda}{2\left(G+\lambda\right)}, \end{cases} \tag{A.11}$$

ce qui équivaut à :

$$\begin{cases} G = \dfrac{E}{2\left(1+\breve{\nu}\right)} \\ \lambda = \dfrac{\breve{\nu}E}{\left(1-2\breve{\nu}\right)\left(1+\breve{\nu}\right)}. \end{cases} \tag{A.12}$$

A.5 Equation de conservation du mouvement

L'équation du mouvement s'écrit :

$$\vec{\mathrm{div}}\underline{\underline{\sigma}} + \rho\vec{f} = \rho\vec{\Gamma}. \tag{A.13}$$

$\vec{f}$ représente ici les efforts à distance, autrement dit, les actions mécaniques exercées sur le milieu par les systèmes extérieurs, comme le champ de la pesanteur par exemple. Dans notre cas, on considère que les efforts à distance sont très faibles devant les actions de contact, ils seront donc négligés ($\vec{f} = 0$).

Finalement, cette équation, en termes de coefficients de Lamé, se traduit par le système :

$$\begin{cases} (2G+\lambda)\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + \lambda\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right) + G\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + G\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) + G\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} + G\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right) = \rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \\ (2G+\lambda)\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} + \lambda\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right) + G\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + G\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\right) + G\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + G\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right) = \rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \\ (2G+\lambda)\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} + \lambda\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right) + G\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} + G\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3}\right) + G\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + G\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) = \rho\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} \end{cases} \quad \text{(A.14)}$$

A.6 Tenseur de cristoffel et viscoélasticité

Dans le cas d'un milieu amortissant, soit viscoélastique, la loi de conservation de mouvement se traduit par une relation analogue à l'équation (A.14) en remplaçant les composantes du tenseur de Hooke (G et λ) par les composantes complexes du tenseur de Hooke (G^* et λ^*). Le tenseur ainsi obtenu est appelé « tenseur acoustique » ou « tenseur de cristoffel ».

On note alors que le module de cisaillement devient complexe :

$$G^* = G' + jG''. \quad \text{(A.15)}$$

Sa partie réelle G' est appelée module de conservation et sa partie imaginaire G'' est appelée module de perte.

L'équation de conservation du mouvement devient ainsi :

$$\begin{cases} (2G^*+\lambda^*)\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + \lambda^*\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right) + G^*\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + G^*\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) + G^*\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} + G^*\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right) = \rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \\ (2G^*+\lambda^*)\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} + \lambda^*\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right) + G^*\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + G^*\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\right) + G^*\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + G^*\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right) = \rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \\ (2G^*+\lambda^*)\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} + \lambda^*\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right) + G^*\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} + G^*\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3}\right) + G^*\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + G^*\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) = \rho\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} \end{cases} \quad \text{(A.16)}$$

Le module de conservation est proportionnel à l'énergie élastique emmagasinée durant un cycle de charge et représente la rigidité du matériau viscoélastique. Le module de perte est proportionnel à l'énergie dissipée durant un cycle. Le déphasage δ entre contrainte et déformation est tel que :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}, \quad \text{(A.17)}$$

$\tan\delta$ est le facteur de perte, associé à l'amortissement du système viscoélastique.

ANNEXE

B

Caractérisation rhéologique

Cette annexe présente la méthode classique et le dispositif utilisés dans cette étude pour caractériser les matériaux d'un point de vue rhéologique.

B.1 Principe

Les tests rhéologiques sur des échantillons viscoélastiques nécessitent l'application d'une déformation et la mesure de la réponse du matériau étudié. Les échantillons peuvent être soumis à des déformations en cisaillement soit sinusoïdales soit linéaires, le couple résultant en réponse à la déformation est ensuite mesuré. La déformation est appliquée par un moteur, le couple est mesuré par un transducteur. La géométrie générale des rhéomètres est composée d'un plan circulaire fixé sur la partie tournante du rhéomètre et d'un plateau fixe sur lequel est disposé le transducteur, défini par son rayon R_p. La description de la géométrie est achevée par la donnée de la hauteur h appelée entrefer ou « gap », et séparant les 2 plans parallèles. Le rhéomètre permet d'avoir accès simultanément au couple et à la force normale appliqués suivant l'axe vertical par le fluide sur la machine, ainsi que la vitesse de rotation du plateau tournant.

B.2 Rappels théoriques

B.2.1 Dynamique

Les trois paramètres expérimentaux considérés pour ces mesures rhéologiques sont la vitesse angulaire de sollicitation ω (rad.s^{-1}), la température T (K) et l'amplitude du signal d'excitation en cisaillement (déformation ou contrainte). Ce dernier paramètre doit

rester suffisamment faible afin de travailler dans le domaine linéaire de viscoélasticité.

Lors d'une mesure en oscillation, la déformation imposée $\breve{\epsilon}(t)$ génère une contrainte résultante $\breve{\sigma}(t)$ dont l'amplitude varie sinusoïdalement avec un déphasage δ par rapport au déplacement. Ce déphasage est dû aux propriétés dissipatives du matériau, soit à sa viscosité. Il s'en suit les relations suivantes :

$$\breve{\epsilon}(t) = \breve{\epsilon}_0 \cos(\omega t), \tag{B.1}$$

$$\breve{\sigma}(t) = \breve{\sigma}_0 \cos(\omega t + \delta). \tag{B.2}$$

$\breve{\epsilon}_0$ est l'amplitude maximale de la déformation, $\breve{\sigma}_0$ l'amplitude maximale de la contrainte et δ est le déphasage existant entre la déformation imposée et la contrainte.

Deux cas limites sont à considérer en fonction de la valeur de δ (figure B.1) :
- Si $\delta = 0$, le matériau est dit solide purement élastique. La contrainte est en phase avec la déformation imposée.
- Si $\delta = \pi/2$, le matériau est dit liquide newtonien. La contrainte est en quadrature de phase avec la déformation.

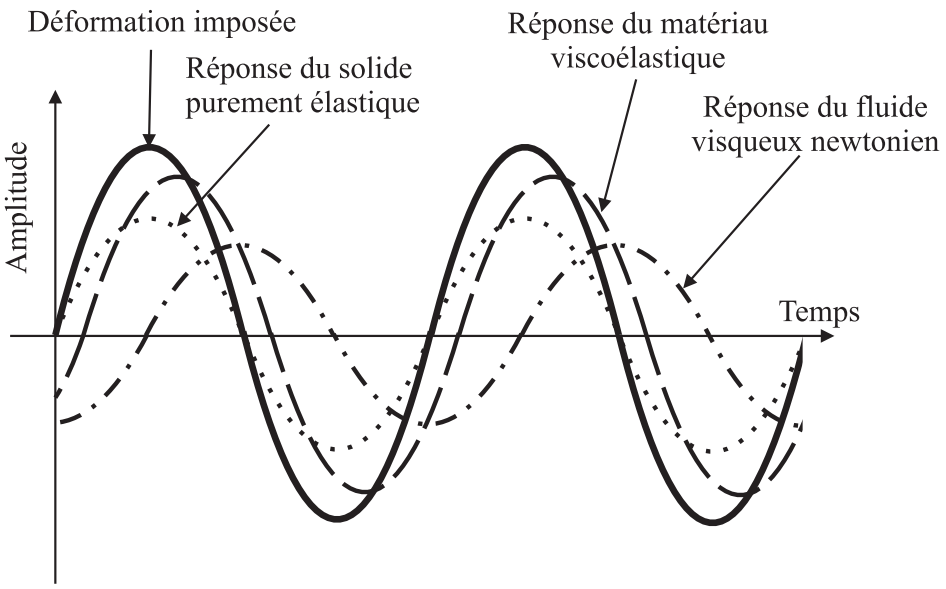


Fig. B.1 – Diagramme de la réponse en contrainte de différents types de matériaux : $\delta = 0$ correspond à un matériau solide purement élastique, $\delta = \pi/2$ correspond à un matériau fluide newtonien, $0 < \delta < \pi/2$ correspond à un matériau viscoélastique.

Dans le cas général, les matériaux sont de type viscoélastiques, faisant intervenir les deux contributions (élastique et visqueuse). L'équation relative à la contrainte (B.2) s'exprime par rapport à la déformation imposée (B.1) sous la forme :

$$\breve{\sigma}(t) = \left(\frac{\breve{\sigma}_0}{\breve{\epsilon}_0}\cos\delta\right)\breve{\epsilon}_0\cos(\omega t) + \left(\frac{\breve{\sigma}_0}{\breve{\epsilon}_0}\sin\delta\right)\breve{\epsilon}_0\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \tag{B.3}$$

En rhéologie, on distingue différentes grandeurs définies à partir de la relation (B.3) :

$$\text{Le module de conservation : } G'(\omega) = \frac{\breve{\sigma}_0}{\breve{\epsilon}_0}\cos\delta. \tag{B.4}$$

$$\text{Le module de perte : } G''(\omega) = \frac{\breve{\sigma}_0}{\breve{\epsilon}_0} \sin\delta. \tag{B.5}$$

$$\text{La tangente de perte : } \tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}. \tag{B.6}$$

B.2.2 Relaxation de contrainte

Lors d'une expérience de relaxation de contrainte, on impose une déformation $\breve{\epsilon}_0$ à l'échantillon et on mesure l'évolution de la contrainte $\breve{\sigma}(t)$ en fonction du temps. Le module de relaxation s'écrit alors :

$$G(t) = \frac{\breve{\sigma}(t)}{\breve{\epsilon}_0}. \tag{B.7}$$

B.3 Les rhéomètres

Les mesures viscoélastiques ont été réalisées à une température de 21±0,5°C en utilisant les rhéomètres RFS III, ARES et AR2000, en géométrie plan-plan, avec des plateaux de rayon R_p=25 mm. Ces rhéomètres sont dotés de capteurs 2000 g.cm et 100 g.cm permettant des mesures de module avec une sensibilité d'environ 1 Pa et 0,1 Pa, respectivement.

Les rhéomètres dits plan-plan sont très utilisés pour les mesures de viscosité des polymères. Le plan tournant de rayon R_p est animé d'une vitesse angulaire ω (rad.s^{-1}). Le gradient de vitesse s'exprime par la relation :

$$\dot{\breve{\epsilon}} = \frac{r_p \omega}{h}. \tag{B.8}$$

Le gradient de vitesse n'est pas constant et dépend du rayon r_p du point considéré. Ce gradient est maximum au bord du plateau, pour $r_p = R_p$.

La contrainte de cisaillement dépend également du rayon r_p et s'exprime, pour un couple de rotation $\tilde{C}$ appliqué, par la relation :

$$\breve{\sigma} = \frac{2\tilde{C}}{\pi r_p^3}. \tag{B.9}$$

Enfin, les modules de conservation et de perte sont obtenus expérimentalement à partir des relations :

$$\begin{cases} G' = \dfrac{2h\tilde{C}}{\pi R_p^4 \breve{\epsilon}_0} \cos\delta, \\ G'' = \dfrac{2h\tilde{C}}{\pi R_p^4 \breve{\epsilon}_0} \sin\delta. \end{cases} \tag{B.10}$$

Les valeurs des modules dépendent alors du couple de torsion $\tilde{C}$ (N.m), mais aussi de paramètres géométriques tels que le déformation angulaire imposée $\breve{\epsilon}_0$ (rad), le rayon du plateau supérieur R_p et la distance entre les deux plateaux h.

Table des figures

1.1 Construction du tapis de Sierpinski 10
1.2 Représentation de deux segments avec angle de rotation interne et angle de valence 12
1.3 Distance entre extrémités et rayon de giration 13
1.4 Schématisation d'une chaîne à rotations libres 14
1.5 Représentation du paramètre de volume exclu. 16
1.6 Illustration des points de branchement et d'enchevêtrement dans un réseau polymère. 17
1.7 Schéma de la réticulation pour des valeurs de p allant de 0 à 1, dans le cas d'une percolation dite de liens. 18
1.8 Représentation du comportement de la viscosité et du module élastique autour du point de gel. 19
1.9 Mise en évidence expérimentale du comportement asymptotique de la viscosité et du module autour du point de gel. 19
1.10 Réseau de Bethe ou arbre de Caley. 24
1.11 Dépendance du nombre de recouvrement avec la distance relative au seuil. 28
1.12 Les deux premières étapes du modèle d'Eden. 29
1.13 Modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation). 30
1.14 Modèle DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation). 31

2.1 Modèle en collier de perles. 34
2.2 Schéma des propriétés viscoélastiques d'un fondu de polymères branchés polymoléculaires au point de gel. 42
2.3 Courbe maîtresse de la dépendence en fréquence de G' et G'' d'un gel polyurethane très proche de la transition sol-gel. 43
2.4 Représentation des différents types de comportements rhéologiques 44
2.5 Variation de l'exposant critique u avec le rapport stœchiométrique r pour le PDMS ref. [88]. 51
2.6 Variation de l'exposant critique u en fonction du rapport N_{pb}/N_e. 53

3.1 Schéma de principe de la formation d'un réseau de polymères réticulés. . 56
3.2 Spectre RMN du ^{29}Si du prépolymère A. 59
3.3 Spectre RMN du ^{29}Si du prépolymère B. 59
3.4 Spectre RMN du ^{29}Si du réticulant 5. 60
3.5 Spectre RMN du ^{29}Si du réticulant 6. 60
3.6 Courbe de DSC du prépolymère A. 62
3.7 Courbe de DSC du prépolymère B. 62
3.8 Courbe DSC du miel étudié. 64

4.1 Représentation d'ondes longitudinale et transverses 67
4.2 Principe des mesures échographiques en transmission. 68
4.3 Principe des mesures échographiques en réflexion. 69
4.4 Principe des mesures de réflectométrie. 69
4.5 Réflexion et transmission d'une onde plane. 73
4.6 Phase des ondes incidente et réfléchie pour une interface ligne à retard/air et une interface ligne à retard/matériau. Cette figure est extraite de la littérature [102]. 75
4.7 Domaines de variation associés à la méthode de réflectométrie en incidence normale. 78
4.8 Illustration de l'evolution des échos avec l'air ou le matériau. 80
4.9 Exemple de points expérimentaux donnant r_0. 81
4.10 Exemple de points expérimentaux donnant Δt. 81
4.11 Dispositif expérimental de la technique de réflectométrie. 82
4.12 Evolution de l'amplitude de l'impulsion fournie par le générateur. 83
4.13 Evolution en fonction du temps du décalage temporel des 6 premiers échos. 84
4.14 Evolution en fonction du rapport des amplitudes pour l'écho 4. 85
4.15 Illustration de la précision expérimentale en fonction de la fréquence. . . 87

5.1 Dépendance en fréquence des modules de conservation et de perte du miel à différentes températures. 90
5.2 Viscosité du miel en fonction du taux de cisaillement, pour différentes températures. 91
5.3 $\log(\eta_0)$ en fonction de $(1/T)$. 92
5.4 Modules de conservation et de perte du miel en fonction de la température. 92
5.5 Dépendence en température du facteur de glissement $\log(a_T)$. 93
5.6 Courbe maîtresse, pour le miel, des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence 94
5.7 Vitesse et atténuation des ondes transverses dans le miel. 95
5.8 Comportement viscoélastique en loi de puissance du polymère 7, au point de gel. 96
5.9 Comportement viscoélastique en loi de puissance du polymère 6, au point de gel. 97
5.10 Dépendance en fréquence de plusieurs échantillons du polymère 6. 98
5.11 Comportement viscoélastique du polymère 6 au-dessus du point de gel, pour $r = 0,291$. 100
5.12 Comportement viscoélastique du polymère 7 au-dessus du point de gel, pour $r = 0,250$. 100

5.13 Courbe maîtresse du polymère 6 pour $r > r_c$. 101
5.14 Courbe maîtresse du polymère 7 pour $r > r_c$. 101
5.15 Courbe maîtresse de $\tan\delta$ du polymère 6 pour $r > r_c$. 102
5.16 Courbe maîtresse de $\tan\delta$ du polymère 7 pour $r > r_c$. 103
5.17 Représentation des modules à fréquence nulle en fonction de $\omega^\star$. 103
5.18 Exposant critique u des polymères 1 à 7 et du polymère ref. [4]. 105
5.19 Dimension fractale D_f des polymères 1 à 7 et du polymère ref. [4] en fonction du rapport (f/M_n), caractéristique des réticulants. 106
5.20 Variation de l'exposant critique u pour les sept gels PDMS avec le rapport N_{pb}/N_e. 107
5.21 Variation de l'exposant critique u avec le rapport stœchiométrique r pour le polymère ref. [88] et le polymère 1. 108
5.22 Extrapolation du comportement en loi de puissance du polymère 6 au voisinage du point de gel. 109
5.23 Extrapolation du comportement en loi de puissance du polymère 7 au voisinage du point de gel. 110
5.24 Principe de mesure de réflectométrie en incidence oblique. 111
5.25 Principe de mesure de réflectométrie en incidence oblique. 112

B.1 Diagramme de la réponse en contrainte de différents types de matériaux. 122

Liste des tableaux

1.1 Valeurs des exposants critiques. 27

3.1 Caractéristiques des précurseurs intervenant dans la synthèse des polymères. 61
3.2 Associations réticulant/prépolymère utilisées pour obtenir chacun des polymères 1 à 7. 61

5.1 Récapitulatif des rapports stœchiométriques théoriques et expérimentaux, et des valeurs de u obtenues soit à partir des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (1), soit à partir des courbes $\tan\delta$ (2) pour les polymères 1 à 7. Les temps de relaxation τ_0 sont estimés à partir des relations (2.98) et (2.99), en prenant $A = 10^6$Pa. 99
5.2 Valeurs critiques des polymères 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et ref. [4]. D_f est déduite de l'équation (2.93). 104
5.3 Valeurs des masses moléculaires et fonctionnalités des précurseurs utilisés pour synthétiser chacun des polymères. 104
5.4 Approximation des valeurs de G', G'' et des paramètres acoustiques correspondants (Δt, r_0) à 5 et 10 MHz pour les polymères 1 à 7, à 21°C. . . 110

Bibliographie

[1] *Polymer Handbook, 4th edition J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke Eds, New York* (1999).

[2] B. Abu-Jdayil, A. A.-M. Ghzawi, K. I. Al-Malah et S. Zaitoun : "Heat effect on rheology if light- and dark-colored honey", *Journal of Food Engineering* 51, p. 33–38 (2002).

[3] M. Adam et D. Lairez : "Sol-gel transition", *In Physical properties of polymeric gels : Cohen Addad JP Ed, New York* pages 87–141 (1996).

[4] M. Adam, D. Lairez, M. Karpasas et M. Gottlieb : "Static and dynamic properties of cross-linked poly(dimethylsiloxane) pregel clusters", *Macromolecules* 30(19), p. 5920–5929 (1997).

[5] M. Adam, F. Lairez, D. adn Boué, J. P. Busnel, D. Durand et T. Nicolai : "Verification of the hyperscaling law on polymer clusters by neutron-scattering experiments", *Physical Review Letters* 67(24), p. 3456–3458 (1991).

[6] D. Adolf et J. Martin : "Time-cure superposition during cross-linking", *Macromolecules* 23(15), p. 3700–3704 (1990).

[7] I. Alig, F. Stieber, A. D. Bakhramov, Y. S. Manucarov et V. A. Solovyev : "Ultrasonic absorption and dynamic shear properties of the transition from dilute solution to the melt for polybutadiene", *Polymer* 30, p. 842–848 (1989).

[8] R. C. Ball et R. Jullien : "Finite size effects in cluster-cluster aggregation", *Journal de Physique. Lettres* 45(21), p. L1031–L1035 (1984).

[9] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten et F. Leyvraz : "Universal kinetics in reaction-limited aggregation", *Physical Review Letters* 58(3), p. 274–277 (1987).

[10] A. J. Barlow, G. Harrison et J. Lamb : "Viscoelastic relaxation of polydimethylsiloxane liquids", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 282(1389), p. 228–251 (1964).

[11] R. Behrends et U. Kaatze : "A high frequency shear wave impedance spectrometer for low viscosity liquids", *Measurement Science and Technology* 12, p. 519–524 (2001).

[12] B. Bhandari, B. R. D'Arcy et S. Chow : "Rheology of selected australian honeys", *Journal of Food Engineering* 41, p. 65–68 (1999).

[13] E. Bouchaud, M. Delsanti, M. Adam, M. Daoud et D. Durand : "Gelation and percolation : swelling effect", *Journal de physique (Paris)* 47(8), p. 1273–1277 (1986).

[14] W. Brown et R. C. Ball : "Computer simulation of chemically limited aggregation", *Journal of Physics A : Mathematical and General* 18(9), p. L517–L521 (1985).

[15] V. Buckin et E. Kudryashov : "Ultrasonic shear rheology of weak particle gels", *Advances in Colloid and Interface Science* 89(90), p. 401–422 (2001).

[16] V. Buckin et C. Smyth : "High-resolution ultrasonic resonator measurements for analysis of liquids", *Seminars in Food Analysis* 4(2), p. 113–130 (1999).

[17] F. Chambon et H. H. Winter : "Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking pdms with imbalanced stoichiometry", *Journal of Rheology* 31, p. 683–697 (1987).

[18] J. Coirier : "Mécanique des milieux continus", *2e édition DUNOD, Paris* (2001).

[19] C. C. da Costa et R. G. Pereira : "The influence of propolis on the rheological behaviour of pure honey", *Food Chemistry* 76, p. 417–421 (2002).

[20] M. Daoud et A. Lapp : "Branched polymers and gels", *Journal of Physics : Condensed Matter* 2, p. 4021–4050 (1990).

[21] M. Daoud et C. Williams : "La juste argile", *Les éditions de physique* (1995).

[22] P. G. de Gennes : "Scaling concepts in polymer physics", *Cornell University Press, New York* (1979).

[23] Y. Ding et A. P. Sokolov : "Comment on the dynamic bead size and kuhn segment length in polymers : Example of polystyrene", *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* 42, p. 3505 –3511 (2004).

[24] S. Dixon, D. Jaques, S. B. Palmer et G. Rowlands : "The measurement of shear and compression waves in curing epoxy adhesives using ultrasonic reflection and transmission techniques simultaneously", *Measurement Science and Technology* 15, p. 939–947 (2004).

[25] S. Dixon et B. Lanyon : "Phase change measurement of ultrasonic shear waves on reflection from a curing epoxy system", *Journal of Physics D : Applied Physics* 38, p. 4115–4125 (2005).

[26] M. Doi et S. F. Edwards : "The theory of polymer dynamics", *Oxford Science Publications* (1986).

[27] D. Durand, M. Delsanti, M. Adam et J. Luck : "Viscoelasticity of networks", *Europhysics Letters* 3(3), p. 297–301 (1987).

[28] D. Durand et T. Nicolai : "Viscoelasticity of networks", *in Encyclopedia of materials : Science and Technology edited by K. H. J. Buschow et al. (Elsevier, Oxford)* 6, p. 6116–6119 (2001).

[29] M. Eden : "A two-dimensional growth process", *in Proceedings of the 4th Berkeley Symposium Mathematical Statistics and Probability edited by F. Neyman (University of California press, Berkeley)* 4, p. 223–239 (1961).

[30] F. Eggers et U. Kaatze : "Broad-band ultrasonic measurement techniques for liquids", *Measurement Science and Technology* 7, p. 1–19 (1996).

[31] J.-Y. Ferrandis et G. Leveque : "In situ measurement of elastic properties of cement by ultrasonic resonant sensor", *Cement and Concrete Research* 33, p. 1183–1187 (2003).

[32] J. D. Ferry : "Viscoelastic properties of polymers", *3rd ed. New York, Wiley* (1980).

[33] P. J. Flory : "Molecular size distribution in three dimensional polymers. i. gelation", *Journal of American Chemical Society* 63, p. 3083–3090 (1941).

[34] P. J. Flory : "Principles of polymer chemistry", *Cornell University Press, New York* (1953).

[35] P. J. Flory : "Statistical mechanics of chain molecules", *Wiley, New York* (1969).

[36] S. R. Forrest et T. A. Witten : "Long-range correlations in smoke-particle aggregates", *Journal of Physics A : Mathematical and General* 12, p. L109–L117 (1979).

[37] J. C. Gimel, D. Durand et T. Nicolai : "Transition between flocculation and percolation of a diffusion-limited cluster-cluster aggregation process using three-dimensional monte carlo simulation", *Pysical Review B* 51(17), p. 11348–11357 (1996).

[38] J. C. Gimel, T. Nicolai et D. Durand : "3d monte carlo simulations of diffusion limited cluster aggregation up to the sol-gel transition : structure and kinetics", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 15, p. 129–136 (1999).

[39] M. Gottlieb, C. W. Macosko, G. S. Benjamin, K. O. Meyers et E. W. Merrill : "Equilibrium modulus of model poly(dimethylsiloxane) networks", *Macromolecules* 14(4), p. 1039–1046 (1981).

[40] J. Gouyet : "Physique et structures fractales", *Masson ed.* (1992).

[41] A. Y. Grosberg et A. R. Khokhlov : "Statistical physics of macromolecules", *American Institute of Physics, New York* (1994).

[42] W. Hess, T. A. Vilgis et H. H. Winter : "Dynamical critical behavior during chemical gelation and vulcanization", *Macromolecules* 21, p. 2536–2542 (1988).

[43] J. Hoshen, D. Stauffer, H. Bishop, R. J. Harrison et G. D. Quinn : "Monte carlo experiments on cluster size distribution in percolation", *Journal of Physics A : Mathematical and General* 12, p. 1285–1307 (1979).

[44] E. Juliac, J. Arman et D. Harran : "Détermination des paramètres ultrasonores de quelques polymères par une nouvelle méthode d'ajustement", *European Polymer Journal* 37, p. 2365–2378 (2001).

[45] R. Jullien et R. Botet : "Aggregation and fractal aggregates", *World scientific, Singapore* (1987).

[46] R. Jullien et M. Kolb : "Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation", *Journal of Physics A : Mathematical and General* 17(12), p. L639–L643 (1984).

[47] L. Juszczak et T. Fortuna : "Rheology of selected polish honeys", *Journal of Food Engineering* 75, p. 43–49 (2006).

[48] H. H. Kausch, N. Heymans, C. Plummer et P. decroly : "Traité des matériaux : Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques", *Presses polytechniques et universitaires romandes* 14 (2001).

[49] G. S. Kino : "Acoustic waves : Devices, imaging, and analog signal processing", *New Jersey : Prentice Hall* (1987).

[50] F. Kiry : "Etude ultrasonore de certaines propriétés dynamiques des phase smectiques et des effets critiques associés à la transition nématique - smectique -a", *Thèse. Université Louis Pasteur de Strasbourg* (1978).

[51] M. Kolb et R. Jullien : "Chemically limited versus diffusion limited aggregation", *Journal de Physique. Lettres* 45, p. L977–L981 (1984).

[52] A. Kulmyrzaev et D. J. McClements : "High frequency dynamic shear rheology of honey", *Journal of Food Engineering* 45, p. 219–224 (2000).

[53] R. S. Lakes : "Viscoelastic measurement techniques", *Review of Scientific Instruments* 75(4), p. 797–810 (2004).

[54] A. Lazaridou, C. G. Biliaderis, N. Bacandritsos et A. G. Sabatini : "Composition, thermal and rheological behaviour of selected greek honeys", *Journal of Food Engineering* 64, p. 9–21 (2004).

[55] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein et P. Meakin : "Universal reaction-limited colloid aggregation", *Physical Review A* 41(4), p. 2005–2020 (1990).

[56] P. Y. Longin, C. Verdier et M. Piau : "Dynamic shear rheology of high molecular weight polydimethylsiloxanes : comparison of rheometry and ultrasound", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 76, p. 213–232 (1998).

[57] C. E. Lupano : "Dsc study of honey granulation stored at various temperatures", *Food Research International* 30(9), p. 683–688 (1997).

[58] C. P. Lusignan : "Influence of the linear chain length between branch points on branched polymer structure and rheology", *PhD Thesis, University of Rochester* (1996).

[59] C. P. Lusignan, T. H. Mourey, J. C. Wilson et R. H. Colby : "Viscoelasticity of randomly branched polymers in the vulcanization class", *Physical Review E* 60(5), p. 5657–5669 (1999).

[60] B. B. Mandelbrot : "Les objets fractals : forme, hazard et dimension", *Flammarion, Paris* (1975).

[61] B. B. Mandelbrot : "The fractal geometry of nature", *Freeman, New York* (1982).

[62] J. E. Martin, D. Adolf et J. P. Wilcoxon : "Viscoelasticity of near-critical gels", *Physical Review Letters* 61(22), p. 2620–2623 (1988).

[63] J. E. Martin, D. Adolf et J. P. Wilcoxon : "Viscoelasticity near the sol-gel transition", *Physical Review A* 39(3), p. 1325–1332 (1989).

[64] J. E. Martin, J. Wilcoxon et D. Adolf : "Critical exponents for the sol-gel transition", *Physical Review A* 36(4), p. 1803–1810 (1987).

[65] P. Martinoty : "Contribution à l'étude dynamique des cristaux liquides", *Thèse. Université Louis Pasteur de Strasbourg* (1972).

[66] W. P. Mason, W. O. Baber, H. J. McSkimin et J. H. Heiss : "Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies", *Physical Review* 75(6), p. 936–946 (1949).

[67] W. P. Mason et H. J. McSkimin : "Mechanical properties of polymers at ultrasonic frequencies", *Bell System Technical Journal* 31, p. 122–171 (1952).

[68] P. Meakin : "Diffusion-controlled cluster formation in two, three, and four dimensions", *Physical Review A* 27(1), p. 604–607 (1983).

[69] P. Meakin : "Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation", *Physical Review Letters* 51(13), p. 1119–1122 (1983).

[70] P. Meakin : "Universality, nonuniversality, and effects of anisotropy on diffusion-limited aggregation", *Physical Review A* 33(5), p. 3371–3382 (1986).

[71] B. Mossel, B. Bhandari, B. D'Arcy et N. Caffin : "Use of an arrhenius model to predict rheological behaviour in some australian honeys", *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 33(8), p. 545–552 (2000).

[72] M. Muthukumar : "Dynamics of polymeric fractals", *Journal of Chemical Physics* 83(6), p. 3161–3168 (1985).

[73] T. Nicolai, H. Randrianantoandro, F. Prochazka et D. Durand : "Viscoelastic relaxation of polyurethane at different stages of the gel formation. 2. sol-gel transition dynamics", *Macromolecules* 30, p. 5897–5904 (1997).

[74] H. T. O'Neil : "Reflection and refraction of plane shear waves in viscoelastic media", *Physical Review* 75(6), p. 928–935 (1948).

[75] L. I. Palade, V. Verney et P. Attane : "Time-temperature superposition and linear viscoelasticity of polybutadienes", *Macromolecules* 28, p. 7051–7057 (1995).

[76] E. V. Patton, J. A. Wesson, M. Rubinstein, J. C. Wilson et L. E. Oppenheimer : "Scaling properties of branched polyesters", *Macromolecules* 22, p. 1946–1959 (1989).

[77] D. Plazek et I.-C. Chay : "The evolution of the viscoelastic retardation spectrum during the development of an epoxy resin network", *Journal of Polymer Science, Polymer Physics* 29B(1), p. 17–29 (1991).

[78] F. Prochazka, T. Nicolai et D. Durand : "Dynamic viscoelastic characterization of a polyurethane network formation", *Macromolecules* 29(6), p. 2260–2264 (1995).

[79] R. R. Rahalkar, J. Lamb, G. Harrison, A. J. Barlow, W. Hawthorne, J. A. Semlyen, A. M. North et R. A. Pethrick : "Viscoelastic studies of reptational motion of linear polydimethylsiloxanes", *Faraday Symposia of the Chemical Society* 18, p. 103–114 (1983).

[80] R. R. Rahalkar, J. Lamb, G. Harrison, A. J. Barlow, W. Hawthorne, J. A. Semlyen, A. M. North et R. A. Pethrick : "Viscoelastic studies of linear polydimethylsiloxanes", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 394, p. 207–222 (1984).

[81] A. Rahmani, C. Benoit, R. Jullien, G. Poussigue et A. Sakout : "Dynamical properties of a diffusion-limited cluster-cluster aggregation model", *Journal of Physics : Condensed Matter* 8, p. 5555–5567 (1996).

[82] H. Randrianantoandro, T. Nicolai, D. Durand et F. Prochazka : "Slow dynamics in gels", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 67, p. 311–323 (1996).

[83] M. Rottereau, J. C. Gimel, T. Nicolai et D. Durand : "Monte-carlo simulation of particle aggregation and gelation : I growth, structure and size distribution of the clusters", *European Physical Journal E* 15, p. 133–141 (2004).

[84] M. Rottereau, J. C. Gimel, T. Nicolai et D. Durand : "Monte-carlo somulation of particle aggregation and gelation : Ii pair correlation function and structure factor", *European Physical Journal E* 15, p. 141–148 (2004).

[85] P. Rouse : "A theory of linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers", *Journal of Chemical Physics* 21, p. 1272–1280 (1953).

[86] M. Rubinstein et R. H. Colby : "Dynamic scaling for polymer gelation", *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry* 30, p. 81–82 (1989).

[87] M. Rubinstein et R. H. Colby : "Polymer physics", *Oxford University Press Inc., New York* (2003).

[88] J. C. Scanlan et H. H. Winter : "Composition dependence of the viscoelasticity of end-linked poly(dimethylsiloxane) at the gel point", *Macromolecules* 24(1), p. 47–54 (1991).

[89] D. W. Schaefer, J. E. Martin, P. Wiltzius et D. S. Cannell : "Fractal geometry of colloidal aggregates", *Physical Review Letters* 52(26), p. 2371–2374 (1984).

[90] S.-H. Sheen, H.-T. Chien et A. C. Raptis : "Measurement of shear impedances of viscoelastic fluids", *presentation at 1996 IEEE International Ultrasonics Symposium November 3-6, San Antonio, TX* (1996).

[91] S. Sinha et S. B. Santra : "Multifractality in rotational percolation models", *Physica A : Statistical and Theoretical Physics* 376, p. 351–360 (2007).

[92] P. A. Sopade, P. J. Halley, B. Bhandari, B. R. D'Arcy, C. Doebler et N. Caffin : "Application of the williams-landel-ferry model to the viscosity-temperature relationship of australian honeys", *Journal of Food Engineering* 56, p. 67–75 (2002).

[93] P. A. Sopade, P. J. Halley, B. R. D'Arcy, B. Bhandari et N. Caffin : "Dynamic and steay-state rheology of australian honeys at subzero temperatures", *Journal of Food Process Engineering* 27, p. 284–309 (2004).

[94] D. Stauffer et A. Aharony : "Introduction to percolation theory", *Revised second edition, Taylor and Francis Inc., Bristol* (1994).

[95] D. Stauffer, A. Coniglio et M. Adam : "Gelation and critical phenomena", *Advances in Polymer Sciences* 44, p. 103–158 (1982).

[96] W. H. Stockmayer : "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers", *Journal of Chemical Physics* 11(2), p. 45–55 (1943).

[97] W. H. Stockmayer : "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers. ii. general cross linking", *Journal of Chemical Physics* 12(4), p. 125–131 (1944).

[98] T. Tixier : "Viscoélasticité des gels polymères polydiméthylsiloxanes autour de la transition sol-gel", *Thèse. Université Montpellier II* (2004).

[99] T. Tixier, P. Tordjeman, G. Cohen-Solal et P. H. Mutin : "Structural effects on the viscoelasticity of polydimethylsiloxane networks close to the sol-gel threshold", *Journal of Rheology* 48(1), p. 39–51 (2004).

[100] S. Venkataraman, L. Coyne, F. Chambon, M. Gottlieb et H. Winter : "Critical extent of reaction of a polydimethylsiloxane polymer network", *Polymer* 30(12), p. 2222–2226 (1989).

[101] C. Verdier, P.-Y. Longin et M. Piau : "Dynamic shear and compressional behavior of polydimethylsiloxanes : Ultrasonic and low frequency characterization", *Rheological Acta* 37, p. 234–244 (1998).

[102] T. Voigt : "The application of an ultrasonic shear waves reflection method for nondestructive testing of cement-based materials at eraly ages.", *PhD thesis. Universität Leipzig* (2004).

[103] M. J. Vold : "The sediment volume in dilute dispersions of spherical particles", *Journal of Physical Chemistry* 64, p. 1616–1619 (1960).

[104] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin et J. Sung : "Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids", *Physical Review Letters* 54(13), p. 1416–1419 (1985).

[105] H. H. Winter et F. Chambon : "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer et the gel point", *Journal of Rheology* 30(2), p. 367–382 (1986).

[106] H. H. Winter et M. Mours : "Rheology of polymers near liquid-solid transitions", *Advances in Polymer Science* 134, p. 165–234 (1997).

[107] T. A. Witten et L. M. Sander : "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon", *Physical Review Letters* 47(19), p. 1400–1403 (1981).

[108] B. Yoo : "Effect of temperature on dynamic rheology of korean honeys", *Journal of Food Engineering* 65, p. 459–463 (2004).

[109] B. H. Zimm et W. H. Stockmayer : "The dimensions of chain molecules containing branches and rings", *Journal of Chemical Physics* 17(12), p. 1301–1314 (1949).

Étude rhéo-acoustique de gels polymères polydiméthylsiloxanes

Résumé : La transition sol-gel des gels polymères traduit le passage d'une phase liquide (sol) à une phase solide (gel). Les propriétés statiques de tels gels semblent être correctement décrites par la théorie de percolation ; en revanche, les propriétés viscoélastiques présentent une grande variété de comportements à la transition sol-gel. Pour étudier l'influence de la structure chimique des précurseurs sur les propriétés dynamiques des polymères à la transition sol-gel, nous avons synthétisé deux systèmes polydiméthylsiloxanes (PDMS). Nos premiers résultats tendent à montrer que la structure chimique du réticulant n'influe pas sur les exposants critiques caractérisant la transition sol-gel. Après confrontation de nos résultats à ceux de la littérature, l'interprétation que nous proposons met en évidence deux transitions définissant ainsi trois domaines de comportement. Le mécanisme de percolation des gels PDMS semble être déterminé par le rapport du nombre de segments de Kuhn entre points de branchement sur celui entre enchevêtrements. Dans le but d'étudier le comportement dynamique de tels gels aux hautes fréquences, nous avons développé une méthode de caractérisation ultrasonore. Cette méthode, couplée à une méthode rhéologique classique, a permis la caractérisation sur une large gamme de fréquences d'un matériau viscoélastique étalon, le miel.

Mots clés : viscoélasticité, transition sol-gel, polymères polydiméthylsiloxanes, dimension fractale, dynamique de Rouse, miel, rhéologie, caractérisation acoustique, ondes transverses.

Rheoacoustical study of polydimethylsiloxane polymer gels

Abstract : Sol-gel transition of polymer gels is a transition between a liquid phase (sol) and a solid phase (gel). The static properties of such gels seem to be well described by the percolation theory ; on contrary, viscoelastic properties present a large variety of behaviours at the sol-gel threshold. To study the precursor chemical structure effects on the dynamic properties of polymers at the sol-gel transition, we synthesized two polydimethylsiloxane (PDMS) systems. Our first results tend to show that crosslinker chemical structure influences the critical exponent values, characteristic of the sol-gel transition. After a comparison with the literature results, the first interpretation we propose points out two transitions, defining three behaviour domains. The percolation mechanism seems to be determined by the ratio of the number of Kuhn segments between branched points to the one between entanglements. In order to study the dynamic behaviour of such gels at high frequencies, we developed an ultrasonic characterization method. This method, coupled with classical rheological one, allowed us to characterize the honey, standard viscoelastic material, on a large frequency range.

Keywords : viscoelasticity, sol-gel transition, polydimethylsiloxane polymers, fractal dimension, Rouse dynamics, honey, rheology, acoustical characterization, shear waves.

Laboratoire d'Analyse des Interfaces et de Nanophysique
Université Montpellier 2 – CC082, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5