



HAL
open science

Approche expérimentale et théorique de la dégradation des polydiméthylsiloxanes

Claire Madeleine-Perdrillat

► **To cite this version:**

Claire Madeleine-Perdrillat. Approche expérimentale et théorique de la dégradation des polydiméthylsiloxanes. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22138 . tel-00669536

HAL Id: tel-00669536

<https://theses.hal.science/tel-00669536>

Submitted on 13 Feb 2012

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.

Numéro d'Ordre : D.U. 2139

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Techniques

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 679

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

MADELEINE-PERDRILLAT Claire

Master recherche spécialité : élaboration, caractérisation et durabilité des
matériaux

Approche expérimentale et théorique de la dégradation des
polydiméthylsiloxanes

Soutenue publiquement le 27 juin 2011 devant la commission d'examen

Président : DUBOIS Marc (Clermont Université, LMI)

Examineurs : COLLIN Xavier (Arts et Métiers Paris Tech, PIMM)
SIRI Didier (Université de Provence, Equipe Chimie Théorique)
DELOR-JESTIN Florence (Clermont Université, LPMM, ENSCCF)
De SAINTE CLAIRE Pascal (Clermont Université, LPMM, ENSCCF)

J'aimerais en premier lieu exprimer ma reconnaissance envers Florence Delor-Jestin pour la confiance et l'autonomie que tu m'as accordée au cours de ces années de thèse. Je te remercie également pour tes encouragements, ta bonne humeur et ta gentillesse.

Je tiens à remercier sincèrement Pascal de Sainte Claire qui m'a encadrée, aiguillonnée tout au long de cette thèse. Nous avons constamment travaillé ensemble, ta patience (et peut-être aussi la mienne!) et ton savoir ont contribué grandement à accroître mes connaissances scientifiques. Je me souviendrais longtemps que parfois ton exigence m'a complètement fait perdre mon courage. Je te remercie de m'avoir si bien accompagnée.

J'exprime ma reconnaissance à Claire RICHARD pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire et ainsi permis d'effectuer ces quelques années de travail de recherche qui s'achèvent.

Je souhaiterais remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie tout particulièrement Monsieur Marc DUBOIS pour avoir présidé ce jury. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Xavier COLLIN et à Monsieur Didier SIRI pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration de leur rapport. L'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux ainsi que leurs critiques ont permis d'améliorer ce mémoire.

Un grand autre grand merci est réservé à Gilles FIGUEREDO pour son aide et sa disponibilité qu'il m'a apportée dans les analyses en GC-MS.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à Cécile, Pierre, Pierre Olivier et Pascal de l'ENSCCF pour leur bienveillance et leur réconfort quotidien.

Je profite enfin de quelques lignes pour avoir une pensée toute particulière à ma mère qui m'a constamment protégée et soutenue durant mes années d'études. Je te dis merci pour m'avoir toujours (ou presque) laissé faire et avoir cru en moi.

Ces quelques mots pour toi Abdallah dont ta présence n'a jamais cessé de m'accompagner depuis les bancs de la fac. Je te remercie pour tout ce que tu m'as apportée. Mes pensées seront plus justes que mes mots.

Je tiens à remercier maintenant l'ensemble des étudiants et permanents du laboratoire que j'ai eu plaisir à côtoyer aux cours de ces années. Je pense notamment à Harout, Tiffany, Shirin, et bien d'autres avec qui nous avons partagé d'agréables moments.

*En souvenir de la Mamie,
Et de Béberty*

Table des matières

V.5.1 Etablissement de la méthode de calcul.....	108
V.6 Constante de cyclisation des polysiloxanes.....	111

Introduction générale

Les élastomères ont de nombreuses applications dans différents secteurs de l'industrie en raison de leurs propriétés mécaniques particulières. Ces matériaux sont des élastomères diéniques, des élastomères thermoplastiques mais également des polysiloxanes. Un élastomère est souple, de faible rigidité à température ambiante, hautement déformable et résiliant; il est susceptible de retrouver sa géométrie initiale après sollicitations, en restituant l'énergie qui lui a été fournie. Un élastomère est le plus souvent amorphe. Sa température d'utilisation après réticulation et sa température de mise en œuvre sont très supérieures à sa température de transition vitreuse. Son comportement à long terme en conditions d'usage doit être systématiquement examiné avant la mise sur le marché de tout matériau.

Différentes approches permettent d'établir des critères d'évaluation du vieillissement du matériau polymère. Une première approche expérimentale consiste à déterminer l'évolution de critères macroscopiques tels que les propriétés mécaniques ou physiques. Une seconde approche expérimentale envisage une étude à l'échelle moléculaire pour déterminer l'évolution chimique des matériaux. Ce type d'étude est largement développé au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire et se base régulièrement sur la spectroscopie infra-rouge. Une autre approche plus récente pour l'étude du vieillissement est théorique. Notre travail porte sur le vieillissement de polysiloxanes et abordera une double approche expérimentale et théorique.

Nous sommes intéressés à la compréhension du comportement à long terme de polydiméthylsiloxanes. Ces élastomères ont une stabilité thermique et photochimique souvent décrite dans la littérature, cependant ils évoluent sous l'influence de différents environnements. L'oxydation classiquement observée pour les élastomères diéniques n'est pas la modification majeure obtenue lors du vieillissement des polysiloxanes. Nous avons envisagé deux polydiméthylsiloxanes, l'un de masse molaire moyenne réduite est une molécule modèle, l'autre de masse plus élevée est représentatif pour une application élastomère. Nous avons choisi de réaliser des vieillissements thermique et photochimique, représentatifs d'un vieillissement extérieur naturel.

Pour l'approche expérimentale différents outils analytiques sont retenus. Nous avons souhaité caractériser les phases liquides et gaz pour mieux appréhender le mécanisme de vieillissement. Les techniques sont les suivantes :

- La spectroscopie infra-rouge avec cellule gaz
- La chromatographie en phase gaz pour les molécules de petite taille
- La chromatographie en phase gaz couplée avec la spectrométrie de masse (GC-MS)
- La résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si (RMN)
- La viscosimétrie en solution
- L'analyse thermique différentielle (DSC).

Le vieillissement des polysiloxanes se traduit par une évolution des propriétés physiques comme la densité et la masse molaire moyenne. Il convient d'avoir plusieurs analyses complémentaires pour observer des réactions de réticulation, des scissions de chaînes et relier ces résultats avec les évolutions physiques. Différents phénomènes comme la dépolymérisation et la cyclisation seront abordés.

Par la suite, l'approche théorique constitue un moyen original, dans le contexte du vieillissement des polymères, de compléter l'approche expérimentale. Nous abordons la problématique des approches *ab initio* et les différentes approximations nécessaires pour l'utilisation pratique de la méthode de calcul choisie. Ensuite nous verrons comment établir, à partir de calculs quantiques, la structure des polydiméthylsiloxanes et nous modéliserons avec précision les phénomènes de cyclisation observés lors du vieillissement naturel de ces espèces.

Le travail s'inscrit dans le cadre d'une bourse MESR pour l'Université Blaise Pascal avec un monitorat à l'IUT de l'Université d'Auvergne section Mesures Physiques.

Le travail présenté comprend cinq parties. Après avoir présenté les polysiloxanes, une partie bibliographique sur leur vieillissement est fournie. La troisième partie concerne les techniques expérimentales et matériaux de l'étude. Le chapitre 4 donne l'approche expérimentale réalisée. La cinquième partie est consacrée à l'approche théorique.

I Présentation des siloxanes

Les siloxanes ont été découverts au début du vingtième siècle par Frederick S. Kipping. Ils constituent un sous groupe des silicones, et tirent leur nom de la contraction de **silicium**, **oxygène**, et **alcanes**. Les propriétés fondamentales des siloxanes sont dues à l'alternance entre atomes d'oxygène et de silicium qui constitue le squelette de la chaîne macromoléculaire dont le motif général est présenté sur la **Figure 1**. La longueur de liaison Si-O estimée à $1,64 \text{ \AA}^{1-4}$ contre $1,53 \text{ \AA}$ pour une liaison de type C-C et l'absence de groupements pendants sur les atomes d'oxygène crée une structure intramoléculaire relativement ouverte et flexible comparée aux polymères organiques⁵.

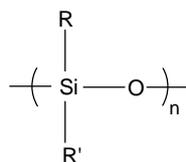


Figure 1 : Formule générale d'un motif polysiloxane

Les siloxanes sont des produits synthétiques chimiquement inertes. Leur synthèse a été rendue possible grâce à un procédé industriel qui permet la mise en œuvre de chlorosilanes, matières premières des siloxanes. Les chlorosilanes sont synthétisés par réaction entre le silicium et le chlorure de méthyle⁵ :

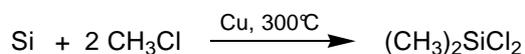


Figure 2 : Synthèse directe des chlorosilanes

Les catalyseurs utilisés sont des métaux, en particulier le cuivre, mais parfois d'autres métaux tels que l'aluminium ou le zinc sont ajoutés pour augmenter le rendement de la réaction. L'hydrolyse des chlorosilanes aboutit à la formation de silanols, qui vont réagir entre eux pour former des organosiloxanes⁶.

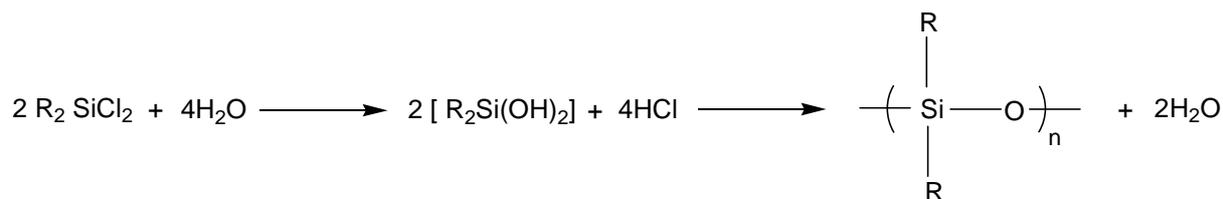


Figure 3 : Réaction d'hydrolyse des chlorosilanes formant des prépolymères

Les oligomères cycliques et linéaires sont formés simultanément pendant la réaction d'hydrolyse, ils seront ensuite séparés par distillation. La polycondensation des prépolymères permet d'augmenter les masses molaires et par conséquent de produire des silicones polymères. Il est ainsi possible d'obtenir des polysiloxanes sous différentes formes : fluides, gommés, gels, élastomères, et résines. La famille des siloxanes peut être classée suivant la nature des motifs constituant leur structure.

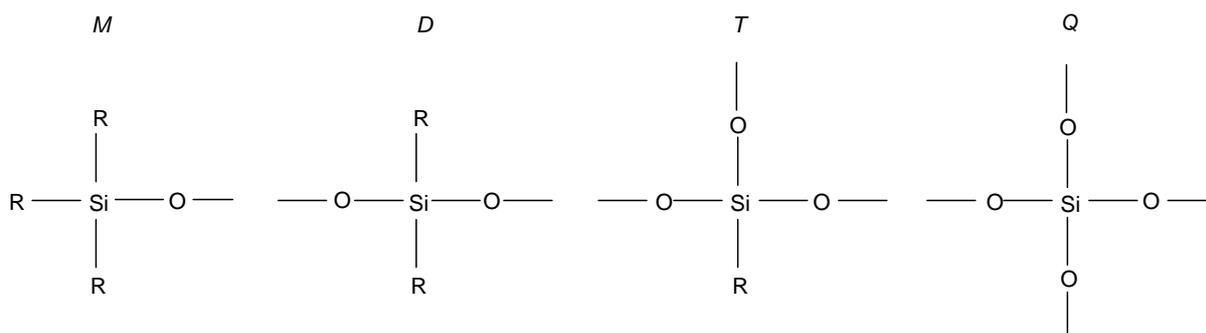


Figure 4 : Nomenclature des différents motifs

Les motifs monofonctionnels, nommés M, sont présents en bout de chaîne. Les motifs difonctionnels, de symbole D, représentent le squelette des chaînes linéaires ou encore des cycles. Les motifs trifonctionnels marqués T, sont la marque de réseaux tridimensionnels que l'on retrouve dans les élastomères. Enfin, les motifs tétrafonctionnels, notés Q conduisent à des réseaux fortement réticulés et rigides du fait de leur structure analogue à celle des silicates.

Les polydiméthylsiloxanes (PDMS) sont les plus courants des polyorganosiloxanes et représentent la majorité des polymères silicones utilisés dans l'industrie. Les PDMS constituent, d'un point de vue fondamental des systèmes modèles qui permettent de développer des études aussi bien structurales que dynamiques. La **Figure 5** représente une

molécule modèle de PDMS où l'on retrouve les liaisons siloxanes composant le squelette macromoléculaire. Chaque atome de silicium est porteur de deux groupements méthyles. Sur cette molécule les chaînes sont terminées par un groupement hydroxyle.

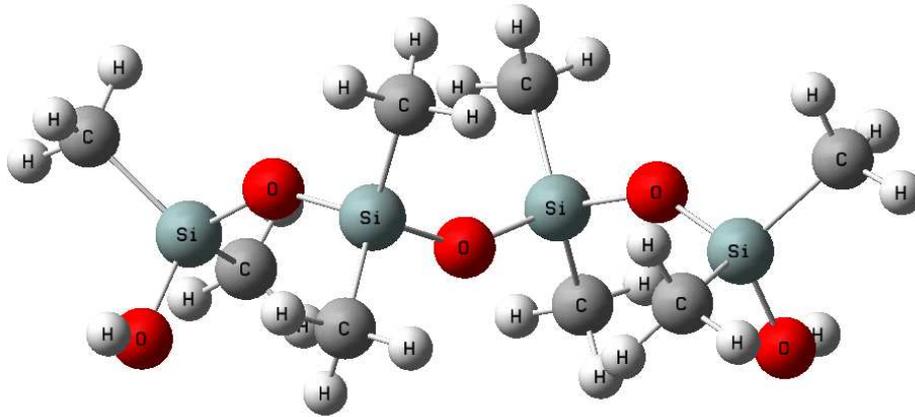


Figure 5 : Structure chimique d'une molécule modèle de polydiméthylsiloxane terminée hydroxyle obtenue au niveau HF/6-31G(2d)

Pour les caractéristiques conformationnelles, le comportement élastique à faible température, et la stabilité thermique aux hautes températures des PDMS sont les conséquences de segments de chaînes $[\text{Si-O}]_n$ flexibles^{5,7-10} associés à des liaisons siloxanes fortes¹⁻⁴. Les faibles barrières de rotation des liaisons siloxanes et les libres rotations des groupements méthyles permettent une certaine souplesse et mobilité des chaînes macromoléculaires. Quant à la stabilité thermique des siloxanes elle est largement due au caractère partiellement ionique de la liaison Si-O et à la mise en jeu d'orbitales $p_\pi-d_\pi$ ⁽³⁾, ce qui a pour conséquence de limiter les ruptures de liaisons homolytiques. Si maintenant on compare les énergies de liaisons mise en jeu au sein du PDMS (estimées à 78 kcal/mol pour la liaison Si-C et entre 101 et 118 kcal/mol pour la liaison Si-O) à celles rencontrées dans des polymères carbonés (C-C, 83 kcal/mol ou $C_{\text{Arom}}\text{-C}$, 98 kcal/mol^{5,11}) on peut affirmer que les PDMS se dégraderont à plus hautes températures que les polymères traditionnels.

II Vieillissement des polydiméthylsiloxanes

II.1 Thermo-vieillissement des PDMS

L'analyse thermique des polysiloxanes sous gaz inerte ou sous oxygène constitue le type d'études le plus fréquent dans la littérature^{12,13}. Il est observé que la stabilité thermique des PDMS avec une terminaison silanol est moindre que celle des PDMS avec une extrémité triméthyl¹³. La flexibilité des liaisons siloxanes est à l'origine d'interactions inter ou intramoléculaires qui favorisent la formation de configurations locales. A hautes températures, les liaisons Si-O possédant un fort caractère ionique¹⁴, des ruptures hétérolytiques de chaînes linéaires sont possibles. La recombinaison des fragments aboutit à la formation de petites structures cycliques de PDMS. Suivant les conditions de vieillissement thermique appliquées sur l'échantillon il a été observé une disparité dans la taille et la nature des thermoproduits¹⁵. Le **Tableau 1** ci-dessous récapitule les données fournies sur les produits récupérés après différentes conditions de thermo-dégradation, avec Dx pour désigner les cycles à x motifs et Ln les chaînes à n motifs.

<i>Produits</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
D3	73	61	56	51	44
D4	13	22	23	20	23
D5	4	10	8	7	10
D6	6	11	9	9	11
D7	1	7	3	6	7
D8 et plus	1	5	0,3	6	5
L2	0	0	0	1	0,3
L3	0	0	0	0	1

Tableau 1 : Distribution de la taille et de la nature des thermoproduits suivant différentes conditions de thermo-dégradation (pourcentages)

A Thermodégradation sous atmosphère inerte sur une plage de température 275-405°C sur PDMS-OH ou PDMS-triMe¹³

B Flash pyrolyse à 600°C¹⁶

C Couplage pyrolyse (470 ou 600°C) et spectromètre de masse¹⁷ sur PDMS

D Polymère terminé trimethylsilyl¹⁸

E Polymère terminé trimethylsilyl, chauffage pendant cinq heures à 420°C¹⁹

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux différents mécanismes mis en jeu suivant les conditions expérimentales puisque plusieurs études établissent différents comportements de thermo-dégradation des polysiloxanes en fonction de deux facteurs principaux : le type et la concentration des bouts de chaînes, la présence d'impuretés dans le polymère. Dans un premier temps nous étudierons la thermo-dégradation de PDMS au travers du mécanisme appelé en fermeture éclair ou « zip », régi par les terminaisons de type silanol^{6,20}. Ensuite nous examinerons le mécanisme dit aléatoire¹⁹ et enfin les mécanismes catalysés par les impuretés issues de la synthèse des polymères¹³.

II.1.1 Mécanisme en boucle sur une extrémité de chaîne (en zip)

Les polysiloxanes contenant des fonctions silanols (Si-OH) sont principalement dépolymérisés par un mécanisme en boucle c'est-à-dire que les terminaisons apparaissent comme moteur dans la réaction de dépolymérisation. La flexibilité des liaisons siloxanes permet aux terminaisons silanols de revenir en arrière pour activer des réactions intramoléculaires génératrices d'oligomères cycliques. Le mécanisme mis en jeu est présenté sur la **Figure 6**.

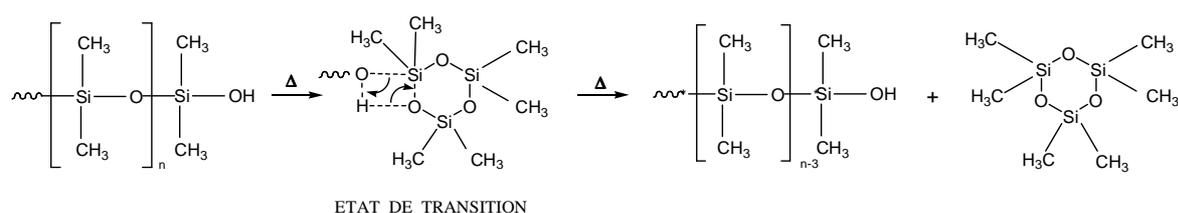


Figure 6 : Réaction de dégradation intramoléculaire initiée par les terminaisons hydroxyles des chaînes linéaires de PDMS

Les produits de dégradation sont une série de cycles constitués de trois à vingt motifs¹⁶⁻²⁵. Les trimères et les tétramères restent dans tous les cas les produits majoritaires de cette fragmentation en raison de leur stabilité thermodynamique aux températures de dégradation.

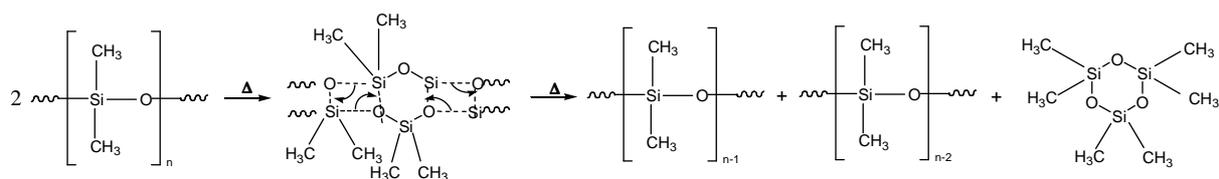


Figure 8. Mécanisme de dépolymérisation intermoléculaire du PDMS par rupture aléatoire

La rupture aléatoire de la chaîne exige une flexibilité suffisante des segments de chaîne, une haute polarité des liaisons siloxanes, et une stabilité thermodynamique plus élevée des produits de dégradation que celui des réactifs. Kucera^{28,29} a estimé l'énergie d'activation de l'ordre de 35 à 45 kcal/mol, ce qui ne représente pas la moitié de l'énergie nécessaire pour obtenir des coupures homolytiques comme précisé dans le **Tableau 1**. Ce mécanisme aboutit à une forte augmentation de la polydispersité du polymère initial et à un élargissement de la taille des cycles¹⁹. Cette réaction prédomine quand les polymères sont exposés à de hautes températures.

II.1.3 Mécanisme de dégradation par réactions catalysées

La thermodégradation des polysiloxanes peut être catalysée par des impuretés ioniques, polaires ou des additifs, même dans de très petites quantités, qui se présentent comme des résidus de la synthèse du polymère^{23,24,27,28}. Par contraste avec les mécanismes de dépolymérisation développés ci-dessus, ce mécanisme de dégradation implique le clivage hydrolytique des liaisons Si-O par l'espèce étrangère, illustré **Figure 9**³⁰.

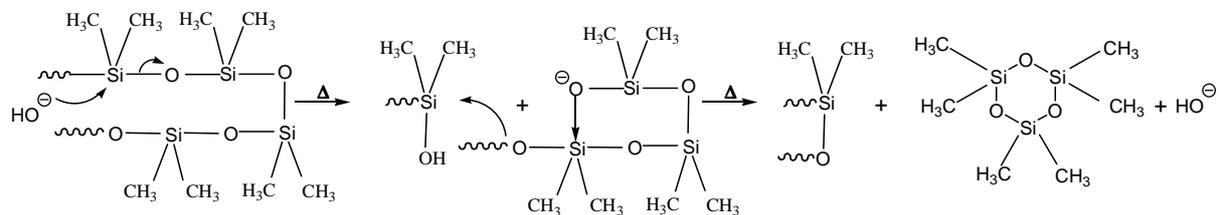


Figure 9 : Mécanisme de dépolymérisation du PDMS par réactions catalysées

L'énergie d'activation d'une telle réaction est estimée entre 5 et 15 kcal/mol^{32,33} et l'apparition de cycles se fait dès 100°C¹⁴. Dès lors on comprend que ces impuretés même en très faible quantité jouent un rôle néfaste sur les caractéristiques du polymère.

La dégradation du PDMS à haute température (800°C²⁷) donne des produits dimethylsiloxanes cycliques (D4 majoritaire) et linéaires, ainsi que du méthane détecté en IR à 3015 et 1303 cm⁻¹. Une scission Si-CH₃ est envisagée dans ce cas spécifique. Le mécanisme proposé est donné en **Figure 10**.

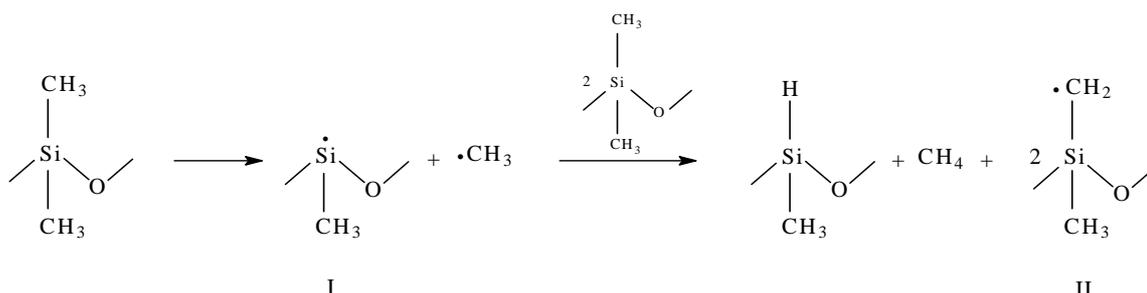


Figure 10 : Obtention de méthane sous dégradation thermique à 800°C.

II.2 Photo-vieillessement des PDMS

Les polydiméthylsiloxanes sont remarquablement stables sous lumière ultra-violet dans la région 300-400nm ce qui explique le faible nombre d'études sur ce sujet. Delman³² a été le premier à mettre en évidence, par analyse IR, la réticulation des PDMS avec formation de fonctions hydroxyles, lorsque ces derniers sont irradiés à des longueurs d'onde inférieures à 280 nm. Le mécanisme de formation des groupements hydroxyles proposé par Delman est illustré **Figure 11**.

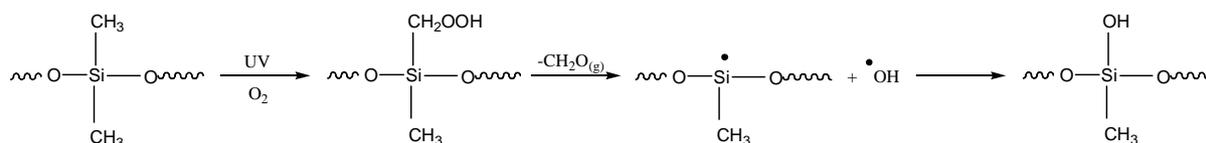


Figure 11 : Formation de groupement hydroxyles suite à une irradiation $\lambda < 280$ nm

Ce type de mécanisme met en évidence la formation de macroradicaux $-\text{Si}^\bullet$ et $-\text{CH}_2^\bullet$ qui vont réagir spontanément pour créer des ponts Si-O-Si , $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ou $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$. L'atome Si fortement électropositif réagit plus vite avec l'atome d'oxygène fortement électronégatif, par rapport à l'atome de carbone moins électronégatif. Les ponts méthylènes sont favorisés à longueurs d'onde supérieures à 280nm. Les ponts éthylènes sont favorisés en dessous de cette longueur d'onde. Delman a observé une réticulation secondaire entre chaînes macromoléculaires à partir de ponts silméthylènes et silethylènes présentée sur la **Figure 12**.

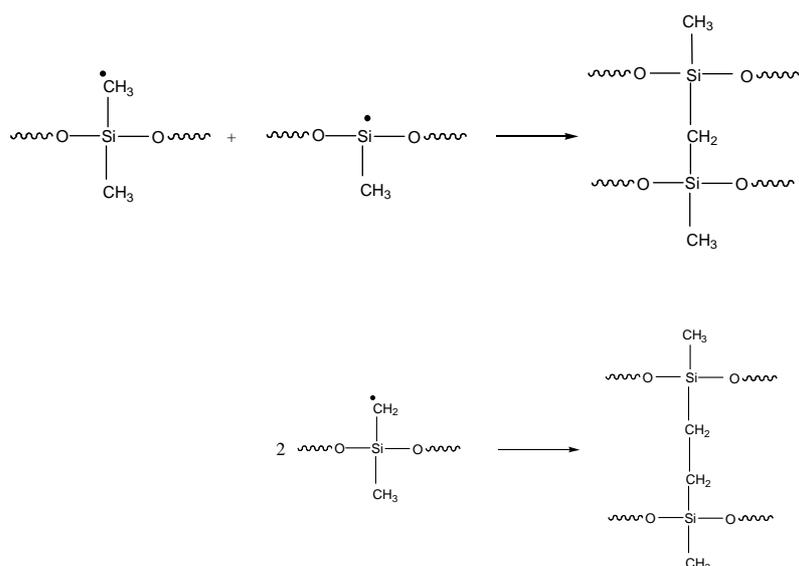


Figure 12 : Réticulation avec formation de structure silméthylènes et siléthylènes

La photo-dégradation entraîne la rupture homolytique des liaisons les plus faibles. Siegel³³ a prouvé la non-solubilité des PDMS lorsqu'ils sont irradiés sous vide à 254 nm ce qui traduit un phénomène de réticulation. Plus récemment Hill³⁴ montre que la radiolyse du PDMS à 303K entraîne la réticulation du polymère avec formation de motif T et Q, ce qui suppose la formation de radicaux Si-O^\bullet suivant une réaction intermoléculaire présentée sur la **Figure 13** :

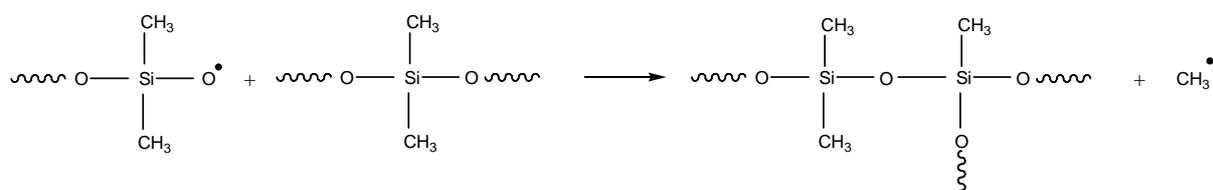


Figure 13 : Mécanisme de réticulation et formation de motifs trifonctionnels

Les travaux de Israeli *et al.*³⁶⁻³⁸ portent sur la photo-dégradation des huiles PDMS avec différents taux de liaisons Si-H, vinyl (dans la chaîne polymère ou aux extrémités), -CH₂-CH₂-, -CH-CH₃-, de groupes méthylphényle ou diphenyl. Dans le cas de silicones avec Si-H, les hydroperoxydes sont formés en premier et résultent de l'attaque radicalaire de la liaison Si-H. Ces hydroperoxydes sont instables et se transforment en silanols. Si le groupe Si-H est localisé en bout de chaîne, la vitesse d'oxydation est plus élevée. Les taux d'oxydation de vinyl-PDMS sont plus faibles que ceux de SiH-PDMS. Des scissions de chaînes et une oxydation directe des groupes de type vinyl sont observées. Les PDMS avec -CH₂-CH₂- ou -CH-CH₃- ont une vitesse d'oxydation similaire au vinyl-PDMS. Le processus de photo-oxydation est une hydroperoxydation des groupes diméthylènes. Une scission des hydroperoxydes conduit à des silanols et des acides carboxyliques. L'ajout du groupe phényl est intéressant pour augmenter la stabilité thermique.

III Techniques et matériaux

III.1 Techniques d'analyses classiques

III.1.1 Chromatographie en phase gaz

III.1.1.1 Principe

La chromatographie en phase gaz (GPC) est une technique de séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition³⁴. Elle est employée généralement pour l'analyse de molécules thermostables. La pièce maîtresse de cette technique est la colonne dans laquelle est enfermé un substrat qui va engendrer le processus de migration différentielle des éléments du mélange à analyser. Un injecteur approprié permet d'introduire le mélange à analyser qui sera ensuite poussé au travers de la colonne grâce à un gaz vecteur. Par la suite, un détecteur permet le repérage des éléments.

II.1.1.2 Appareillage

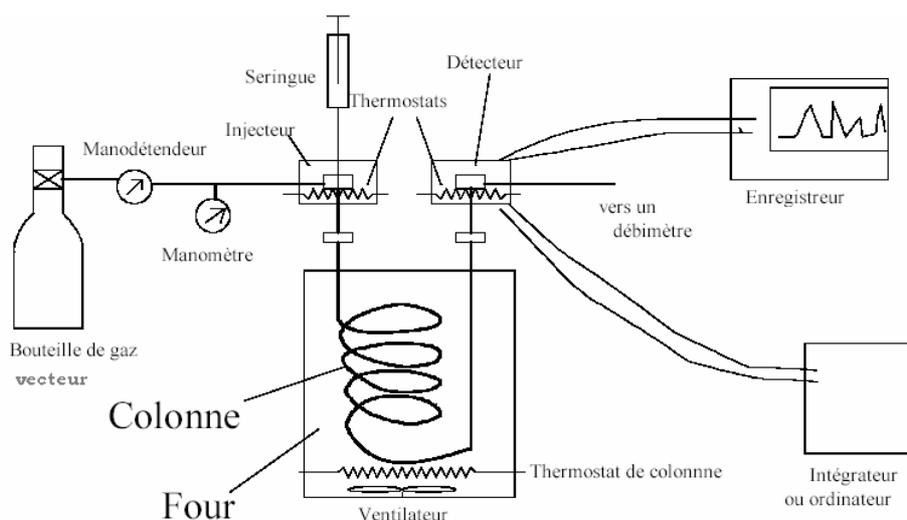


Figure 14 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gaz.

La **Figure 14** met en évidence les différents éléments constituant une chromatographie en phase gaz.

Le four est une enceinte dans laquelle sont placées les colonnes. Il est généralement à bain d'air et pourvu des résistances chauffantes et d'un système de ventilation qui permet le brassage de l'air pour homogénéiser la température. Le programme de température se définit comme suit: 5 minutes à 35°C puis une montée en température de 10°C par minute jusqu'à 225°C et enfin un palier de 10 min à cette température. Le transport des mélanges gazeux à analyser se fait grâce à l'utilisation de gaz vecteur tels que l'hydrogène, l'hélium ou encore l'azote. Dans notre étude nous avons employé l'azote avec un débit de 20ml/min. La solution est injectée sous forme gaz. Le gaz vecteur entre dans une chambre chauffée (70°C), obturée par une pastille d'élastomère appelé septum qui assure l'étanchéité. A l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers de la membrane de telle manière que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée de gaz porteur puis on pousse le piston pour réaliser l'injection. Le volume prélevé d'échantillon est de 2ml. Le détecteur a pour rôle d'analyser les effluents sortant de la colonne en terme de signal électrique enregistrable et constituant un chromatogramme. Leur principe se base sur l'utilisation des propriétés physiques, ou quelques fois chimiques, des solutés. Dans notre étude nous utiliserons un détecteur appelé TCD dont l'analyse repose sur la différence de conductibilité de chaque composant. Le passage des composants va faire varier la tension électrique du pont de Wheatstone. Le détecteur se trouve à une température de 160°C et sous une tension de 130mA. La colonne est le coeur du système, le lieu où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. Le substrat est un produit solide ou un produit liquide fixé sur un solide, introduit dans la colonne. On distingue les colonnes à remplissage, constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydable), de dimensions courantes (diamètre intérieur : 2 à 6 mm ; longueur : 1 à 10 m). Elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granulés, soit de produit adsorbant, soit de produit inactif appelé support imprégné d'un film mince d'un liquide lourd, à faible pression de vapeur, appelé phase stationnaire. Pour l'étude de gaz de très petite taille nous avons dû utiliser une colonne spécifique de type 60/80 Carboxen 1000. Le chromatographe est un appareil Delsi Nermag DN200.

III.1.1.3 Intérêt

La chromatographie en phase gaz permet d'opérer la séparation de composés volatils de mélanges très complexes et une analyse quantitative des résultats à partir d'un volume d'injection réduit. De plus cette méthode nous a permis de détecter des gaz tels que l'acide formique ou le dioxyde de carbone.

III.1.2 Couplage GC-MS

III.1.2.1 Principe

Le couplage entre la GC et une technique d'identification spectroscopique telle que la spectrométrie de masse permet une bonne identification des composés.

Le principe consiste à injecter un mélange en entrée de chromatographie, on obtient un chromatogramme puis une analyse par spectrométrie de masse des gaz ionisés. On obtient pour chaque pic de GC (avec un temps de rétention donné) un spectre de masse permettant de caractériser le composé obtenu.

Le principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée afin, en particulier, d'en déterminer le rapport masse/charge (m/z)⁴¹. Cette technique permet l'identification des molécules par transformation en ions molécules et/ou ions fragments. Fondamentalement un spectromètre de masse contient trois parties: une source de production d'ions qui permet l'ionisation de l'échantillon, un système analyseur des rapports m/z et d'un détecteur.

III.1.2.2 Appareillage

Pour l'analyse des cycles d'oligomères nous avons utilisé un chromatographe Agilent 7890A équipé d'un injecteur splitless. Le gaz vecteur choisi est l'hélium avec un débit 44mL/min. Une colonne capillaire DB-5 MS provenant de Macherey-Nagel (20m*180µm*0,18µm) a été utilisée La colonne fonctionne suivant un programme de température avec une stabilisation à 40°C les 3 premières minutes puis une montée en

température de 8°C par minute jusqu'à 180°C et maintien à l'équilibre pendant 5 minutes. L'injection se fait en mode splitless. Ce mode a été choisi pour l'analyse de composés faiblement concentrés, voire à l'état de trace. En effet, en mode splitless la fuite est d'abord fermée ce qui permet le transfert de l'intégralité des composés en tête de colonne, puis réouverte afin de purger les vapeurs restantes par la fuite. La température de l'injecteur est maintenue à 145°C.

Dans cette étude nous avons utilisé un spectromètre de masse Agilent 5975C, nous avons observé les masses molaires comprises entre 33 et 700 g.mol⁻¹.

III.1.2.3 Intérêt du couplage GC-MS

La chromatographie en phase gaz rend possible la séparation de notre mélange échantillon mais ne nous donne aucun renseignement structural sur les molécules. Le couplage offre les avantages spécifiques des deux méthodes : le pouvoir séparatif de la GC et le pouvoir d'identification de la spectrométrie de masse. En effet les mélanges gazeux attendus après dégradation du polymère sont complexes. Pour comprendre les chemins réactionnels de dégradation il est nécessaire de connaître de manière précise la structure des photo-produits ou des thermo-produits. La combinaison de ces deux techniques complémentaires, est applicable à l'analyse d'un grand nombre de substances, aussi bien gazeuses que liquides.

III.1.3 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

III.1.3.1 Principe

La résonance magnétique nucléaire consiste à établir une interaction entre un rayonnement électromagnétique, d'une fréquence spécifique, et la matière. Tous les noyaux ne répondent pas au signal, cela dépend d'une de leur propriété : le spin nucléaire, grandeur intrinsèque. Le spin nucléaire I se définit comme la résultante des moments cinétiques des protons en plus des neutrons de l'atome. Ils sont quantifiés, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent

prendre qu'un nombre précis de valeurs, au quel est associé un nombre quantique magnétique de spin m_s . Pour un noyau dépourvu de spin, $I=0$, il n'y a qu'un seul état stationnaire possible, dans ce cas la RMN n'est pas applicable. Pour les noyaux de spin $I=1/2$, tels que le proton ^1H , les noyaux ^{13}C , ^{29}Si , il a deux états stationnaires possibles qui correspondent aux deux valeurs du nombre quantique magnétique de spin $m_s=+1/2$ et $m_s=-1/2$. A ce moment de spin il faut adjoindre un moment magnétique nucléaire μ qui est à l'origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire. En effet en présence d'un champ magnétique fort les moments magnétiques des noyaux vont s'orienter parallèlement ou anti parallèlement à ce champ. Ainsi ils vont être répartis en deux populations légèrement différentes sur les états stationnaires de plus basses énergies ($m_s=-1/2$) et de plus hautes énergies ($m_s=+1/2$)⁴²⁻⁴⁴.

III.1.3.2 Appareillage de RMN du solide

Le ^{29}Si est un noyau de spin $1/2$, très peu abondant naturellement (4,70%), possédant un faible rapport gyromagnétique γ et présentant donc une faible sensibilité en RMN. De plus, il possède un temps de relaxation relativement long, qui dans notre étude sera de 24 secondes. C'est pourquoi l'enregistrement de spectres RMN, sur un appareil de type Bruker 300 MHz, du silicium nécessite une durée d'acquisition très longue afin d'obtenir un rapport signal sur bruit exploitable par de nombreuses accumulations (5000 scans). En condition d'observation statique, les spectres obtenus en RMN du Silicium sont élargis par l'ensemble des interactions anisotropiques : déplacement chimique, interactions dipolaires. Physiquement l'échantillon est placé dans un rotor en zircone tournant dans un stator, sur des paliers à gaz à des vitesses de rotation pouvant aujourd'hui atteindre plusieurs dizaines de kHz. Nous vérifions une masse d'échantillon et un volume identique dans le temps.

III.1.3.3 Intérêt

L'un des intérêts majeurs de cette technique est qu'elle fournit des informations structurales à l'échelle locale. Elle apparaît ici comme une technique d'analyse

incontournable pour la compréhension des mécanismes de dégradation issue de phénomènes de réticulation ou encore de coupures de chaînes du polymère considéré.

Les spectres sont réalisés à température ambiante, ce qui évite la dégradation ou la transformation éventuelle des molécules thermosensibles. De plus la RMN étant une technique non destructible, l'échantillon peut être récupéré pour être éventuellement soumis à d'autres analyses.

III.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III.1.4.1 Principe

Avec un calorimètre différentiel, l'échantillon et la référence sont chauffés ou refroidis à une vitesse donnée. Le principe de cette technique, **Figure 15**, consiste à maintenir la même température dans les deux cellules. La puissance qui compense les effets des phénomènes endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors de transitions de phases est proportionnelle au flux de chaleur mesuré.

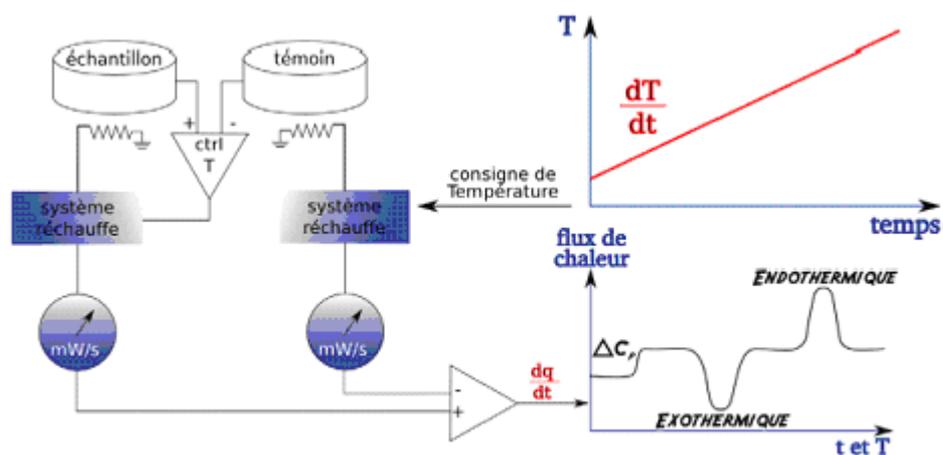


Figure 15 : Principe de mesure par DSC

Lors de l'analyse, le thermogramme enregistré correspond à la variation de la chaleur spécifique à pression constante avec la température exprimée par $\Delta H = mC_p \Delta T$. Sa forme différentielle s'écrit :

$$\frac{dH}{dT} = mC_p \frac{dT}{dt} + f(T,t) \quad (\text{eq. 1})$$

m étant la masse de l'échantillon, C_p représente la capacité calorifique, T la température, H la chaleur, dH/dT le flux de chaleur, dT/dt la rampe de température appliquée et $f(T,t)$ représente les événements thermiques cinétiques. Dans le cas d'un phénomène thermique tel que la transition vitreuse (T_g) la composante cinétique est nulle. En d'autres termes l'application d'une rampe de température élevée se traduira par un faible déplacement de la T_g .

III.1.4.2 Appareillage

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système Mettler Toledo DSC 30. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont respectivement de 10°C/min pour le PDMS à faible masse molaire et de 20°C/min pour le second PDMS. La différence de rampe de température permet, pour le polymère de masse supérieure, une meilleure mise en évidence du phénomène de transition vitreuse. La plage de température s'étend de -150°C à 30°C. Les mesures ont été effectuées sous flux de gaz inerte (azote). Les échantillons ont été placés dans des nacelles hermétiques en aluminium. La référence étant une nacelle identique mais vide. La masse des échantillons était comprise entre 50 et 70 mg.

III.1.4.3 Intérêt

L'analyse des thermogrammes obtenus s'est essentiellement faite sur les phénomènes de transitions vitreuses qui rendent compte de la mobilité des chaînes. Ainsi il est possible de mettre en évidence la réticulation issue du vieillissement du polymère.

III.1.5 Viscosimétrie en solution

III.1.5.1 Principe

La viscosité en solution caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler. La connaissance de la viscosité est fondamentale puisqu'elle donne des informations sur une masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère.

III.1.5.2 Appareillage

Le viscosimètre utilisé illustré **Figure 16** est de type Ubbelohde, c'est un viscosimètre capillaire. Il est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), du tube capillaire (6) avec la sphère de mesure (5), de la sphère des avant-coulants (4) et du vase à niveau (8). Au dessus et en dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires M_1 et M_2 sont imprimées sur le tube (3). Ces marques définissent le volume de contrôle pour les expériences. Le tube capillaire (6) se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous la forme d'un mince film liquide.

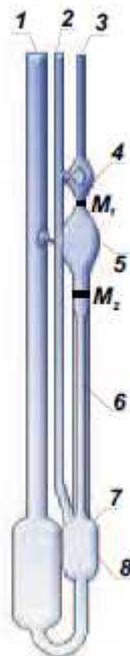


Figure 16 : Schéma d'un viscosimètre d'Ubbelohde : viscosimètre capillaire

D'après la loi de Poiseuille on a une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume donné V à travers le capillaire :

$$\eta_{SP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (\text{eq. 2})$$

où t_0 représente le temps d'écoulement du solvant seul et t le temps d'écoulement de chacune des solutions à différentes concentrations de polymères. Le viscosimètre est placé dans un thermostat maintenu à température constante, dans notre cas à 27°C. On mesure le temps d'écoulement d'un volume constant V défini par deux traits de repères (M1 et M2) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.

III.1.4.3 Intérêt

La détermination expérimentale de la viscosité constitue une technique répandue en chimie macromoléculaire pour caractériser différents lots de polymères. Les données expérimentales sont, de plus, très rapidement exploitables. La mise en solution d'un échantillon de polymère s'accompagne, en effet, d'un accroissement important de la viscosité du solvant, même lorsque le soluté se trouve en faible quantité. La viscosité ainsi obtenue permet de caractériser le polymère en solution. Outre la détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique en bon solvant, la mesure de l'accroissement de la viscosité permet d'accéder aux dimensions moyennes de la chaîne macromoléculaire en solvant limite.

III.2 Techniques de vieillissement

III.2.1 Technique de Photo-vieillissement accéléré

Les irradiations sont réalisées dans des enceintes SEPAP 12-24 permettant de reproduire et d'accélérer les processus du photo-vieillissement naturel⁴⁵. Ce dispositif a été mis au point au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de Clermont-Ferrand⁴⁵⁻⁴⁷. Les sources lumineuses émettent une lumière de longueurs d'ondes comprises

entre 290 et 490 nm ce qui constitue un des principaux facteurs d'accélération. L'enceinte de photo-vieillessement se présente sous la forme d'un parallélépipède, chacun des angles possédant une lampe à vapeur de mercure moyenne pression, type MAZDA d'une puissance de 400W. L'enveloppe de ces lampes est en pyrex qui, légèrement vieilli, filtre les rayonnements de longueurs d'onde inférieure à 300 nm. Les échantillons sont disposés sur une tourelle, animée d'un mouvement de rotation uniforme, spécialement étudié pour obtenir une irradiation identique et homogène sur tous les échantillons. La température au niveau des échantillons est contrôlée à 2°C près à l'aide d'une sonde de platine en contact sur un film de polyéthylène.

Les phénomènes de photo-vieillessement sont fortement accélérés. A titre indicatif pour un polyéthylène basse densité, une irradiation d'un jour (c'est-à-dire 24 heures dans cette enceinte à une température régulée à 60°C équivaut à environ douze jours d'exposition à la lumière ambiante à une température ordinaire (avec environ 8 heures d'ensoleillement par jour).

Dans notre étude les échantillons de PDMS se présentant sous la forme de liquide plus au moins visqueux, seront irradiés au travers de vials en pyrex hermétiquement fermés disposés sur la tourelle au nombre de vingt. La température d'essai sera prise à 40°C.

III.2.2 Technique de thermo-dégradation

Les traitements thermiques effectués sur nos polymères seront réalisés à l'étuve, et à l'abri de la lumière, à la température de 150°C. Le contrôle de température s'effectue grâce à des thermocouples et permet une maîtrise à plus ou moins 1°C. Le but de notre travail étant de définir les mécanismes réactionnels de dégradation naturelle des PDMS il a fallu identifier une température représentative d'un tel vieillissement.

III.3 Matériaux utilisés

Les PDMS utilisés sont de masses molaires bien différentes. Le premier a une très faible masse molaire moyenne ($M_w=500 \text{ g.mol}^{-1}$) et nous servira de molécule modèle. Le second de masse molaire moyenne plus élevée ($M_w=100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) est beaucoup plus représentatif des chaînes macromoléculaires attendues dans les polymères. Par la suite nous

les définirons par PDMS 500 et PDMS 100M pour simplifier l'écriture. La composition chimique du squelette macromoléculaire de ces deux molécules est identique; elles se différencient par leur extrémités constituées de terminaisons silanols (Si-OH) pour le premier et de terminaisons triméthylsilyl (Si(CH₃)₃) pour le second. De simples analyses infra rouge ont permis d'identifier la nature de ces terminaisons comme nous pouvons le constater sur la **Figure 16**.

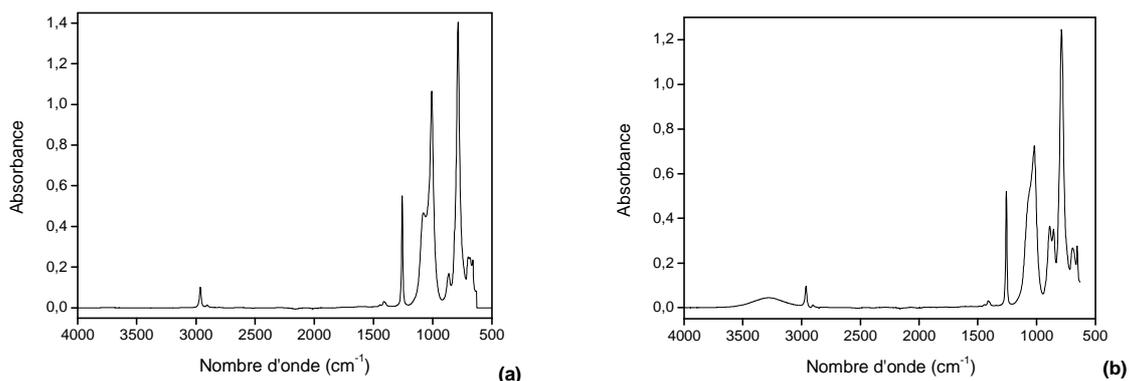


Figure 17: Spectre HATR-IRTF du PDMS 100M (a) et du PDMS 500 (b) pris dans leur état initial

La **Figure 17(a)** présente le spectre IR de référence du PDMS 100M, on observe les bandes caractéristiques des polydiméthylsiloxanes¹⁻⁸. Elles peuvent être classées en quatre groupes :

- les modes de vibrations impliquant exclusivement les groupements méthyles : les modes d'élongation $\nu(\text{CH})$ forment un ensemble entre 2905 et 2962 cm^{-1} tandis que les modes de vibrations correspondant à la déformation $\delta(\text{CH}_3)$ sont centrés à 1446, et 1412 cm^{-1}

- les modes d'élongation antisymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$, qui se présentent sous la forme d'un pic intense accompagné d'un épaulement, apparaissent entre 1008 et 1078 cm^{-1} . Ils sont attribués aux fonctions siloxanes

- les bandes d'absorption impliquant les liaisons Si-C avec tout d'abord un bande intense à 785 cm^{-1} due à la déformation « rocking » Si-CH₃. Ensuite nous avons un mode d'élongation à 864 cm^{-1} avant de rencontrer une bande significative à 1257 cm^{-1} correspondant à une vibration « bending ».

Sur la **Figure 17(b)** représente le spectre IR du PDMS 500. On retrouve l'ensemble des bandes de vibration caractéristique des PDMS. Toutefois il vient s'ajouter une large bande

d'absorption entre 3200 et 3700 cm^{-1} qui confirme la présence de groupement silanol (Si-OH) constituant les terminaisons de chaînes du PDMS 500.

Pour confirmer ce premier résultat une analyse en RMN Si^{29} de chacun des PDMS a été menée est présenté sur la **Figure 18**.

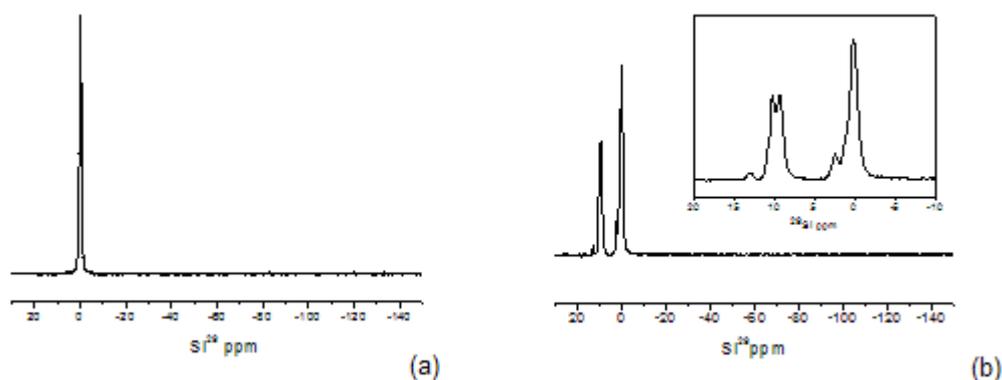


Figure 18 : Spectre RMN Si^{29} du PDMS 100M (a) et du PDMS 500 (b) pris à l'état initial

La **Figure 18(a)** met en évidence un déplacement chimique à 0 ppm qui est attribué à la structure $[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]$. On ne remarque aucun déplacement chimique issu de la présence de groupements terminaux $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Au vue de la taille des chaînes, soit une moyenne de 1370 motifs $[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]$ par chaînes, on peut dire qu'ils restent factuels. La **Figure 18 (b)** présente les différentes bandes de résonance à l'issue de l'analyse RMN Si^{29} du PDMS 500. Ce polymère est de faible taille et rassemble environ sept motifs $[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]$ par chaîne. Sa géométrie, essentiellement l'angle de valence des liaisons Si-O-Si, ainsi que l'effet des bouts de chaînes doivent être considérées pour pouvoir attribuer l'ensemble des bandes de résonance.

L'intérêt d'un tel choix se justifie dans le fait que le polymère à faible masse molaire sert de lien avec la modélisation. Tandis que le PDMS à plus haute masse moyenne est représentatif pour une application industrielle.

IV Approche expérimentale de la dégradation thermique et/ou photochimique du PDMS

IV.1 Analyse de la dégradation de PDMS à court terme

Un couplage spectroscopie FTIR et vieillissement in-situ a été mis en place pour une étude sur des élastomères. Ce dispositif original permet de caractériser les gaz issus de la dégradation des polymères et combine une irradiation, un four et une analyse IR en direct. La **Figure 19** montre la cellule gaz utilisée. Cette cellule est disposée dans un four dont la gamme de température est de l'ambiante à 220°C. Ce four est installé dans le compartiment échantillon du spectromètre IR (Nicolet Thermo Optek Nexus). La cellule est mise sous balayage d'azote pour purge, puis sous balayage d'oxygène (30 ml/min). L'irradiation in-situ est fournie par un générateur de lumière Hamamatsu équipé d'une source Lightningcure L6 Xe/Hg moyenne pression. Une fibre optique est positionnée devant la cellule hermétique où se trouve l'échantillon polymère. Le spectre de la source est fourni en **Figure 20**. La lumière est filtrée au travers d'un disque en saphir. Ainsi les longueurs d'onde obtenues sont supérieures à 300 nm, ce qui constitue un vieillissement accéléré mais représentatif d'un vieillissement naturel en extérieur. Plusieurs intensités peuvent être choisies. Nous testerons 0,52 – 0,74 et 0,98W. Le dispositif dans le compartiment échantillon du spectromètre IR est présenté en **Figure 21**.

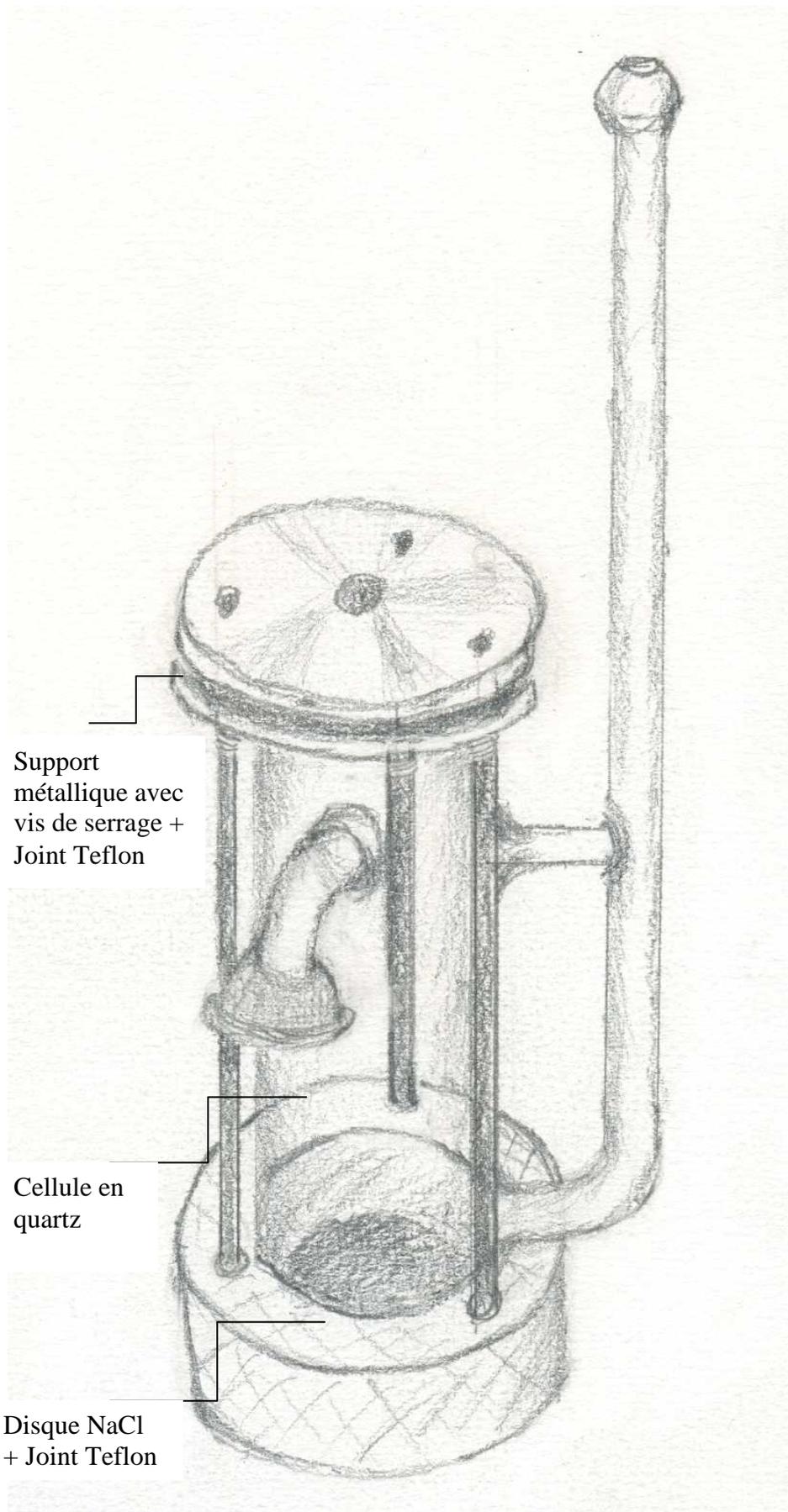


Figure 19 : Schéma de la cellule gaz.

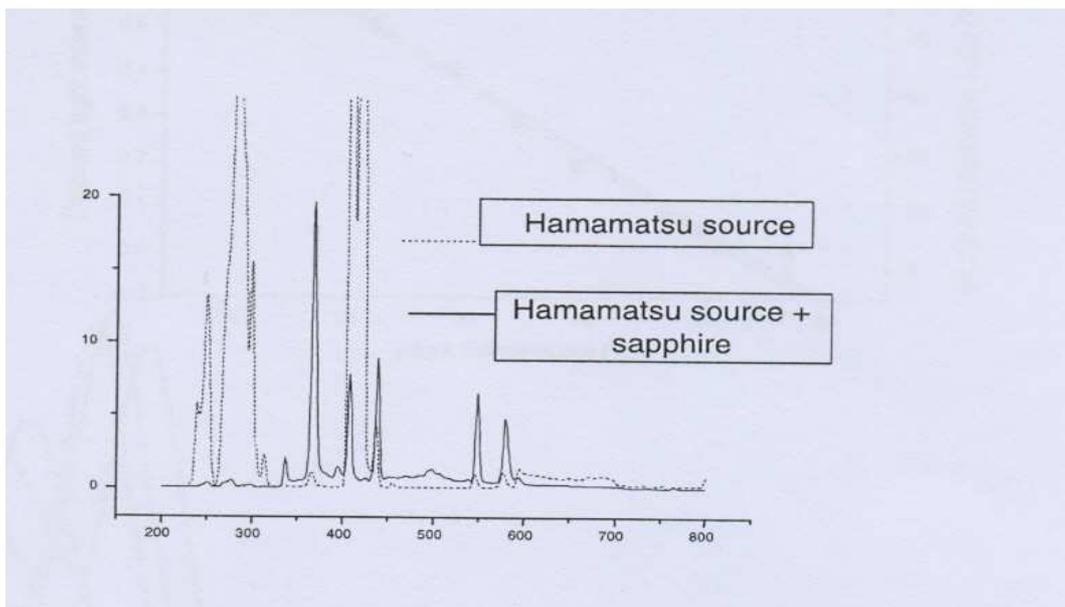


Figure 20 : Spectre de la source du générateur de lumière UV-visible

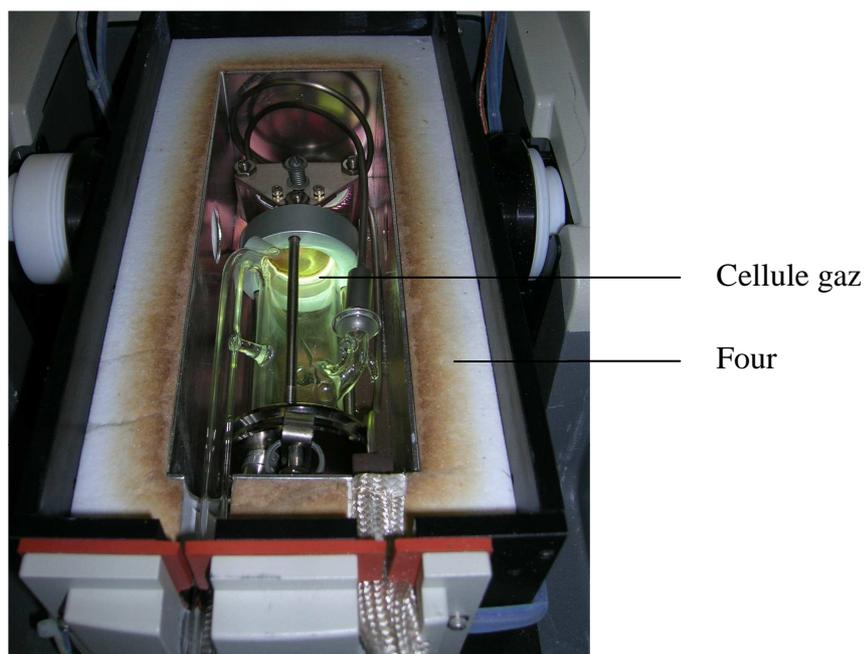


Figure 21 : Dispositif expérimental avec four et cellule gaz dans le compartiment du spectromètre IR.

L'échantillon à caractériser peut être liquide ou solide. L'échantillon liquide (3 à 5g) est mis dans une nacelle rectangulaire adaptée à la taille de la cellule gaz. L'échantillon solide est positionné sous forme de film mince (100 microns environ) plaqué sur la paroi interne

cylindrique de la cellule gaz, ou placé sur la fenêtre NaCl de côté dans la cellule gaz. Dans ce dernier cas on analyse les gaz et le film solide. Des essais préliminaires sur un polybutadiène ont permis de mettre au point le couplage. L'étanchéité de la cellule a été vérifiée en introduisant un alcane dans un flacon relié à la cellule gaz. Après équilibre thermodynamique à température ambiante ou 60°C, nous réalisons les spectres IR des gaz au cours du temps. La quantité de 2-methyl-butane reste constante.

Après validation de la cellule gaz le suivi analytique a été réalisé sur les deux PDMS de l'étude. L'influence de l'intensité de la lumière et celle de la température ont été étudiées pour le PDMS 100M. La température est fixée à 90°C pendant 320 minutes. Trois intensités sont comparées 0,52 puis 0,74 et 0,98W. Les spectres IR obtenus sur la **Figure 22** montrent principalement une émission de dioxyde de carbone (2330 cm^{-1}) et de monoxyde de carbone (2130 cm^{-1}). Des oligomères DMS sont également présents avec les bandes entre 860 et 1260 cm^{-1} , puis 2940 cm^{-1} . L'émission de CO et CO₂ est plus élevée lorsque l'intensité de la lumière est plus haute. A 0,52W la production de CO est négligeable. La production de CO₂ est faible et non linéaire en fonction du temps d'exposition (**Figure 23**). La production de CO à 0,74W et 0,98W est plus importante et correspond à une relation linéaire donnée sur les **Figures 24 et 25**.

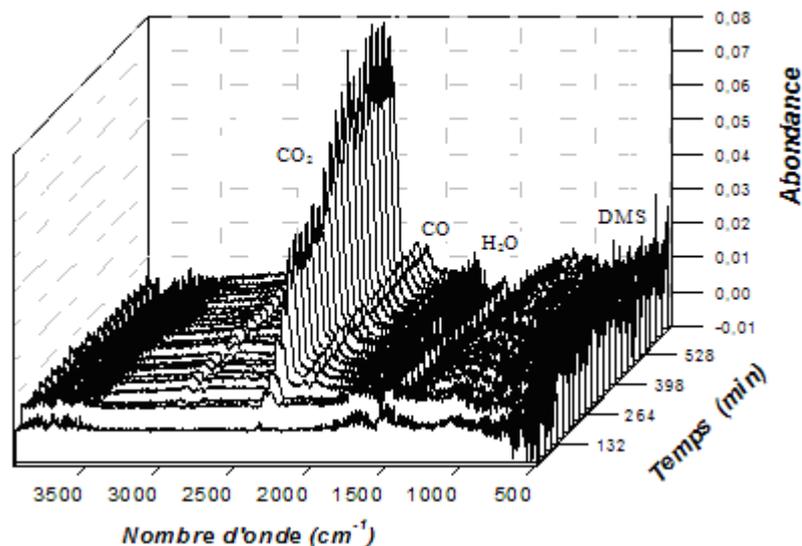


Figure 22 : Spectres IR des gaz obtenus pour un échantillon PDMS 100M (90°C, 0,98W).

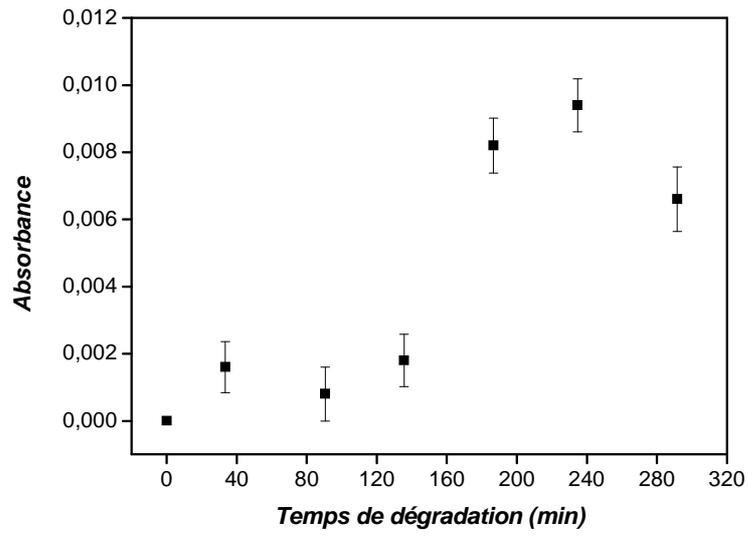


Figure 23 : Production de CO₂ pour PDMS 100M (0,52W; 90°C).

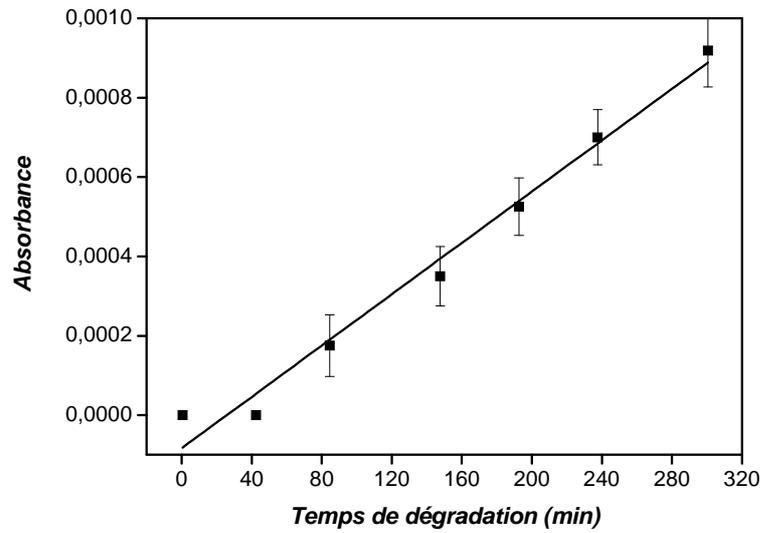


Figure 24 : Production de CO pour PDMS 100M (0,74W; 90°C)

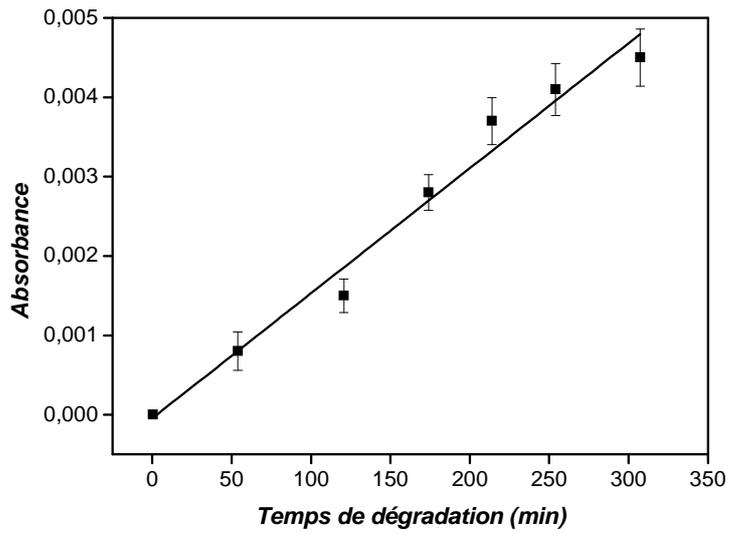


Figure 25 : Production de CO pour PDMS 100M (0,98W ; 90°C)

Une autre analyse à 150°C et 0,98W montre une augmentation rapide de la production de CO et CO₂ pour les 100 premières minutes. Une stabilisation de la quantité de CO et CO₂ est ensuite identifiée (**Figures 26 et 27**).

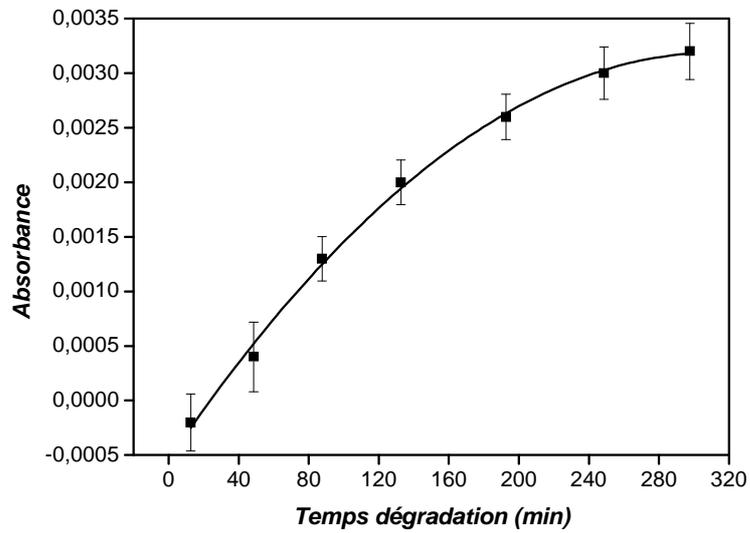


Figure 26 : Production de CO pour PDMS 100M (0,98W; 150°C).

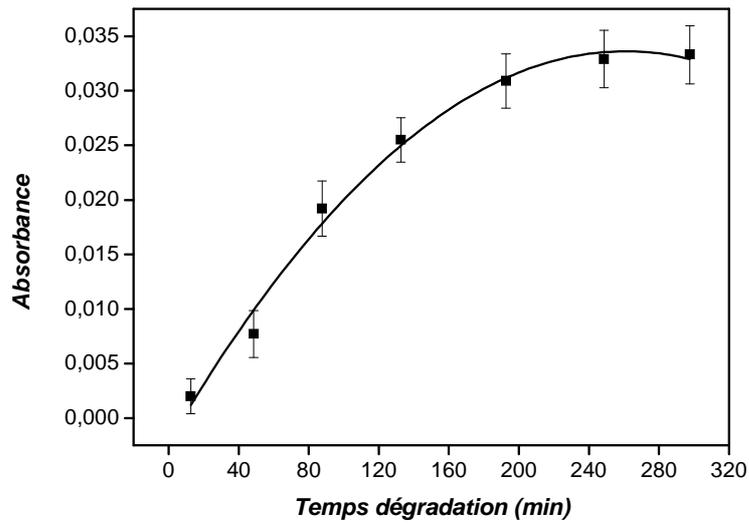


Figure 27 : Production de CO_2 pour PDMS 100M (0,98W; 150°C).

La caractérisation du PDMS 500 a été faite à 50°C et 0,98W pour 320 minutes. Au-delà de cette température des phénomènes de condensation se produisent sur la paroi de la cellule. La **Figure 28** montre la production de CO. L'émission de CO et CO_2 est linéaire en fonction du temps et tout à fait élevée en comparaison avec le PDMS 100M (un facteur de 2,5 est calculé).

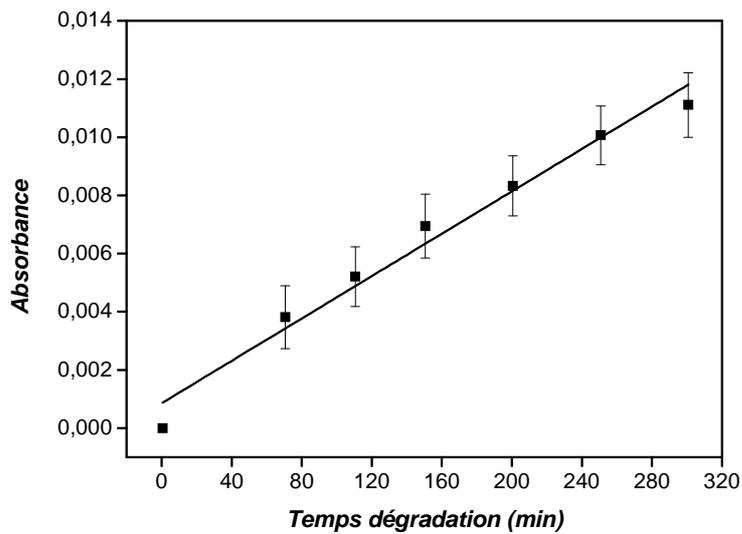


Figure 28 : Production de CO pour PDMS 500 (0,98W; 50°C).

Ces résultats sont complémentaires aux études IR sur PDMS (100 000 g/mol) à l'état solide ou liquide. Aucune oxydation n'est observée lors de vieillissements thermique ou photochimique pendant 10000 heures.

Le couplage permet d'évaluer rapidement le niveau d'oxydabilité ou de durabilité des matériaux soumis à un vieillissement thermique et/ou photochimique. Les analyses sont réalisées pendant 180 minutes à 320 minutes. On valide l'influence de la température et de l'intensité d'irradiation sur le comportement à court terme des PDMS. La production de gaz CO et CO₂ est accélérée sous une irradiation de 0,98W. Une analyse cinétique, par régression linéaire, de la production de CO donne le **Tableau 2** suivant :

Mw	T (°C)	P (W)	k_{moyen} (L/mol/min)
500	50	0,98	5.10^{-6}
100 000	90	0,98	1.10^{-5}
100 000	90	0,74	3.10^{-6}

Tableau 2 : Constantes cinétiques moyennes de formation du monoxyde de carbone

Nous chercherons par la suite à expliquer le mécanisme de formation des gaz CO, CO₂, H₂O et DMS.

IV.2 Analyse de la dégradation de PDMS à plus long terme

IV.2.1 Etude par GC-MS de la dégradation

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé le système GC-MS pour l'identification des composés issus de la dégradation du polydiméthylsiloxane. Après vieillissement thermique il s'agit généralement d'oligomères cycliques, qui peuvent être sous forme gazeuse. La taille de ces cycles étant très petite, ils peuvent diffuser au travers de la phase liquide. Il est donc impératif de pouvoir analyser la phase gaz au fur et à mesure du thermo-vieillissement grâce à l'utilisation de vials fermés hermétiquement. L'ensemble des résultats obtenus en GC-MS concerne les échantillons qui subissent une agression thermique (150°C) ou

lumineuse ($\lambda \geq 300$ nm). La reproductibilité des résultats et l'évolution dans le temps de la composition du mélange gazeux ont été vérifiées.

IV.2.1.1 Thermo-dégradation du PDMS 500

Avant vieillissement accéléré le PDMS 500 comprend déjà une quantité non négligeable de cycles D3, D4 et D5 en phase gaz. Un facteur de 5 est calculé entre le temps initial et un temps de vieillissement de 750 heures.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la phase gaz de notre échantillon dont la composition est détaillée **Figure 29** pour un temps de 750 heures de vieillissement thermique.

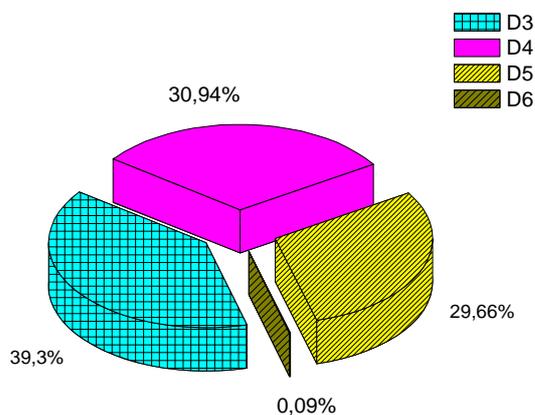


Figure 29 : Produits issus de la phase gaz d'un échantillon PDMS 500 pour $T=750$ heures.

En phase gaz nous avons détecté des oligomères cycliques à trois, quatre, cinq ou six motifs $[(CH_3)_2Si-O]_n$. Nous remarquons que les cycles d'oligomères à trois motifs, D3, sont sensiblement majoritaires, ils constituent plus de 39% des thermo-produits volatils. En effet les cycles à quatre ou cinq motifs, D4 et D5, assurent respectivement 31% et 30% de la composition de la phase gaz. Enfin nous décelons une très faible quantité de cycles à six motifs, à hauteur de 0,09%.

Après cette première approche, nous avons voulu connaître l'évolution des oligocycles au cours du vieillissement.

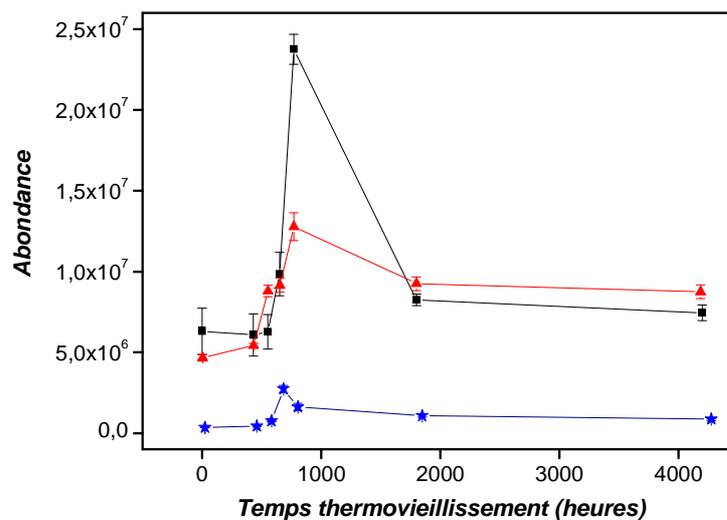


Figure 30 : Evolution de l'abondance des cycles D3 (■), D4 (▲) et D5 (*) dans la phase gaz.

La **Figure 30** met en évidence une accumulation du nombre de cycles en phase gaz à partir de 430h de thermo-vieillissement à 150°C. La production de cycles trimère et tétramère est similaire, bien que les proportions restent différentes, avec un point culminant qui est atteint au bout de 750h. Cet accroissement correspond à une augmentation de 80% de la quantité de D3 et de 66% de la quantité de D4. Ce dégagement gazeux sera nettement ralenti jusqu'à 1800h, ensuite nous connaissons une phase constante. Le cheminement observé pour la formation de cycle en D5 est sensiblement le même. Nous pouvons dire que les thermo-produits volatils qui traduisent la transformation du polymère lors de sa dégradation ne sont observés qu'au bout de 430h de thermo-oxydation. Toutefois il est nécessaire d'analyser la phase liquide pour connaître avec exactitude la quantité d'oligomères cycliques réellement produite. Il est certain que tous les cycles n'ont pas diffusé notamment ceux de plus grande taille.

La **Figure 31** représente la répartition des thermo-produits au sein de la phase liquide.

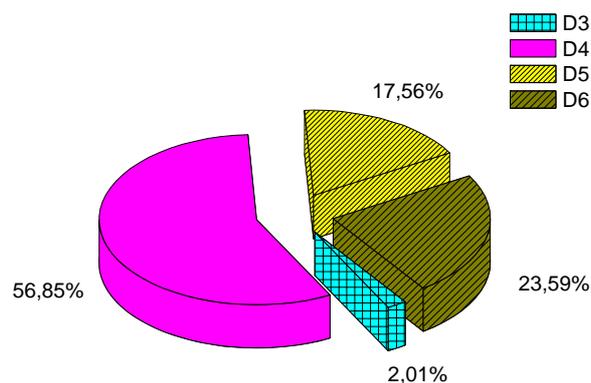


Figure 31 : Partage de la phase liquide des produits issus du processus de thermo-oxydation.

Nous retrouvons la même nature de cycles décrits précédemment dans la phase gaz mais dans des proportions bien différentes. En effet les cycles en D4 sont largement majoritaires et s'imposent à près de 57%. Tandis que les D3 ne représentent que 2% de la phase liquide, étant de petits cycles ils passent facilement en phase gaz. Les cycles en D5 et D6 contribuent respectivement à 18% et 24% pour le mélange liquide.

Comme auparavant nous nous sommes intéressés à l'évolution des cycles présents de manière significative dans la phase liquide.

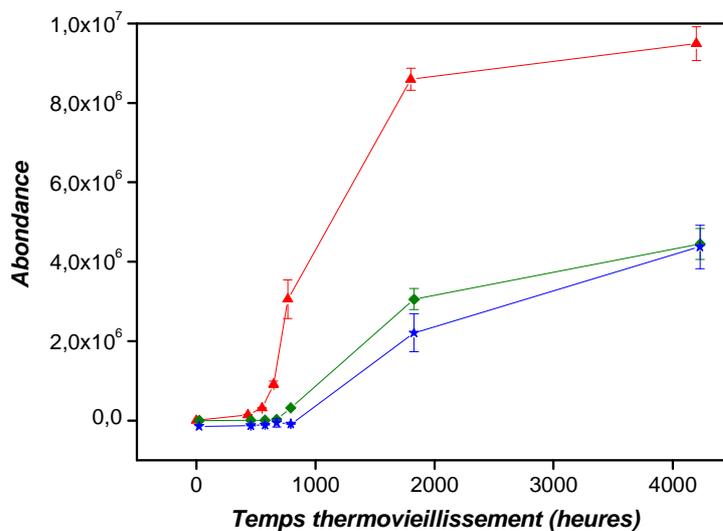


Figure 32 : Evolution de la quantité de cycles D4 (▲), D5 (∗) et D6 (◇) dans la phase liquide. Sur la **Figure 32** on remarque que l'apparition de cycle se fait à partir de 560h. L'ensemble de la production connaît une forte ascension entre 560h et 1800h de thermo-oxydation, particulièrement dans le cas des D4. Au delà de 2000h la formation de thermo-produits est ralentie mais la production de cycle à quatre motifs reste toujours très majoritaire.

Si l'on additionne tous les thermo-produits obtenus en phase gaz et en phase liquide il nous est alors possible de connaître la classification des oligomères cycliques provenant des mécanismes de dégradation du polymère.

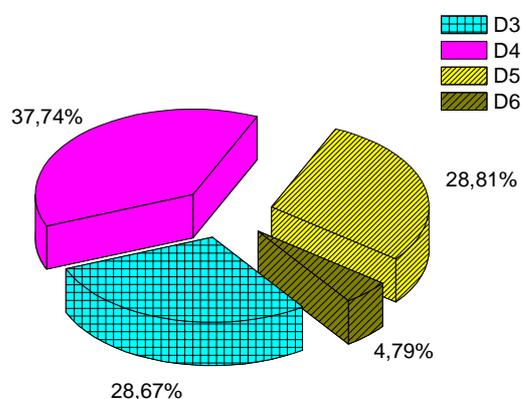


Figure 33 : Répartition totale de cycles lors du thermo-vieillissement du PDMS 500.

La thermo-dégradation des PDMS 500 à 150°C a pour conséquence la formation de cycles. La majeure partie, soit 38% des cycles formés, présente quatre motifs unitaires. Une petite partie, soit moins de 5% est composée de cycles à six maillons. La formation de cycles D6 est due à un repliement de la chaîne linéaire, on rappelle que le PDMS 500 est composée de sept motifs unitaires terminés hydroxyle, de plus les PDMS ont la particularité de posséder des chaînes flexibles. Les cycles en D3 et D5 sont formés dans des proportions équivalentes.

Lors de l'analyse GC-MS de la phase liquide du PDMS 500, nous avons pu détecter un certains nombres de taille de cycle différents, voir **Figure 33**. Toutefois ces produits issus de la thermo-dégradation (non détectés dans l'échantillon initial) représentent moins de 1%.

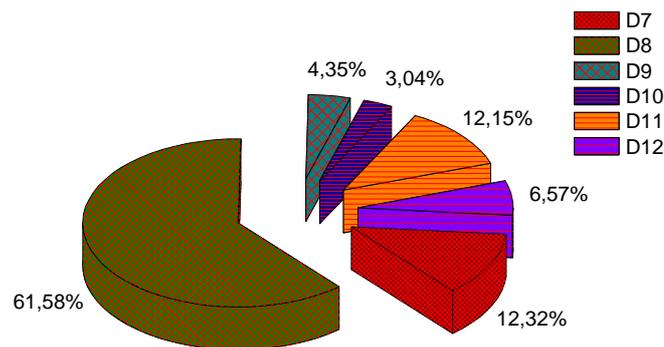


Figure 34 : Production de cycles de grande taille observés dans la phase liquide.

D'après ces résultats, **Figure 34**, la taille de chacun des cycles est supérieure à sept motifs. Il semblerait que la thermo-dégradation facilite donc la polycondensation pour un petit pourcentage.

IV.2.1.2 Photo-dégradation du PDMS 500

Nous allons maintenant nous intéresser au vieillissement photochimique du PDMS 500. La stratégie de l'étude sera la même que précédemment.

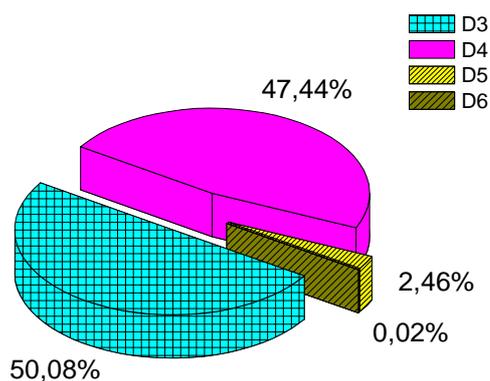


Figure 35 : Distribution de cycles en phase gaz produits sous irradiation.

Le phénomène observé **Figure 35** montre qu'en phase gaz, lorsque le PDMS 500 est photo-dégradé, il apparaît essentiellement des cycles à trois et quatre motifs. On détecte une faible proportion de cycles à cinq et six motifs. Sur la **Figure 36** nous avons suivi l'évolution de la production des cycles dominant cette phase. On peut remarquer des changements brutaux dans le processus de formation des cycles. Les premières heures de photo-dégradation du polymère n'engendre pas de cycles supplémentaires. Un bond de 56% dans la production de cycles en D3 est obtenu lorsque le PDMS a atteint 550h de vieillissement. Cette constatation, pour les cycles en D4, est observée plus tard c'est-à-dire au terme de 884h de photo-dégradation mais révèle une augmentation de 75%. On note une chute importante du nombre de cycles en D4 présents dans la phase gaz entre 884h et 2000h de dégradation. On remarque aussi une baisse de la production de D3 qui survient dès 550h de vieillissement et qui dure jusqu'à 884h avant d'aborder une nouvelle croissance. Au-delà de 2000h les cycles en D3 et D4 connaissent une évolution plus progressive et dans de semblables proportions.

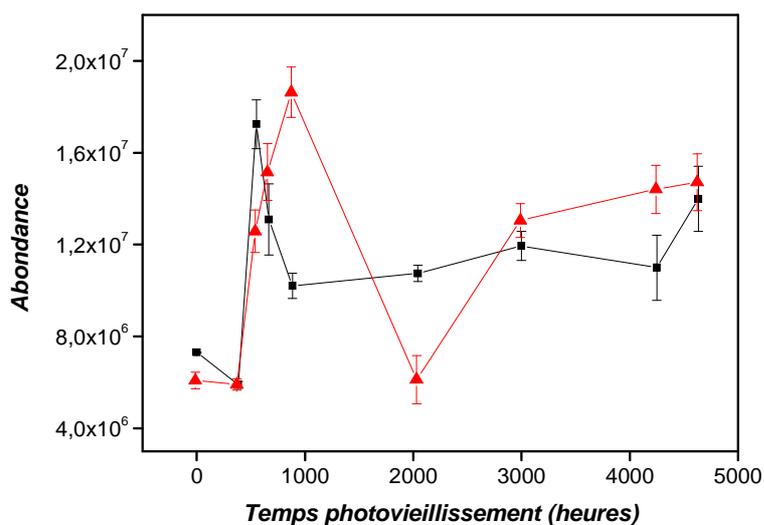


Figure 36 : Evolution de la quantité de cycle D3 (■) et D4 (▲) dans la phase gaz.

En phase liquide, comme nous le montre la **Figure 37**, les cycles en D4 sont présents à hauteur de 43%. Les cycles en D5 font une apparition remarquée puisqu'ils constituent 44% de la phase liquide. Quant aux cycles en D3 et D6 leur apparition est discrète, à hauteur de 6,3% chacun dans le mélange d'oligomères.

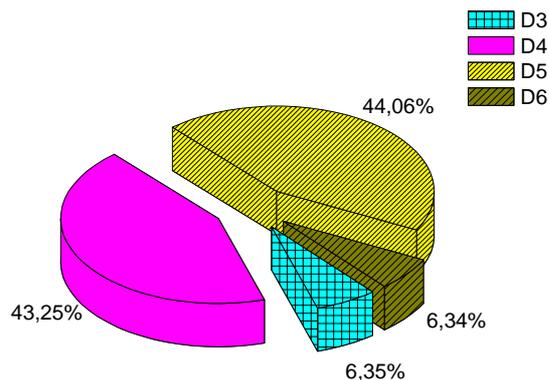


Figure 37 : Distribution des cycles produits en phase liquide sous irradiation.

La **Figure 38** montre comment évolue la formation des cycles à quatre et cinq motifs. L'accumulation de ces cycles en phase liquide se fait dès le début de la photo-dégradation pour se prolonger jusqu'à 884h dans le cas du cycle D4 et 2043h dans le cas du cycle D5. Pour des temps supérieurs à 3000h la quantité de cycles D4 et D5 reste stable et identique.

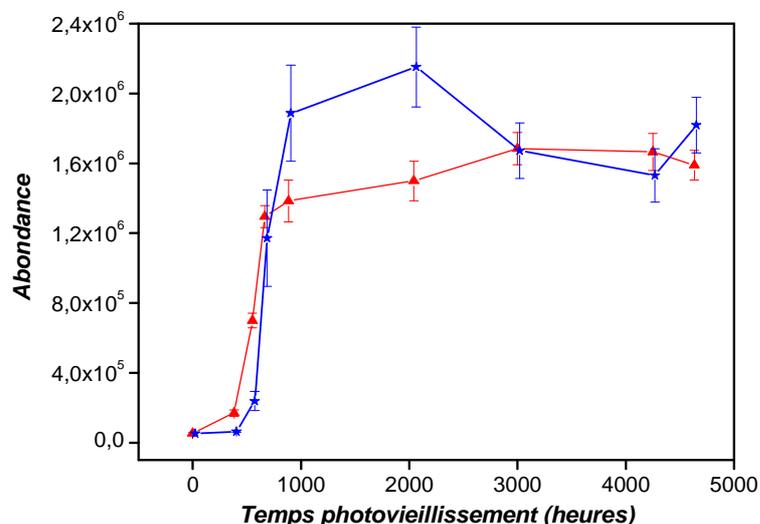


Figure 38 : Evolution de la quantité de cycle D4 (▲) et D5 (*) dans la phase liquide.

Comme précédemment nous avons fait la somme des produits de la phase gaz et ceux de la phase liquide. Nous avons voulu connaître le produit majoritaire qui se forme lors du photovieillissement du polymère. Il est présenté sur la **Figure 39**.

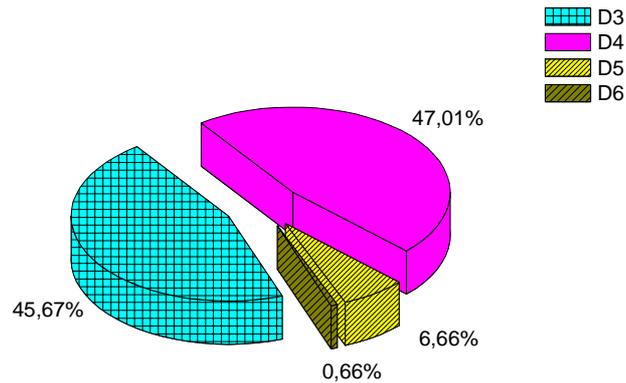


Figure 39 : Production totale de petits cycles lors de la photo-oxydation du PDMS 500.

Une répartition différente de celle obtenue en vieillissement thermique est donnée. La formation de cycles en D3 est supérieure, ils représentent 46% de la production totale de photo-produits (29% en thermo-vieillissement). La production de D4 prédomine avec une représentation de 47% (38% en thermo-vieillissement). Il est intéressant de noter la faible participation des D5, et d'autant plus pour les D6, dans les mécanismes de photo-dégradation du PDMS 500. La quantité globale de gaz formés est plus faible après photo-vieillissement du PDMS 500 pour la phase liquide essentiellement, en comparaison avec le vieillissement thermique. La **Figure 40** rend compte de la production de cycles issus de la dégradation du polymère PDMS 500. La photo-dégradation favorise la formation de petits cycles, tels que les trimères ou tétramères avec une légère domination des cycles en D3 et une quasi absence de cycle en D6. En revanche la thermo-dégradation contribue à une plus grande diversité de taille de cycle. Les cycles en D4 se manifestent en plus grand nombre tandis que l'abondance des cycles en D3 et en D5 est semblable. La thermo-oxydation ouvre la voie à la formation de grands cycles, ce qui se traduit par la détection de cycles en D6. Les deux voies de vieillissement engendrent la formation de cycles oligomères différents.

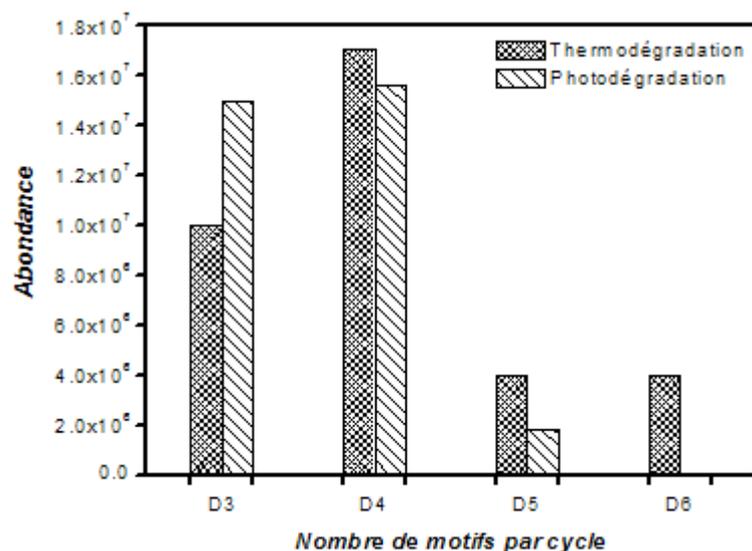


Figure 40: Comparaison sur la formation des cycles entre thermo-dégradation et photo-dégradation pour PDMS 500 et à un temps donné (4000h).

V.2.1.3 Thermo-vieillessement du PDMS 100M

La **Figure 41** présente la répartition des cycles en phase gaz produits lors de la thermo-oxydation du PDMS 100M. La production des cycles en D4 est écrasante, elle constitue les trois quarts des thermo-produits volatils. Le dernier quart correspond aux cycles à trois motifs. Nous avons pu détecter l'existence de plus grands cycles, à cinq ou six motifs mais en très faible quantité.

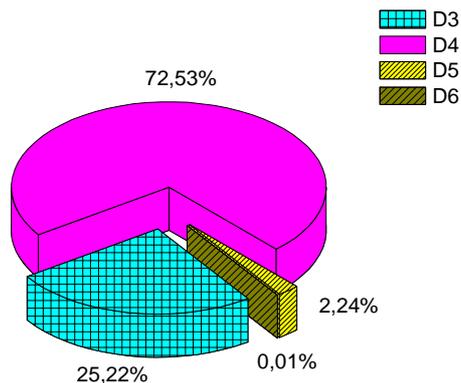


Figure 41 : Distribution des cycles produits en phase gaz durant le processus de vieillissement thermique.

Comme dans l'étude du PDMS 500 nous nous sommes intéressés à l'évolution de la formation de ces gaz en fonction du temps de thermo-dégradation, ce qui nous amène à considérer la **Figure 42**.

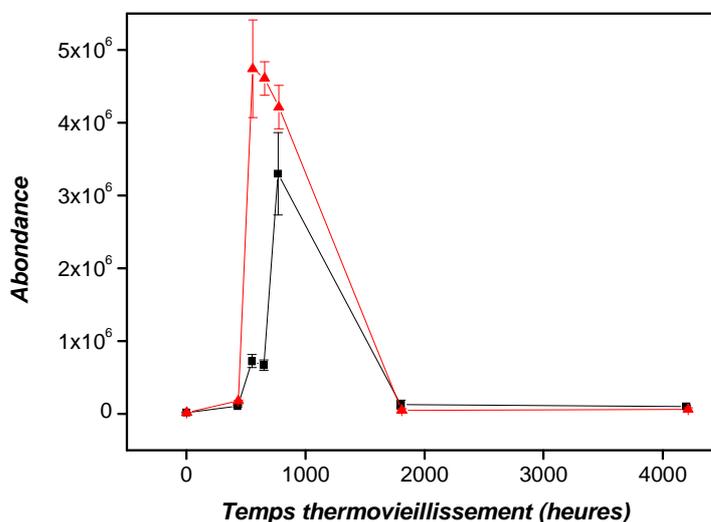


Figure 42 : Evolution de la quantité de cycle D3 (■) et D4 (▲) dans la phase gaz

On distingue une croissance rapide des D3 et D4 à partir de 430h de thermo-dégradation. Les trimères subissent un net ralentissement d'apparition en phase gaz à compter de 560h pour ne

plus jamais réapparaître. La production de cycles en D4 décline bien avant 560h mais ne se stoppe jamais, bien au contraire on remarque une nouvelle accumulation à partir de 1800h. Les conditions expérimentales ne nous ont pas permis d'analyser la phase liquide du PDMS 100M. La taille des molécules présentes est trop importante. On note que la quantité de gaz DMS produits est plus faible pour le PDMS 100M par rapport au PDMS 500 (un facteur 5 est calculé).

La **Figure 43** montre que les cycles D4 sont typiques de la phase gaz après photodégradation du polymère et représentent une proportion de 60%. Toutefois il demeure une grande partie de cycles D3, soit 39%. Enfin l'analyse révèle la présence à l'état de trace de cycles D5 mais l'absence totale de cycle de plus grande taille pour la phase gaz.

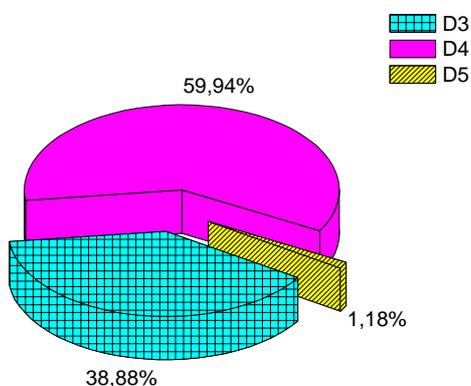


Figure 43 : Distribution des cycles produits en phase gaz sous irradiation.

La variation de la concentration des cycles D3 et D4, **Figure 44**, reste très importante. Nous observons successivement une forte croissance de la production de cycles, entre 382h et 552h de photo-dégradation puis une chute absolue d'accumulation en phase gaz entre 552h et 884h qui se traduit par une absence totale de mélange gazeux jusqu'à 2000h. Au-delà il réapparaît des D3 et D4 mais il semblerait que la formation de cycle à quatre motifs devienne prépondérante dans le processus de dégradation du polymère.

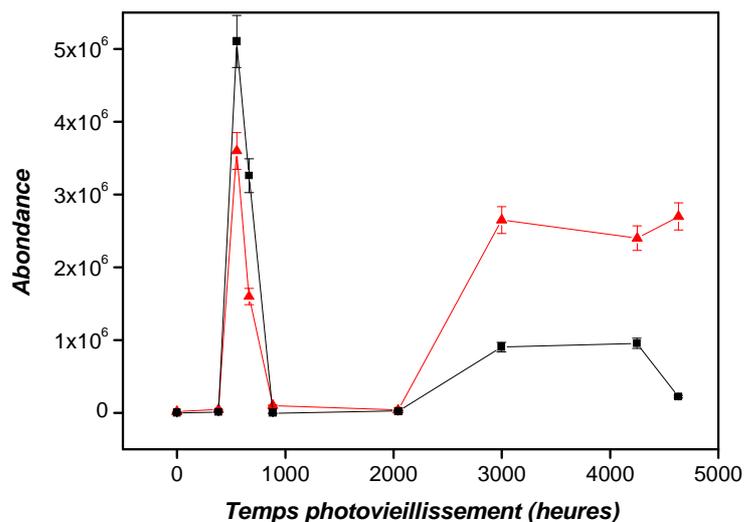


Figure 44 : Evolution de la quantité de cycle D3 (■) et D4 (▲) en phase gaz.

D'après les analyses réalisées en GC-MS nous sommes en mesure de confirmer la formation de cycles à partir des chaînes linéaires de PDMS 500 ou 100M. Les quantités de gaz sont supérieures pour le PDMS 500. Dans ce contexte nous pouvons penser que la dégradation thermique ou photochimique des PDMS a pour conséquence des scissions de chaînes, c'est-à-dire rupture des liaisons Si-O. Pour apprécier l'évolution de la masse molaire viscosimétrique du polymère et de la conformation des macromolécules, nous exposons par la suite les résultats recueillis lors des mesures de viscosimétrie intrinsèque sur les échantillons précédemment analysés en GC-MS.

IV.2.2 Viscosimétrie

Nous examinons en premier l'évolution de viscosité du PDMS 500 lors d'un vieillissement thermique.

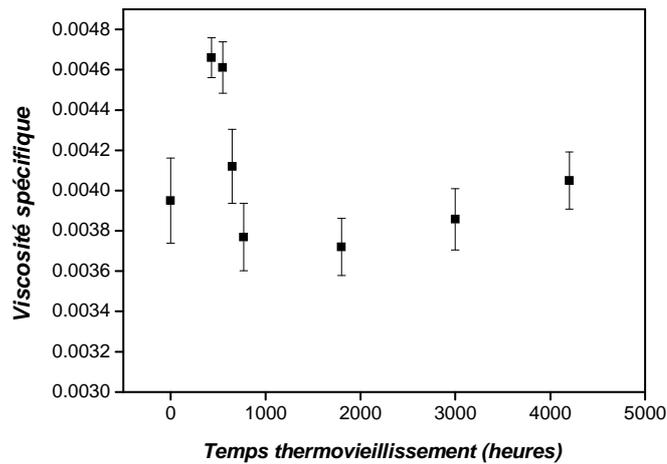


Figure 45 : Evolution de la viscosité spécifique du PDMS 500 lors d'un vieillissement thermique.

D'après la **Figure 45** la viscosité du PDMS 500 augmente de 13,3% après 430h de dégradation ce qui traduit une densification du milieu liquide. Ensuite une baisse progressive de la viscosité est amorcée, elle retrouvera quasiment sa valeur initiale après 900h de vieillissement. Par la suite on note une évolution linéaire et de nouveau croissante de la viscosité au fur et à mesure de la thermo-oxydation. Les résultats obtenus en GC-MS ont montré une formation importante de cycles entre 430h et 2000h de vieillissement. Cette analyse met en évidence le fait que la thermo-dégradation à 150°C implique différents processus de restructuration du matériau. Le pourcentage faible de cycles de grande taille peut être lié à cette légère augmentation de viscosité.

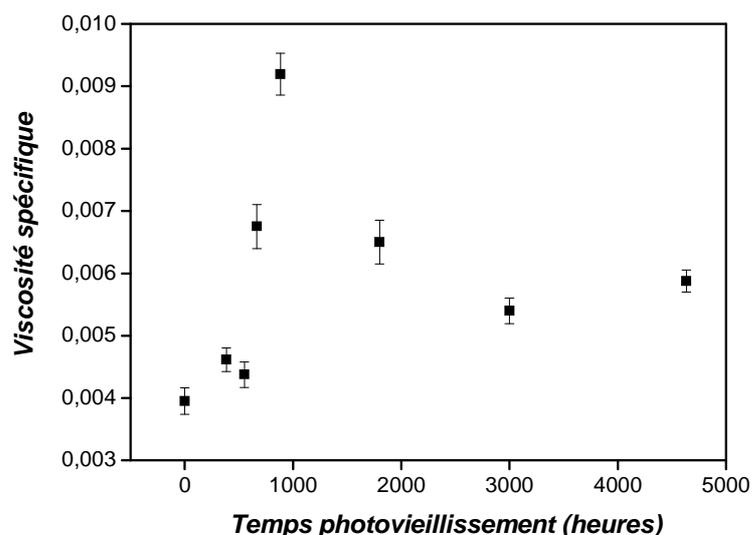


Figure 46 : Evolution de la viscosité spécifique du PDMS 500 sous irradiation.

La **Figure 46** met en évidence le fait que le photo-vieillissement provoque une augmentation de viscosité par deux fois supérieure à celle obtenue dans le cas du thermo-vieillissement. Sept cents heures de photo-dégradation provoquent une augmentation significative de la viscosité dont la valeur maximale sera atteinte au bout de 900h. Ensuite le liquide devient de moins en moins visqueux sans pour autant parvenir à son état initial pour la valeur de viscosité. Au delà de 3000h de vieillissement la viscosité est assez stable. Cette étude annonce une densification de la phase liquide qui peut être liée à des phénomènes de réticulation. La présence de cycles de grande taille n'a pas été observée en GC-MS. Les phénomènes d'augmentation de taille des chaînes sont différents pour le PDMS 500 en fonction du type de vieillissement. Les évolutions de viscosité sont cependant similaires.

D'après la **Figure 47**, le vieillissement thermique induit une diminution de la viscosité de 24% du PDMS 100M dès le début sur 650 heures. Par la suite les fluctuations de viscosité sont peu accentuées.

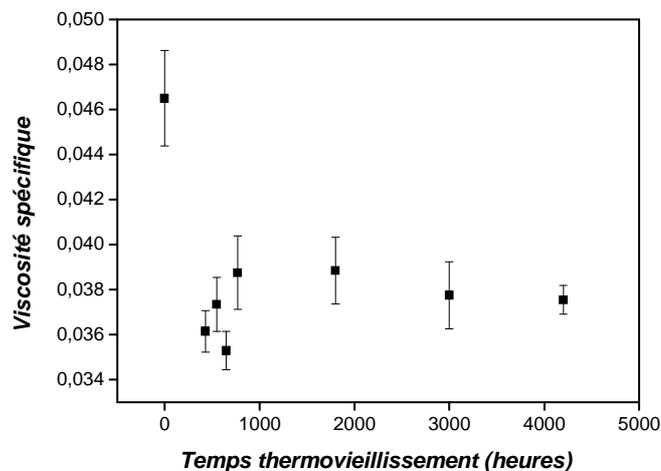


Figure 47 : Evolution de la viscosité spécifique du PDMS 100M en thermo-dégradation.

Les analyses GC-MS soulignent le fait que la thermo-dégradation du PDMS 100M a pour conséquence une formation de cycles volatils pendant 1800h de vieillissement. Par la suite on observe une quantité de cycles plus faible et une diminution de viscosité. Cette observation peut être liée à des coupures de chaînes qui provoquent une diminution de la taille des chaînes macromoléculaires.

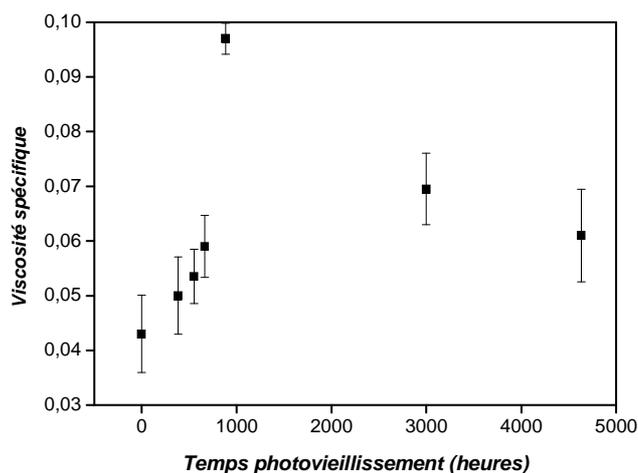


Figure 48 : Evolution de la viscosité spécifique du PDMS 100M sous irradiation.

Nous observons sur la **Figure 48** l'évolution de la viscosité du PDMS 100M tout au long de sa photo-dégradation. La viscosité du polymère s'accroît rapidement jusqu'à 900h de vieillissement ce qui correspond à une augmentation de 60%. Ensuite nous observons une décroissance de plus en plus importante. Au bout de 4600h de photo-vieillissement le polymère reste avec une viscosité supérieure de 28% à sa valeur initiale. L'évolution de viscosité est très différente pour le PDMS 100M en fonction du type de vieillissement.

Les résultats GC-MS ont mis en évidence une quantité plus faible de cycles en phase gaz lors d'un vieillissement photochimique. Après une structuration de la phase liquide associée à une augmentation de viscosité, il semblerait que des scissions de chaînes opèrent à nouveau. La densification de la phase liquide est telle que les photo-produits cycliques ne peuvent diffuser pour passer en phase gaz.

IV.2.3 Analyses GC des gaz de petite taille

Pour mieux comprendre et aider à définir le mécanisme de dégradation mis en jeu lorsque les PDMS sont exposés aux rayonnements UV nous avons utilisé la chromatographie en phase gaz avec une colonne spécifique pour séparer les gaz de petite taille. Cette méthode nous a permis d'identifier essentiellement deux types de produits volatils de faibles masses qui sont le dioxyde de carbone et l'acide formique. Nous avons pu notamment détecter sous forme de trace la présence de méthane et de monoxyde de carbone mais la trop faible quantité formée ne nous a pas permis de suivre leur évolution. La **Figure 49** ci-dessous décrit l'évolution du CO₂ et de l'acide formique produit lors de la photo-dégradation des PDMS 500.

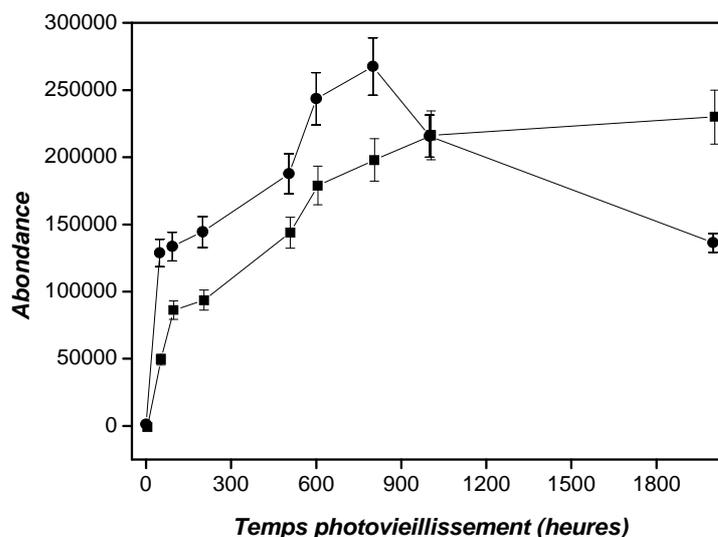


Figure 49 : Formation de dioxyde de carbone (■) et d'acide formique (●) lors de la photo-dégradation du PDMS 500.

On constate que l'acide formique est produit de façon plus importante que le dioxyde de carbone dans les mille premières heures de dégradation du polymère. L'apparition de chacun de ces gaz se fait après une période d'induction de 48h. Il s'en suit une accumulation de dioxyde de carbone et d'acide formique. Toutefois ce dernier atteint un maximum au bout de 1000h de photo-dégradation de la phase liquide du polymère tandis que la production de CO₂ continue sa progression. Pour comprendre la formation d'acide formique nous devons d'abord considérer la formation d'aldéhyde comme un intermédiaire réactionnel. L'acide formique observé est vraisemblablement dû à l'oxydation de la forme aldéhyde. A haute température la thermo-dégradation des polymères carbonés passent par une étape de formation d'aldéhyde⁵⁰. Des travaux plus récents^{51,52} ont mis en évidence la formation d'aldéhydes à partir de radicaux alcoyle lors de la photo-oxydation des polyoléfinés. Ces aldéhydes présentent un hydrogène labile en α qui fera l'objet d'attaque de radicaux libres et induira la formation d'acides carboxyliques comme décrit sur la **Figure 50** :

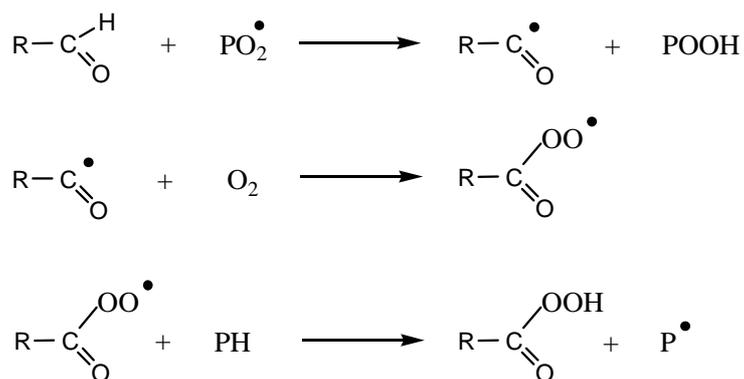
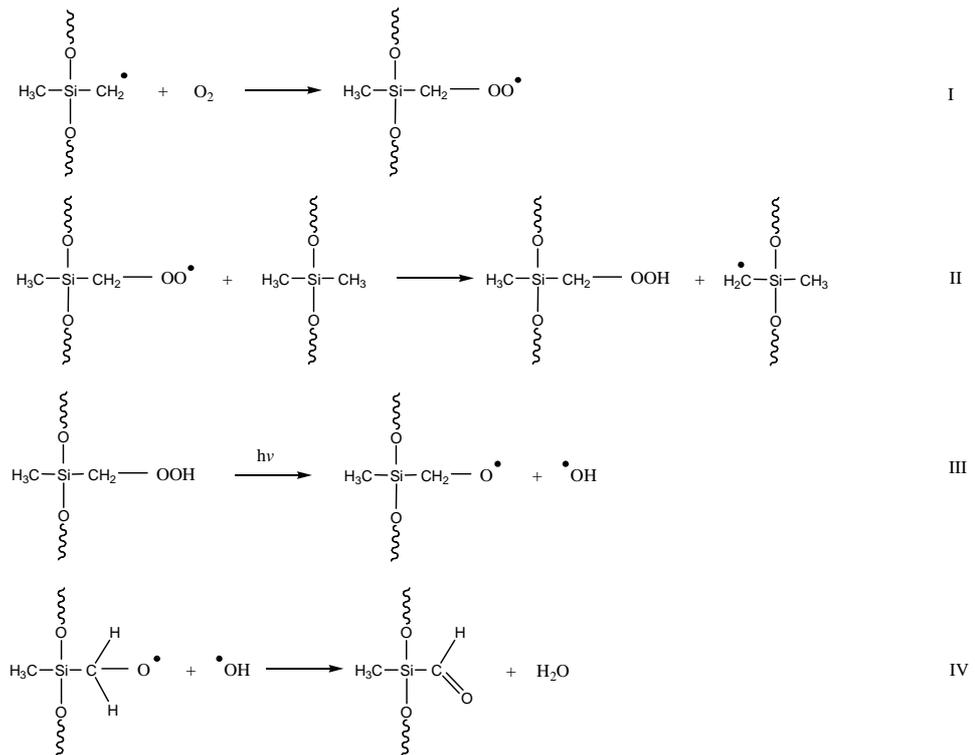


Figure 50 : Voie de formation de produits carbonylés.

Au sein des PDMS les seuls groupements carbonés sont les groupements méthyles dont l'énergie de liaison mise en jeu C-H (environ 97-101 kcal/mol) est plus faible que celle des liaisons de type siloxane. Lors de l'irradiation des PDMS comme dans le cas des polymères carbonés il y aura coupure homolytique de la liaison C-H et formation de radicaux libre - CH_2^\bullet . Le mécanisme de formation de la fonction aldéhyde se fait suivant la série de réaction (I-IV)⁵³. La dégradation du polymère commence lors de l'addition d'oxygène sur le radical. Il s'en suit une réaction intermoléculaire avec abstraction d'un hydrogène et formation d'hydroperoxydes (II). La coupure homolytique des liaisons formant les hydroperoxydes implique la formation de radicaux alcoyle (III). L'abstraction en α d'un hydrogène par les radicaux alcoyle aboutit à la formation de fonction aldéhyde (IV). Carlsson⁵⁴ avait déjà montré que le polyéthylène et le polypropylène donnent lieu à des réactions de dégradation similaires qui présentent des ruptures de liaisons des radicaux alcoyle et engendrent la formation d'aldéhydes. Les fonctions aldéhydes sont ensuite oxydées pour constituer des acides formiques. Les résultats obtenus en chromatographie montrent la présence d'acide formique en phase gaz ce qui suggère la rupture de la liaison Si-C (≈ 101 kcal/mol, d'après nos calculs théoriques, suivant la méthode MP2/6-31(2d)//HF/6-31(2d)).



Toutefois cet acide est relativement instable il est finalement transformé en dioxyde de carbone et en eau. Or nous observons bien que la quantité de CO₂ en phase gaz augmente en même temps que la concentration en acide formique diminue. Nous remarquons que la formation d'acide formique est nettement ralentie au dessus de 1000h de photo-oxydation. La rupture de la liaison Si-C n'est pas observée et proposée lors du mécanisme d'amorçage.

Nous avons mené la même étude sur le PDMS 100M dont les résultats sont présentés sur la **Figure 51**.

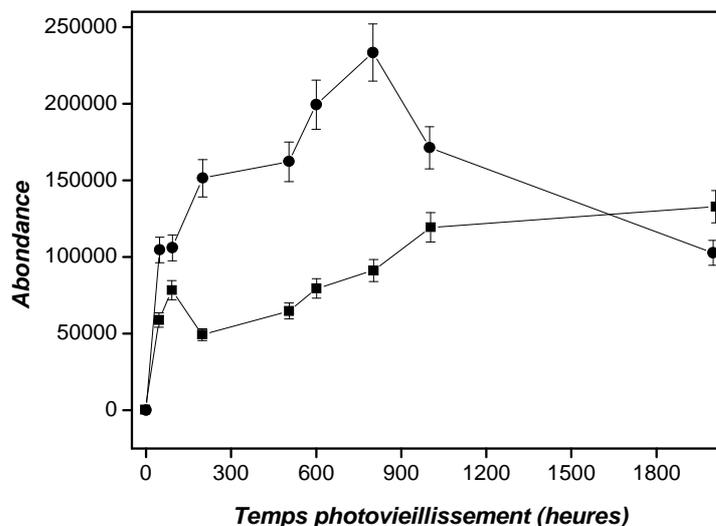


Figure 51 : Formation de dioxyde de carbone (■) et d'acide formique (●) pour le PDMS 100M.

La quantité formée d'acide formique est moins importante que dans le cas du PDMS 500 mais l'on retrouve le même schéma que précédemment. Les réactions de réticulation nécessitent la formation d'aldéhyde qui se décompose en dioxyde de carbone.

IV.2.4 Analyses RMN de la phase liquide des PDMS

La spectroscopie RMN du Si^{29} va nous fournir des informations détaillées sur la composition chimique du silicone ou encore sur les modifications de la structure moléculaire des polydiméthylsiloxanes lors de la photo-dégradation ou de la thermo-dégradation. Cette étude de photo-oxydation à long terme des PDMS est réalisée sur une échelle de temps suffisamment longue entre 0 et 4000h. Dans un premier temps nous examinerons le PDMS 100M dont le haut poids moléculaire nous permet d'avoir un spectre plus simple. En raison de la faible masse du PDMS 500 il faudra considérer deux types d'unités de siloxanes et différencier les atomes de silicium liés aux terminaisons de ceux situés en milieu de chaînes. De plus nous devons prendre en compte la présence d'oligomères cycliques qui seront plus facilement détectés.

Le spectre du polymère PDMS 100M non irradié est présenté dans le chapitre précédent. Il contient un pic unique attribué aux unités monomères $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2-$ formant le squelette linéaire du polymère^{55,56}. La taille de la macromolécule est telle que la concentration en terminaisons est trop faible pour être détectée lors de l'analyse.

La **Figure 52** met en évidence l'évolution de la structure du polymère PDMS 100M lors de la photo-dégradation. A partir de 550h le spectre révèle la formation d'un massif compris entre -55 et -120 ppm qui atteint un maximum au bout de 880h de photo-oxydation de la phase liquide du polymère. Par la suite l'intensité de ce massif diminue pour finalement disparaître totalement et laisser place uniquement au pic principal attribué aux liaisons siloxane. On remarque dans un même temps que l'intensité du pic à 0 ppm décroît au fur et à mesure que le massif s'impose, et inversement le pic principal s'accroît lorsque l'intensité du massif diminue. Il apparaît ici clairement une connexion entre la concentration en liaison siloxane et la présence d'une bande de résonance entre -55 et -120 ppm.

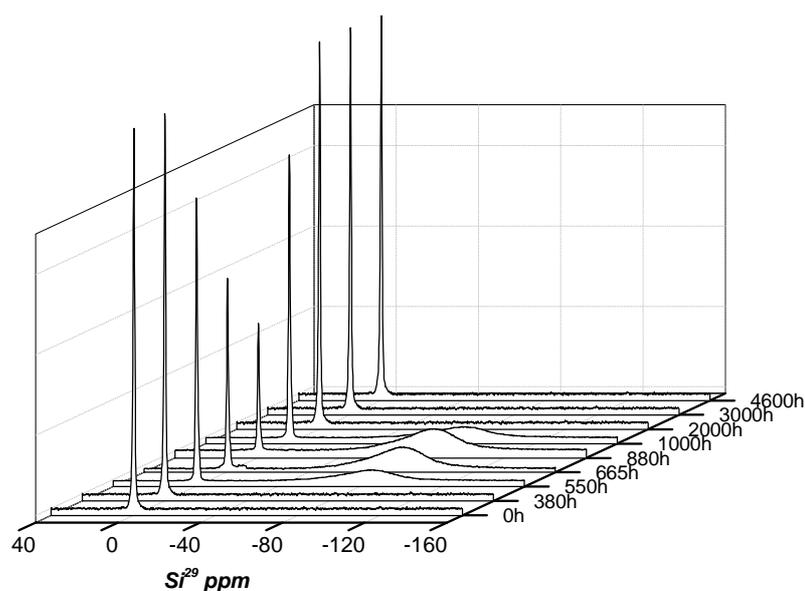


Figure 52 : Série spectrale RMN Si^{29} à température ambiante durant 4600h de photo-vieillessement à 40°C du PDMS 100M.

La présence de ce massif traduit le fait que les atomes de silicium sont dans des environnements différents. Les signaux en RMN Si^{29} présents dans la zone de -70 ppm à -120 ppm permettent de distinguer différentes configurations de siloxanes^{34,57} : la configuration Q à -110 ppm, la configuration T à -100 ppm et enfin la configuration D à -90 ppm. Cette analyse

qualitative atteste que la photo-dégradation provoque la formation d'un réseau multidimensionnel du polymère dû à des réactions de réticulation. Miller⁵⁸ a observé non seulement une réticulation aboutissant à la formation d'un réseau trifonctionnel T mais aussi la formation d'un réseau favorisant la création de liaisons silanes de la forme $(\text{CH}_3)(\text{OR})_2\text{Si}-\text{Si}(\text{OR})_2(\text{CH}_3)$ lorsque le PDMS est irradié sous rayons gamma. Toutefois Schaefer⁵⁹ montre que les structures présentant des liaisons Si-Si présentent un déplacement chimique en RMN Si²⁹ à -55 ppm tandis que Hill³⁴ dit ne pas observer ce type de structure mais des structures silméthylène ou encore siléthylène $(\text{CH}_3)(\text{OR})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_2(\text{CH}_3)$ avec R représentant les chaînes de polymères. Menhofer⁶⁰ a montré la présence de radicaux $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}^\bullet$ et $-\text{CH}_2^\bullet$ lors de la radiolyse du PDMS à 298K avec une majorité de radicaux $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}^\bullet$. Des études^{61,62} par analyse infrarouge sur des siloxanes irradiés suggèrent la formation de nouvelles liaisons Si-O. Bien que la photo-dégradation soit moins énergétique que la radiolyse sous rayon gamma les spectres RMN Si²⁹ obtenus nous permettent de faire un rapprochement certain sur le phénomène de réticulation. L'énergie lumineuse estimée à 96w/m^2 sur le domaine UVA 320-390nm est suffisante pour permettre la rupture des liaisons siloxanes $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ (131 kcal/mol) ou encore des liaisons Si-C et C-H. Hill³⁴ signale un large pic à -66,9 ppm attribué à la formation par réticulation des motifs T représentés sur la **Figure 53**.

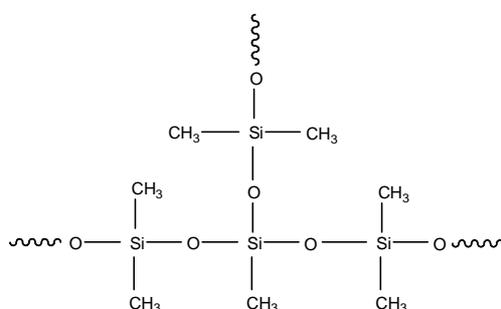


Figure 53 : Motif T issu de la réaction entre le macroradical silicium et le macroradical oxy-silicium

Ce type de réseau aboutit à une densification du polymère. Siegel³³ a mis en évidence que les polydiméthylsiloxanes deviennent insolubles après irradiation ($\lambda = 280 \text{ nm}$) sous vide du fait d'une réticulation de leur structure. Sur la **Figure 54** on remarque que la réaction de réticulation implique la mise en jeu du radical silicium de la chaîne principale formé par rupture de la liaison Si-C et du radical oxy-silicium issu de la coupure de la chaîne principale. Le mécanisme concerté pour la formation d'unité radicalaire T produit la libération de

radicaux méthyles CH_3^\bullet qui après abstraction d'un hydrogène sur un groupe pendent de la chaîne principale est à l'origine d'un dégagement de méthane.

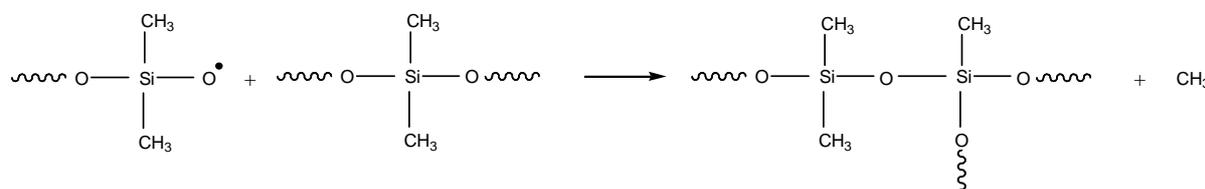


Figure 54 : Mécanisme de réticulation et formation de motifs trifonctionnels.

Cette analyse se base sur de précédents travaux⁶⁵⁻⁶⁶ où les motifs T sont synthétisés par polycondensation et dans lequel le mécanisme de réticulation engendre la formation de motifs Q dont le signal RMN est à -112ppm. La déconvolution de ce massif n'a pas permis d'estimer la contribution de chacune des configurations. Le nombre de motifs unitaires $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ par chaîne a diminué de manière significative lors de la réticulation du PDMS et puis a retrouvé des intensités semblables à celle du polymère initial. De plus la rupture des réseaux multidimensionnels n'a entraîné la détection d'aucune nouvelle bande de résonance. Les réactions de réticulation qui induisent de multiples ruptures au sein des chaînes macromoléculaires ne sont pas suffisamment denses pour permettre de déceler en RMN Si^{29} l'effet de taille sur les atomes de silicium. Enfin nous pouvons dire que la photo-oxydation du PDMS 100M n'a pas engagé la formation de silméthylène ou de siléthylène dont le déplacement chimique se situe en dessous de celui du massif observé.

La **Figure 55** ci-dessous présente les résultats obtenus par RMN Si^{29} sur une plage allant de 40 ppm à -40 ppm lors de l'évolution de la phase liquide visqueuse du PDMS 100M lorsqu'il est thermo-oxydé à 150°C. En effet en dehors de ce domaine il n'a été observé aucun pic.

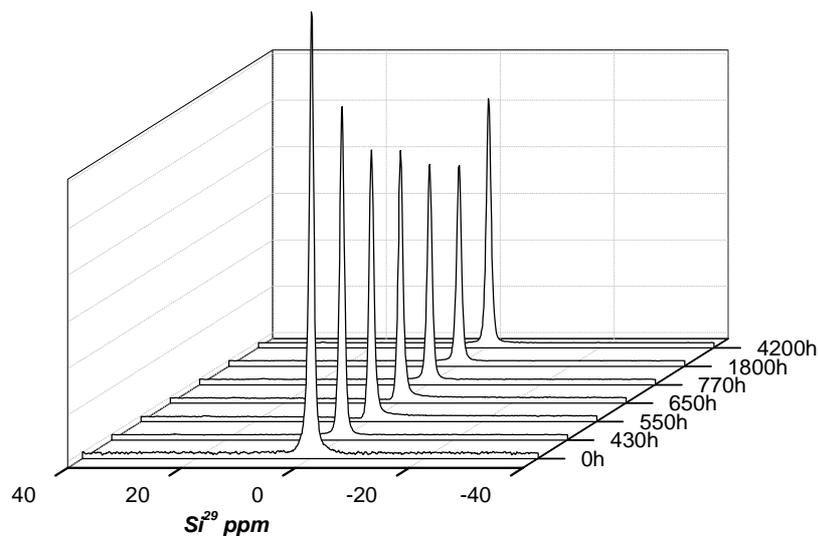


Figure 55 : Série spectrale RMN Si^{29} à température ambiante durant 4200h de thermooxydation à $150^{\circ}C$ du PDMS 100M.

Les premières heures de thermo-vieillessement du PDMS 100M induisent une perte importante d'intensité du pic de résonance attribué aux liaisons siloxanes or il n'apparaît pas simultanément d'autres pics. Si l'on compare ce résultat aux données GC-MS, on se rend compte que la thermodégradation du polymère a pour conséquence la formation d'oligomères cycliques volatils. En effet les résultats GC-MS montrent une progression rapide du nombre de cycles en phase gaz tandis que l'analyse RMN-MAS atteste une diminution du nombre d'unité $-OSi(CH_3)_2-$ au sein des chaînes macromoléculaires. Les cycles majoritairement formés sont de petite taille. La phase liquide ne révèle pas la présence de molécules cycliques non volatiles. Les ruptures de chaînes ne sont pas suffisamment nombreuses pour dépolymériser le polymère de façon conséquente car si tel était le cas nous aurions dû détecter les extrémités. Entre 550h et 1800h nous avons une plus faible perte d'intensité du pic de RMN. Dans le même temps les résultats GC-MS mettent en évidence un arrêt brutal de la production de cycle. Au-delà de 1800h de thermo-dégradation nous pouvons observer un accroissement de l'intensité du pic, tandis qu'en phase gaz une quantité infime d'oligomères cycliques est détectée. En phase liquide il s'est établi un équilibre entre les cycles précédemment formés et les chaînes macromoléculaires.

La **Figure 57** décrit la progression structurale du polymère PDMS 500 lors de la photo-dégradation.

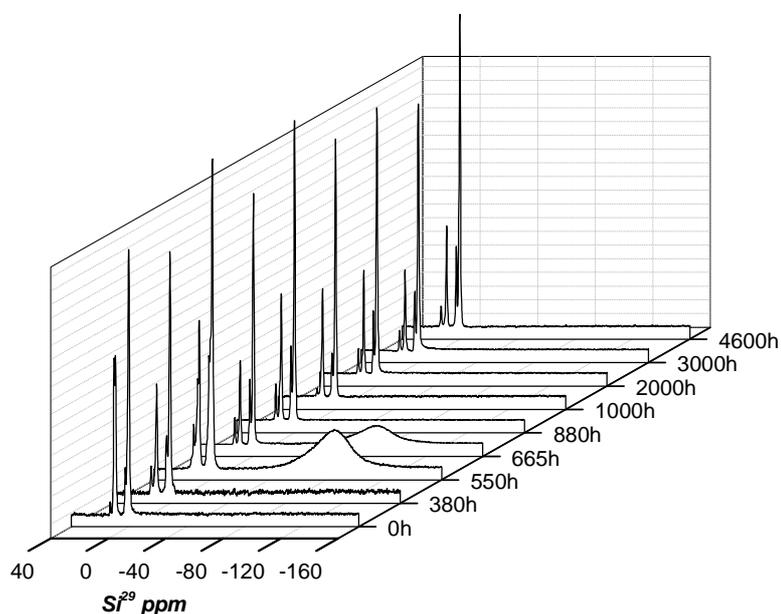


Figure 57 : Série spectrale RMN Si^{29} à température ambiante durant 4600h d'irradiation à 40°C du PDMS 500.

Dans une première approche on détecte un pic de résonance entre -45 ppm et -125 ppm à partir de 552h de dégradation qui devient moins intense après 665h pour finalement disparaître totalement. En fait nous sommes dans la même situation que dans le cas du PDMS 100M où l'on observe une réticulation du polymère avec formation d'un réseau trifonctionnel ou tétrafonctionnel. Sur la **Figure 58** il est intéressant de noter l'évolution des bandes de résonance attribuées aux terminaisons et à la géométrie de la chaîne.

On remarque que le dédoublement du pic de résonance à 10 ppm disparaît progressivement pour avoir un pic unique au bout de 665h de photo-dégradation. Dans le même temps nous observons un phénomène de réticulation. A partir de 884h de dégradation il apparaît un épaulement sur le pic définissant les terminaisons qui se traduira par un dédoublement du pic à 1000h. Pour des temps supérieurs de photo-oxydation on notera un pic unique à 10 ppm. On remarque qu'il n'existe aucun déplacement chimique de l'ensemble des pics situés entre -20 ppm et 20 ppm. Toutefois l'intensité des pics liés aux extrémités ou encore à la géométrie évolue ce qui nous amène à étudier leur intensité relative par rapport au pic principal de résonance attribué aux unités $-SiO(CH_3)_2$ de la chaîne moléculaire.

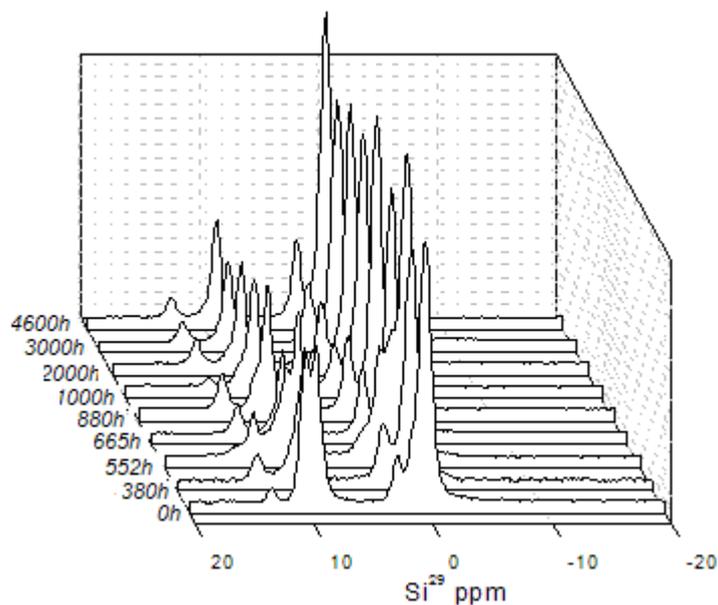


Figure 58 : Série spectrale RMN Si^{29} dans le domaine 20 ppm à -20 ppm à température ambiante durant 4600h d'irradiation à 40°C du PDMS 500.

Les résultats présentés sur la **Figure 59** donnent l'évolution des pics, pour une meilleure visibilité des données nous avons additionné les pics de même nature dans la mesure où ils progressent exactement dans le même sens tout au long de la photo-dégradation.

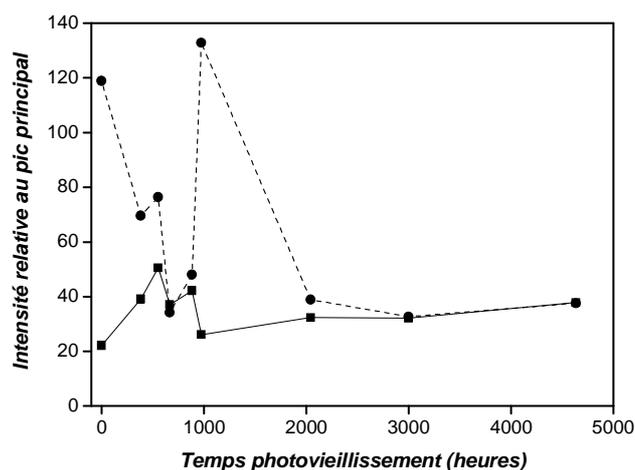


Figure 59 : Evolution sous irradiation des pics de résonance liés aux terminaisons (●) et liés à la géométrie (■).

On remarque que la concentration en bouts de chaînes $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ diminue progressivement pour atteindre un minimum vers 665h de dégradation c'est-à-dire que nous avons une chute du nombre de bouts de chaîne. Ceci ne peut être justifié que par le fait d'une polycondensation de notre polymère ou d'une réticulation de ce dernier. En parallèle on observe un changement sensible de la géométrie qui paraît revenir à son état initial après mille heures d'irradiation. Sur la **Figure 57**, il est mis en évidence la formation d'un système réticulé de type T et Q entre 500h et 600h. Ces observations peuvent suggérer deux types de phénomènes qui consistent en la formation d'un réseau multidimensionnel et dans le même temps en la polycondensation du PDMS 500. En effet ces réactions sont possibles et ne peuvent être décelées puisque les motifs créés par cette polycondensation sont de type D dont le déplacement chimique est repéré à 0 ppm. La formation du réseau multidimensionnel peut se faire de deux manières : à partir de deux radicaux $-(\text{Si}^\bullet(\text{CH}_3)\text{-O})-$ et $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}^\bullet)-$ pris en milieu de chaînes ce qui implique des ruptures du squelette moléculaire ou entre un radical $-(\text{Si}^\bullet(\text{CH}_3)\text{-O})-$ et un radical lié à la rupture de la liaison hydroxyle du groupement $-(\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-H})$. A partir de 700h jusqu'à 1000h de photo-oxydation la concentration en terminaisons s'accroît fortement avec simultanément une disparition des pics de résonance constatant la présence de réticulation. Parallèlement après quelques variations d'intensité des pics liées à la géométrie de la molécule on remarque un retour quasi à la normale de l'intensité. Il faut toutefois noter un léger déplacement chimique vers de plus faibles déplacements, ce qui traduit une réduction de l'angle de valence c'est-à-dire une baisse de la densité de charge de l'atome de silicium. Ces observations sont la manifestation d'une déstructuration du polymère avec diminution de la taille des chaînes. Au-delà de 1000h d'irradiation le nombre d'extrémités diminue à nouveau sans pour autant faire apparaître un réseau. Aucun nouveau pic de résonance n'est détecté ce qui nous laisse suggérer des réactions de polycondensation du polymère ou la formation de produits volatils. Or nous constatons que le pic lié à la géométrie et situé dans le plus bas domaine a une intensité beaucoup plus importante ce qui indique une diminution de la densité de charge positive de l'atome de silicium c'est-à-dire une fermeture de l'angle de valence des liaisons siloxane⁶⁹. Ceci nous amène à penser à la formation de cycles qui s'explique par la diminution du nombre d'extrémités et une diminution de l'angle de liaison $-\text{Si-O-Si}$. En effet les résultats CG-MS montrent un accroissement important du nombre de cycles à partir de 1000h de photo-dégradation. Ce comportement traduit le fait que la taille des chaînes est devenue plus importante puisque le signal identifiant les terminaisons est faible. Pour des temps d'irradiation supérieurs à 4600h la situation s'inverse et le nombre d'extrémités s'accroît

significativement, de plus le pic à 13 ppm lié à la géométrie voit son intensité augmenter. Ce constat implique une ouverture des cycles c'est-à-dire que nous avons un équilibre de cyclisation entre les chaînes et les cycles.

En GC nous observons que la quantité de CO₂ en phase gaz augmente en même temps que la concentration en acide formique diminue. D'après les résultats RMN MAS Si²⁹ nous savons que le polymère se réticule en créant des motifs de type T ou Q entre 500h et 1000h de photo-dégradation. Ce type de réticulation a obligatoirement nécessité une rupture de liaison Si-C mais nous constatons qu'elle a nécessité plusieurs étapes. Nous remarquons que la formation d'acide formique est nettement ralentie au dessus de 1000h de photo-oxydation ce qui correspond à une disparition de la réticulation.

La **Figure 60** nous présente la série spectrale RMN Si²⁹ entre 40 et -40 ppm lorsque le PDMS 500 est thermo-oxydé à 150°C. Nous pouvons affirmer qu'aucune bande de résonance n'a été détectée dans les faibles domaines c'est-à-dire qu'aucun phénomène de réticulation n'a lieu lors de la thermo-oxydation à 150°C pendant 4000 heures.

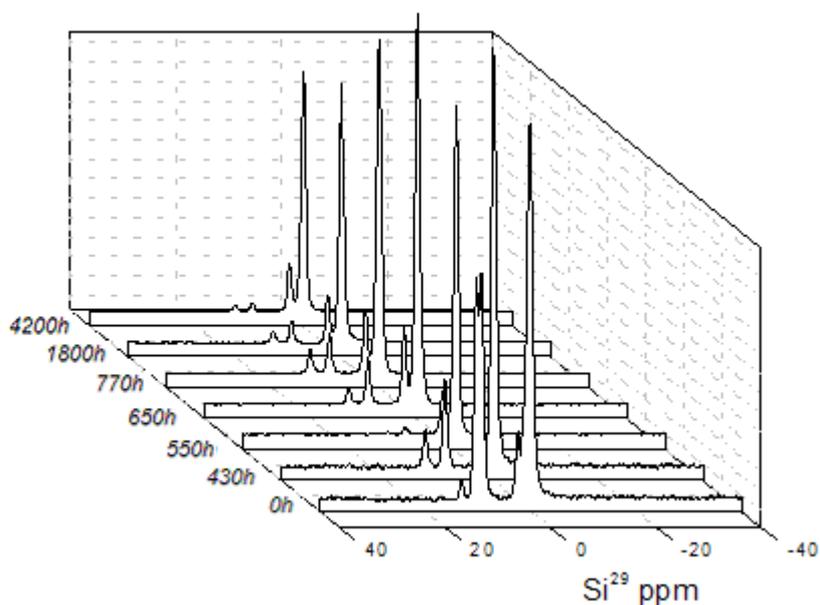


Figure 60 : Série spectrale RMN Si²⁹ dans le domaine 40 ppm à -40 ppm à température ambiante durant 4200h de thermo-vieillessement à 150°C du PDMS 500.

On constate une disparition rapide des pics de résonance liés aux extrémités et une fluctuation de l'intensité du pic principal attribué aux liaisons siloxanes. Dans un premier temps on observe parallèlement une chute du nombre d'extrémités et une augmentation d'intensité du pic principal. Ceci peut nous conduire à dire que des réactions de polycondensation ont lieu puisque la taille des chaînes s'accroît. En effet le pic à 0 ppm est plus élevé que celui obtenu pour l'échantillon non thermovieilli c'est-à-dire que le nombre de liaisons siloxane détectées est plus grand. De plus nous remarquons un déplacement chimique (3 ppm) des pics liés à la géométrie de la molécule vers le haut domaine. Ainsi l'angle de liaison –Si-O-Si est plus ouvert ce qui traduit un accroissement de la taille de la chaîne macromoléculaire⁶⁹. Après 550h de thermo-oxydation le signal identifiant les bouts de chaînes est difficilement détectable ainsi que le pic à 0 ppm qui est d'intensité beaucoup plus faible que dans le cas précédent. Nous sommes dans une situation où on perd de la matière c'est-à-dire que la thermo-oxydation mène à la formation de produits volatils cycliques puisque nous perdons le signal à 10 ppm. Les résultats GC-MS mettent en évidence une forte production d'oligomères cycliques volatils après 550h de thermo-dégradation. Toutefois les résultats obtenus en chromatographie décèlent la présence de thermo-produits cycliques en phase liquide que nous ne retrouvons pas sur l'analyse RMN Si²⁹. Après 650h de dégradation on note un rétablissement de l'intensité du pic principal et une légère augmentation du nombre de bouts de chaînes. Pour des temps supérieurs de vieillissement on enregistre une diminution plus ou constante de l'ensemble des intensités et une disparition quasi-totale des pics de résonance adjugés aux terminaisons. Les données de chromatographie décrivent un ralentissement de la production de thermo-produits dès 1000h de vieillissement pour la phase gaz et à partir de 2000h pour la phase liquide. En d'autres termes les réactions de cyclisation sont moins nombreuses tout en observant une perte du nombre de terminaisons. Il semblerait que les réactions de polycondensation et de cyclisation se fassent simultanément et entrent en concurrence lors du vieillissement thermique.

IV.2.5 DSC

La haute flexibilité du squelette siloxane des PDMS leur confère une température de transition vitreuse (T_g) très faible de -123°C^{30,73-80}. Une des méthodes utilisée dans ce travail de thèse pour étudier la dégradation du matériau est la DSC.

La **Figure 61a** retrace l'évolution de la température de transition vitreuse du PDMS 500 lorsqu'il est soumis à une température de 150°C. La température de transition vitreuse de notre échantillon pris à son état initial est vers -99°C. Cette valeur est due à l'effet de la longueur de chaîne^{81,82}. Le thermo-vieillissement du PDMS 500 entraîne une diminution de température de transition vitreuse puisque après 560h de vieillissement la Tg est passée à -120°C, soit une perte de 21°C. Par la suite la valeur de Tg oscille entre -120°C et -118°C et reste donc plutôt stable. Des réactions de polycondensation sont à l'origine du changement de taille du PDMS et donc du changement de transition vitreuse. La chaleur a provoqué un réarrangement conformationnel par rotation autour des liaisons Si-O-Si constituant le squelette macromoléculaire. Les forces intermoléculaires ainsi qu'une réorganisation spatiale est telle que l'échantillon retrouve une valeur de Tg équivalente à un PDMS de masse plus élevée.

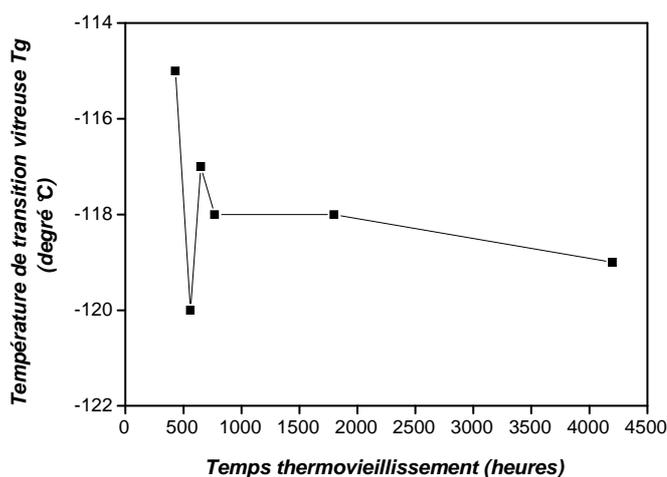


Figure 61a : Evolution de la température de transition vitreuse du PDMS 500 lors d'un vieillissement thermique.

Le vieillissement photochimique du PDMS 500 engendre une variation de transition vitreuse plus faible qu'en vieillissement thermique. La **Figure 61b** montre que la température de transition vitreuse a évolué vers -107°C après 350 heures d'irradiation. Une perte de 8°C par rapport à l'état initial est calculée. Pour des temps de vieillissement supérieurs la température de transition vitreuse est plutôt stable vers -109°C.

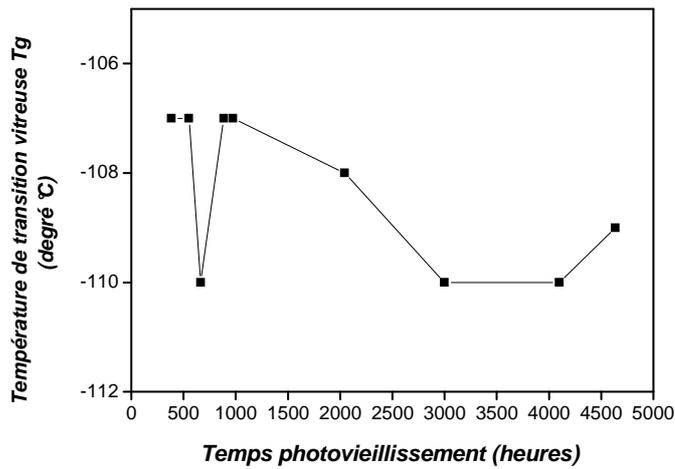


Figure 61b : Evolution de la température de transition vitreuse du PDMS 500 sous irradiation.

Avec la **Figure 62**, nous observons que les variations de températures de transition vitreuse, durant le vieillissement thermique du PDMS 100M, sont bien moins conséquentes, variation maximale de 2°C, que dans le cas du PDMS 500. La Tg initiale du PDMS 100M se situe à -120°C et le cheminement des valeurs de Tg est peu variable autour de la valeur initiale.

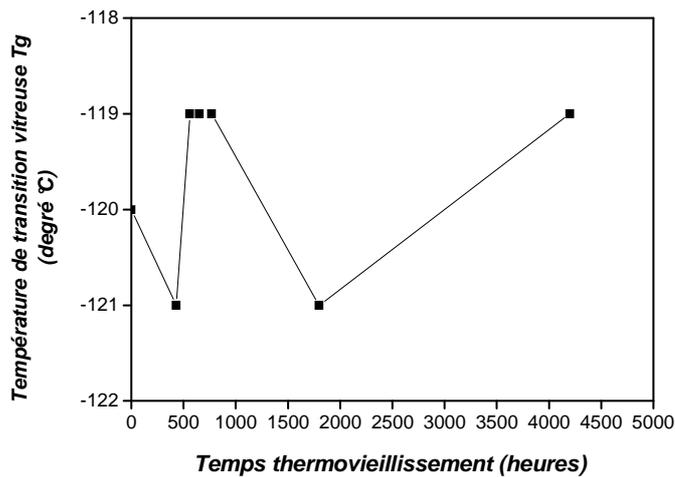


Figure 62 : Evolution de la température de transition vitreuse du PDMS 100M sous vieillissement thermique.

D'après la **Figure 63** on se rend compte de suite de l'étendue de la plage de température de transition vitreuse résultant d'une photo-dégradation du PDMS 100M. La Tg initiale de notre polymère est toujours à -120°C . Les valeurs de Tg ne restent pas stables. Après 400h d'irradiation, on note une chute de 20°C de la température de transition vitreuse, nous pouvons la localiser vers -140°C . Entre 400h et 880h d'irradiation Tg se situe à une valeur de -124°C . Puis on observe une diminution de nouveau après 880h et une valeur de Tg vers -140°C . Ces valeurs sont inhabituelles. D'autres essais devraient être réalisés.

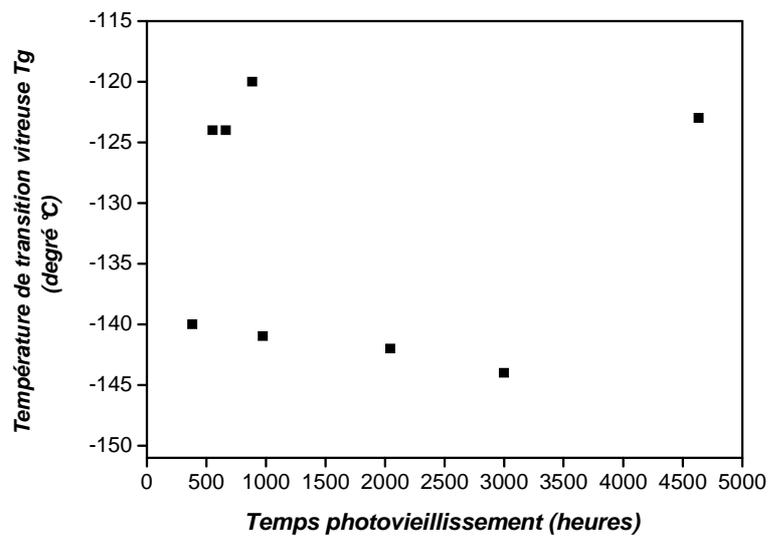


Figure 63 : Evolution de la température de transition vitreuse du PDMS 100M sous irradiation.

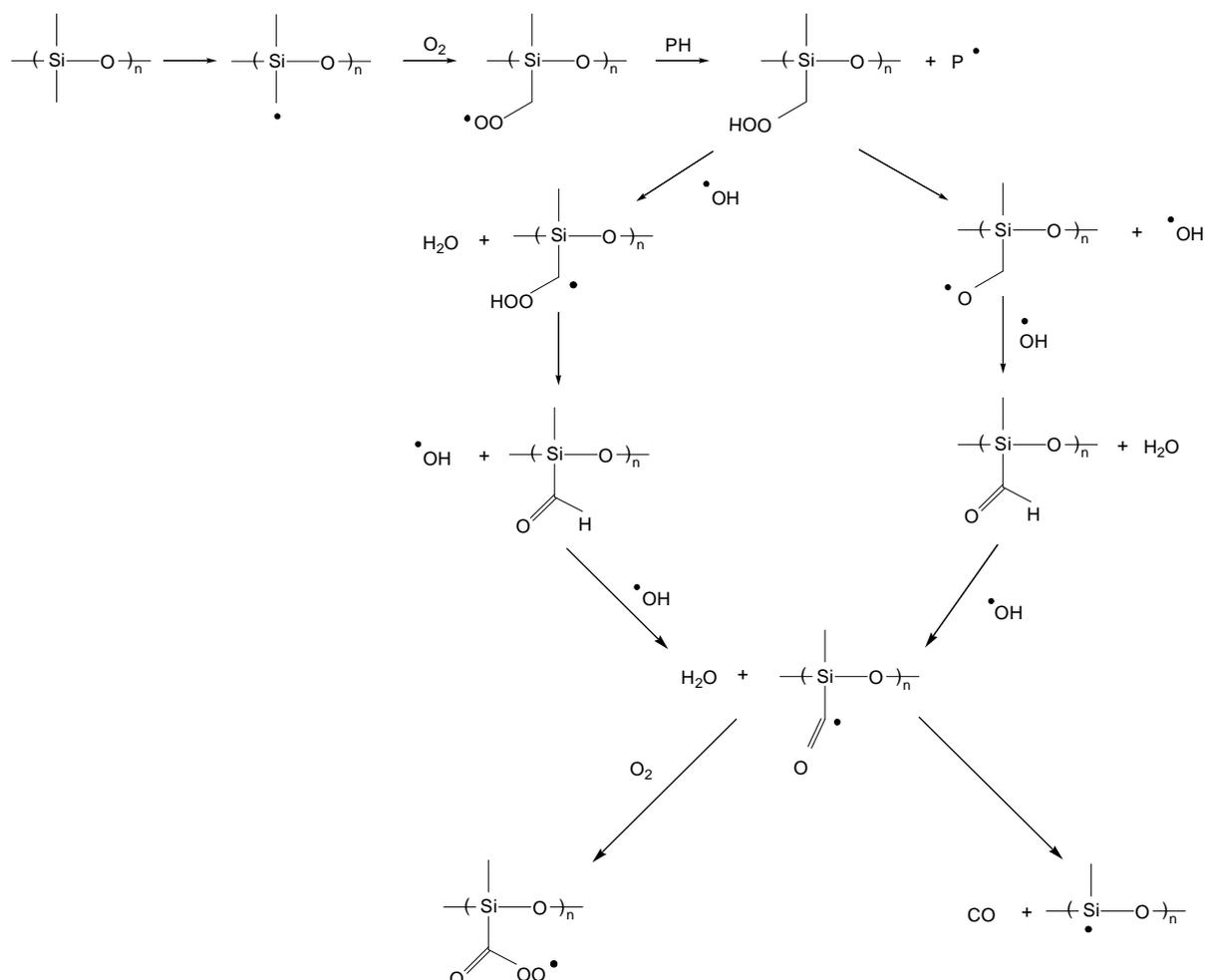
IV.3 Discussion pour l'approche expérimentale

L'ensemble des résultats donne une approche expérimentale à court terme et long terme de la dégradation de PDMS. Nous allons essayer de décrire les mécanismes de dégradation.

Avec le couplage spectroscopie IR avec cellule gaz et vieillissement in-situ nous avons caractérisé des émissions de gaz à court terme (180 minutes) et un niveau d'oxydabilité. Les gaz de type acide formique (visualisé en GC) sont directement décomposés en dioxyde de carbone, monoxyde de carbone et eau.

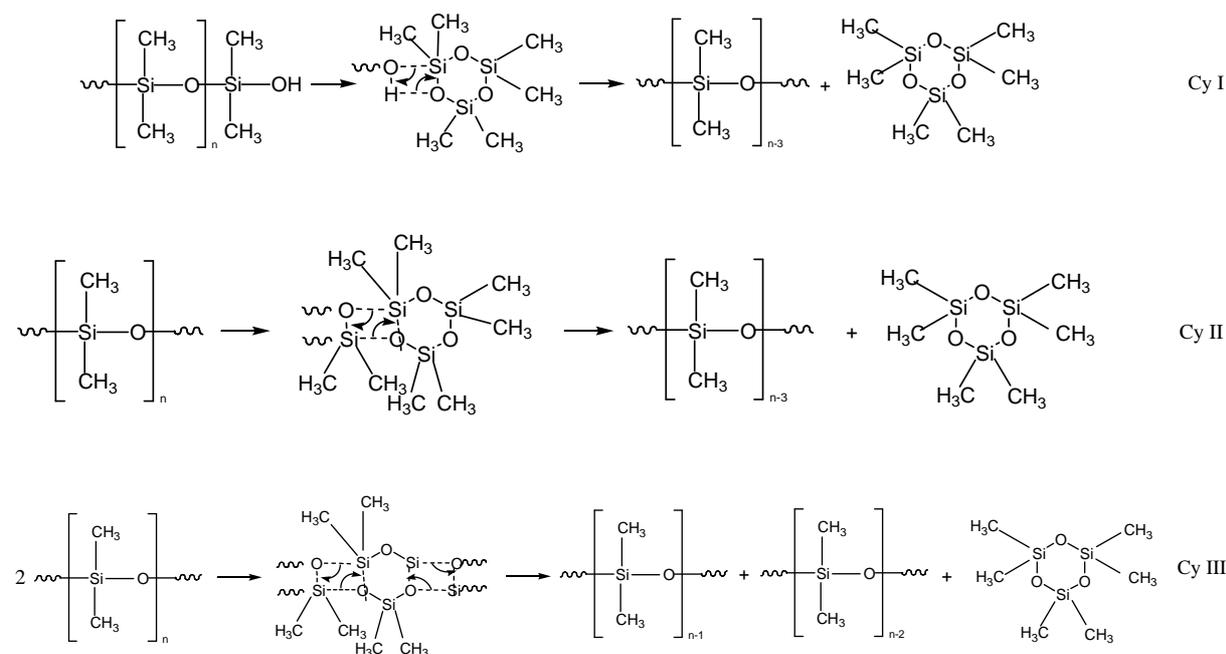
Le comportement à long terme des PDMS se traduit par des distinctions importantes en fonction du type de vieillissement. Le PDMS 500 présente logiquement une quantité de volatils plus importante par rapport au PDMS 100M, en particulier dans la phase liquide. La formation de nouveaux motifs T et Q observés en RMN après vieillissement photochimique est valable pour les deux PDMS. Des évolutions différentes au niveau de la viscosité et de la température de transition vitreuse sont obtenues pour les deux PDMS lors du vieillissement thermique. Les évolutions sont plus proches lors du vieillissement photochimique.

La littérature nous propose des mécanismes radicalaires qui montrent en partie l'évolution d'un PDMS sous vieillissement thermique à haute température²⁶⁻²⁸.



Ce type de mécanisme est très partiel. Il nous a semblé intéressant de résumer les différentes étapes de dégradation caractérisées par le couplage IR-vieillessement, la GC-MS, la GC, la

RMN et des mesures indirectes telles que la viscosimétrie et la DSC. La **Figure 64** résume les étapes liées au mécanisme de vieillissement artificiel sous air (ou oxygène) thermique ou photochimique représentatif d'un vieillissement naturel. Dans un même temps sur des périodes courtes (quelques heures) le PDMS présente une phase liquide et une phase gaz en équilibre. La caractérisation de la phase gaz atteste de réactions de dépolymérisation (Cy I, Cy II ou Cy III **Figure 64**) où on retrouve des oligomères cycliques D3, D4 ou D5. Les quantités dépendent du PDMS du type de vieillissement. Les réactions Cy II et Cy III sont observées pour le PDMS 100M. Un mécanisme radicalaire plus classique donne lieu à l'attaque des groupements de type méthyl et la formation de produits de petite taille (acide formique, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, eau (réactions I-V)). La phase liquide présente une augmentation de la viscosité et une diminution de la Tg (sauf dans le cas du vieillissement thermique du PDMS 100M). On relie ces observations à des réactions de réticulation ou de ramification. La taille des chaînes augmente. Un réseau spécifique est identifié par RMN Si^{29} , il aboutit à des nouveaux motifs T ou Q comme décrit sur la ligne VI. Des réactions de polycondensation sont également possibles pour le PDMS 500. L'obtention d'un réseau plus dense est relié avec le maximum de produits volatils obtenus dans la même période de vieillissement. Après cette phase de réseau, des scissions de chaînes s'opèrent et les produits formés ne sont pas de petites tailles.



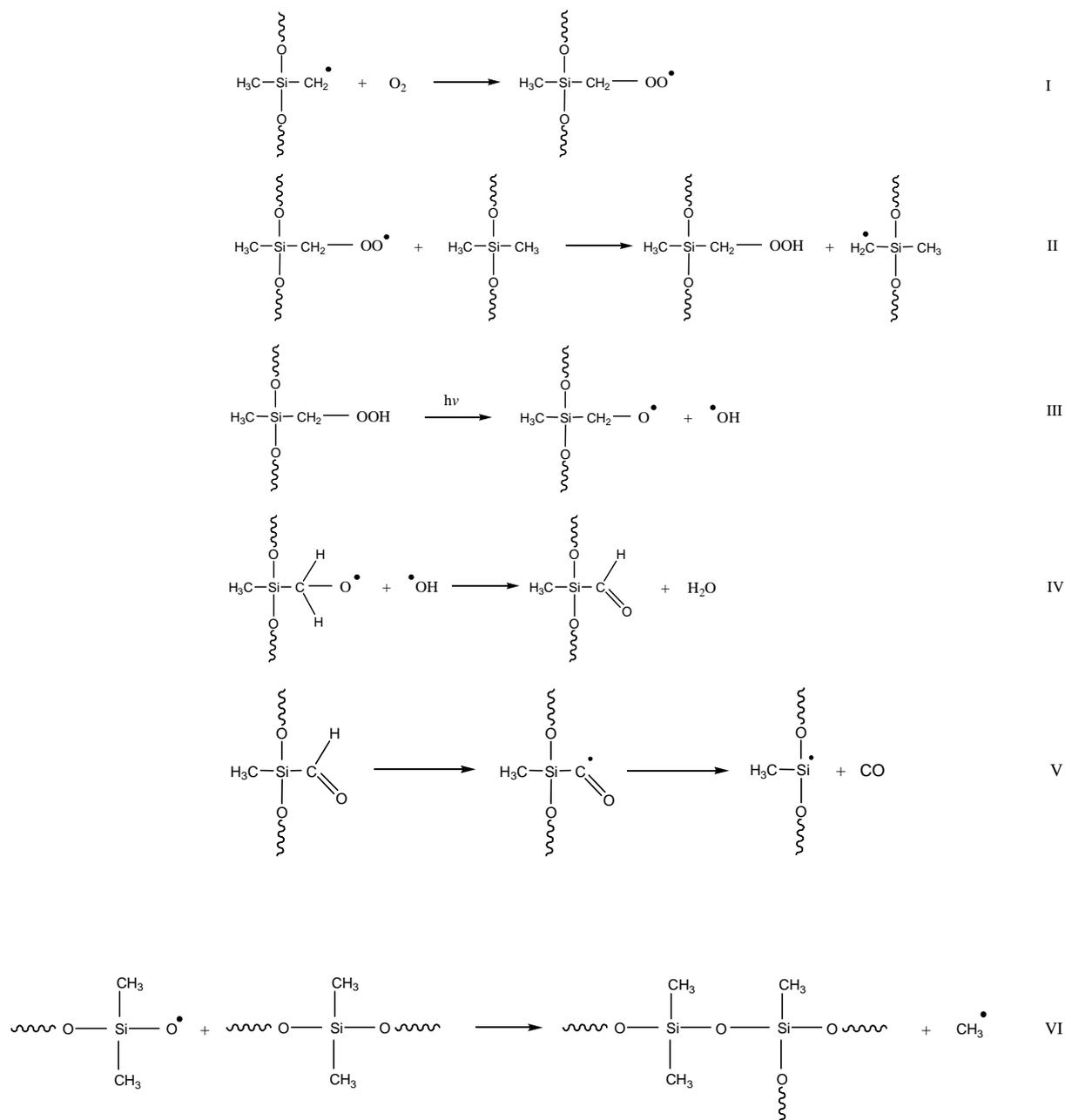


Figure 64 : Différentes étapes pour le mécanisme de vieillissement d'un PDMS

L'ensemble des travaux menés sur la dégradation des PDMS a mis en évidence la formation de gaz. Lors de cette thèse nous avons voulu poursuivre ces études mais dans des conditions de thermo-oxydation et de photo-oxydation comparables à celles d'un vieillissement naturel. La première étape qui consistait en l'exploitation *in vitro* de la dégradation du polymère a révélé la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone. Ceci nous a amené à examiner le comportement des PDMS sur des temps de dégradation plus

significatifs. L'analyse GC témoigne de la formation d'acide formique qui traduit les phénomènes de réticulation observés en phase liquide. Mais parallèlement les résultats recueillis en GC-MS montrent que la phase gaz est constituée d'une quantité importante de cycles oligomères qui se forment non seulement en vieillissement thermique mais aussi photochimique. Ici il apparaît clairement que la dégradation des PDMS se fait à partir de deux mécanismes antagonistes : l'un favorisant la réticulation du polymère et le second la coupure de chaîne sélective. Pour appréhender le mécanisme de dépolymérisation de la chaîne macromoléculaire en PDMS cyclique, il est essentiel, dans un premier temps, de réaliser une étude sur l'équilibre formé entre les chaînes et les cycles obtenus. Ainsi il sera possible d'établir une relation entre la probabilité de cyclisation et la taille du cycle. Pour réaliser cette étude nous avons dû faire appel aux méthodes de calculs *ab initio*. Les chapitres suivants décrivent les différentes étapes nécessaires pour parvenir à établir la courbe représentant la constante d'équilibre de cyclisation en fonction de la taille des cycles. Jusqu'à présent de nombreuses études expérimentales ont dressé la forme de cette courbe mais aucune étude théorique n'a pu expliquer les variations de la constante d'équilibre pour des cycles de petite taille. Or, nos résultats expérimentaux confirment bien la présence de cycles majoritairement composés de trois ou quatre motifs unitaires.

V. Approche théorique de la dégradation des polysiloxanes

V.1 Introduction

L'essor des méthodes de calculs d'orbitales moléculaires au cours des trente dernières années a été largement lié à celui de l'informatique ainsi qu'à celui du développement d'algorithmes spécifiques à la mécanique quantique. Ces méthodes théoriques permettent non seulement de déterminer les conformations des molécules, comme les méthodes de calcul *ab initio*, mais aussi leurs énergies, les chemins de réaction et les constantes cinétiques qui les caractérisent. Elles sont toutefois souvent très coûteuses en temps de calcul et en mémoire. Un compromis est donc recherché afin d'utiliser une méthode de calcul précise et de modéliser des molécules de grande taille. Les calculs quantiques permettent de décrire des composés n'ayant jamais été isolés ou des entités ayant des durées de vie trop courtes pour être observées. Dans ce chapitre nous aborderons la problématique des approches *ab initio* et les différentes approximations nécessaires pour l'utilisation pratique de la méthode de calcul choisie. Ensuite nous verrons comment établir, à partir de calculs quantiques, la structure des polydiméthylsiloxanes et nous modéliserons avec précision les phénomènes de cyclisation observés lors du vieillissement naturel de ces espèces.

V.2. Principes de base du calcul quantique

V.2.1 Introduction aux méthodes de calculs *ab initio*

Les méthodes de calcul *ab initio* consistent à résoudre l'équation de Schrödinger^{83,84} indépendante du temps qui décrit la densité électronique d'un système moléculaire défini. Pour un état stationnaire, c'est-à-dire à énergie totale constante E , elle prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante

$$\hat{H} \Psi(Q, q) = E \Psi(Q, q) \quad (\text{eq. 1})$$

où \hat{H} et Ψ sont, respectivement, le Hamiltonien et les états stationnaires du système. Dans cette équation, on a $\Psi(Q, q, t) = \psi(Q, q)e^{-iEt/\hbar}$ où Q et q représentent respectivement, l'ensemble des positions des noyaux et des électrons constitutifs du système. E contient l'énergie cinétique des électrons et les énergies d'interaction nucléaire et électronique. Les solutions de cette équation sont les états électroniques du système ψ_k et les énergies respectives E_k .

Néanmoins, la solution exacte de l'équation 1 reste inaccessible pour des systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée suffisamment précise pour permettre l'interprétation des phénomènes étudiés. L'une des principales approximations, dite de Born-Oppenheimer, consiste à découpler le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci étant dû à leur grande différence de masse. La fonction d'onde découplée du système peut alors s'écrire sous la forme du produit de deux fonctions, l'une électronique et l'autre nucléaire :

$$\psi(Q, q) = \psi_e(Q, q) \cdot \psi_N(Q) \quad (\text{eq. 2})$$

$\psi_e(Q, q)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions fixes des noyaux et $\psi_N(Q)$ est la fonction d'onde nucléaire.

La résolution de l'équation 1 dans l'approximation de Born Oppenheimer⁸⁵ sera obtenue dans le cadre de la théorie Hartree-Fock (HF). Par ailleurs, le calcul de l'énergie de corrélation électronique, dont la prise en compte est incomplète par cette méthode, sera amélioré à travers l'utilisation de théories perturbatives de type Møller-Plesset.

V.2.2 La méthode Hartree-Fock

V.2.2.1 Formalisme de Hartree

L'objectif de cette méthode est de déterminer la fonction d'onde moléculaire $\psi(Q, q)$ qui minimise l'énergie totale du système à travers le principe variationnel. Cette méthode repose sur plusieurs approximations décrites ci-dessous.

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree⁸⁷⁻⁸⁹ consiste à écrire la fonction multiélectronique d'un système à n_e électrons en un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques normées :

$$\psi(Q, q) = \prod_{i=1}^{n_e} \psi_i(Q, q_i) \quad (\text{eq. 3})$$

Le modèle Hartree-Fock propose que le déplacement de chaque électron soit considéré dans un champ répulsif moyen créé par tous les autres électrons. Le Hamiltonien d'une molécule quelconque s'écrit sous la forme⁹⁰

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (\text{eq. 4})$$

où α et β se rapportent aux noyaux et i et j se réfèrent aux électrons. Les deux premiers termes représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique des noyaux et celui des électrons. Le terme suivant est l'énergie potentielle de répulsion entre noyaux de charges nucléaires Z_{α} et Z_{β} séparés d'une distance $r_{\alpha\beta}$. Le quatrième terme représente l'énergie potentielle d'attraction électrons/noyaux. Enfin la dernière expression est l'énergie potentielle de répulsion électronique. Si nous considérons les noyaux fixes, nous pouvons découpler les mouvements des noyaux et des électrons et réécrire l'équation de Schrödinger sous la forme

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi(Q, q) = (E_{el} + V_{NN})\psi(Q, q) \quad (\text{eq. 5})$$

avec V_{NN} qui rend compte de la répulsion internucléaire et \hat{H}_{el} qui est l'opérateur Hamiltonien électronique d'un système moléculaire à n_e électrons et N noyaux. Celui-ci s'écrit donc :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (\text{eq. 6})$$

Le couplage électronique (dernier terme dans l'équation 6) est à l'origine de la difficulté à résoudre l'équation de Schrödinger. Celle-ci est partiellement résolue si l'on fait l'approximation du champ moyen : chaque électron est alors placé dans un champ électrique dont la densité est lissée sur celle des $n_e - 1$ électrons restants. De fait, dans ce modèle, le Hamiltonien devient séparable, et l'on peut considérer la fonction d'onde du système $\psi_{HF}^{(0)}$ comme un produit de fonctions monoélectroniques hydrogénoïdes

$$\psi_{HF}^{(0)} = \phi_1^{(0)}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \times \phi_2^{(0)}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \times \dots \times \phi_{n_e}^{(0)}(r_{n_e}, \theta_{n_e}, \varphi_{n_e}) \quad (\text{eq. 7})$$

où $\phi_i^{(0)}$ est une fonction hydrogénoïde pour l'électron i . $\phi_i^{(0)}$ s'exprime sous la forme du produit d'une fonction d'onde radiale $R_n(r)$ et d'une harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Les difficultés inhérentes à cette approche sont multiples :

- la forme hydrogénoïde des orbitales monoélectroniques n'est pas forcément la meilleure à cause du couplage inter-électronique.

- la fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Afin d'assurer l'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique, comme pour tout système de fermions, celle-ci sera écrite sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\psi_{HF}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1^{(0)}(1) & \phi_1^{(0)}(2) & \dots & \phi_1^{(0)}(n_e) \\ \phi_2^{(0)}(1) & \phi_2^{(0)}(2) & \dots & \phi_2^{(0)}(n_e) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{n_e}^{(0)}(1) & \phi_{n_e}^{(0)}(2) & \dots & \phi_{n_e}^{(0)}(n_e) \end{vmatrix} \quad (\text{eq. 8})$$

où $\phi_k^{(0)}(i)$ est une spin-orbitale, c'est à dire le produit d'une fonction dépendant des coordonnées spatiales de l'électron i et d'une fonction de spin (α ou β) pour ce même électron. $1/\sqrt{n_e!}$ est le facteur de normation. D'autre part, lorsque l'on utilise la même fonction d'espace pour deux électrons occupant la même orbitale, on parlera de la méthode Hartree-Fock restreint (RHF). Lorsque l'on traite des espèces à couches ouvertes (radicaux) la méthode Hartree-Fock non restreinte (UHF) sera utilisée (voir ci-dessous).

- enfin le lissage de la densité électronique ne permet pas la différenciation entre électrons proches du noyau et ceux qui en sont éloignés (effet d'écran). Ce problème est en partie traité par l'utilisation de méthodes post Hartree-Fock (type Møller-Plesset) qui améliorent le calcul de l'énergie de corrélation dans le résultat final⁹¹.

Amélioration de la forme des orbitales. Afin de répondre à ces exigences, Hartree formule une méthode itérative qui aboutit à l'obtention de fonctions monoélectroniques plus générales. A l'itération zéro, $\Psi_{HF}^{(0)}$ est représentée par un produit de fonctions hydrogénoïdes (voir équation 7). L'énergie potentielle pour l'électron l est alors :

$$V_1 = \sum_{k=2}^{n_e} e'^2 \int \frac{|\phi_k^{(0)}|^2}{r_{lk}} dv_k - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} \quad (\text{eq. 9})$$

Le Hamiltonien étant alors séparable, la fonction d'onde $\phi_1^{(1)}(1)$ monoélectronique pour l'électron l à la première itération est obtenue en solutionnant :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1 \right] \phi_1^{(1)}(1) = \varepsilon_1 \phi_1^{(1)}(1) \quad (\text{eq. 10})$$

V_2 est alors calculé comme V_1 , mais en remplaçant $\phi_1^{(0)}$ de l'équation 7 par l'expression trouvée ci-dessus, c'est-à-dire $\phi_1^{(1)}$. Le processus se poursuit pour tous les électrons. Notons toutefois que chaque répulsion interélectronique étant comptée ici deux fois, il convient donc de les retrancher de l'énergie totale et l'on peut écrire :

$$E_H = \sum_{i=1}^{n_e} \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j=i+1}^{n_e} J_{ij} \quad \text{où} \quad J_{ij} = \iint \frac{e'^2 |\phi_i^{(i)}(1)|^2 \times |\phi_j^{(j)}(2)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad (\text{eq. 11})$$

Dans l'équation 11, J_{ij} est l'intégrale de Coulomb.

Introduction de l'antisymétrie. Néanmoins la fonction d'onde formalisée dans l'équation 7 n'est pas antisymétrique et il est nécessaire de représenter celle-ci par un déterminant de Slater, donné dans l'équation 8. Si l'on veut appliquer la méthode de Hartree

ci-dessus à une telle fonction, l'énergie obtenue E_{HF} est légèrement différente de E_H , donné dans l'équation 11, puisqu'elle inclut l'énergie d'échange K_{ij} :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n_e} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n_e-1} \sum_{j=i+1}^{n_e} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad \text{où} \quad K_{ij} = \iint \frac{\phi_i^{(i)}(1)\phi_j^{(j)}(2)\phi_j^{(j)}(1)\phi_i^{(i)}(2)}{r_{12}} \quad (\text{eq. 12})$$

Dans cette équation, V_{NN} est le potentiel d'interaction internucléaire.

V.2.2.2 Formalisme de Roothaan

Roothaan a proposé en 1951⁹² d'écrire les orbitales monoélectroniques ϕ_i comme des combinaisons linéaires de fonctions de base χ_s prédéfinies :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^{n_s} c_{si} \chi_s \quad i=1, 2, 3, \dots, n_e \quad (\text{eq. 13})$$

Le calcul des orbitales moléculaires se ramène donc à optimiser les coefficients c_{si} . La méthode décrite ci-dessus caractérise des systèmes à couches fermées. Les molécules possédant un nombre impair d'électrons sont, quant à elles, traitées par les équations de Pople-Nesbet qui modélise les électrons à travers l'utilisation d'orbitales dont la fonction d'espace dépend du spin :

$$\phi_i^\alpha = \sum_{s=1}^{n_s} c_{si}^\alpha \chi_s \quad \text{et} \quad \phi_i^\beta = \sum_{s=1}^{n_s} c_{si}^\beta \chi_s \quad (\text{eq. 14})$$

Ces deux jeux de coefficients impliquent donc l'existence de deux matrices de Fock et de leurs matrices densités associées. Ainsi, le résultat final correspond à deux jeux d'orbitales moléculaires, l'un pour les états électroniques α et l'autre pour les β (formalisme Hartree-Fock non-restreinte UHF).

V.2.2.3 Limites de la méthode Hartree-Fock

Le principal défaut de la théorie HF est le traitement inadéquat de l'interdépendance entre les mouvements des électrons, appelée corrélation électronique. Plus précisément, la méthode HF utilise une fonction d'onde de particules indépendantes, ce qui signifie que l'interaction instantanée entre les électrons de spins opposés n'est pas prise en compte. En ce qui concerne les électrons de même spin, ils sont partiellement corrélés par la construction antisymétrique de la fonction d'onde électronique, mais pas complètement. Cela fait que les électrons s'approchent généralement trop les uns des autres et, par conséquent, la répulsion électronique est surestimée. En conséquence, l'énergie HF reste toujours supérieure à l'énergie exacte. L'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie obtenue lors de la résolution exacte de l'équation de Schrödinger et l'énergie Hartree-Fock⁹³ :

$$E^{CORR} = E^{SCF} - E^{HF} \quad (\text{eq. 15})$$

Bien que l'énergie de corrélation ne représente qu'environ 1% de l'énergie totale du système, sa prise en compte peut se révéler essentielle pour l'étude des réactions chimiques. En effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut-être de même ordre de grandeur que l'énergie de réaction.

V.2.3 Le traitement de la corrélation électronique : la méthode Møller-Plesset

Afin de mieux représenter la corrélation électronique dans l'énergie finale, nous utiliserons la théorie perturbative de Møller-Plesset⁹⁴. Celle-ci a pour but de combler partiellement les lacunes de la méthode Hartree-Fock en traitant la corrélation des électrons comme une perturbation du système. Considérons un système quantique décrit par le Hamiltonien \hat{H}_0 , et ψ_0 un état propre d'énergie E_0 . Soumettons ce système à une perturbation extérieure modélisée par un hamiltonien noté \hat{H}' . Le système perturbé est alors soumis à $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$. L'application de la théorie des perturbations à ce système permet d'obtenir $E^{(2)}$, la correction à l'ordre 2 de l'énergie totale du système, la correction $E^{(1)}$ à l'ordre 1 étant déjà incluse dans E_{HF} . On a donc $E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)}$ où

$$E^{(2)} = \sum_s \frac{\left| \left\langle \psi_s^{(0)} \left| \hat{H} \right| \psi_{HF}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_{HF} - E^{(1)} - E_s^{(0)}} \quad (\text{eq. 16})$$

Dans cette équation $\psi_s^{(0)}$ représente toutes les configurations électroniques du système (déterminants de Slater) doublement excités d'énergie $E_s^{(0)}$.

V.2.4 Une autre manière de traiter la corrélation électronique: la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Une alternative aux calculs MP2 est l'utilisation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). La densité électronique est une quantité physique fondamentale pour définir les propriétés d'un système quantique. A la fin des années 20, Thomas et Fermi⁹⁵⁻⁹⁸ proposent pour la première fois une méthode de calcul des propriétés électroniques basées sur la densité électronique pour un gaz d'électrons homogènes. Par la suite leurs travaux ont inspiré Hohenberg⁹⁹, Kohn et Sham^{100,101} qui ont démontré que les propriétés d'un système à l'état fondamental sont complètement déterminées par la densité électronique. L'idée consiste à exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique en fonction de la densité électronique totale, c'est-à-dire une fonctionnelle de la densité. La valeur exacte de la densité conduit à un minimum de l'énergie du système.

V.2.5 Fonctions de base

D'après l'équation 13, on représente les orbitales atomiques et moléculaires par une combinaison linéaire des fonctions de base, chacune étant composée de deux parties : une partie radiale et une partie angulaire. Pour décrire la partie radiale des fonctions de base, deux types d'expressions peuvent être utilisés : le premier fut introduit par Slater en 1930¹⁰², ce sont les STOs pour l'anglais *Slater-Type Orbitals*. Puis en 1950, Boys¹⁰³⁻¹⁰⁵ a proposé une alternative par le remplacement des STOs par des fonctions gaussiennes, dont l'acronyme est GTO pour l'anglais *Gaussian-Type Orbitals*.

V.2.5.1 Orbitales de Slater

Dans ce modèle^{106,107} on décrit les orbitales comme des combinaisons linéaires de fonctions hydrogénoïdes. L'expression générale d'une fonction de Slater, centrée sur un atome A, s'exprime par la relation suivante

$$\chi^{STO} = N r^{n-1} e^{-\frac{\zeta}{a_0} r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{eq. 17})$$

où n, l, m sont les trois nombres quantiques principal, secondaire et magnétique; a_0 est le rayon de Bohr, N la constante de normation, Y_l^m l'harmonique sphérique et ζ l'exposant orbital toujours positif qui rend compte de l'effet d'écran des autres électrons. Lorsqu'une orbitale est décrite à partir de deux fonctions hydrogénoïdes, elle est dite « double-zéta ». Il est possible également d'utiliser des bases triple ou quadruple-zéta. Dans ce cas, l'orbitale est représentée par trois ou quatre fonctions hydrogénoïdes. Le nombre de fonctions de base a une influence directe sur la précision des calculs. Il faut pouvoir obtenir la meilleure représentation possible de la fonction d'onde, pour une description la plus juste possible de l'état quantique du système. Les fonctions de Slater sont une bonne description de la représentation exacte d'une orbitale atomique, mais restent très peu utilisées dans l'étude des systèmes moléculaires à cause de la lente convergence des calculs itératifs. A cet effet, on préfère utiliser des fonctions de type gaussien à la place des fonctions de Slater.

V.2.5.2 Orbitales Gaussiennes

Afin de palier les difficultés d'emploi des STOs, Boys a suggéré l'utilisation de fonctions gaussiennes¹⁰³. Une gaussienne centrée sur un atome A a pour expression

$$\chi^{GTO} = N x^i y^j z^k e^{-\frac{\zeta}{a_0} r} \quad \text{avec } r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad (\text{eq. 18})$$

où i, j, k sont des entiers positifs ou nuls, ζ l'exposant orbital (positif), et (x, y, z) les coordonnées cartésiennes du noyau de l'atome A. Leur principale propriété est que le produit

de deux gaussiennes centrées en des points différents de l'espace est encore une gaussienne et le calcul d'intégrales multicentriques s'en trouve facilité. Lorsqu'une base est une combinaison linéaire de gaussiennes, elle est dite fonction de base contractée, les gaussiennes la constituant étant les primitives. Ces fonctions gaussiennes conduisent à des calculs numériques plus rapides. Les fonctions de base peuvent être considérées comme des représentations mathématiques des orbitales atomiques au sein d'un système. Chaque fonction ajoutée augmente le coût en temps de calcul car le nombre d'intégrales numériques à calculer augmente lui aussi. Il est important de garder le nombre de fonctions de base le plus petit possible, et en même temps obtenir des énergies de grande précision.

V.2.5.3 Les bases d'orbitales atomiques

Comme mentionné ci-dessus, il faut que la base décrive correctement le système considéré et qu'elle soit relativement peu étendue pour que les temps de calcul restent acceptables. La qualité du résultat dépendra donc directement du nombre et de la nature des fonctions χ_s . On distingue plusieurs types de bases d'orbitales atomiques⁹:

bases dites simple-zéta (SZ) ou bases minimales. Les bases qualifiées de minimales comportent le nombre minimum de fonctions qui suffit à décrire la configuration électronique d'un atome. Par exemple, pour une molécule SiH_4 , le jeu minimal comprendrait une fonction pour chaque orbitale 1s de chacun des hydrogènes, et serait composé pour l'atome de silicium d'une fonction pour l'orbitale 1s, de quatre fonctions correspondant aux orbitales 2s, 2p et quatre fonctions pour les couches 3s et 3p qui correspondent aux orbitales de valence. Dans ce type de base les orbitales de cœur et de valence sont décrites par le même nombre de fonctions primitives. Bien que ce jeu de base donne des résultats qualitativement satisfaisants, de nombreuses améliorations peuvent être apportées.

bases de type «split-valence». Pour représenter les orbitales de valence, fortement déformées lors de la formation de liaisons, il est nécessaire que la base soit plus large. Ces bases sont alors construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions qui décrivent la couche de valence. On peut doubler ou tripler le nombre de fonctions de base afin de décrire la fonction d'onde avec plus de précision. On parlera alors de fonctions de base double-zéta (DZP) et triple-zéta (TZP). Enfin, on peut mieux décrire la distorsion du nuage électronique en incluant des fonctions supplémentaires dites de polarisation ou diffuses.

Fonctions de polarisation. Ce sont des fonctions dont le nombre quantique orbital est immédiatement supérieur à celui des orbitales de valences occupées de plus grande valeur de l . Elles seront de type p , pour les atomes d'hydrogène et d'hélium, de type d pour les atomes de la deuxième période. L'introduction de telles fonctions dans la base s'avère nécessaire pour une détermination précise de la géométrie d'une molécule. De nombreuses propriétés énergétiques et spectroscopiques ne sauraient être décrites correctement sans l'ajout de ces fonctions de polarisation. Si l'on prend l'exemple d'une base 6-31G(2d), l'ajout de 2 fonctions d sur chaque atome lourd (carbone et silicium dans les polydiméthylsiloxanes) permet une meilleure description des interactions entre électrons.

Fonctions diffuses. Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Elles possèdent le même nombre quantique l que les orbitales de valence des atomes considérés. Elles s'avèrent particulièrement utile lorsque l'on travaille avec des atomes de grande masse ou des molécules excitées puisqu'elles permettent de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Dans la nomenclature de Pople⁸⁸, une fonction diffuse est représentée par le signe +. Lorsque l'on utilise une base 6-31G(2d)+ chaque atome lourd (non-hydrogène) porte deux fonctions de polarisation et une fonction diffuse.

V.2.6 Erreur de superposition de bases (BSSE)

L'étude des énergies de liaison au sein d'un système moléculaire fait face à un problème intrinsèque des méthodes *ab initio* : l'erreur de superposition de bases (Basis Set Superposition Error)¹⁰⁸. Elle vient de la troncation des bases utilisées pour les calculs *ab initio* qui introduit une erreur sur l'évaluation de l'énergie de liaison. Soit une molécule A-B, dont l'énergie de dissociation peut s'écrire :

$$\Delta E_{A-B} = E(A)_a + E(B)_b - E(A-B)_{a \cup b} \quad (\text{eq. 19})$$

Les notations utilisées a , b et $a \cup b$ représentent, respectivement, les bases utilisées pour le calcul de E dans la base a , la base b , et une base qui comprend a et b . Ainsi, on n'utilise pas la même base pour calculer les énergies du système A-B et les molécules séparées A et B. C'est là l'origine de l'erreur de superposition de base : l'évaluation de l'énergie du système A-B se

fait avec la base $a \cup b$ déployée sur l'ensemble des atomes, alors que le calcul de A par exemple, n'utilise qu'une partie de cette base. Une des méthodes proposées pour corriger cette erreur est la méthode par rééquilibrage (*counterpoise* en anglais). Jansen et Ros¹⁰⁹ d'une part, Boys et Bernardi¹⁰⁴ d'autre part, ont proposé l'emploi d'une seule base $a \cup b$ pour évaluer la BSSE. Ainsi, l'énergie de A dans A-B est évaluée dans la base a augmentée de la base b placée sur les positions atomiques fictives de B dans la position A-B. Il est fait de même pour l'énergie de B. Cette méthode permet ainsi d'évaluer approximativement la BSSE :

$$E_{BSSE} = [E(A)_a + E(B)_b] - [E(A)_{a \cup b} + E(B)_{a \cup b}] \quad (\text{eq. 20})$$

L'énergie de liaison est donc dans ce cas:

$$\Delta E_{A-B} = E(A)_a + E(B)_b - E(A-B)_{a \cup b} - E_{BSSE} \quad (\text{eq. 21})$$

V.3 Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle

Comme nous l'avons vu, le comportement des électrons dans un système moléculaire peut s'étudier en supposant que les noyaux occupent des positions fixes. Ainsi, un système à N atomes, défini par une certaine position des noyaux dans l'espace et un état électronique donné, conduit un potentiel défini. Il est facile d'imaginer que la déviation d'une des variables structurales gouvernant la position d'un atome engendrera une variation d'énergie potentielle. L'ensemble des valeurs de l'énergie potentielle en fonction des positions atomiques définit la surface d'énergie potentielle (SEP). La **Figure 65** présente une illustration de la représentation usuelle d'une SEP. Cette surface est construite pour seulement deux degrés de liberté d'un système moléculaire. Chaque point sur la surface correspond donc à une valeur de l'énergie liée aux deux variables structurales qui définissent le plan au dessus duquel la surface est tracée. Donc chaque point de la surface représente une structure moléculaire différente

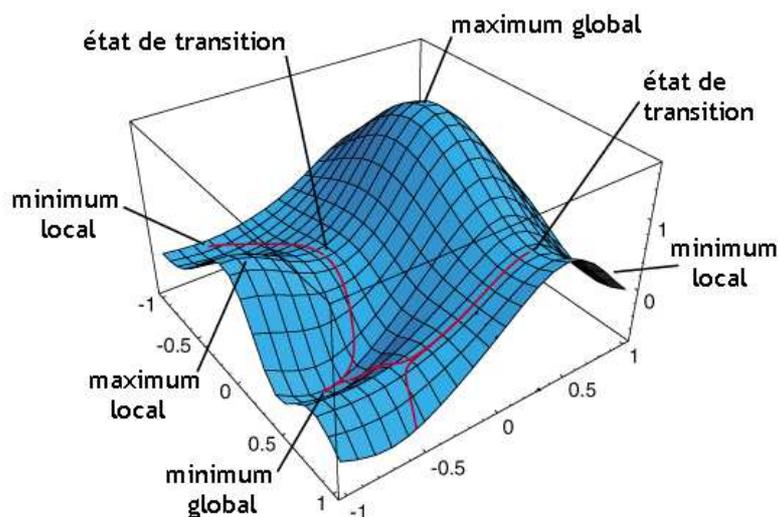


Figure 65 : Schéma d'une surface d'énergie potentielle simple en deux dimensions et ses points remarquables¹¹⁰. Les différents chemins réactionnels sont également représentés sur cette figure.

On distingue plusieurs sortes de *minima* d'énergie sur cette surface. A partir d'un minimum, tout déplacement sur la surface dans n'importe quelle direction (un déplacement correspond en fait à un changement de structure) conduit à une structure d'énergie plus élevée. Un minimum peut être *local*, signifiant qu'il est le point d'énergie le plus bas dans une région limitée de la SEP. Le minimum global sur la **Figure 65** indique qu'il s'agit du point possédant l'énergie la plus basse sur la totalité de la surface. Pour un système moléculaire donné, les minima de la SEP correspondent à des intermédiaires réactionnels dont les conformations diffèrent.

Les pics et les cols correspondent à des maxima d'énergie: un pic correspond à un maximum d'énergie dans toutes les directions. Sur la **Figure 65**, les cols sont des états de transition de premier ordre (points selle d'ordre 1). Un point selle d'ordre n est défini comme un point de courbure négative dans n dimensions et positive dans toutes les autres.

Les minima vont nous permettre de caractériser la structure moléculaire des produits et des réactifs pour appréhender certaines données énergétiques remarquables et en extraire les grandeurs microscopiques (fréquences de vibrations, moments d'inertie...) nécessaires pour les calculs des grandeurs thermodynamiques. La localisation de ces points stationnaires est une première étape dans la connaissance du chemin réactionnel suivi par les chaînes moléculaires lors de leur dégradation. Une fois les réactifs et produits caractérisés, il peut être intéressant de déterminer l'état de transition entre produits et réactifs. La détermination des

structures géométriques associées aux points remarquables de la SEP est obtenue à l'aide d'algorithmes d'optimisation de géométrie. Enfin pour connaître la nature des points remarquables il est nécessaire d'en analyser les modes normaux (voir ci-dessous).

V.3.1 Optimisation de géométrie

L'optimisation de géométrie constitue souvent la première étape d'un calcul théorique moléculaire. Les optimisations de géométrie permettent de localiser les minima sur la SEP, conduisant aux structures d'équilibre des systèmes moléculaires. Les optimisations permettent également de localiser les états de transitions. Une optimisation de géométrie nécessite que l'utilisateur fournisse une géométrie de départ, situant ainsi un point sur la surface. L'énergie et le gradient sont alors calculés en ce point. Le suivi de la plus grande pente permet de déterminer la direction le long de laquelle l'énergie diminue le plus à partir d'un point donné. La plupart des algorithmes d'optimisation de géométrie sont basés sur ce principe. On peut également calculer les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires, soit la matrice des constantes de force appelée Hessien. Ces constantes de force permettent de décrire la courbure de la surface en un point. Ce calcul apporte donc plus d'informations pour optimiser la géométrie, et permet l'analyse des modes normaux (voir-ci-dessous). L'énergie et les gradients déterminent la direction et l'amplitude du déplacement sur la surface. Une optimisation se fait donc étape par étape jusqu'à la localisation d'un point stationnaire. L'optimisation est terminée lorsque la convergence est atteinte, c'est-à-dire quand les forces sont nulles, ou plus précisément inférieures à une valeur seuil, définie dans l'algorithme. Les critères de convergence utilisés dans Gaussian¹¹¹ sont les suivants:

- valeur-seuil des forces cartésiennes
- seuil d'écart-type des forces cartésiennes
- seuil d'amplitude du déplacement atomique
- seuil d'écart-type de l'amplitude de déplacement atomique

La prise en compte de ces quatre critères pour la convergence est nécessaire. Par exemple dans une vallée très large et quasi plate sur la SEP, les forces sont proches de zéro mais l'amplitude des déplacements est grande. Au contraire, dans des régions de la SEP très pentues autour d'un minimum, les déplacements sont petits mais les forces sont grandes.

L'optimisation des géométries de l'ensemble de nos molécules se fera avec la méthode HF/6-31G(2d). L'analyse du choix de cette méthode pour les polydiméthylsiloxanes est décrite plus loin.

V.3.2 Calcul des fréquences de vibrations

Un calcul de fréquences est basé sur la diagonalisation de la matrice des dérivées secondes (Hessien) de l'énergie par rapport aux positions cartésiennes des noyaux. Ce calcul permet d'obtenir différentes informations:

- prédiction des spectres infra-rouge et Raman de molécules (fréquences harmoniques de vibration et intensités)
- calcul des constantes de force
- identification de la nature des points stationnaires sur la SEP
- calcul des corrections à l'énergie permettant d'accéder aux grandeurs thermodynamiques

Une optimisation de géométrie ne révèle pas en soi la nature du point stationnaire, il faudra alors procéder à une analyse des fréquences de vibration de la structure considérée. Lorsque le calcul des fréquences de vibration conduit à une et une seule fréquence imaginaire, nous définissons un état de transition sur un chemin réactionnel. A contrario, les minima d'énergie (globaux ou locaux) ont toutes leurs fréquences de vibration réelles. Les calculs de fréquence sont effectués dans l'approximation de l'oscillateur harmonique pour tous les modes normaux de vibrations. Dans ce travail une analyse des modes normaux au niveau HF/6-31G(2d) a été systématiquement entreprise sur chaque espèce chimique pour vérifier la nature de celle-ci.

V.3.3 Calcul d'énergie

Afin d'affiner nos valeurs, les énergies électroniques seront obtenues avec la méthode du point fixe (en anglais Single Point), c'est-à-dire un calcul d'énergie Møller-Plesset MP2//6-31G(2d) sur des géométries optimisées au niveau HF/6-31G(2d). La précision des calculs s'en trouve significativement améliorée, ce qui permettra de comparer avec précision les données expérimentales et théoriques.

V.4 Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

Les grandeurs thermodynamiques caractérisent l'état macroscopique d'un ensemble de molécules. Elles vont rendre possible l'interprétation et la prédiction des mécanismes réactionnels, grâce notamment aux calculs d'enthalpie libre et d'entropie, et donc des constantes d'équilibre. Les calculs de mécanique quantique, quant à eux, fournissent une description microscopique des molécules. Nous souhaitons donc déterminer des fonctions macroscopiques (grandeurs d'équilibre et cinétiques, enthalpie, entropie) à partir de la connaissance moléculaire, microscopique, de notre système. La connexion entre le microscopique et le macroscopique est rendue possible grâce aux outils de la thermodynamique statistique, théorie dont l'élément fondamental est la fonction de partition Q à partir de laquelle toutes les fonctions d'état macroscopiques peuvent être calculées.

V.4.1 Evaluation de la fonction de partition moléculaire

Seules les équations de la thermodynamique statistique qui seront essentielles à la compréhension du modèle élaboré dans notre travail seront présentées ici¹¹². Nous avons vu qu'en mécanique quantique l'élément-clé est la fonction d'onde; en thermodynamique statistique l'élément fondamental est la *fonction de partition* qui est le lien entre les données microscopiques et le calcul des grandeurs macroscopiques. La fonction de partition totale pour une molécule s'écrit

$$q(V, T) = \sum_k g_k e^{-\epsilon_k/k_B T} \quad (\text{eq. 22})$$

où $q(V, T)$ est définie par une somme d'exponentielles impliquant tous les niveaux d'énergies ϵ_k des états quantiques du système. k_B est la constante de Boltzmann, g_k est la dégénérescence du niveau k . On rencontre par exemple la notion de dégénérescence d'un niveau d'énergie dans le cas du rotateur rigide. L'état énergétique défini par une valeur de J est dans ce cas dégénéré $2J+1$ fois.

Séparabilité des composantes de l'énergie. Pour pouvoir calculer la fonction de partition d'une molécule, on considère l'énergie moléculaire \mathcal{E} comme la somme des énergies

des différents degrés de liberté du système: électronique, translationnel, rotationnel et vibrationnel. Cela revient à négliger le couplage entre ces termes.

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \mathcal{E}_{trans} + \mathcal{E}_{rot} + \mathcal{E}_{vib} \quad \text{et} \quad q_{tot} = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib} \quad (\text{eq. 23})$$

Le calcul de chacun de ces termes permettra l'obtention de la fonction de partition moléculaire totale, ainsi que leur contribution respective aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques comme l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre.

Fonction de partition électronique q_{elec} . La fonction de partition pour une configuration électronique donnée sera toujours égale à 1 dans notre travail, car l'écart énergétique entre différents niveaux électroniques est important, et la contribution des termes exponentiels (hors fondamental) est voisine de zéro.

Fonction de partition translationnelle q_{trans} est définie par :

$$q_{trans} = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (\text{eq. 24})$$

M est la masse moléculaire totale, h est la constante de Planck et V représente le volume molaire.

Fonction de partition vibrationnelle q_{vib} . Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, les contributions des vibrations d'un système à n atomes à la fonction de partition sont composées de la somme des contributions de chaque mode de vibration de fréquence ν_k , ce qui revient à négliger les couplages entre vibrations

$$q_{vib} = \prod_{k=1}^{3n-6} \frac{e^{-h\nu_k/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_k/k_B T}} \quad (\text{eq. 25})$$

Fonction de partition de rotationnelle q_{rot} . Dans le cas d'une molécule polyatomique non linéaire, la fonction de partition rotationnelle s'écrit :

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{8\pi k_B T^3}}{\sigma h} \sqrt{I_x I_y I_z} \quad (\text{eq. 26})$$

I_x, I_y, I_z sont les moments d'inertie principaux de l'édifice moléculaire et σ est le nombre de symétrie de la molécule.

Avec la détermination de la fonction de partition moléculaire q , il devient possible de calculer toutes les grandeurs thermodynamiques d'état.

V.4.2 Evaluation des grandeurs thermodynamiques et des constantes d'équilibre

Les chaînes de polydiméthylsiloxanes présentent une structure qui leur permet de se replier sur elle-même sous l'influence de facteurs extérieurs, comme par exemple la chaleur. Cela peut se traduire par une dégradation de la chaîne moléculaire en cycles de différentes tailles. La compréhension de ce mécanisme de cyclisation nécessite d'étudier cinétiquement ces réactions. Une application importante de la thermodynamique statistique est la détermination de constantes d'équilibres et cinétiques qui elles-mêmes requièrent l'évaluation de grandeurs thermodynamiques comme l'enthalpie libre G .

Dans l'ensemble grand canonique, où les variables N , V , et T sont indépendantes, respectivement le nombre de particules, le volume, et la température, on définit l'énergie interne E , l'entropie S et l'enthalpie libre G suivant les équations suivantes :

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tot}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{eq. 27})$$

$$S = k_B \ln q_{tot} + k_B T \left(\frac{\partial \ln q_{tot}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{eq. 28})$$

$$G = k_B T - k_B T \ln q_{tot} \quad (\text{eq. 29})$$

Ces données thermodynamiques nous aident à établir les paramètres d'équilibre de la réaction. Ainsi, si l'on considère la dégradation d'une longue chaîne linéaire de PDMS en un cycle et une chaîne de plus petite taille, les constantes cinétiques de cyclisation et d'ouverture de cycle s'écrivent, respectivement:

$$k_{1 \rightarrow 2} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{1 \rightarrow 2}^\ddagger}{k_B T}\right) \quad \text{et} \quad k_{2 \rightarrow 1} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2 \rightarrow 1}^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. 30})$$

$\Delta G_{1 \rightarrow TS}^\#$ représente la différence d'enthalpie libre entre l'état de transition et la chaîne linéaire initiale, et $\Delta G_{2 \rightarrow TS}^\#$ entre l'état de transition (cycle+chaîne plus courte) et les produits. La constante de cyclisation est alors définie par:

$$K_{eq} = \frac{k_{2 \rightarrow 1}}{k_{1 \rightarrow 2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. 31})$$

où ΔG_r est l'enthalpie libre de réaction. Si l'on remonte à la source de notre développement, on remarque que la fonction de partition moléculaire q_{tot} est la pièce maîtresse dans la précision de nos calculs. C'est pour cette raison que nous allons nous attarder sur les améliorations nécessaires à apporter à q_{tot} . L'une des premières corrections est de rendre compte du caractère de rotation interne de certains degrés de liberté qui sont traités par défaut comme des vibrations. La seconde est de prendre en considération l'anharmonicité des modes de vibrations. Ainsi chaque correction nécessite une réécriture de la fonction de partition.

V.4.3 Identification et traitement des rotateurs internes

En effet l'étude des modes de vibration nous amène à considérer certains degrés de liberté non pas comme des vibrations mais comme des modes de rotation interne^{113,114}. Le traitement des modes vibrationnels comme des rotations internes a été étudié par de nombreux auteurs¹¹⁵⁻¹²¹. Pour comprendre les mouvements de rotation interne nous allons dans un premier temps étudier la rotation libre d'un groupement au sein d'une molécule. Ensuite nous verrons l'effet des forces d'interaction moléculaire qui sont à l'origine du champ de potentiel de rotation interne ; on parlera alors de rotation empêchée. Enfin on conçoit aisément qu'une molécule peut présenter plusieurs mouvements de rotations internes interdépendants, et que ceux-ci seront par conséquent couplés.

V.4.3.1 Rotation libre

La première étape est de considérer la rotation interne comme libre, c'est-à-dire lorsqu'elle n'est soumise à aucun champ de potentiel. Sur la **Figure 66**, ci-dessous ; le groupement hydroxyle peut être considéré comme tournant librement autour de la liaison simple Si-O.

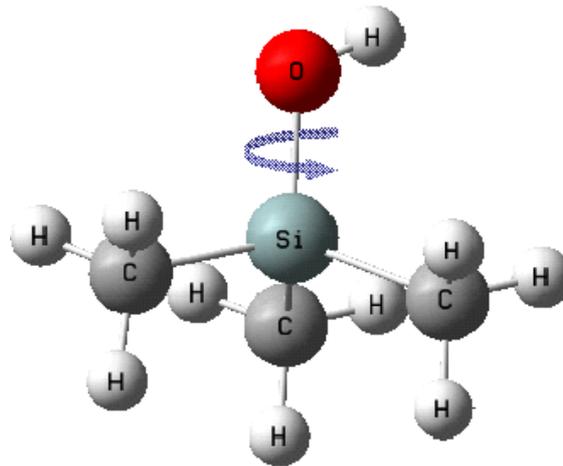


Figure 66 : Illustration de la rotation libre du groupement hydroxyle autour de la liaison simple Si-O.

Dans ce cas, la fonction de partition de ce mode spécifique peut s'exprimer dans le cadre du formalisme de la rotation interne libre:

$$q_{int\ rot}^{libre} = \sqrt{\frac{8\pi^3 kT I_{red}}{\sigma_r^2 h^2}} \quad (\text{eq. 32})$$

où I_{red} est le moment d'inertie réduit pour la rotation considérée, σ_r est le nombre de structures équivalentes associées à l'axe de torsion.

On peut améliorer les propriétés thermodynamiques d'une molécule comme celle présentée **Figure 66** (ou plus complexe), en prenant en compte le potentiel de rotation dans lequel évolue la molécule. On parle alors d'un mouvement de rotation empêchée. La configuration moléculaire peut alors devenir un obstacle à la libre rotation des groupements.

V.4.3.2 Rotation empêchée

La seconde étape est de traiter la rotation interne dans un champ de potentiel, c'est-à-dire que la rotation n'est pas entièrement libre mais limitée par une barrière énergétique¹²²⁻¹²⁵. La **Figure 67**, ci-dessous, représente la plus petite molécule de siloxane terminée par des groupements hydroxyles dans une géométrie optimisée où les interactions intramoléculaires sont les plus faibles. Lorsque que l'on fait tourner un groupement par rapport à l'ensemble de la molécule les forces d'interactions vont augmenter. Pour que le mouvement de rotation s'effectue complètement, il faudra donc franchir une barrière d'énergie potentielle.

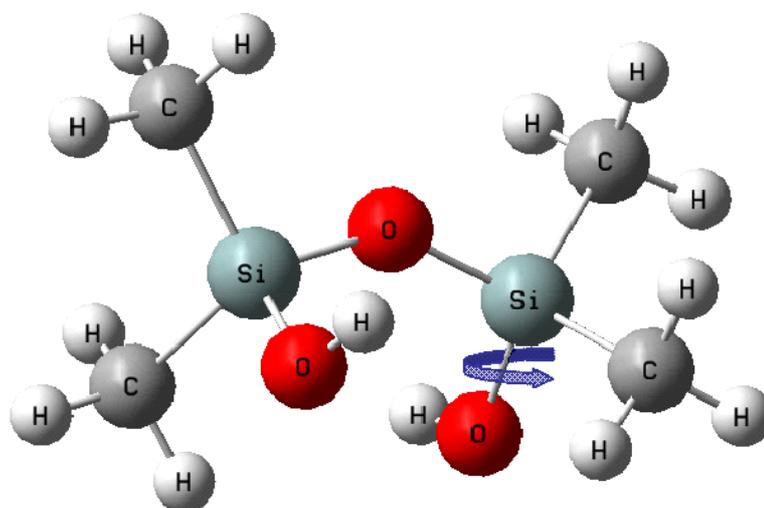


Figure 67 : Molécule de diméthyle hydroxy disiloxane optimisée au niveau HF/6-31G(2d)

Ce potentiel peut-être représenté par une combinaison de fonctions sinusoïdales. La **Figure 68** ci-dessous met en évidence le potentiel de rotation d'un groupement hydroxyle terminal par rapport à l'ensemble de la molécule. Cette molécule présente un axe de symétrie C_2 , ce qui nous permet de dire que la variation de potentiel du second hydroxyle est la même. On remarque que cette molécule est constituée d'un ensemble de rotateurs internes définis à la fois par les groupements méthyles et qu'elle présente des rotations autour des liaisons Si-O. Le potentiel de rotation de tous les rotateurs internes de la molécule peut être décrit comme la somme des potentiels décrivant chaque rotateur. Ces mouvements de rotation interne sont alors considérés comme indépendants les uns des autres. Dans ce cas on parlera d'un ensemble de rotateurs internes monodimensionnels (notation $1D$). La prise en compte de la multidimensionnalité du potentiel de rotation interne (par exemple pour le couplage de N rotations internes voisines) donne lieu au modèle ND . Seuls les cas $1D$ et $2D$ seront discutés dans notre étude.

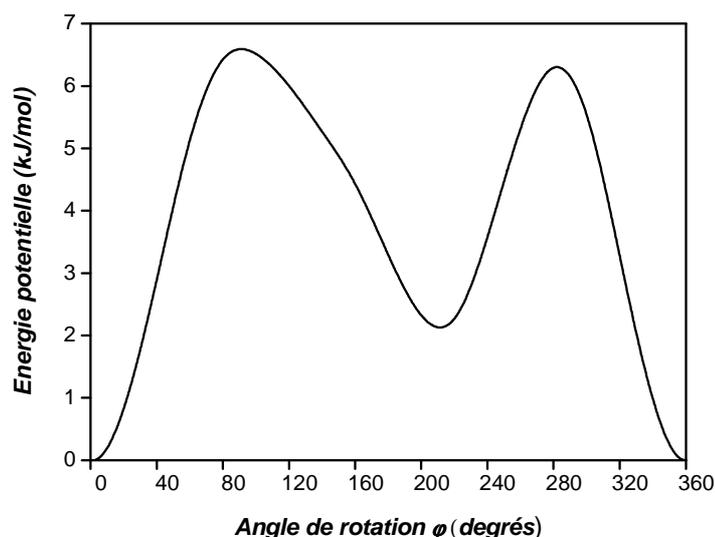


Figure 68: Energie potentielle monodimensionnelle de rotation interne des groupements hydroxyles de la molécule de diméthyle hydroxy disiloxane. Calculs réalisés au niveau MP2/6-31G(2d)//HF/6-31G(2d)

Le potentiel de rotation passe par une série de maxima et de minima qu'il faut prendre en considération pour chaque rotateur interne dont la fonction de partition s'écrit maintenant sous la forme :

$$q_{int\ rot}^{emp} = q_{rot}^{lib\ rot} \times \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{k_B T}\right) d\varphi \quad \text{avec} \quad q_i^{lib\ rot} = \frac{\sqrt{8\pi^3 kT I_{red}}}{\sigma h} \quad (\text{eq. 33})$$

On retrouve le potentiel de rotation interne $V(\varphi)$ qui est fonction de l'angle de rotation φ .

V.4.3.3 Rotations empêchées couplées

Dans le travail de cette thèse nous avons approfondi l'étude des rotateurs internes en considérant que chaque rotation interne était interdépendante de toutes les autres. Ce paragraphe développe la démarche que nous avons suivie pour aboutir à une fonction de partition de rotation interne qui prend en compte le fait que les rotateurs internes sont couplés les uns aux autres.

Identification des rotateurs internes : Le calcul de fréquences fait apparaître tous les modes normaux de la molécule ; il faudra les inspecter puis sélectionner les degrés de liberté correspondant aux rotations internes. Le **Tableau 3** présente une partie des modes de basse fréquence de la molécule représentée sur la **Figure 67** ; seuls les modes qui correspondent à des rotations internes sont présentés. Les barrières énergétiques de rotation des liaisons Si-O sont faibles ce qui confère à la chaîne moléculaire une certaine souplesse.

<i>Liaison considérée</i>	<i>Fréquence (cm⁻¹)</i>
~Si-O~ sym/antisym	22 et 50
Si-OH sym/antisym	160 et 253
-CH₃	149, 153, 163, 172

Tableau 3 : Fréquences des rotations internes au niveau HF/6-31G(2d) de la molécule de diméthyle hydroxy disiloxane

Calcul de la matrice d'énergie cinétique des rotateurs internes : une fois les groupes de rotation identifiés, nous devons établir la matrice d'énergie cinétique du système constitué de l'ensemble des rotateurs. Pitzer¹¹⁸ a défini une méthode pour aboutir aux valeurs exactes de la fonction de partition classique pour des rotateurs internes rigides couplés. Dans un premier temps, il s'agit d'établir la matrice d'énergie cinétique du système dans son ensemble, c'est-à-dire composée des termes de translation, et de rotation à la fois globale et interne. Le but étant d'évaluer la fonction de partition pour l'ensemble des rotateurs internes, il faudra s'affranchir des termes de translation et de rotation globale. Pour éliminer la contribution de la translation, on se place au centre de masse de la molécule, puis on effectue une première diagonalisation de la matrice d'énergie cinétique par rapport aux éléments de translation ; on obtient ainsi une matrice d'énergie cinétique du système dans laquelle n'apparaît plus que la rotation globale et les rotations internes. Ensuite, une nouvelle diagonalisation sur les axes principaux de rotation est nécessaire pour obtenir la matrice d'énergie cinétique des rotateurs internes couplés, celle-ci étant à présent découplée de la rotation globale du système. Cette matrice est essentielle puisque son déterminant intervient dans le calcul de la fonction de partition des rotateurs internes (voir ci-dessous). Elle est constituée d'éléments diagonaux qui sont les moments d'inertie de chaque rotateur non couplé et d'éléments non diagonaux qui représentent les termes de couplage entre rotateurs internes.

Calcul du potentiel de rotation : les rotations ne sont pas libres mais évoluent dans un champ de potentiel; ce potentiel peut être déterminé de manière unidimensionnelle par une série d'optimisations du système pour des angles dièdres de rotation interne fixes. La procédure consiste à faire évoluer pas à pas l'angle d'un dièdre composé d'un groupe de rotation interne, entre 0 et 2π , et de calculer les valeurs du potentiel de rotation. Une courbe de potentiel analytique est obtenue par une modélisation à l'aide d'une somme de fonctions sinusoïdales.

Fonction de partition pour un rotateur empêché : nous sommes maintenant en mesure de calculer la fonction de partition exacte. Elle est définie à travers le théorème d'Edinoff et Aston¹¹⁵

$$q_{rot}^{emp} = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{N/2} \int_0^{2\pi/\sigma_1} \dots \int_0^{2\pi/\sigma_N} [M(\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_N)]^{1/2} \exp\left(-\frac{V(\varphi_1 \dots \varphi_N)}{k_B T} \right) d\varphi_1 \dots d\varphi_N \quad (\text{eq. 34})$$

M est le déterminant de la matrice d'énergie cinétique des N rotateurs internes couplés, V est l'énergie potentielle couplée (ND), fonction des angles φ_i de chaque rotateur. Deux difficultés se posent pour obtenir q_{rot}^{emp} : il est tout d'abord irréaliste, du point de vue du temps de calcul, d'envisager d'obtenir $V(\varphi_1 \dots \varphi_N)$ dans sa forme N -multidimensionnelle. Il faudrait dans ce cas envisager un calcul énergétique de 20^N points au minimum, ce qui est déjà très important pour $N=2$ (on a considéré ici une grille de calcul tous les 18 degrés d'angle entre 0 et 360 degrés). On abordera ce problème dans un cadre $1D$ ou $2D$. D'autre part, et afin de prendre en compte la dépendance en φ de $M(\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_N)$, on définit une fonction de corrélation entre la matrice d'énergie cinétique et le potentiel comme suit :

$$M(\varphi_1 \dots \varphi_N) = M_0 \times f(\varphi_1 \dots \varphi_N) \quad (\text{eq. 35})$$

M_0 correspond au déterminant de la matrice d'énergie cinétique obtenu au minimum global de géométrie de la molécule. La fonction $f(\varphi_1 \dots \varphi_N)$ sera ici abordée dans le cadre $1D$, c'est-à-dire que $f(\varphi_1 \dots \varphi_N) = f(\varphi_1) \times \dots \times f(\varphi_N)$; cette approximation est justifiée ici car la contribution de la variation de $f(\varphi_1 \dots \varphi_N)$ est nettement moins importante que celle du potentiel.

V.4.3.4 Rotation empêchée en 2 dimensions

Lorsqu'une molécule présente un grand nombre de rotations internes, il existe de nombreuses configurations de géométrie stables et d'énergies voisines, ce qui implique un profil énergétique de rotation couplé à plusieurs dimensions, extrêmement complexe. La surface d'énergie potentielle en deux dimensions est obtenue par une succession d'optimisations de géométrie où les variables sont dégagées de toutes contraintes sauf les deux dièdres (pour un profil 2D) qui sont impliqués dans deux rotations internes couplées. En d'autres termes, le potentiel 2D $V(\varphi_1, \varphi_2)$ de deux dièdres couplés (pris en général consécutifs sur le squelette moléculaire) peut être obtenu en fixant à la fois φ_1 et φ_2 , et en laissant tous les autres degrés de liberté relaxés.

V.4.4 Anharmonicité des modes de vibrations

L'analyse vibrationnelle nous a amené dans un premier temps à considérer un certain nombre de degrés de liberté comme des modes de rotation interne. Une seconde étape est d'évaluer avec précision la fonction de partition de vibration sur les modes restants. En effet le calcul de la fonction de partition vibrationnelle se base sur l'approximation harmonique des modes normaux de vibration en utilisant un développement au second ordre du potentiel. Cette approximation est acceptable pour traiter la plupart des modes normaux de vibrations. En général, les modes qui présentent le plus d'anharmonicité sont caractérisés par des fréquences de vibration basses. Dans les polysiloxanes, il existe un nombre important de modes associés à de basses fréquences (hors rotations internes) qu'il convient donc de traiter en allant au-delà de l'approximation harmonique. Dans cette partie nous présenterons la méthode qui nous permettra de prendre en compte l'anharmonicité de ces modes.

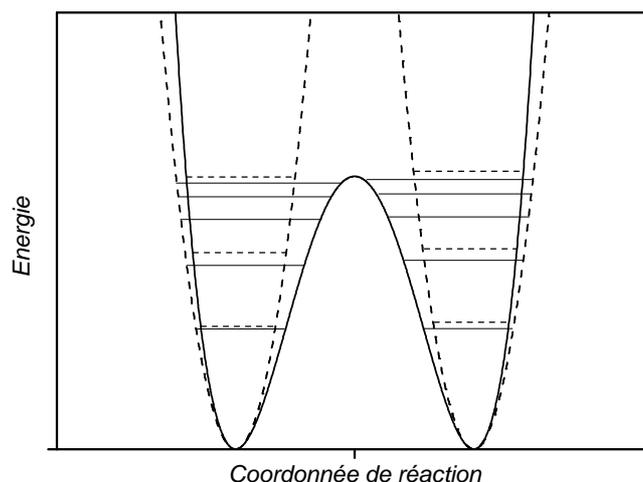


Figure 69 : Potentiels modèles anharmonique (trait plein) et harmonique (trait en pointillé). La coordonnée de réaction peut représenter par exemple l'angle SiOSi d'un polysiloxane linéaire.

La **Figure 69** met en évidence l'erreur due à l'approximation harmonique qui affecte l'écart énergétique des niveaux vibrationnels. Contrairement au potentiel harmonique, l'espacement entre niveaux consécutifs diminue lorsque l'on s'éloigne du niveau fondamental dans le cas du potentiel anharmonique. Dans cette thèse nous avons pu observer que les vibrations de déformation angulaire autour de l'angle Si-O-Si, dont le potentiel est illustré sur la **Figure 69**, sont caractérisées par de basses fréquences. Dans ce cas, l'approximation harmonique peut n'être plus valable et l'énergie potentielle nécessiter un développement des constantes de force au-delà de l'ordre 2:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{vib}} k_{ii} q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^{n_{vib}} \sum_{j \geq i}^{n_{vib}} \sum_{k \geq j}^{n_{vib}} k_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i=1}^{n_{vib}} \sum_{j \geq i}^{n_{vib}} \sum_{k \geq j}^{n_{vib}} \sum_{l \geq k}^{n_{vib}} k_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad (\text{eq. 36})$$

V_0 est la valeur de l'énergie potentielle lorsque la molécule est à la géométrie d'équilibre, et q_i représente les coordonnées normales. Le premier terme de cette équation ne comprend pas de termes croisés puisque dans la matrice hessienne, en coordonnées normales, les termes quadratiques non diagonaux sont nuls. Les constantes de force k_{ijk} , k_{ijkl} seront négligées ici sauf dans le cas où $i=j$ et $k=l$. Ceci nous permet de réécrire l'équation 36 sous la forme :

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{vib}} k_{ii} q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^{n_{vib}} \sum_{k \geq i}^{n_{vib}} k_{iik} q_i^2 q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i=1}^{n_{vib}} \sum_{k \geq i}^{n_{vib}} k_{iikk} q_i^2 q_k^2 \quad (\text{eq. 37})$$

Si l'on considère la fonction de partition anharmonique sous la forme¹²⁶ :

$$q_{vib}^{anh} = \frac{\exp(-\mathcal{E}'_0 / k_B T)}{\sum_{i=1}^{n_{vib}} \left[1 - \exp(-\frac{\Delta_i}{k_B T}) \right]} \quad (\text{eq. 38})$$

où \mathcal{E}'_0 est la somme des énergies de tous les niveaux fondamentaux (énergie de point-zéro anharmonique) et où Δ_i est la différence d'énergie entre les deux premiers niveaux du mode i . L'énergie d'un état caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques de vibration ($\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{nvib}$) s'obtient grâce à l'équation suivante¹²⁶ :

$$E_{\nu_1, \nu_2, \dots} = E_0 + \sum_i^{n_{vib}} \left(\frac{h\nu_i}{2} + \sum_{j > i}^{n_{vib}} x_{ij} (\nu_i + \frac{1}{2})(\nu_j + \frac{1}{2}) \right) \quad (\text{eq. 39})$$

x_{ij} est la constante d'anharmonicité entre les modes i et j , fonction des constantes de force k_{ij} , k_{ijk} , k_{ijkl} , des constantes de Coriolis $\zeta_{ij}^x, \zeta_{ij}^y, \zeta_{ij}^z$ et des constantes de rotation B_x, B_y et B_z calculées par le logiciel Gaussian :

$$x_{ii} = \frac{1}{4} \left(6k_{iii} - \frac{15k_{iii}^2}{\nu_i} - k_{ijj}^2 \frac{8\nu_i^2 - 3\nu_j^2}{\nu_j(4\nu_i^2 - \nu_j^2)} \right) \quad (\text{eq. 40})$$

$$x_{ij} = \frac{1}{2} \left(k_{ijj} - \frac{6k_{iii}k_{ijj}}{\nu_i} - \frac{6k_{jjj}k_{ijj}}{\nu_j} - \frac{4k_{ijj}^2\nu_i}{4\nu_i^2 - \nu_j^2} - \frac{4k_{ijj}^2\nu_j}{4\nu_j^2 - \nu_i^2} \dots \right. \\ \left. - \sum_k \left[\frac{2k_{iik}k_{jjk}}{\nu_k} + \frac{k_{ijk}^2\nu_k(\nu_k^2 - \nu_i^2 - \nu_j^2)}{(\nu_i + \nu_j + \nu_k)(\nu_i + \nu_j - \nu_k)(\nu_i - \nu_j + \nu_k)(\nu_i - \nu_j - \nu_k)} \right] \dots \right. \\ \left. + \left(\frac{\nu_i}{\nu_j} + \frac{\nu_j}{\nu_i} \right) (B_x \zeta_{ij,x}^2 + B_y \zeta_{ij,y}^2 + B_z \zeta_{ij,z}^2) \right) \quad (\text{eq. 41})$$

E_0 est la correction anharmonique à l'ordre 3 et 4 de l'énergie du niveau fondamental (eq. 42) :

$$E_0 = \frac{1}{16} \left(6k_{iii} - \frac{7k_{iii}^2}{\nu_i} + \sum_{i \neq j} \frac{3k_{ij}^2 \nu_j}{4\nu_i^2 - \nu_j^2} - \sum_{k > j > i} \frac{4k_{ijk}^2 \nu_i \nu_j \nu_k}{(\nu_i + \nu_j + \nu_k)(\nu_i + \nu_j - \nu_k)(\nu_i - \nu_j + \nu_k)(\nu_i - \nu_j - \nu_k)} \right) \quad (\text{eq. 42})$$

Les équations 39-42 nous permettent de calculer les valeurs de Δ_i ; on peut ainsi obtenir la fonction de partition de vibration anharmonique pour les degrés de liberté qui ne sont pas concernés par le traitement de la rotation interne. Cette correction aura pour conséquence de réajuster les valeurs des grandeurs thermodynamiques définies suivant les équations 27, 28 et 29.

V.5 Bref rappel des mécanismes de cyclisation sous l'effet de la température

La polyvalence d'utilisation des gommés et fluides de silicone dans le domaine commercial est largement due aux caractéristiques du squelette siloxane¹²⁷. Les liaisons Si-O des polydiméthylsiloxanes sont sujettes à des modes de torsion interne quasi libres, c'est-à-dire évoluant dans un champ de potentiel dont les barrières de rotation interne sont très faibles. Ceci explique leur grande flexibilité⁷⁻¹¹. Ces faibles barrières de rotation confèrent aux PDMS de bonnes propriétés à basse température (faible Tg, faible viscosité). Cependant cette flexibilité peut entraîner la formation de configurations particulières qui se traduit par une possibilité accrue de réactions inter- ou intramoléculaire avec rupture homolytique des liaisons Si-O sous l'effet de la température. Il apparaît alors un phénomène de dépolymérisation avec formation de cycles. Le mécanisme de dégradation des polysiloxanes terminés par des groupements hydroxyles se fait majoritairement par une réaction intramoléculaire suivant un modèle en boucle comme illustré sur la **Figure 70**. On assiste à un repli des bouts de chaînes et un réarrangement moléculaire qui aboutit à la formation de petits cycles, essentiellement des trimères (SiMe₂-O)₃ et des tétramères (SiMe₂-O)₄¹²⁸⁻¹³⁰.

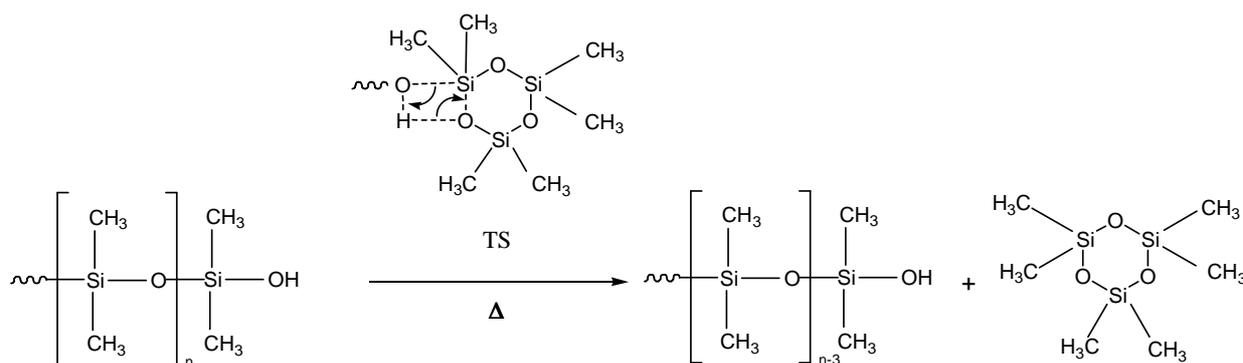


Figure 70 : Mécanisme en boucle de dégradation des polysiloxanes terminés par des groupements hydroxyles

En absence de groupement silanol, le mécanisme de dégradation intramoléculaire se fait à partir de positions quelconques le long de la chaîne^{27,131,132}. Grâce à sa grande flexibilité la chaîne peut aisément se replier sur elle-même et la rupture des liaisons Si-O se fera de manière aléatoire comme cela est illustré sur la **Figure 71**. La dépolymérisation aléatoire entraîne une augmentation de la taille et de la distribution des cycles. Parallèlement la polydispersité de la chaîne croît au fur et à mesure de la dégradation.

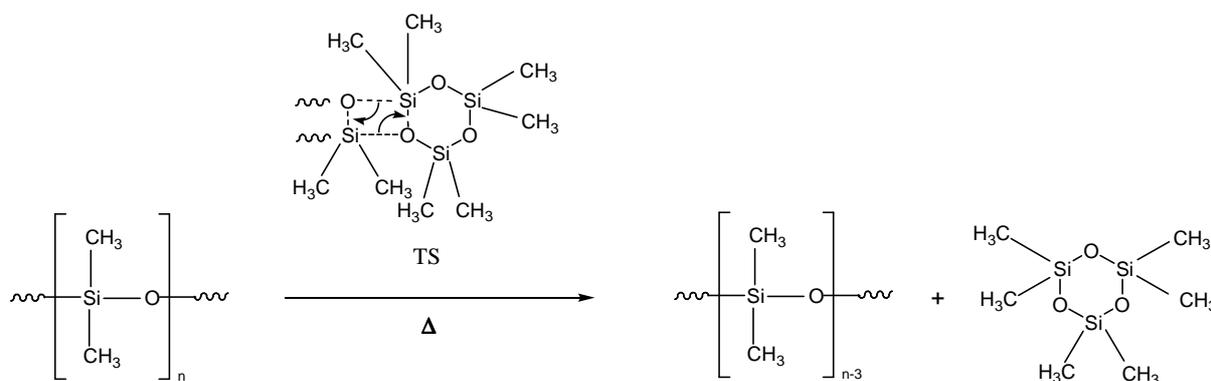


Figure 71 : Mécanisme de dégradation aléatoire des polysiloxanes terminés par des groupements méthyles

Il est également possible d'observer la formation de cycles par un procédé intermoléculaire, c'est-à-dire entre chaînes distinctes. Le troisième mécanisme de cyclisation provoqué par des impuretés issues de la synthèse des polymères n'est pas abordé. En effet notre étude porte sur les mécanismes d'équilibre entre des cycles et des chaînes

macromoléculaires en absence d'agents extérieurs. Ces impuretés jouent le rôle de catalyseurs et conduisent à un mécanisme de cyclisation par rupture hétérolytique des liaisons siloxanes.

Il a été établi que suivant les conditions de thermodégradation (vitesse de chauffe, température de dégradation, temps d'exposition, taille de la chaîne), on assiste à une redistribution de la taille des thermoproduits^{8,9}. Ces mécanismes réactionnels sont réversibles : les cycles peuvent s'ouvrir et reformer des chaînes linéaires. Cet équilibre est caractérisé par la constante de cyclisation des polysiloxanes. La détermination de celle-ci et la compréhension des équilibres entre cycles et chaînes ont déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques¹³²⁻¹³⁶. Néanmoins les écarts observés entre la constante théorique de cyclisation molaire et celle issue des données expérimentales pour de petites et moyennes tailles de cycle ($x < 20$) demandent à être éclaircis. Notre travail s'attachera à étudier la constante d'équilibre dans une large gamme de taille de cycles tout en portant un intérêt tout particulier pour les petits cycles. Le cheminement de notre étude se portera dans un premier temps sur l'établissement d'une méthode de calcul *ab initio* robuste afin de reproduire les caractéristiques expérimentales des petites chaînes de PDMS (longueurs de liaison, valeurs de l'angle Si-O-Si, énergies de liaison). Ensuite nous évaluerons la fonction de partition nécessaire au calcul de la constante d'équilibre de cyclisation. Enfin nous étudierons l'effet du type de mécanisme de dégradation mis en jeu (par bout de chaîne ou aléatoire) sur la constante de cyclisation.

V.5.1 Etablissement de la méthode de calcul

Un grand nombre d'études expérimentales et théoriques a été mené sur la molécule de disiloxane $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$. Les premières études spectrales menées sur la molécule de disiloxane ont proposé une structure quasi linéaire de la liaison Si-O-Si¹³⁷⁻¹⁴². De nouveaux paramètres géométriques expérimentaux du disiloxane ont été obtenus par Almendingen et al¹⁴⁹ grâce à une étude par diffraction X. Les auteurs concluent à une géométrie C_{2v} et une longueur de liaison Si-O de 1,631Å. Ils confirment que les atomes Si-O-Si n'évoluent pas dans une géométrie quasi linéaire mais prévoient un angle Si-O-Si de 144,1°. Les études théoriques récemment publiées sur la géométrie moléculaire de $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ mettent en évidence une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Certaines de ces études ont été menées avec des méthodes de grande précision mais très coûteuses en temps de calcul (G2)^{144,145} ce

qui rend leur en mise en œuvre difficile pour l'étude *ab initio* de molécules de plus grande taille comme dans le cas de notre travail. Une étude a été réalisée sur des réactions isodesmiques entre siloxanes linéaires afin de déterminer l'énergie de dissociation de la liaison Si-O en s'affranchissant de l'erreur de superposition des bases (BSSE)¹⁴⁶. Il a été montré que les meilleurs résultats ont été obtenus avec des niveaux de calcul HF/6-31G(2d). De plus, les calculs d'énergie de liaison au niveau G2 couplés à des résultats expérimentaux obtenus sur des molécules proches du disiloxane montrent que l'enthalpie de dissociation de la molécule H₃Si-O-SiH₃ est voisine de 131 kJ.mol⁻¹. Les auteurs concluent que celle-ci peut-être considérée comme une valeur cible « expérimentale »¹³⁷.

Nous avons étudié les structures et les enthalpies de dissociation du disiloxane à différents niveaux de calcul, afin d'utiliser une méthode dont les résultats sont proches de ceux obtenus par le calcul G2, mais moins coûteuse en temps de calcul afin de pouvoir l'utiliser sur des molécules de tailles plus importantes. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4**.

	<i>Si-O</i>	<i>Si-O-Si</i>	$\Delta H_{298} (Si-O)$
<i>Valeurs cibles expérimentales</i>	<i>1,634 Å</i>	<i>144,1°</i>	<i>131,0 kcal.mol⁻¹</i>
G2			130,3
HF/6-31G+(d)	1,628	179,9	
HF/6-31G++(d,p)	1,628	180,0	
HF/6-311G+(d)	1,623	179,9	
HF/6-311G++(d,p)	1,624	180,0	
HF/6-31G(2d)	1,633	142,7	
MP2/6-31G(2d)//HF/6-31G(2d)	1,633	142,7	128,9
HF/6-31G+(2d)	1,634	144,0	
MP2/6-31+(2d)//HF/6-31G+(2d)	1,634	144,0	128,1
HF/6-31G++(2d,p)	1,634	144,0	
MP2/6-31G++(2d,p)//HF/6-31G++(2d,p)	1,634	144,0	128,4
HF/6-31G(2d,2p)	1,633	142,8	
MP2/6-31G(2d,2p)//HF/6-31G(2d,2p)	1,633	142,8	128,8

HF/6-311G(2d)	1,621	146,6	
MP2/6-311G(2d)//HF/6-311G(2d)	1,621	146,6	130,2
HF/6-311G+(2d)	1,622	146,6	
MP2/6-311G+(2d)//HF/6-311G+(2d)	1,622	146,6	129,6
HF/6-31G++(2d,p)	1,623	146,7	
MP2/6-31G++(2d,p)//HF/6-31G++(2d,p)	1,623	146,7	129,9
B3LYP/6-31G(2d)	1,649	141,9	116,3
B3LYP/6-31G+(2d)	1,653	140,7	114,9
B3LYP/6-31G++(2d,p)	1,653	140,8	114,7
B3LYP/6-311G++(2df,2p)	1,639	152,5	118,6

Tableau 4 : Longueurs de liaison Si-O en Å et valeurs de l'angle Si-O-Si en degrés pour le disiloxane ($H_3Si-O-SiH_3$) à différents niveaux de calcul. L'enthalpie de dissociation standard a été calculée à 298K. La méthode signalée en gras sera celle utilisée pour l'ensemble de nos calculs.

Tout d'abord pour obtenir une géométrie convenable, et en accord avec les résultats de Smith et al.¹⁴⁷, il est nécessaire d'utiliser dans notre base des fonctions de polarisation 2d. En effet l'étude qu'ils ont menée sur le disiloxane a mis en évidence le fait que la méthode de calcul HF/6-31G(2d) aboutit à une géométrie et une énergie comparables à celles obtenues avec des bases plus importantes. Ensuite, les valeurs du **Tableau 4** montrent que les bases triple-zeta donnent de meilleurs résultats pour les enthalpies de dissociation, mais que les géométries obtenues sont de meilleure qualité lorsque l'on utilise des bases double-zéta. L'enthalpie de dissociation calculée avec la méthode MP2/6-311(2d)//HF/6-311G(2d) nous permet d'obtenir une valeur de 130,2 kcal/mol proche de la valeur de référence. Mais la structure obtenue reste insatisfaisante puisque la valeur de l'angle Si-O-Si de 146,6° reste assez éloignée de la valeur expérimentale. En revanche la méthode HF/6-31G(2d) permet d'obtenir des valeurs d'angle de liaison Si-O-Si et des longueurs de liaison dont l'écart reste inférieur à 1% avec les données expérimentales. En comparaison, l'utilisation des méthodes MP2/6-31G(2d) ou encore B3LYP/6-31G(2d) amplifie la différence avec les données expérimentales. En effet les valeurs d'angle passent respectivement de 142,7° à 141,9° et les

longueurs de liaison s'accroissent pour atteindre à 1,649 Å. Les calculs qui utilisent des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses ne donnent pas de résultats significativement différents. Enfin les méthodes DFT ne sont pas satisfaisantes au regard des résultats obtenus pour les enthalpies de dissociation qui sont de l'ordre de 115 kcal/mol. Nous décidons alors d'effectuer nos optimisations de géométrie avec la méthode HF/6-31G(2d). Le calcul d'énergie sera exécuté avec la méthode simple point MP2/6-31G(2d)//HF/6-31G(2d).

V.6 Constante de cyclisation des polysiloxanes

La dégradation des chaînes macromoléculaires (L_n) de PDMS se traduit par la formation d'une gamme de diméthylsiloxanes cycliques D_x ($L_n \rightleftharpoons D_x + L_{n-x}$) dont les valeurs de x pour un cycle $(Me_2SiO)_x$ sont comprises entre 3 et 200 motifs^{132,148,149}. La constante de cyclisation molaire K_x^n caractérise donc la stabilité d'un cycle de taille x issu d'une chaîne de taille n . Pour de grandes chaînes, la constante de cyclisation K_x^n devient indépendante du nombre de motifs par chaînes, et $\lim_{n \rightarrow \infty} K_x^n = K_x$. Dans l'équation 43 la constante de cyclisation est définie par le rapport de la constante cinétique de formation $k_{1 \rightarrow 2}$ du cycle D_x à partir de la chaîne L_n et de celle de la réaction inverse $k_{2 \rightarrow 1}$ qui caractérise la réaction d'ouverture de cycle. D'après l'équation 44 K_x^n dépend de trois valeurs essentielles : la différence d'énergie électronique $\Delta E_{el}(MP2)$, l'entropie de réaction ΔS_r et l'enthalpie de réaction ΔH_r . La détermination de la constante de cyclisation passera tout d'abord par la détermination de chacune de ces trois grandeurs.

$$K_x = \frac{k_{1 \rightarrow 2}}{k_{2 \rightarrow 1}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. 43})$$

soit

$$K_x = \frac{1}{2x} \alpha \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_r}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{MP2}^{el}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_r}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. 44})$$

Dans l'équation 44, α est le coefficient qui permet de calculer K_x par rapport à un état standard de référence de 1 mol/L et non d'1 bar, comme calculé par Gaussian. D'autre part, le coefficient $1/2x$ représente le rapport des nombres de symétrie des produits et réactifs. On considère que les chaînes présentent la même symétrie, mais que la flexibilité des cycles leur confère la possibilité d'être déformés de part et d'autre du plan moyen des motifs siloxanes. On a donc une symétrie C_x (x motifs) et un plan σ_h , soit un nombre de symétrie de $2x$ pour les cycles. Les courbes présentées **Figure 72** montrent la constante de cyclisation molaire expérimentale¹³² et théorique^{128,133,134,151} en fonction de la taille des chaînes. Flory et al.^{133,134} ont utilisé le modèle des équilibres isomériques entre états rotationnels^{133,152} pour les PDMS, dont l'acronyme est le modèle RIS (Rotational Isomeric State model).

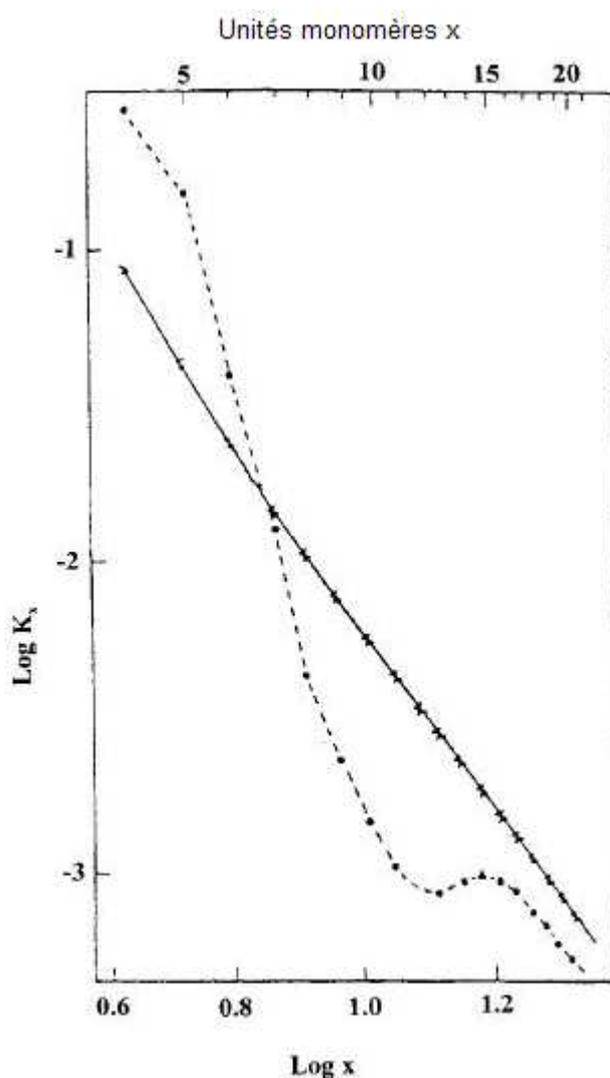


Figure 72 : Constantes d'équilibre de cyclisation molaire K_x expérimentale (traits hachurés) et théorique (trait plein) entre des chaînes de PDMS et des cycles $(SiMe_2-O)_x$. La température est de $383,15K$ ⁵⁸

Pour des cycles des grandes taille ($x > 20$) les résultats expérimentaux et théoriques coïncident : on observe une décroissance monotone de K_x suivant une pente en $x^{-5/2}$ (153-156). Ces résultats sont compatibles avec la supposition que les PDMS se cyclisent à partir de positions réparties de manière aléatoire le long de la chaîne. Pour de petits et moyens cycles ($x < 20$), l'écart observé entre les données théoriques et expérimentales devient important. Il n'existe à ce jour pas de modèle qui permette de rendre compte des fluctuations observées pour les cycles de petite taille^{155,157}. Les résultats de Brown et Slusarczuk¹³² montrent une forte décroissance de K_x pour des valeurs de x comprises entre 4 et 10. La constante d'équilibre passe par un minimum pour $x=12$.

La **Figure 73** ci-dessous présente les premiers résultats obtenus lors du calcul de la constante de cyclisation K_x sur les polydiméthylsiloxanes à partir des données issues directement d'un calcul quantique dont tous les modes de vibration sont traités de manière harmonique.

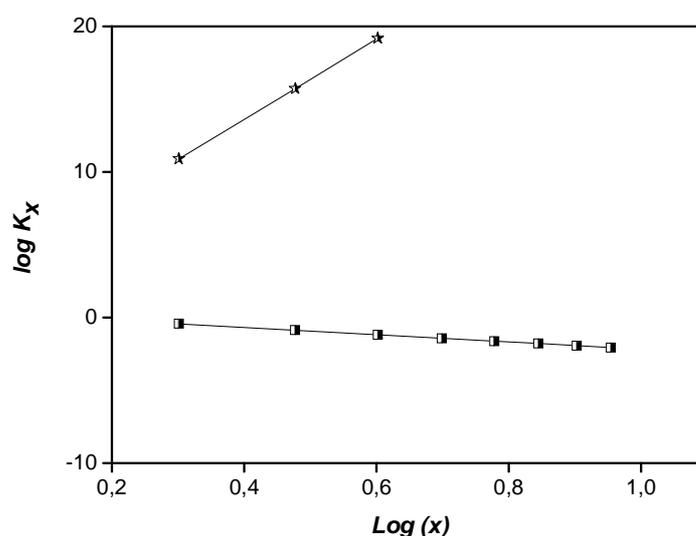


Figure 73 : Constante de cyclisation théorique (★) obtenue par un traitement harmonique de tous les modes de vibration au niveau MP2/6-31G(2d)//HF/6-31G(2d) et le modèle statistique RIS de Flory (■).

Ces résultats montrent de manière évidente le caractère inadéquat du traitement indifférencié de tous les degrés de liberté internes par un modèle vibrationnel pur. En effet, il est indispensable de traiter certains degrés de liberté comme des modes de rotation interne afin de mieux apprécier les valeurs d'entropie et d'enthalpie totales, et pouvoir calculer des valeurs de constante de cyclisation avec une meilleure précision. L'effet de l'anharmonicité des modes de vibration sera étudié également.

V.6.1 Valeurs d'énergie électronique et d'entropie des molécules modèles

V.6.1.1 Calcul de l'énergie électronique $\Delta E_{el}(MP2)$

Sur la **Figure 74** l'évolution de l'énergie électronique par motif siloxane est représentée en fonction de la longueur de la chaîne ou du cycle considérés. Cette énergie est obtenue au niveau MP2/6-31G(2d)//HF/6-31G(2d). Le calcul de l'énergie par motif dans le cas des chaînes se fait en deux temps puisque ces dernières sont composées d'un nombre n de motifs plus les terminaisons (H et OH), on considérera qu'une chaîne contient $n+1/2$ motif. Par exemple considérons la chaîne de plus petite taille H-OSi(Me)₂-OH (nommée ci après L1,5) et celle composée de 2 motifs supplémentaires H-OSi(Me)₂-OSi(Me)₂-OSi(Me)₂-OH, que nous appellerons L3,5. Pour obtenir l'énergie par motif de L3,5, il est nécessaire de soustraire l'énergie due aux terminaisons avant de ramener l'énergie par motif, c'est-à-dire $[E_{MP2}(L3,5)-E_{MP2}(L1,5)]/2$. On voit sur la **Figure 74** que l'énergie électronique par motif pour des molécules suffisamment grandes tend rapidement vers une constante.

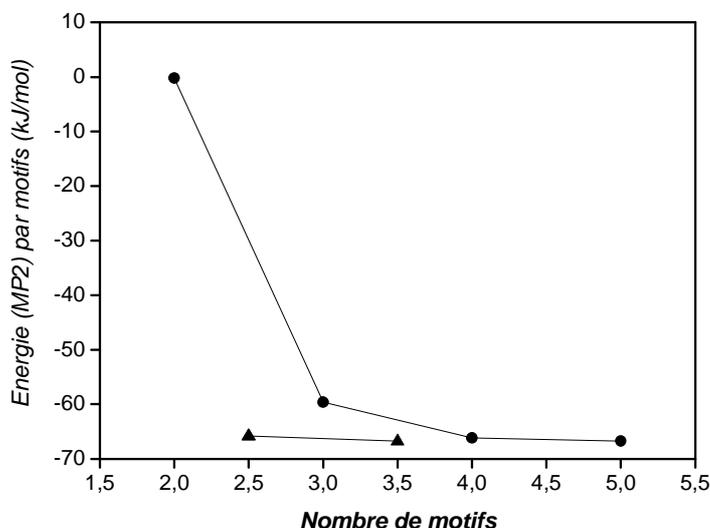


Figure 74 : Energies (MP2/6-31G(2d)//HF/6-31G(2d)) par motif siloxane en fonction de la taille du cycle (●) ou de la longueur des chaînes (▲).

Pour bien comprendre cette évolution nous avons étudié la transformation de géométrie au fur et à mesure de l'évolution de la taille de la molécule. Le **Tableau 5** met en évidence la progression de valeurs caractéristiques des différentes molécules obtenues.

	<i>Si-O</i>	<i>Si-O-Si</i>
<i>Valeur expérimentale</i>	<i>1,634 Å</i>	<i>144,1°</i>
D2 (plan)	1,668	91,5
D3 (plan)	1,638	132,9
D4	1,634	141,0
D5	1,630	146,5
L1,5	1,635	140,5
L2,5	1,633	141,0
L3,5	1,630	146,7

Tableau 5 : Caractéristiques géométriques des cycles et des chaînes en fonction de leur taille au niveau HF/6-31G(2d).

Dans le cas des cycles, on observe une évolution significative de la géométrie. Les plus petits cycles (deux ou trois motifs) sont plans et ne sont donc pas représentatifs des cycles de grande taille. A partir du cycle D4, une structure dont les angles et longueurs de liaison sont semblables aux valeurs présentes dans les chaînes se met en place ; elle se traduit essentiellement par une ouverture de l'angle Si-O-Si. Parallèlement on observe une diminution de la valeur de l'énergie électronique. On remarque aussi une évolution structurale au sein des chaînes au fur et à mesure que leur taille s'accroît. Toutefois, cette transformation reste insuffisante pour modifier de manière significative la valeur de l'énergie par motif. On remarque sur la **Figure 74** que l'énergie par motif pour les cycles et pour les chaînes tend vers la même valeur. En effet les caractéristiques conformationnelles des grands cycles et des grandes chaînes convergent vers les mêmes valeurs. Pour pouvoir calculer l'énergie d'une macromolécule, cyclique ou linéaire, nous ajouterons à l'énergie de la plus longue chaîne modélisée par le calcul quantique, l'énergie par motif (obtenue pour la plus grande structure étudiée) multiplié par le nombre de motifs restants. Si l'on calcule la variation d'énergie par motif entre les chaînes L3,5 et L1,5 on obtient une variation inférieure à 0,23 kcal/mol. Cette variation entraîne une erreur sur $\log(K_x)$ de 0,124 à 383,15K.

V.6.1.2 Etude de la variation d'entropie de cyclisation

Afin de pouvoir déterminer la constante de cyclisation sur de grandes chaînes moléculaires nous étudierons au préalable les variations de l'énergie libre sur les molécules de plus petites tailles obtenues par les calculs *ab initio*, ce qui nous permettra d'extrapoler nos données. Pour cela nous utiliserons l'approximation de séparabilité des composants de l'entropie (translation, rotation, vibration pure et rotation interne) et de l'enthalpie pour pouvoir évaluer chacune de leur contribution. Nous faisons ici quelques remarques, d'abord sur l'entropie de translation qui ne fera pas l'objet d'une analyse approfondie car sa variation n'est fonction que de la masse moléculaire. De plus les contributions des fonctions de partition de translation et de rotation aux calculs de l'enthalpie sont constantes quelque soit la taille ou la géométrie moléculaire.

Etude de la forme dépliée ou repliée de la chaîne. Dans un premier temps nous avons regardé les conséquences que peut engendrer la géométrie moléculaire sur les résultats. Effectivement, nous pouvons envisager deux possibilités pour la conformation des chaînes, soit une géométrie repliée en bout de chaîne, soit la molécule dans sa forme dépliée. Les résultats déterminés par simulation mettent en évidence une plus forte valeur d'entropie d'environ 2 J/mol/K dans le cas de la chaîne dépliée. La géométrie moléculaire joue un rôle important dans les réactions de cyclisation. En effet lorsque la chaîne se replie sur elle-même elle favorise la formation de l'état de transition nécessaire à la formation de cycle. Ce choix est important puisque la conformation de la chaîne aura des conséquences sur l'entropie des rotateurs internes.

Sur la **Figure 75**, ci-dessous, nous avons représenté les différentes composantes de l'entropie totale en fonction de la longueur des chaînes ou de la taille des cycles. Les expressions utilisées ont été décrites précédemment. Dans un premier temps nous examinerons l'entropie de vibration qui nous conduira tout naturellement au calcul de l'entropie des rotateurs internes. Le calcul de l'entropie pour les vibrations pures nécessite d'identifier visuellement les degrés de liberté (traités par le logiciel Gaussian comme des vibrations) que l'on peut en fait représenter par des rotations internes, ceci afin de pouvoir les séparer du calcul d'entropie vibrationnelle. A partir des données issues des calculs quantiques nous calculons, grâce au logiciel de programmation Matlab^{®111}, les entropies (et les enthalpies) de rotation globale, de vibration et des rotateurs internes. Pour cela nous avons estimé préalablement le déterminant de la matrice d'énergie cinétique des rotateurs internes

dans un champ de potentiel de rotation interne nul pour tous les rotateurs. L'effet de potentiel sera ajouté ultérieurement.

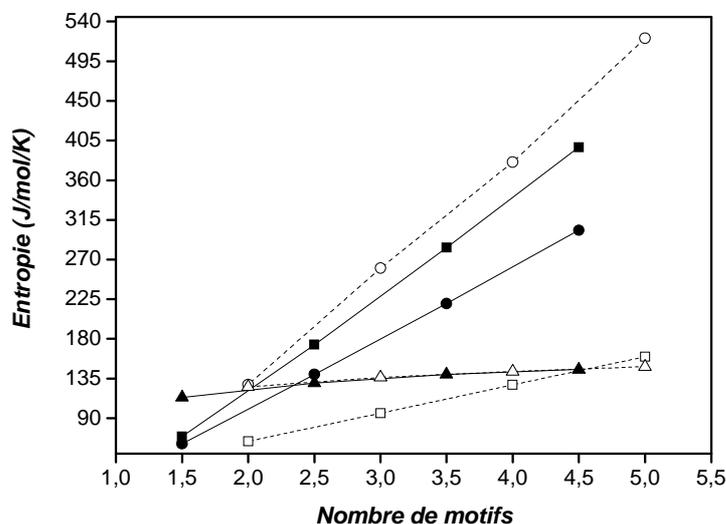


Figure 75 : Entropie de vibration (●,○), de rotation globale (▲,△) et de rotation interne couplée à potentiel nul (■,□), respectivement dans les chaînes (—) et les cycles (...) en fonction du nombre de motifs.

La **Figure 75** met en évidence le fait que l'entropie de vibration est essentielle dans le calcul de l'entropie totale des cycles. Ceci n'est pas vrai pour le calcul de l'entropie globale des chaînes puisque l'entropie liée à la rotation interne est capitale. La fonction de partition est obtenue à partir des fréquences de vibrations. La **Figure 76** met en évidence la distribution des fréquences d'une chaîne à quatre motifs et demi (L4,5) et un cycle a quatre motifs (D4).

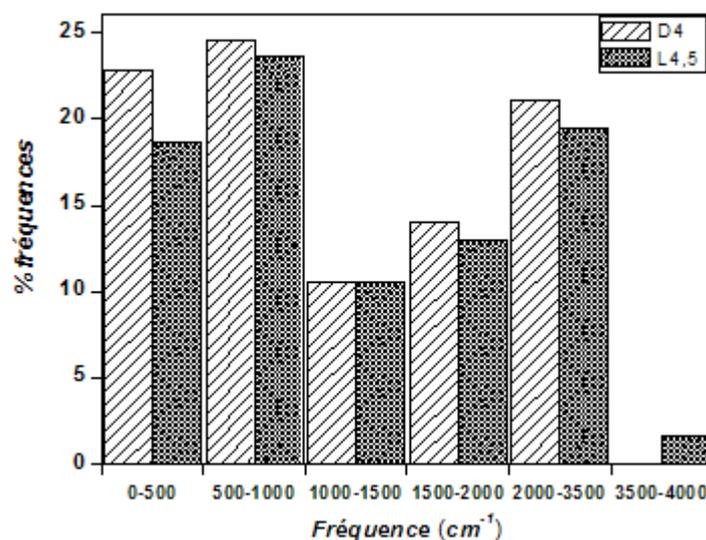


Figure 76 : Comparaison de la distribution des fréquences en pour-cent pour une chaîne linéaire à quatre motifs et demi (L4,5) et un cycle à quatre motifs (D4).

Or, les grandes fréquences de vibration contribuent faiblement à la fonction de partition vibrationnelle. En effet, la fonction de partition vibrationnelle décroît fortement au fur et à mesure que la fréquence augmente. Il en résulte que seules les basses fréquences sont impliquées de manière significative dans le calcul de l'entropie. On observe qu'il y a plus de basses fréquences en proportion (inférieures à 500 cm⁻¹ plus spécialement) dans le cycle D4 que pour la chaîne L4,5. Ceci explique que l'entropie vibrationnelle par motif des cycles soit supérieure à celle des chaînes. Cet effet se caractérise par une pente plus forte pour les cycles (**Figure 75**). Le comportement linéaire de l'entropie vient du fait que le nombre de vibrations est proportionnel au nombre de motifs. De plus, les chaînes possèdent des mouvements de rotation interne autour des liaisons siloxanes Si-O qui n'existent pas dans les cycles. Il en résulte une diminution du nombre de vibrations pures par motif. La **Figure 77** s'intéresse à la distribution des fréquences pour des cycles de différentes tailles.

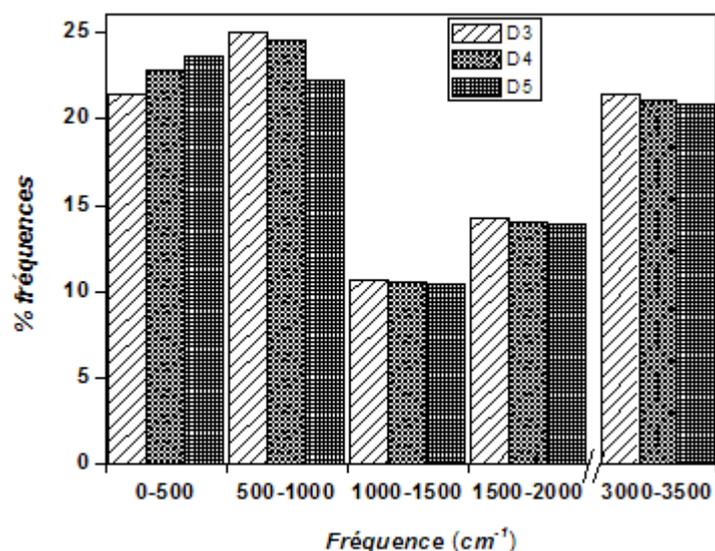


Figure 77: Comparaison de la distribution des fréquences en pour-cent pour des cycles de différentes tailles.

Nous observons que le nombre de vibrations aux basses fréquences augmente avec la taille du cycle, donc que la fonction de partition vibrationnelle diminue et par conséquent, l'entropie par motif croît. Au dessus de 500 cm^{-1} , la contribution des fréquences sur l'entropie est trop faible pour avoir une importance significative. A titre d'exemple, à $383,15\text{ K}$, pour un D4 les fréquences comprises entre 0 et 500 cm^{-1} contribuent à hauteur de 85,7% à la valeur finale de l'entropie de vibration. Celles comprises entre 500 et 1000 cm^{-1} ne représentent plus que 13,8% de la valeur finale. La discussion menée sur l'entropie de vibration nous amène incontestablement à examiner la variation d'entropie des rotateurs internes. Celle-ci est supérieure pour les chaînes en comparaison de celle des cycles. Le nombre de rotateurs internes par motif est plus important au sein d'une chaîne que dans un cycle. En effet, les cycles et les chaînes présentent des groupements méthyles dont l'un des degrés de liberté peut être associé à un rotateur interne. Dans les cycles, seule la rotation des groupements méthyles est traitée comme une rotation interne. D'autre part, les atomes qui participent à ce mouvement ont un poids moléculaire faible (atomes d'hydrogène), et la contribution à l'entropie de rotation interne est par conséquent relativement peu importante. D'autre part, et pour les mêmes raisons, les différents groupements méthyles présents sur un cycle sont peu couplés entre eux. Dans les chaînes, comme nous l'avons déjà vu, les groupements méthyles pendants sont couplés aux rotations internes autour des liaisons Si-O. De plus, ces dernières sont couplées fortement, et contribuent de manière significative à l'entropie de rotation interne. On comprend maintenant pourquoi l'écart entre la variation d'entropie de rotation

interne des chaînes et des cycles tend à être de plus en plus important. On voit nettement à travers l'examen de la **Figure 75** que la prise en considération des rotateurs internes est essentielle dans la détermination de l'entropie totale. En effet, si la contribution vibrationnelle à l'entropie est largement supérieure à la contribution des rotateurs internes pour les cycles, c'est l'inverse pour les chaînes, pour les raisons évoquées ci-dessus. Si maintenant, sur la **Figure 75**, nous étudions l'entropie de rotation globale, nous remarquons que son évolution dans les cycles ou les chaînes est similaire. Cette dernière est dépendante des moments principaux d'inertie des molécules. On remarque que les moments d'inertie varient peu avec la géométrie de la molécule pour une masse totale similaire (cyclisation ou non), ce qui explique un tel comportement.

L'étude des grandeurs thermodynamiques de nos molécules modèles va nous permettre d'extrapoler nos données pour des molécules représentatives de conditions réelles. Ainsi il sera possible de faire un parallèle avec les résultats expérimentaux et d'expliquer les phénomènes observés.

V.7 Extrapolation des valeurs d'entropie et d'énergie interne des siloxanes cycliques et linéaires

V.7.1 Energie interne et entropie des chaînes siloxanes $HO-(SiMe_2O)_m-H$ de grande taille

V.7.1.1. Calcul de l'énergie interne

Dans ce qui suit, on appelle Ln une chaîne de $n-0.5$ motifs siloxanes ($m=n-0.5$). Les énergies internes de translation et de rotation globale sont constantes à température donnée :

$$U_{tr}^{Ln} = \frac{3}{2}RT \quad \text{et} \quad U_{rot}^{Ln} = \frac{3}{2}RT \quad (\text{eq. 45})$$

D'autre part, nous considérerons que l'énergie interne cumulée de vibration et de rotation interne par motif pour une chaîne de longueur n (Ln), avec n grand, est égale à la différence d'énergie interne de vibration et de rotation interne calculée entre deux chaînes de 4,5 et 3,5 motifs (L4,5 et L3,5). Sur la **Figure 78** ci-dessous, on a représenté l'énergie interne

par motif cumulée pour la vibration et la rotation interne à la fois pour les cycles et les chaînes. Notons que cette valeur est obtenue pour les chaînes en retranchant l'énergie respective de la chaîne de taille immédiatement inférieure.

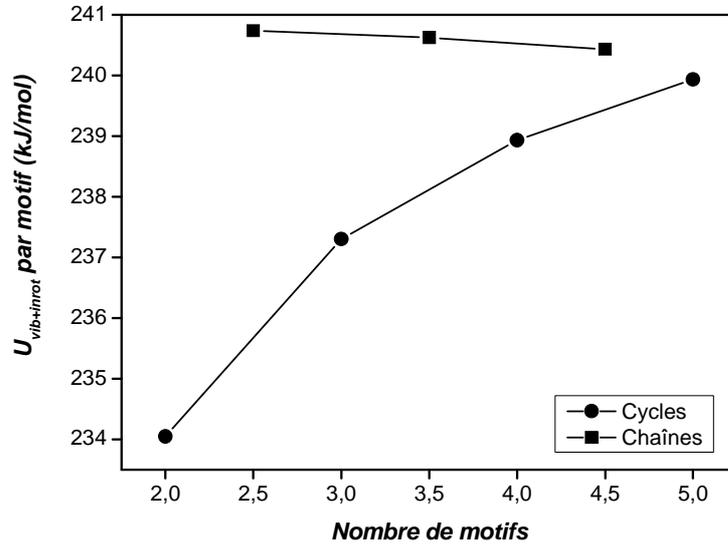


Figure 78 : Energie interne par motif siloxane en kJ/mol pour des chaînes de PDMS et pour les cycles correspondants. Par exemple, une chaîne de longueur 3,5 (L3,5) comprend 3 motifs siloxanes auxquels on ajoute les terminaisons (H et OH).

On voit que cette énergie converge vers une valeur pratiquement identique pour les cycles et les chaînes. L'écart observé entre la valeur obtenue pour une chaîne L4,5 et un cycle D5 est de 0,5 kJ/mol. D'autre part, notons déjà que ces deux valeurs ne sont pas supposées converger vers une même limite puisqu'aucun degré de liberté n'est traité par la rotation interne, contrairement à ce qui est fait pour les chaînes. Nous aborderons ce point dans la section qui examine les valeurs extrapolées d'énergie interne pour les cycles. On peut donc écrire l'expression de l'énergie interne d'une chaîne de longueur n (Ln) sous la forme:

$$U_{vib+in.rot}^{Ln} = U_{vib+in.rot}^{L4.5} + (U_{vib+in.rot}^{L4.5} - U_{vib+in.rot}^{L3.5})(n - 4.5) \quad (\text{eq. 46})$$

V.7.1.2. Calcul de l'entropie

L'entropie de translation est dépendante de la masse totale de la molécule considérée. On peut donc exprimer l'entropie de translation d'une chaîne de longueur n (S_{trans}^{Ln}) en fonction de l'entropie de translation d'une chaîne de 4,5 motifs ($S_{trans}^{L4.5}$), soit :

$$S_{trans}^{Ln} = S_{trans}^{L4.5} + \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{M_{H_2O} + (n - 0.5) \times M_{SiMe_2O}}{M_{H_2O} + 4 \times M_{SiMe_2O}} \right) \quad (\text{eq. 47})$$

où M_{H_2O} et M_{SiMe_2O} sont respectivement les masses molaires de H_2O et d'un motif siloxane dans le PDMS.

L'entropie de rotation globale suit une même tendance pour les chaînes et les cycles, comme montré sur la **Figure 79** ci-dessous.

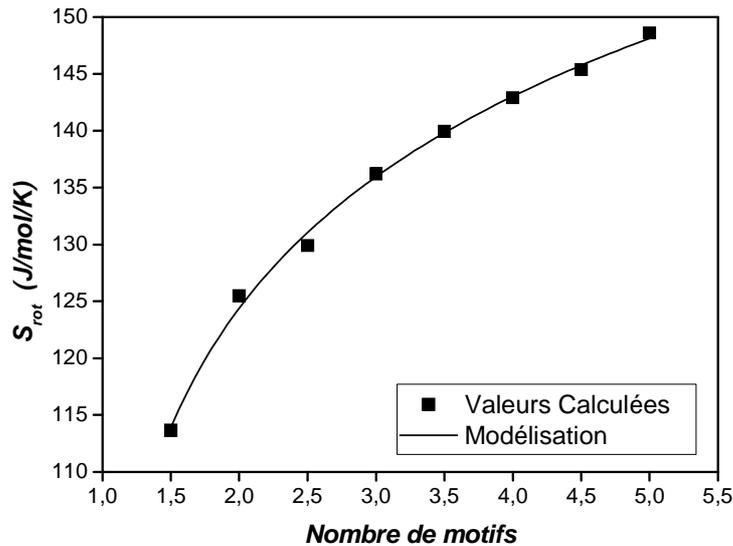


Figure 79 : Entropie de rotation globale en J/mol/K pour des chaînes de PDMS (valeurs demi entières) et pour les cycles correspondants (valeurs entières). Les valeurs obtenues par le calcul quantique sont modélisées par la fonction $S_{rot}^{Ln} = 121.7248 + 18.5359 \times \ln(n - 0.8444)$

L'expression de S_{rot}^n dépend des moments principaux d'inertie de la molécule considérée. La tendance représentée sur la **Figure 79** montre à la fois que les effets de géométrie sont faibles pour S_{rot} puisque les écarts restent faibles entre les valeurs obtenues

pour des chaînes de petites tailles et de petits cycles. D'autre part, nous avons vu qu'au fur et à mesure que la longueur de chaîne augmente, sa géométrie est de plus en plus repliée, et les moments d'inertie respectifs se rapprochent donc de ceux des cycles de taille comparable. Les entropies de rotation globale obtenues par le calcul quantique ont donc été modélisées ($S_{rot}^{Ln} = 121.7248 + 18.5359 \times \ln(n - 0.8444)$). Cette fonction sera alors utilisée pour exprimer l'entropie de rotation globale d'une chaîne de longueur n. La même fonction sera utilisée pour les cycles (voir ci-dessous).

L'entropie de vibration cumulée de l'énergie de rotation interne par motif est calculée de la même manière que ce qui a été fait pour l'énergie interne cumulée pour la vibration et la rotation interne. Celle-ci est représentée sur la **Figure 80** pour les chaînes et les cycles.

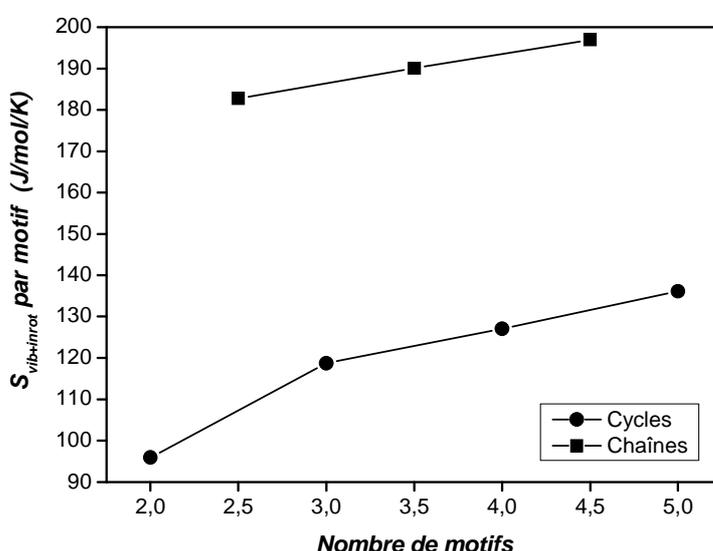


Figure 80 : Entropie cumulée de vibration et de rotation interne à $V=0$ par motif en J/mol/K pour des chaînes de PDMS (valeurs demi entières) et pour les cycles correspondants (valeurs entières) en fonction du nombre de motifs.

Remarquons toutefois sur la **Figure 80**, que l'entropie de vibration cumulée pour la vibration et la rotation interne est largement différente si l'on considère les chaînes ou les cycles, car pour de petits cycles, il n'y a pas de rotation interne des liaisons siloxanes (Si-O), contrairement aux chaînes. Sur la **Figure 80**, $S_{vib+inrot}^{Ln}$ et $S_{vib+inrot}^{Dn}$ par motif ne convergent donc pas vers la même valeur. Ceci est clairement inacceptable pour des grands cycles, dont la géométrie et les propriétés thermodynamiques doivent ressembler à celles des grandes

chaînes. Cet aspect est traité ci-dessous lors du calcul de $S_{vib+inrot}^{Dn}$. $S_{vib+inrot}^{Ln}$ est ici modélisée par l'expression suivante :

$$S_{vib+in.rot}^{Ln} = S_{vib+in.rot}^{L4.5} + (S_{vib+inrot}^{L4.5} - S_{vib+inrot}^{L3.5})(n - 4.5) \quad (\text{eq. 48})$$

On remarque que la convergence n'est pas encore atteinte pour une chaîne de quatre motifs et demi, ce qui pourra entraîner une variation des résultats. Celle-ci sera également examinée plus bas.

V.7.2 Energie interne et entropie des cycles siloxanes $(SiMe_2O)_n$ de grande taille

V.7.2.1 Calcul de l'énergie interne

Dans ce qui suit, on appelle Dn un cycle qui comprend n motifs $SiMe_2O$. Les énergies internes de translation et de rotation globale sont constantes à température donnée :

$$U_{tr}^{Dn} = \frac{3}{2} RT \quad \text{et} \quad U_{rot}^{Dn} = \frac{3}{2} RT \quad (\text{eq. 49})$$

D'autre part, nous considérerons que l'énergie interne cumulée de vibration et de rotation interne par motif pour un cycle Dn de grande taille est égale à la différence d'énergie interne de vibration et de rotation interne calculée entre deux cycles de 5 et 4 motifs ($D5$ et $D4$). Sur la **Figure 78** ci-dessus, on a représenté l'énergie interne par motif cumulée pour la vibration et la rotation interne à la fois pour les cycles et les chaînes. On a donc :

$$U_{vib+in.rot}^{Dn} = U_{vib+in.rot}^{D5} + (U_{vib+inrot}^{D5} - U_{vib+inrot}^{D4}) \times (n - 5) \quad (\text{eq. 50})$$

En fait, ce traitement ne tient pas compte du fait que, progressivement, au fur et à mesure que la taille du cycle augmente, celui-ci perd de plus en plus ses caractéristiques dues à la tension du cycle, et sa géométrie ressemble de plus en plus à celle d'une chaîne. Les propriétés thermodynamiques d'un cycle de grande taille doivent donc converger vers celles d'une chaîne de grande taille, pour laquelle les effets dus au traitement de la rotation interne des

liaisons siloxanes sont importants. On doit donc ajouter au modèle une fonction de transfert qui va progressivement prendre en compte les effets de rotation interne dans l'énergie libre. La fonction de transfert choisie est de la forme suivante pour un cycle de taille n :

$$g_{\text{transfert}}(n) = \Delta Y(\text{chaîne}) + \frac{\Delta Y(\text{cycle}) - \Delta Y(\text{chaîne})}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1}\right)^{p_2}} \quad (\text{eq. 51})$$

Celle-ci assure sur l'exemple ci-dessus (eq. 51) une variation plus ou moins progressive (en fonction des paramètres p_1 et p_2) d'une grandeur thermodynamique ΔY entre $\Delta Y(\text{cycle})$ pour de faibles valeurs de n vers $\Delta Y(\text{chaîne})$ pour de plus grandes valeurs de n . Y peut représenter l'énergie interne ou l'entropie cumulée pour la vibration et la rotation interne ici. Les **Figures 81a** et **81b** ci-dessous montrent l'influence de p_1 et p_2 sur $g_{\text{transfert}}(n)$ pour une variation entre deux valeurs arbitraires de ΔY (3 et 10).

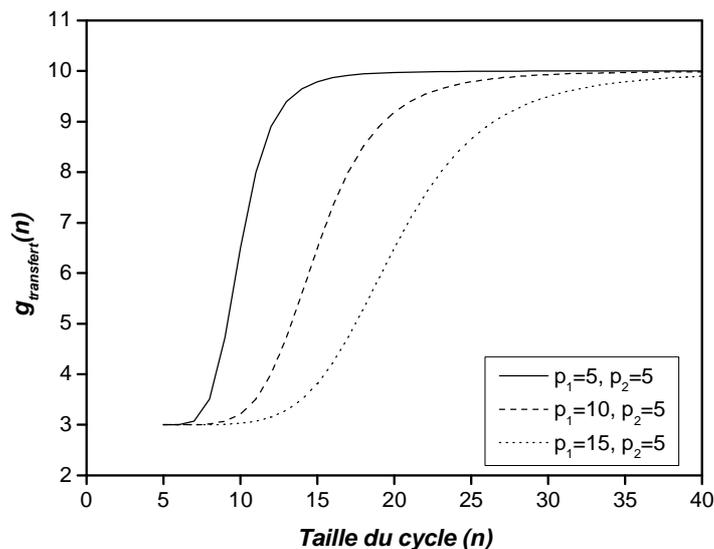


Figure 81a: Variation de la fonction de transfert entre deux valeurs arbitraires de ΔY (3 et 10) en fonction de la taille du cycle : effet du paramètre p_1 .

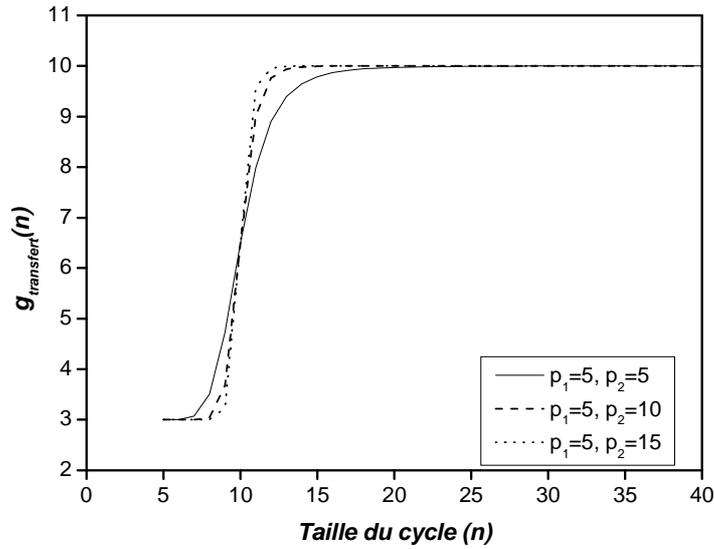


Figure 81b: Variation de la fonction de transfert entre deux valeurs arbitraires de ΔY (3 et 10) en fonction de la taille du cycle : effet du paramètre p_2 .

On s'aperçoit donc que p_1 agit sur la position moyenne à laquelle s'effectue ce transfert de propriété, alors que p_2 agit sur la vitesse de transfert : une valeur de p_2 importante indique une variation rapide. On peut penser que p_1 devrait se situer aux alentours de 10, si l'on considère que les liaisons Si-O d'un tel cycle sont impliquées dans des mouvements de rotation interne non négligeables. Ceci est d'autant plus vrai pour les polysiloxanes, en comparaison de cycles carbonés par exemple, à cause de la présence d'un atome sans groupement pendant (l'oxygène) dont le mouvement est moins contraint. On peut donc écrire :

$$U_{vib+inrot}^{Dn} = U_{vib+inrot}^0 + \left[\left(U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5} \right) + \frac{\left(U_{vib+inrot}^{D5} - U_{vib+inrot}^{D4} \right) - \left(U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5} \right)}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1} \right)^{p_2}} \right] \times (n-5) \quad (\text{eq. 52})$$

Enfin, remarquons que $U_{vib+inrot}^0$ n'est pas égal à $U_{vib+inrot}^{D5}$, car cette valeur est dépendante de n . En effet, dans l'équation 52, $U_{vib+inrot}^0$ est égal à $U_{vib+inrot}^{D5}$ pour de petits cycles, alors que c'est $5 \times \left(U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5} \right)$ pour de grands cycles afin de converger vers l'énergie interne cumulée des chaînes. On fait donc également varier $U_{vib+inrot}^0$ entre $U_{vib+inrot}^{D5}$ et $5 \times \left(U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5} \right)$ grâce à la même fonction de transfert. On a finalement :

$$\begin{aligned}
U_{vib+inrot}^{Dn} = & 5 \times (U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5}) + \frac{U_{vib+inrot}^{D5} - 5 \times (U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5})}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1}\right)^{p_2}} \\
& + \left[(U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5}) + \frac{(U_{vib+inrot}^{D5} - U_{vib+inrot}^{D4}) - (U_{vib+inrot}^{L4.5} - U_{vib+inrot}^{L3.5})}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1}\right)^{p_2}} \right] \times (n-5)
\end{aligned} \tag{eq. 53}$$

V.7.2.2 Calcul de l'entropie

L'entropie de translation est dépendante de la masse totale de la molécule considérée. On peut donc écrire que l'entropie de translation d'un cycle de taille Dn est obtenue à partir de l'entropie de translation d'un cycle D5 à travers l'expression :

$$S_{trans}^{Dn} = S_{trans}^{D5} + \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{n}{5}\right) \tag{eq. 54}$$

L'entropie de rotation globale est identique à celle calculée pour les chaînes pour les raisons évoquées plus haut (analogie entre les chaînes et les cycles pour la rotation globale ; voir **Figure 79**). On a donc :

$$S_{rot}^{Dn} = 121.7248 + 18.5359 \times \ln(n - 0.8444) \tag{eq. 55}$$

Enfin, l'entropie cumulée de la vibration et de la rotation interne observe, pour les mêmes raisons que celles évoquées pour l'énergie interne, une dépendance similaire à celle reproduite par l'équation 53. On a donc :

$$\begin{aligned}
S_{vib+inrot}^{Dn} = & 5 \times (S_{vib+inrot}^{L4.5} - S_{vib+inrot}^{L3.5}) + \frac{S_{vib+inrot}^{D5} - 5 \times (S_{vib+inrot}^{L4.5} - S_{vib+inrot}^{L3.5})}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1}\right)^{p_2}} \\
& + \left[(S_{vib+inrot}^{L4.5} - S_{vib+inrot}^{L3.5}) + \frac{(S_{vib+inrot}^{D5} - S_{vib+inrot}^{D4}) - (S_{vib+inrot}^{L4.5} - S_{vib+inrot}^{L3.5})}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1}\right)^{p_2}} \right] \times (n-5)
\end{aligned} \tag{eq. 56}$$

V.7.1.3 Ajout du terme de correction de potentiel de rotation interne

Dans ce qui précède, nous avons volontairement négligé la contribution du potentiel de rotation interne et la variation du déterminant de la matrice cinétique de rotation avec l'angle de rotation afin de simplifier l'explication de l'élaboration du modèle. Nous avons représenté ces deux variations par $V(\varphi_i)$ et $f(\varphi_i)$, respectivement. Il convient donc de corriger le modèle développé ci-dessus. Rappelons que les termes d'énergie interne $E_{V \neq 0}$ et d'entropie $S_{V \neq 0}$ qui ont été négligés sont, par molécule:

$$E_{V \neq 0} = \sum_{i=1}^{N_{in\ rot}} \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi/\sigma_i} f(\varphi_i) V(\varphi_i) e^{-V(\varphi_i)/k_B T} d\varphi_i}{\int_{\varphi=0}^{2\pi/\sigma_i} f(\varphi_i) e^{-V(\varphi_i)/k_B T} d\varphi_i} \quad (\text{eq. 57})$$

$$S_{V \neq 0} = \sum_{i=1}^{N_{in\ rot}} \left(k_B \ln \int_{\varphi=0}^{2\pi/\sigma_i} f(\varphi_i) e^{-V(\varphi_i)/k_B T} d\varphi_i + \frac{1}{T} \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi/\sigma_i} f(\varphi_i) V(\varphi_i) e^{-V(\varphi_i)/k_B T} d\varphi_i}{\int_{\varphi=0}^{2\pi/\sigma_i} f(\varphi_i) e^{-V(\varphi_i)/k_B T} d\varphi_i} \right) \quad (\text{eq. 58})$$

Dans le cas des cycles, les valeurs par motif de ces deux termes convergent déjà pour le D4 au-delà du 1/100 de kJ/mol et J/mol/K, respectivement. Cela est dû au fait que dans les cycles, les rotateurs internes sont constitués des groupements méthyles pendants. Or ceux-ci évoluent dans des champs de potentiel similaires quelle que soit la taille du cycle. D'autre part, nous avons montré qu'ils étaient faiblement couplés entre eux, et $f(\varphi_i) \approx 1$, quelque soit i . Ces termes sont donc inclus dans le modèle de manière exacte pour les cycles.

Dans le cas des très grandes chaînes réactives et pour des cycles de petite taille, la contribution de ces termes à la constante de cyclisation s'annule sauf pour quelques termes. Prenons un exemple : soit une chaîne réactive L1000.5 qui se cyclise et donne naissance à un cycle D10 et une chaîne L990,5. Considérons tout d'abord qu'aucune des deux chaînes n'est repliée sur elle-même. Les contributions des équations 57 et 58 (qui sont des sommes) s'annulent sauf pour 10 termes (les 10 termes qui ont disparu au profit du cycle) dont on peut considérer qu'ils caractérisent un potentiel moyen de milieu de chaîne. Si la chaîne est assez grande, ces 10 termes de potentiel sont identiques, et la constante de cyclisation obtenue sans

les termes de potentiel peut être corrigée de 10 fois la contribution d'un terme moyen. Nous avons donc calculé l'énergie potentielle de rotation interne d'une liaison Si-O pour un modèle similaire à la plus grande chaîne étudiée ici, c'est-à-dire L4,5, mais pour laquelle les terminaisons hydroxyles ont été remplacées par des groupements méthyles afin de préserver la configuration linéaire de la chaîne. Ce potentiel, une fois modélisé par une somme de fonctions sinusoidales, est considéré comme ce potentiel moyen auquel nous venons de faire référence. Il est représenté sur la **Figure 82a** (CH₃). Un traitement identique a été effectué pour la fonction $f(\varphi_i)$ (voir **Figure 82b**, ligne pleine).

Si l'on considère que les chaînes sont toutes deux repliées sur elles-mêmes, les termes de potentiel qui diffèrent sont les mêmes que précédemment. L'analyse de nos calculs quantiques montre que les chaînes se replient essentiellement pour minimiser les interactions de bout de chaîne hydroxyles. Ce phénomène permet évidemment une cyclisation plus rapide par les bouts de chaîne qu'une cyclisation aléatoire le long du squelette moléculaire. Un examen attentif nous a également permis de voir qu'une conformation de pré-cyclisation en milieu de chaîne est défavorisée à cause d'interactions stériques répulsives fortes entre groupements méthyles pendants. Cet effet est significativement moindre dans le cas des polyhydrogenosiloxanes.

Enfin, si l'on considère que la chaîne réactive est repliée, et que le cycle se forme en bout de chaîne en libérant simultanément une chaîne dont le squelette n'est pas replié, les termes de potentiel qui disparaissent dans l'expression de K_n sont caractérisés par une barrière de rotation interne plus élevée que pour les deux cas cités ci-dessus. En effet, cette barrière de rotation correspond à la rupture de la liaison hydrogène de bout de chaîne qui est plus importante. Le potentiel respectif est représenté sur la **Figure 82a** (OH), et $f(\varphi)$ est représentée sur la **Figure 82b** (ligne hachurée).

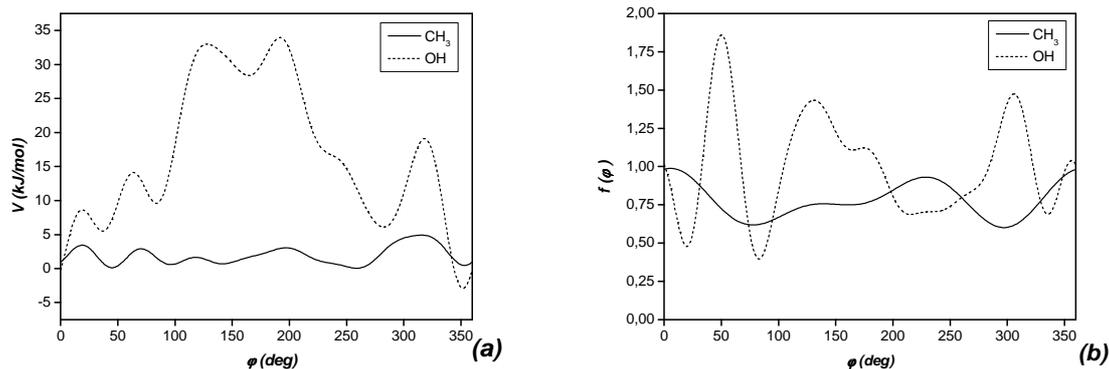
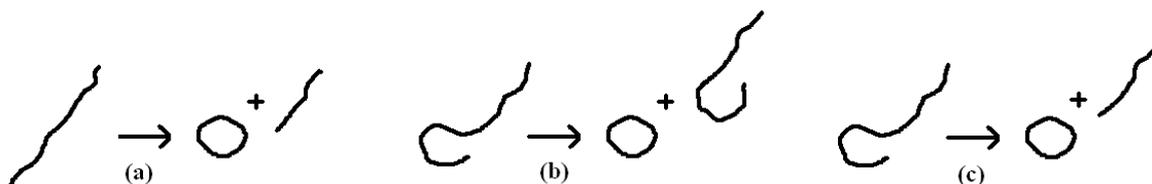


Figure 82: (a) : Potentiel de rotation interne d'une liaison Si-O en milieu de chaîne (—) et en bout de chaîne (-----) terminée par des groupements hydroxyles. (b) : Variation du déterminant réduit de la matrice d'énergie cinétique des rotateurs internes ($M(\varphi)/M(\varphi=0)$) en fonction de l'angle de rotation φ .

Les trois schémas ci-dessous représentent les 3 situations évoquées : a) chaînes réactive et produit non repliées ; b) chaînes réactive et produit toutes deux repliées ; c) chaîne réactive repliée et chaîne produit non repliée.



Le cas (a) peut correspondre à la formation d'un cycle de manière aléatoire en milieu de chaîne. Dans ce cas, les structures macromoléculaires sont linéarisées dans la région réactive à cause des fortes répulsions stériques des groupements méthyles pendants. Dans ce cas, les barrières de potentiel des rotateurs internes concernés par la cyclisation sont faibles (de l'ordre de 5 kJ/mol). En (b), on a typiquement le cas de la cyclisation en bout de chaîne. Dans ce cas, la chaîne produit est repliée à cause des interactions stabilisantes des hydroxyles de bout de chaîne. On voit que dans ce cas, les termes de potentiel qui disparaissent entre les deux chaînes réactive et produit sont les mêmes que dans le cas (a) puisque les deux chaînes sont repliées. On est donc dans le cas de barrières de potentiel faibles. Remarquons que le cas des PDMS terminés par des groupements alkyles correspondrait donc plutôt au cas (a). Enfin, dans le dernier schéma (c), on est dans le cas de cyclisation de bout de chaîne avec une chaîne

produit linéaire. On peut imaginer un tel cas lorsque les interactions intermoléculaires sont plus stabilisantes que l'effet de repliement. Dans ce cas, les barrières des termes de potentiel qui disparaissent sont plus importantes, de l'ordre de grandeur d'une liaison hydrogène R-OH...O, c'est-à-dire ici 35 kJ/mol. On attend évidemment une prépondérance des situations (a) et (b) au regard de la différence des barrières de potentiel. Le cas (c) sera tout de même étudié en adaptant les barrières de potentiel de rotation interne.

V.7.1.4 Convergence des modèles RIS et celui développé ici

Notons enfin que la valeur d'énergie libre de notre modèle tend vers une constante pour des tailles de cycle très grandes. L'analyse détaillée du modèle présenté ci-dessus montre que si la variation d'énergie libre cumulée de la vibration et de la rotation interne tend vers zéro, ceci n'est plus le cas pour la translation et la rotation globale. Ceci est naturel, puisqu'il y a 6 degrés de liberté de différence entre le réactif et les deux produits. Ceci est toujours le cas lorsqu'un réactif est en équilibre avec deux produits. Ces degrés de liberté se retrouvent dans la translation d'un fragment par rapport à l'autre (3 degrés de liberté) et dans l'apparition de trois degrés de liberté supplémentaires de rotation globale. C'est pourquoi l'énergie libre converge vers la somme de l'énergie libre limite de translation et de rotation globale d'un fragment ($\Delta U=3RT$ pour l'énergie interne). Toutefois, au fur et à mesure que la taille de cycle augmente (et pour des chaînes réactives de grande taille) le transfert d'énergie du réactif vers la translation et la rotation globale est de moins en moins efficace, et celle-ci se transforme en entropie de conformation. La contribution de l'entropie de conformation devient extrêmement importante, voire prépondérante, au fur et à mesure que la taille augmente, comme le suggère M. A. Winnik¹³⁵. Cet effet est à la base du modèle de Flory^{133,134}. En effet, ce dernier fait l'hypothèse que la probabilité de cyclisation dépend de la capacité de la chaîne macromoléculaire à se replier pour être dans une conformation pré-réactive. Ce modèle RIS (Rotational Isomeric States) est en accord avec les résultats expérimentaux pour les grandes tailles de cycle, et présente des divergences pour les plus petites tailles. Notre travail vise à fournir un modèle pour des tailles de cycle pour lesquelles le modèle de Flory n'est plus valide. On voit donc que la convergence entre les deux modèles nécessite de faire tendre la différence d'énergie libre de translation et de rotation globale vers l'entropie de conformation calculée par le modèle RIS. ΔG_{RIS} peut être obtenue à partir du modèle théorique de Flory

($k_{RIS}=10^{0.3222} n^{-5/2}$). Soit ΔG_n l'énergie libre calculée par notre travail, on peut alors écrire que la différence d'énergie libre pour la réaction de cyclisation est :

$$\Delta G = \Delta G_{RIS} + \frac{\Delta G_n - \Delta G_{RIS}}{1 + \left(\frac{n-5}{p_1}\right)^{p_2}} \quad (\text{eq. 59})$$

Ainsi, on reproduit la convergence pour les cycles de grande taille de ΔG vers la différence d'énergie libre calculée par le modèle RIS.

L'ensemble de ces équations nous permet de calculer la constante d'équilibre K_x . Nous prendrons comme réactif dans notre modèle une chaîne Ln de grande taille ($n=1000,5$), et nous étudierons la constante de cyclisation de L1000,5 pour des cycles dont la taille variera de 2 à 100 motifs. Les résultats sont indépendants de la taille de la chaîne réactive pourvu que celle-ci soit suffisamment grande, ce qui est le cas pour cette étude.

V.8 Calcul de la constante de cyclisation K_x

V.8.1 Cas du Polydiméthylsiloxane à $T=383,15$ K

Les constantes expérimentales de cyclisation du PDMS sont disponibles dans la littérature¹⁵⁸ pour une température de 383,15 K. C'est cette température qui sera utilisée pour nos calculs sur le PDMS. Celles-ci sont représentées sur la **Figure 83** ci-dessous (∇) pour un état de référence de 1mol/L. On remarque un maximum pour le cycle D4, puis une décroissance de K_n avec $\log(x)$, et un léger minimum aux alentours de D10 ($\log(x)=1$). Les valeurs issues du calcul purement quantique pour lequel tous les degrés de liberté (hors translation et rotation globale) sont traités comme des vibrations harmoniques sont représentées également (\blacksquare). On voit qu'une telle procédure donne des résultats erronés d'un facteur 10^{10} , voire 10^{20} pour D5 ! Cette Figure montre donc clairement la nécessité d'un traitement adéquat des rotations internes.

s

Figure 83: Variation de la constante de cyclisation du PDMS à $T=383,15$ K en fonction de la taille de cycle pour une chaîne réactive de taille 1000.5. On a également représenté sur cette

Figure les effets des paramètres p_1 et p_2 . Ces résultats ont été obtenus pour un ensemble de rotateurs internes non libres dans le champ de potentiel dont la barrière est la plus faible (5 kJ/mol). Les résultats obtenus en traitant tous les modes de manière harmonique (pas de rotation interne) sont indiqués pour les cycles étudiés par le calcul quantique (■). Les résultats expérimentaux (∇) sont également indiqués pour $T=383.15$ K.

On voit que l'accord avec l'expérience est excellent : K_x est reproduit quantitativement avec une grande précision. D'autre part, les variations complexes observées pour les cycles de petites tailles sont également décrites par le modèle. Le travail sur l'influence des paramètres p_1 et p_2 montre que le minimum observé expérimentalement aux alentours de $\log(x)=10$ est clairement dû au changement de caractère de la liaison siloxane au fur et mesure que la taille du cycle augmente. Comme nous l'avons montré plus haut, la rotation interne des liaisons siloxanes observée dans les grands cycles (similaire à celle observée dans les chaînes macromoléculaires) tend à se modifier pour évoluer vers un mode de vibration pure pour les cycles de plus petite taille. Ce changement progressif est à l'origine du minimum observé sur la **Figure 83**. Enfin, on observe bien que K_x atteint un maximum pour le cycle D4. Si, la valeur expérimentale de K_x n'est pas connue pour D3, Sluzarczuk¹³² prévoit que K_x atteint un maximum pour le cycle à 4 motifs, comme nous l'observons théoriquement (voir **Figure 83**).

V.8.2 Effet du potentiel de rotation interne $V_{int.rot}$

Comme nous l'avons dit plus haut, deux types de potentiel ont été examinés. L'un correspond à la situation la plus probable d'une cyclisation de bout de chaîne avec un repliement de la chaîne produit ou d'une cyclisation aléatoire de milieu de chaîne. Dans ce cas, la barrière de rotation interne autour des liaisons Si-O est prise égale à environ 5 kJ/mol (voir **Figure 82a**, traits pleins). L'autre cas correspond à la cyclisation de bout de chaîne dans le cas où la chaîne produite n'est pas repliée sur elle-même. Dans ce cas, le potentiel de rotation interne est associé à une barrière plus importante (de l'ordre de 35 kJ/mol, voir **Figure 82a**, traits pointillés) qui caractérise l'énergie de liaison OH••••O de type Van der Waals entre le bout de chaîne et un oxygène du squelette macromoléculaire. Ce cas de figure majore fortement l'énergie de rotation interne puisque celui-ci s'applique à toutes les liaisons Si-O qui se cyclisent. L'effet de couplage entre ces liaisons tend à diminuer cette énergie de rotation interne, et on peut considérer ce cas comme une limite haute de notre modèle.

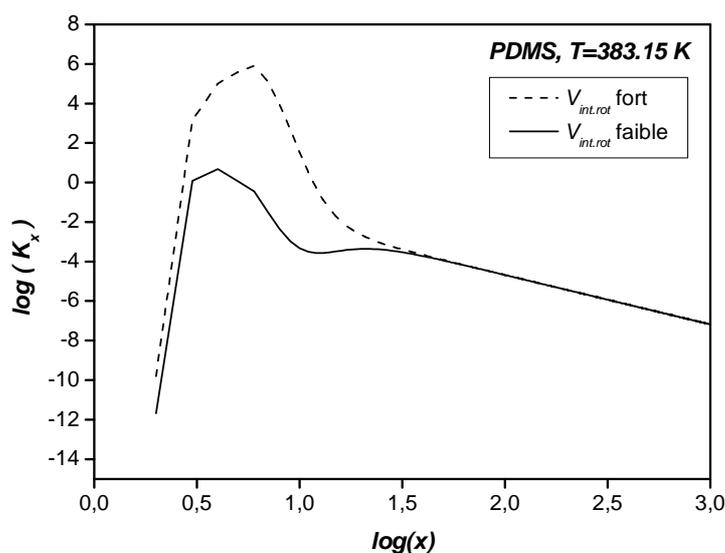


Figure 84: Variation de la constante de cyclisation du PDMS à $T=383,15\text{ K}$ en fonction du potentiel utilisé pour les rotateurs internes. Les potentiels faibles et forts correspondent respectivement à des barrières de rotation interne des liaisons Si-O de ~ 5 et $\sim 35\text{ kJ/mol}$.

Les résultats de la **Figure 84** montrent qu'un fort potentiel de rotation interne diminue l'entropie des chaînes. En effet, on peut considérer qu'un potentiel très rigide contraint la structure moléculaire dans une configuration donnée, ce qui est la marque d'une augmentation de l'ordre du système, donc d'une diminution d'entropie. Par conséquent, la différence d'entropie ($S_{\text{chaîne produit}} - S_{\text{chaîne réactive}}$) augmente (la variation sur $S_{\text{chaîne réactive}}$ est plus importante que sur $S_{\text{chaîne produit}}$ car la chaîne de départ est plus grande) et K_x augmente. On voit donc que plus les groupes pendants seront stériquement importants, plus les barrières de rotation internes seront élevées. On observera donc une plus grande constante de cyclisation et finalement une fraction de cycles plus importante. C'est en effet ce qui est observé expérimentalement par Semlyen (voir **Figure 85**)¹⁵⁹.

D'autre part, le minimum aux alentours de $\log(x)=1$ disparaît car la correction due à l'entropie de conformation est très importante (K_x est très élevée) comparativement à la correction due au changement de caractère d'entropie des rotateurs internes (cycles \leftrightarrow chaînes).

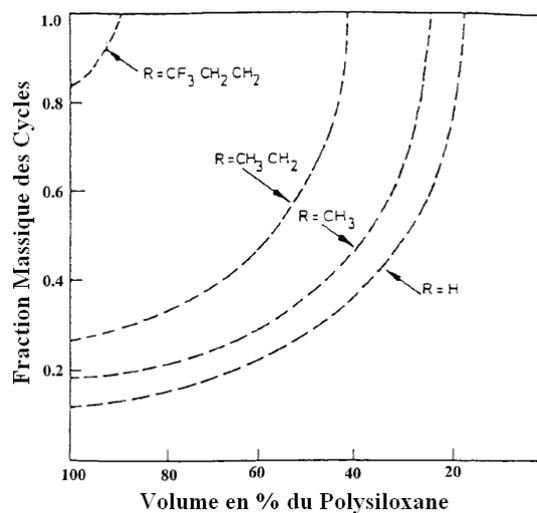


Figure 85: Fraction massique de cycles après équilibration de polysiloxanes du type $-(SiOMeR)-$ et pour différentes conditions de dilution (100=siloxane pur).

V.8.3 Effet du couplage des rotateurs internes

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de couplage des rotateurs internes sur la variation de K_x . Négliger le couplage revient à considérer la matrice d'énergie cinétique de l'ensemble des rotateurs internes comme diagonale. Notons que seule l'entropie est modifiée par ce traitement, à travers son premier terme $R \times \ln(q)$.

Cet effet est représenté sur la **Figure 86** ci-dessous.

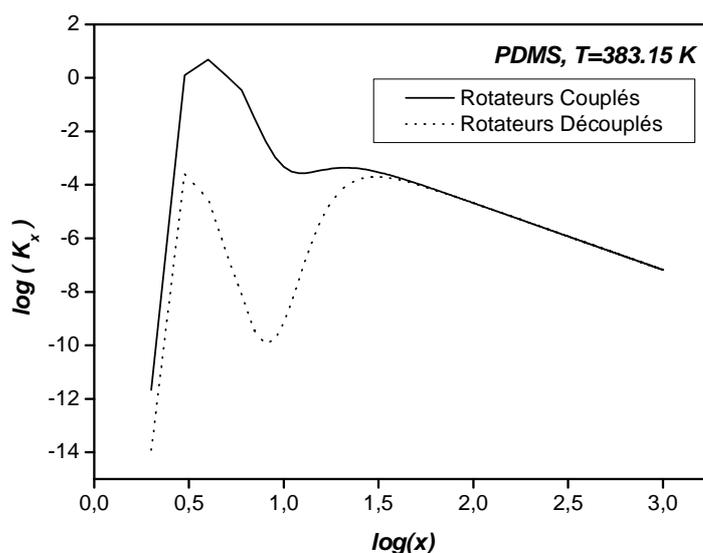


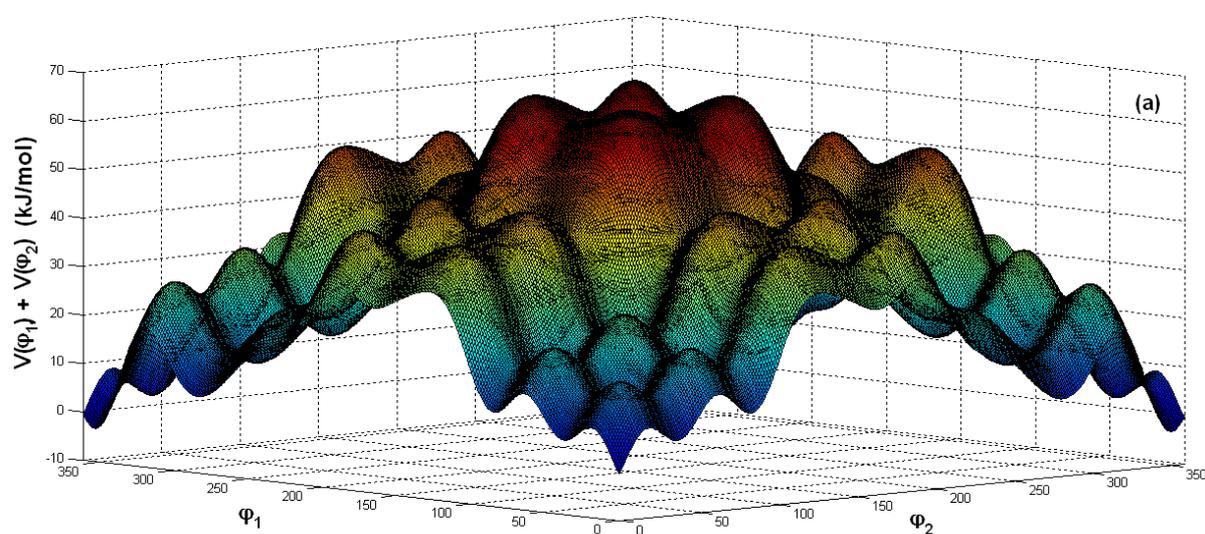
Figure 86: Effet du couplage des rotateurs internes sur la variation de la constante de cyclisation du PDMS à $T=383,15$ K. $p_1=7$, $p_2=2$; le potentiel de rotation interne est celui pour lequel la barrière de rotation est faible.

On voit qu'introduire le couplage des rotateurs dans le modèle revêt un caractère extrêmement significatif puisqu'on observe entre ces deux modèles jusqu'à une différence de 6 ordres de grandeur pour D8. Dans le cas des rotateurs découplés, le minimum est bien marqué car la constante de cyclisation est plus faible que pour les rotateurs découplés. Le minimum marque la correction due à la fois aux effets de changement de caractère de l'entropie des rotateurs internes et à l'effet d'entropie de conformation, prépondérante pour les grands cycles.

V.8.4 Effet de la multidimensionalité du potentiel de rotation interne

Nous étudions maintenant l'effet d'un traitement bidimensionnel des potentiels de rotation interne. Comme nous l'avons précisé plus haut (eqs 57 et 58), les potentiels ont été traités dans notre modèle de manière monodimensionnelle (1D) ; par exemple le potentiel complet de rotation interne des 2 liaisons siloxane $V(\varphi_1, \varphi_2)$ autour d'un atome Si, est modélisé dans ce qui précède par la somme $V(\varphi_1) + V(\varphi_2)$. Ce potentiel est représenté sur la **Figure 87a**. On retrouve évidemment le potentiel de la **Figure 82a** si l'on s'intéresse à une section de la **Figure 87a** en $\varphi_1=0$ ou $\varphi_2=0$. Les différents puits de potentiel sur cette Figure

caractérisent des géométries stabilisées par la liaison hydrogène de bout de chaîne (forme repliée). Dans ce cas, la barrière de rotation pour des valeurs de φ_1 et φ_2 entre 100 et 200 degrés (vers le centre de la figure) est extrêmement élevée (~60 kJ/mol, voir **Figure 87a**) et ne décrit pas bien la réalité. En effet, les calculs que nous avons menés sur des géométries pour lesquelles les angles φ_1 et φ_2 sont pris simultanément entre 100 et 200 degrés, montrent que $V(\varphi_1, \varphi_2)$ dans ce cas est proche de 35 kJ/mol. On peut comprendre ce phénomène comme suit : la molécule de siloxane, dans la géométrie du minimum global est très stabilisée par la liaison hydrogène de bout de chaîne (molécule repliée). Ces positions sont représentées par les quatre coins de la **Figure 87a**. Par contre, une variation importante de φ_1 et/ou de φ_2 entraîne la rupture de cette liaison et l'énergie augmente de manière significative. Les différents rotamères en absence de liaison hydrogène de bout de chaîne sont quant à eux proches en énergie : on a vu que la barrière de rotation interne d'une liaison Si-O pour une molécule qui n'est pas repliée était faible et de l'ordre de 5 kJ/mol (voir **Figure 82a**, traits hachurés). On devrait donc avoir un plateau d'énergie vers 35 kJ/mol au centre de la **Figure 87a**.



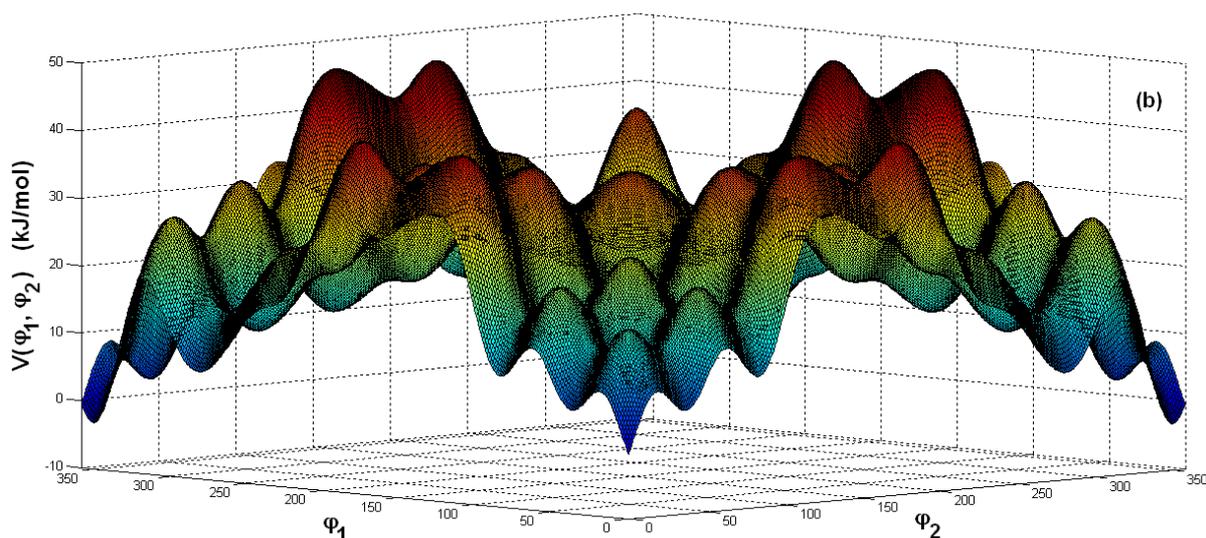


Figure 87: Potentiel de rotation interne de deux liaisons siloxanes consécutives autour d'un atome de Si. En (a), le cas monodimensionnel, en (b), le cas bidimensionnel.

Toutefois, le calcul exact du potentiel de rotation interne bidimensionnel s'avère doublement difficile. Tout d'abord, parce que l'évaluation de $V(\varphi_1, \varphi_2)$ requiert au minimum un calcul d'énergie sur une grille d'environ 400 points géométriques, ce qui apparaît très coûteux en temps de calcul pour une telle molécule. D'autre part, la grande flexibilité des liaisons siloxanes entraîne un couplage fort entre plusieurs liaisons consécutives (3, voire 4). Lors de l'itération de φ_2 entre 0 et 2π à φ_1 donné, il est par conséquent extrêmement difficile, de retrouver la même géométrie en 0 et en 2π . Toutefois ce couplage fort, s'il impacte la géométrie, n'a pas d'effet sur les énergies pour les raisons exprimées ci-dessus.

Nous avons donc corrigé le potentiel donné sur la **Figure 82a** par une fonction de correction afin d'obtenir globalement le schéma attendu, c'est-à-dire des points très stabilisés aux quatre extrémités, et un plateau central aux alentours de 35 kJ/mol. Nous avons pour cela multiplié le potentiel $V(\varphi_1) + V(\varphi_2)$ par la fonction correctrice $k \times \sin(\varphi_1 / 2) \times \sin(\varphi_2 / 2)$, avec $k=1$. Cette fonction nous servira de modèle afin d'estimer l'effet de couplage du potentiel, son but n'étant pas de représenter avec précision le potentiel exact de la molécule étudiée. D'autre part, nous effectuons cette étude sur le potentiel le plus fort afin de majorer les effets dus à la prise en compte du couplage de $V(\varphi_1)$ et $V(\varphi_2)$.

Lorsque le potentiel couplé (2D) de la **Figure 87b** remplace deux potentiels 1D (**Figure 87a**), on obtient un accroissement d'entropie et d'énergie libre par motif pour les chaînes macromoléculaires de 1.41 J/mol/K et 0.44 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs étant

extrêmement faibles, on n'observe pas de changement significatif sur K_x . Si la même étude est menée avec le modèle de potentiel dont la barrière de rotation est plus faible, la variation sur K_x est extrêmement faible, quoique perceptible dans ce cas (voir **Figure 88**). On voit par contre que le modèle des rotateurs libres ($V=0$) sous estime largement la constante de cyclisation. En conséquence, on peut dire que l'effet du traitement bidimensionnel des termes de potentiel n'affecte pas les valeurs de la constante de cyclisation, mais qu'un modèle pertinent doit inclure à la fois les termes de couplage des rotateurs internes ainsi que la contribution des termes de potentiel de rotation interne. L'influence du traitement 2D est négligeable ici, essentiellement à cause de la grande flexibilité des chaînes siloxanes qui présentent un grand nombre de conformères de rotation séparés par de faibles barrières de rotation. L'effet du couplage des potentiels de rotation interne est plus important pour des chaînes moins souples, comme les molécules aliphatiques hydrocarbonées¹⁶⁰.

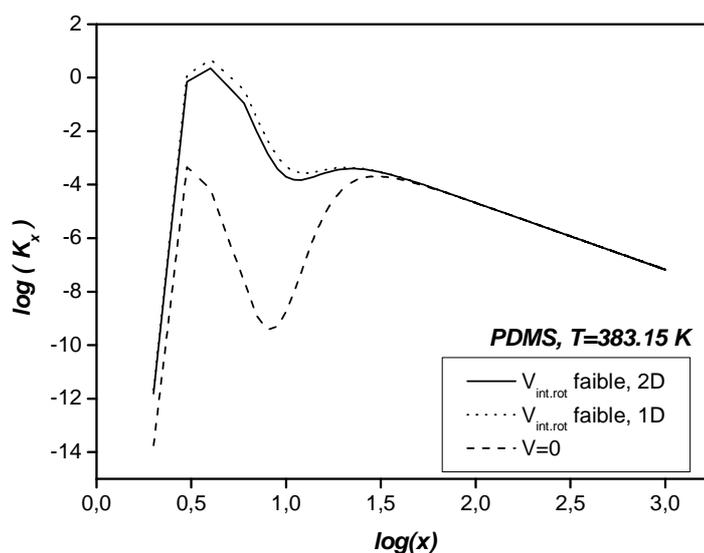


Figure 88: Effet de couplage du potentiel de rotation interne dans le cas d'une barrière de rotation faible (~ 5 kJ/mol). Les modèles représentés en traits pleins et pointillés sont calculés respectivement avec un potentiel bidimensionnel (2D) et monodimensionnel (1D). Le cas des rotateurs libres ($V=0$) est également présenté sur cette Figure. Les paramètres de la fonction de transfert sont $p_1=7$ et $p_2=2$.

V.8.5 Cas du polydihydrogenosiloxane (SiH_2O)_n: effet de taille des substituants et de la température

L'étude porte maintenant sur le rôle des substituants. Les résultats expérimentaux montrent une augmentation de la constante de cyclisation avec la taille des substituants. Nous avons donc poursuivi notre étude sur un polysiloxane plus simple que le PDMS, le polydihydrogenosiloxane dont le motif est $-\text{SiH}_2\text{O}-$. Le calcul est mené comme précédemment, mais à la température de 273,15 K afin de pouvoir comparer le modèle théorique aux résultats expérimentaux. L'effet de la température est également étudié ici. Les résultats sont présentés dans la **Figure 89** ci-dessous.

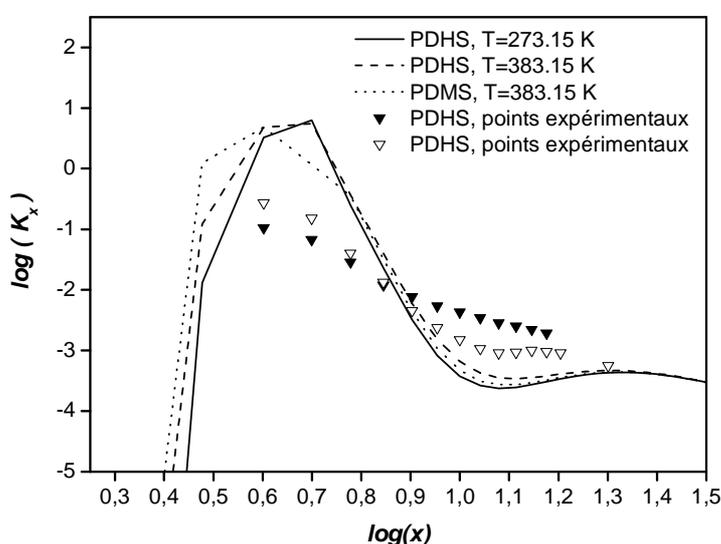


Figure 89: Influence de la température sur la constante de cyclisation du polydihydrogenosiloxane (PDHS) à deux températures différentes ($T=273,15\text{K}$ et $383,15\text{K}$). Les résultats expérimentaux du PDHS (\blacktriangledown) à $T=273,15\text{K}$ et PDMS (∇) à $T=383,15\text{K}$ apparaissent également. Les paramètres du modèle sont $p_1=7$ et $p_2=2$. Les résultats obtenus pour le PDMS par le modèle présenté ici sont rappelés (pointillés).

On s'aperçoit tout d'abord que le changement de substituant n'entraîne pas de grande variation de la constante de cyclisation. Cet effet est bien reproduit par notre modèle. D'autre part, on remarque que les valeurs expérimentales de K_x augmentent avec la taille du substituant pour les petits cycles, alors que c'est l'inverse pour les cycles de plus grande taille. Ceci reflète une caractéristique générale observée pour des polysiloxanes substitués¹⁵⁸. Ceci

est également bien reproduit par le modèle présenté ici, ce qui confirme que l'essentiel des mécanismes intrinsèques de la cyclisation sont bien représentés par notre modèle.

Enfin, si l'écart observé pour des températures différentes est faible, on remarque qu'une augmentation de température entraîne globalement une augmentation de la constante de cyclisation. Ceci est attendu, puisque la réaction dans le sens de la cyclisation est thermodynamiquement défavorisée ($\Delta G_r > 0$).

V.8.6 Cas du polydihydrogénosiloxane (SiH₂O)_n: effet de l'anharmonicité des modes traités comme des vibrations

L'effet de l'anharmonicité a également été étudié. La méthode utilisée est basée sur un développement perturbatif de l'énergie. Celle-ci est décrite plus haut. Rappelons que seuls les modes de vibration non traités par le modèle de la rotation interne sont concernés par le traitement de l'anharmonicité. La comparaison des valeurs de K_x obtenues dans le cadre des modèles harmonique et anharmonique est présentée sur la **Figure 90**, avec les mêmes paramètres de modèle que précédemment ($p_1=7$, $p_2=2$). On remarque que $\log(K_x)$ diminue de 0.5 unités pour des cycles dont la taille est comprise entre 5 et 14 motifs. Ceci est dû au fait que l'anharmonicité tend à diminuer l'énergie interne et à augmenter l'entropie de chaînes. Cet effet est d'autant plus grand que les chaînes sont de grande taille. Donc l'énergie libre de la chaîne initiale est plus faible que celle de la chaîne obtenue après cyclisation, et si l'on considère que l'effet d'anharmonicité pour les cycles est faible, la constante K_x diminue.

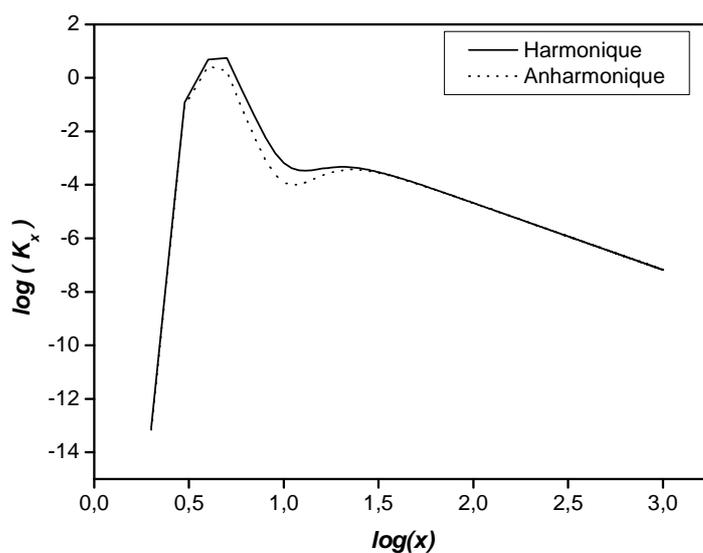


Figure 90: Influence de l'anharmonicité sur la constante de cyclisation du polydihydrogenosiloxane. à la température $T=383,15$ K. Les paramètres du modèle sont $p_1=7$ et $p_2=2$.

Nous avons vérifié que la correction anharmonique de l'entropie était plus faible pour les cycles que pour des chaînes de taille comparable : la **Figure 91a** montre l'influence de l'anharmonicité sur l'entropie par motif (n demi entier pour les chaînes, n entier pour les cycles).

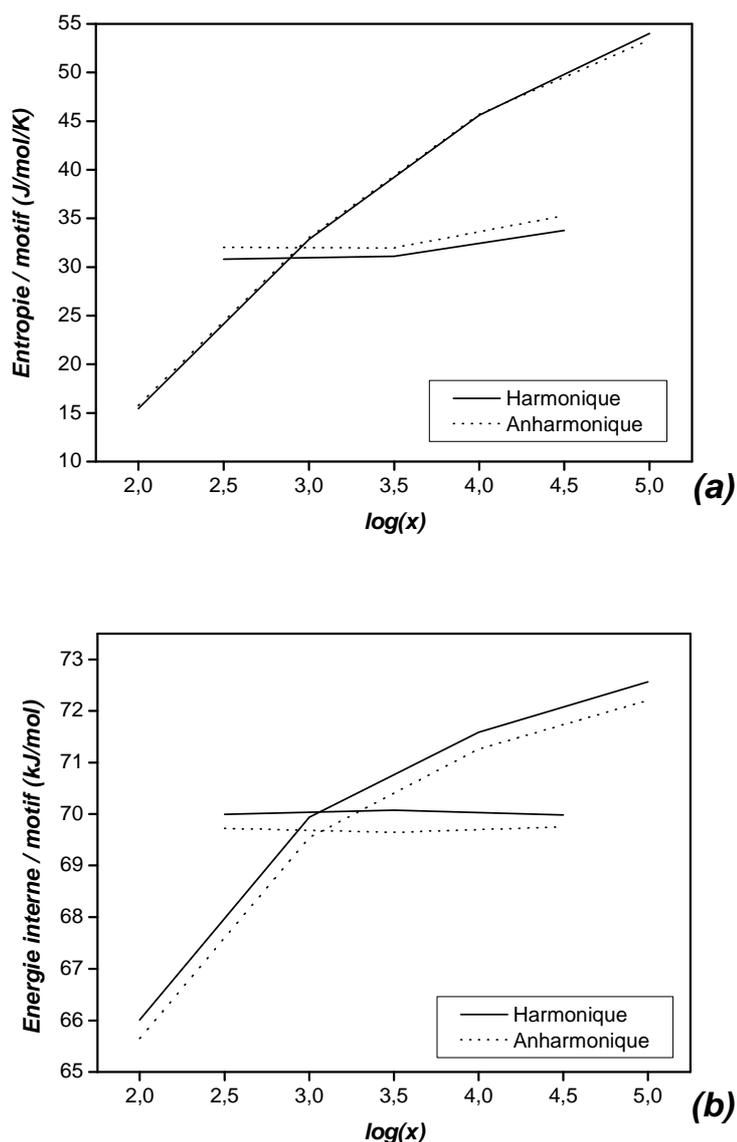


Figure 91: Influence de l'anharmonicité sur l'entropie (a) et l'énergie interne (b) par motif pour les chaînes et les cycles pour le polydiméthylsiloxane à $T=383.15\text{ K}$.

On remarque que plus la taille de la chaîne est importante, plus cette variation est grande car il faut multiplier les résultats de la **Figure 91a** par le nombre de motifs. L'entropie par motif est calculée pour les cycles en divisant l'entropie de vibration par le nombre de motifs, alors que la méthode utilisée pour les chaînes est de calculer la différence d'entropie de vibration entre deux chaînes dont les longueurs diffèrent d'un motif (on remarque donc l'absence de valeur pour la chaîne la plus courte L1,5). La **Figure 91b** montre l'influence de l'anharmonicité sur l'énergie interne par motif. Cet effet est similaire pour les chaînes et les

cycles, ce qui est neutre globalement pour l'énergie interne. On peut donc conclure que l'anharmonicité joue le rôle le plus important sur l'entropie des chaînes. Remarquons, afin de comparer les valeurs des **Figures 91a** et **91b** qu'à la température de 383,15 K, une différence d'entropie de 1.0 J/mol/k (**Figure 91a**) représente ~ 0.4 kJ/mol, à comparer avec les écarts observés sur la **Figure 91b**.

Cette différence observée pour l'entropie s'explique par la présence de modes de vibration de très basses fréquences dans les chaînes qui caractérisent des déformations angulaires des atomes d'oxygène. Dans les cycles, la tension de cycle provoque un déplacement de la distribution des fréquences vers des valeurs plus élevées que pour les chaînes correspondantes, et on observe donc un effet d'anharmonicité plus faible.

V.9 Conclusion

Le défi mené ici a été d'expliquer par des calculs *ab initio* pourquoi expérimentalement nous obtenons essentiellement des cycles de petite taille. En effet l'étude expérimentale de la dégradation des polydiméthylsiloxanes, dans des conditions reproduisant la dégradation naturelle, a mis en évidence la formation de cycles oligomères. Les cycles observés sont essentiellement des trimères et des tétramères. Ceci nous a amené à examiner par une analyse théorique l'équilibration des cycles dans un milieu de chaînes linéaires obtenus lors de réactions de cyclisation. Les travaux théoriques réalisés jusqu'à présent n'ont pu expliquer les variations de la constante de cyclisation observée expérimentalement pour des cycles de petite taille. Les premiers calculs que nous obtenons montrent qu'une simple simulation ne pouvait aboutir à des résultats satisfaisants puisqu'ils n'étaient représentatifs ni des données expérimentales ni même des résultats théoriques obtenus pour des cycles de grandes tailles. Nous avons dû faire évoluer notre modèle tout d'abord en reconsidérant un certain nombre de vibrations comme des rotateurs internes. Or nous constatons rapidement que les variations de la constante de cyclisation obtenues dans le cas de rotateurs internes découplés ne sont pas concluantes. La prise en compte du couplage des rotateurs internes apparaît comme fondamental dans le calcul de la constante de cyclisation. En effet, les résultats obtenus mettent en évidence un maximum de la constante d'équilibre pour des cycles D4 et un minimum pour des cycles présentant 10 motifs. Si l'on examine finement la courbe de la constante de cyclisation, nous notons un équilibre très favorable dans le sens de la formation de cycle à trois et quatre motifs ce qui rejoint les résultats expérimentaux.

Toutefois, nous avons pu remarquer que le traitement multidimensionnel du couplage reste complexe dans le cas des siloxanes pour un résultat négligeable. Le traitement de l'anharmonicité des vibrations ajoute principalement une correction relativement faible. Enfin l'étude réalisée à différentes températures montre la faible influence de cette dernière sur la constante de cyclisation.

Conclusion Générale

La thèse comporte une partie expérimentale et une approche théorique du vieillissement de polydiméthylsiloxanes (PDMS). Le vieillissement envisagé est de nature thermique ou photochimique. Il s'agit d'un vieillissement artificiel accéléré représentatif d'un vieillissement naturel. L'étude du vieillissement naturel des macromolécules montre que, sous l'effet de la température, celles-ci subissent des transformations physiques et chimiques importantes.

Le travail réalisé du point de vue expérimental a permis dans un premier temps de valider un couplage de spectroscopie Infra-Rouge et de vieillissement in-situ. Les résultats obtenus avec le couplage pour un comportement à court terme permettent de distinguer les taux de formation de monoxyde de carbone ou dioxyde de carbone en fonction du temps et du matériau.

Des techniques complémentaires de chromatographie gazeuse avec deux colonnes spécifiques ont fourni une détermination des gaz de petite taille (CO_2 , CO , O_2 , acide formique, méthane, ...) ou des gaz DMS (cycliques ou linéaires) lors de vieillissements prolongés. Des analyses par RMN du Si^{29} ont permis de développer une approche originale des réactions de dégradation du PDMS. L'évolution montre la présence de nouveaux motifs T et Q, ce qui est vraisemblablement dû à des réactions de scission, puis des réactions de terminaison qui conduisent à une réticulation des chaînes. La réticulation est observée par des mesures indirectes de viscosimétrie et des analyses DSC. Ces phénomènes se produisent entre 550 et 880 h de photo-vieillissement. Par la suite, de nouvelles scissions de chaîne s'opèrent. Un lien a été proposé à la suite des résultats de GC et de RMN. L'évolution des taux de gaz DMS estimés passe par une accumulation forte au moment des réactions de réticulation. On observe lors des réactions de scission successives une transformation des gaz accumulés. L'évolution de la thermo-dégradation à long terme ne passe pas par une formation de motifs T ou Q pour 5000 h d'exposition. Ces différents niveaux d'analyse ont permis de préciser un mécanisme de dégradation à court et long terme pour un PDMS de bas poids moléculaire et un PDMS de plus haut poids moléculaire.

Au fur et à mesure de l'avancement des résultats expérimentaux, nous nous sommes rendus compte de l'importance du phénomène de cyclisation des chaînes macromoléculaires,

et ce, de manière spécifique pour les polysiloxanes. La partie théorique de cette thèse s'est donc naturellement orientée vers cet aspect.

Une caractéristique particulière des polysiloxanes est leur grande flexibilité, ce qui favorise les réactions de cyclisation moléculaire. Le thermovieillissement de polydiméthylsiloxanes (PDMS) montre qu'une fraction des chaînes moléculaires intervient dans des réactions de cyclisation intramoléculaire, ce qui aboutit à la formation de cycles de petite taille. Si les modèles précédemment développés par Stockmayer et Flory ont permis de proposer un excellent modèle pour la formation des cycles de grande taille, il n'existait pas jusqu'à présent d'étude qui permette d'expliquer qualitativement et quantitativement les valeurs expérimentales de la constante de cyclisation. Notre modèle, basé sur l'introduction du couplage des rotateurs internes a permis de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux pour des polysiloxanes différents (PDMS et PDHS). D'autre part, les variations non monotones de la constante de cyclisation en fonction de la taille de cycle (maximum, puis minimum, puis convergence asymptotique) ont été reproduits par notre modèle. Cela a permis d'en déterminer l'origine, que nous avons attribué au rééquilibrage de l'entropie de cycle dont la rotation interne doit tendre vers celle des chaînes dans le cas des grands cycles. Le modèle, complexe, prend en compte, le couplage des rotateurs internes, les effets du potentiel global de rotation interne et son couplage 2D, et l'anharmonicité des modes de vibration purs. L'effet de la température a également été étudié. Nous concluons sur l'importance d'un traitement couplé des rotateurs internes, et le moindre effet des autres paramètres.

Références

- [1] M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich, Yu. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond.*, Consultants Bureau, New York, **1978**.
- [2] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond.*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [3] M. A. Brook, "Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry", J. Wiley and Sons, New York, 30, **2000**.
- [4] S. J. Clarson, *Depolymerization, Degradation and Thermal Properties of Siloxane Polymers*, in "Siloxane Polymers", Clarson, S.J.; Semlyen, J.A.; Eds., *Polym. Sci. Techn. Series.*, Ellis Horwood-PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1993**.
- [5] P. R. Dvornic, R. W. Lenz, "High Temperature Siloxane Elastomers", Huthig and Wepf, Basel, **1990**.
- [6] W. Patnode, D. F. Wilcock, *J Am Chem Soc.*, 68, 358, **1946**.
- [7] P. R. Dvornic, *Thermal Properties of Polysiloxanes*, in *Silicon-Containing Polymers.*, R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 185, **2000**.
- [8] P. R. Dvornic, J. D. Jovanovic, M. N. Govedarica, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1497, **1993**.
- [9] P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York, 174, **1969**.
- [10] J. E. Mark, "Silicon Containing Polymers", in "Silicon-Based Polymer Science; A Comprehensive Resorce", Zeigler, J. M. Gordon Fearon, F.W., Eds., *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 224, American Chemical Society, Washington DC, 47, **1990**.
- [11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond.*, Third Edition Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [12] A. J. Barry, H. N. Beck, "Silicone Polymers", in "Inorganic Polymers", Stone, F.G.A, Graham, W. A. G., Eds., Academic Press, New York, 267, **1962**.
- [13] P. R. Dvornic, *Silicon Compounds: Silanes and Silicones.*, Gelest, Inc, **2004**.
- [14] N. Grassie, I. G. Macfarlane, *Euro. Polym. J.*, 14, 875, **1978**.
- [15] J. C. Kleinert, C. J. Weschler, *Anal. Chem.*, 52, 1245, **1980**.
- [16] A. Ballistreri, D. Garozzo, G. Montaudo, *Macromolecules.*, 17, 1312, **1984**.
- [17] M. Zeldin, B-R. Quian, S. J. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 1361, **1983**.
- [18] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 7, 537, **1969**.

- [19] M. Kucera, J. Lanikova, *J. Polym. Sci.*, 54, 375, **1961**.
- [20] K. A. Andrianov, V. S. Papkov, G. L. Slonimskii, A. A. Zhdanov, S. Ye. Yakushina, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 11, 2030, **1969**.
- [21] Jr. Carraher, C. E.; *J. Macromol. Sci., Chem. Ed.*, A17(8), 1293, **1982**.
- [22] M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. F. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 667, **1946**.
- [23] C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.*, 33, 153, **1958**.
- [24] C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.*, 37, 425, **1959**.
- [25] VV. Korshak "The chemical structure and thermal characteristics of polymer"., Jerusalem: Keter Press, 7, 195, **1971**.
- [26] G. Camino, S. Lomakin, M. Lazzari, *Polymer.*, 42(6): 2395, **2001**.
- [27] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci.*, Part A-28, 1823, **1970**.
- [28] M. Kucera, J. Lanikova, M. Jelinek, *J. Polym. Sci.*, 53, 301, **1961**.
- [29] M. Kucera, M. Jelinek, J. Lanikova, K. Vesely, *J. Polym. Sci.*, 53, 311, **1961**.
- [30] S. J. Clarson, K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer.*, 26, 930, **1985**.
- [31] R. C. Osthoff, A. M. Bueche, W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4659, **1954**.
- [32] A. D. Delman, M. Landy, B. B. Simms, *J. App. Polym. Sci.*, 7, 3375, **1969**.
- [33] S. Siegel, R. J. Champetier, A. R. Galloway, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 4, 2107, **1966**.
- [34] D. J. T. Hill, C. M. L. Preston, A. K. Whittaker *Polymer.*, 43, 1051-1059, **2002**.
- [35] Y. Israëli, J. Cavezzan, J. Lacoste, *Polym. Degrad. Stab.*, 37, 201, **1992**.
- [37] Y. Israëli, J. Lacoste, J. Cavezzan, J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stab.*, 42, 267, **1993**.
- [38] Y. Israëli, J. Lacoste, J. Cavezzan, J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stab.*, 47, 357, **1995**.
- [39] Y. Israëli, J. L. Phillippart, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stab.*, 36, 179, **1992**.
- [40] J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 269, **2004**.
- [41] R. Botter., G. Bouchoux, *Techniques de l'ingénieur*, Spectrométrie de masse.
- [42] N. Platzer, *Techniques de l'ingénieur*, Résonance magnétique nucléaire.
- [43] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature.*, 182, 659, **1958**.
- [44] L. Lowe, *J. Phys. Rev. Letters.*, 2, 285, **1959**.
- [45] J. L. Philipart, C. Sinturel., J. L Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, 58, 261-268, **1997**.
- [46] J. Lemaire, R. Arnaud, R. & Lemaire, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, 87, 613, **1981**.
- [47] G. Penot, R. Arnaud, R. & Lemaire, *Die Angew. Makromol. Chem.*, 117, 71, **1983**.
- [48] E. D. Lipp, and A. L. Smith. In *Analysis of Silicone, 2d ed.*, edited by A. L. Smith. *John Wiley and Sons*, New York, chap. 11, **1991**.
- [49] K. G. Mayhan, L. F. Thompson, C. F. Magdalin. *J. Paint Tech.*, 44, 85, **1972**.

- [50] C. F. Cullis, A. Fish. In: Patai S, editor. *The Chemistry of the Carbonyl Group*. New York/London: Interscience., 79, **1966**.
- [51] B. Felder, In: Klemchuk, P.P, editor. *Polymer Stabilization and Degradation*, ACS Symp., 280, 69, **1985**.
- [52] P. P. Klemchuk, M. E. Gande, *Polymer Stabilization and Degradation.*, 22, 241, **1988**.
- [53] P. de Sainte Claire, *Macromolecules*, 42, 3469-3482, **2009**.
- [54] D. J. Carlsson. *9th Annual Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymer.*, Luzern, Switzerland, May 25-27, **1987**.
- [55] R. B. Taylor, B. Parbhoo, D. M. Fillmore, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.*, In: Smith AL, editor. *The Analytical Chemistry of Silicones*. New York: Wiley; 347-419, **1991**.
- [56] K. Beshah, J. E. Mark, J. L. Ackerman. *J Polym Sci B, Polym Phys.*, 24:1207, **1986**.
- [57] A. P. Legrand., *The surface properties of silicas.*, Paris, Editions John Wiley & Sons, **1998**.
- [58] A. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3519, **1960**.
- [59] B. Y. Ma, H. F. Schaefer. *J. Chem. Phys.*, 101, 2734, **1994**.
- [60] H. Menhofer, H. Heusinger, *Radiat Phys Chem.*, 29, 243-51, **1987**.
- [61] V. V. Belova; N. N. Pridachina, A. I. Popova, V. I. Serenkov, *Plast Massy.*, 3, 24, **1971**.
- [62] A. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 31, **1961**.
- [63] R. K. Ingham, H. Gilman, *Inorganic Polymer.*, London, Academic Press, Chapter 6, 321, **1962**.
- [64] E. A. Williams, J. E Cargioli. *Ann Rep NMR Spectrosc.*, 9, 221, **1979**.
- [65] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Englehardt, A-R. Grimmer, *J Phys Chem.*, 88 10884, **1984**.
- [66] F. C. Schiling, C. Frederic, T. W. Weidman, A. M. Joshi, *Macromol Symp*, 86, 131, **1994**.
- [67] K. H. Wu, C. M. Chao, C. J. Yang, T. C. Chang, *Polymer Degradation and Stability.*, 91 2917-23, **2006**.
- [68] R. K. Harris, M. L. Robins, *Polymer*, 19, 1123, **1978**.
- [69] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, *Phys Rev A.*, 41, 6901, **1990**.
- [70] H. Marsmann, *NMR basic principles and progress 17, ²⁹Si NMR spectroscopic results.*, Berlin: Springer, 126, **1981**.
- [71] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites.*, John Wiley & Sons: New York, **1987**.

- [72] J. Neufeind, K-D. Liss, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 100, 1341, **1996**.
- [73] C. L. Lee, O. K. Johansson, O. L. Flanigan, P. Hahn, *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 10(2), 1311, **1969**.
- [74] J. A. Barrie, M. J. Fredrickson, R. Sheppard, *Polymer.*, 13, 431, **1972**.
- [75] J. M. G. Cowie, I. J. Mc Ewen, *Polymer.*, 14, 423, **1973**.
- [76] V. A. Turdakin, V. V. Tarasov, A. K. Mal'tsev, *Russ. J. Phys. Chem.*, 50, 1192, **1976**.
- [77] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida, T. Kotaka, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, 17, 851, **1979**.
- [78] S. Krause, M. Iskander, M. Iqbal, *Macromolecules.*, 15, 105, **1982**.
- [79] S. A. Stern, V. M. Shah, B. I. Hardy, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, 25, 1263, **1987**.
- [80] B. Wang, S. Krause, *Macromolecules.*, 20, 2201, **1987**.
- [81] R. J. Roe, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.*, Vol. 6, 2nd ed., Wiley, New York, 531, **1986**.
- [82] G. B. McKenna, in Allen, J. C. Bevington, C. Booth., C. Price., *Comprehensive Polymer Science.*, Pergamon Press, Oxford, UK, 2, 311, **1989**.
- [83] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 361, **1926**.
- [84] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, **1926**.
- [85] D. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.*, 84, 457, **1927**.
- [86] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.*, 24, 89 **1928**.
- [87] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.*, 24, 426 **1928**.
- [88] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 2657, **1969**.
- [89] J. S. Binkley, J. A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 939, **1980**.
- [90] I. N. Levine, *Quantum Chemistry.*, 5th edition, 455, **1999**.
- [91] H. Toulhoat, *Techniques de l'Ingenieu.*, J 1-011, **2007**.
- [92] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics.*, 23, 69, **1951**.
- [93] P. O. Löwdin, *Avan. Chem. Phys.*, 2, 207, **1959**.
- [94] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618 **1934**.
- [95] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23, 452, **1927**.
- [96] E. Fermi, *Rend. Accad.*, 6, 602, **1927**.
- [97] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73, **1928**.
- [98] E. Fermi, *Rend. Accad.*, 7, 342, **1928**.
- [99] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, 64-B887, **1964**.
- [100] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 137, A1697, **1965**.
- [101] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133, **1965**.

- [102] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 42, 33-43, **1932**.
- [103] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A200, 542, **1950**.
- [104] S. F. Boys, F. Bernardi, *Molec. Phys.*, 19, 553, **1970**.
- [105] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A 200, 542, **1950**.
- [106] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 48, 35, **1930**.
- [107] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, 6, 1, **1972**.
- [108] F. B. Van Duijneveldt, J. G. C. M Van Duijneveldt-Van de Rijdt, J. H. Van Lenthe, *Chem. Rev.*, 94, 1873, **1994**.
- [109] H. B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 140, **1969**.
- [110] B. Sirjean, *Thèse.*, **2007**.
- [111] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [112] J. D. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics*, University Science Book, Mill Valley **1973**.
- [113] A. L. L. East, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 106, 6655, **1997**.
- [114] G. Katzer, A.F. Sax, *J. Phys. Chem.*, A 106, 7204, **2002**.
- [115] M. L. Eidinoff, J. G. Aston, *J. Chem. Phys.*, 3, 379, **1946**.
- [116] L. S. Kassel, *J. Chem. Phys.*, 4, 276, **1936**.
- [117] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 8, 711, **1940**.
- [118] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 14, 239, **1946**.
- [119] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 17, 1064, **1949**.
- [120] D. G. Burkhard, J. C. Irvin, *J. Chem. Phys.*, 28, 1405, **1955**.

- [121] D. R. Herschbach, H. S. Johnston, K. S. Pitzer, R. E. Powell, *J. Chem. Phys.*, 25, 736, **1956**.
- [122] V. Van Speybroeck, D. Van Neck, M. Waroquier, S. Wauters, M. Saeys, G.B. Marin, *J. Phys. Chem.*, A 104, 10939, **2000**.
- [123] V. Van Speybroeck, P. Vansteenkiste, D. Van Neck, M. Waroquier, *Chem Phys Lett.*, 402,479, **2005**.
- [124] J.P.A. Heuts, R.G. Gilbert, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 100, 18997, **1996**.
- [125] J.P.A. Heuts, R.G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules.*, 28, 8771, **1995**.
- [126] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, *J Chem Phys.*, 94, 1, 357, **1991**.
- [127] A Guide to Dow Corning Products, *Dow Corning Corporation*, **1983**.
- [128] C. W Lewis, *J Polym Sci.*, 37, 425, **1959**.
- [129] N. Grassie, I. G Macfarlan, *J. Eur Polym.*, 14,875, **1978**.
- [130] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, *J Polym Sci.*, A-2, 7, 537, **1969**.
- [131] M. Zeldin, B. Quian, S. J. Choi, *J Polym Sci Polym Chem Ed.*, 21, 1361, **1983**.
- [132] J. F. Brown, G. M. J. Slusarczuk, *J. Polym. Sci.*, A2, 523, **1964**.
- [133] P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Wash, 51, 1060, **1964**.
- [134] P. J. Flory, R. L. Jermigan, *J. Chem. Phys.*, 42, 3509, **1965**.
- [135] M. A. Winnik, *Chem. Rev.*, 81, 491, **1981**.
- [136] P. V. Wright, *J. Polym. Chem (Polym. Phys.)*, 11,51, **1973**.
- [137] F. Liebau, *Acta Cryst.*, 14, 1103, **1961**.
- [138] K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2371, **1958**.
- [139] D. C. McKean, R. Taylor, L. Woodward., *Proc. Chem. Soc.*, 321, **1959**.
- [140] D. C. McKean, *Spect. Acta.*, 38, **1958**.
- [141] R. C. Lord, D. W. Robinson, W. C. J. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1327, **1956**.
- [142] D. W. Robinson, J. W. Lafferty, J. R. Aronson, J. R. During, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 35, 2245, **1961**.
- [143] A. Allmenningen, O. Bastienson, V. Ewing, K. Hedberg, M.Traetteberg., *Acta Chem. Scand.*, 17, 2455, **1963**.
- [144] M. Schwartz, R. J. Berry, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, 538, 9, **2001**.
- [145] C. Carteret, A. Labrosse, X. Assfeld, *Spect. Acta Part A.*, 67, 1421, **2007**.
- [146] I. Bakk, Á. Bóna, L. Nyulászi, D. Szieberth, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, 770, 111, **2006**.
- [147] J. S. Smith, O. Borodin, G. D. Smith., *J. Phys. Chem. B.*, 108, 20340, **2004**.
- [148] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2294, **1946**.

- [149] R. Bischoff, S. E. Cray, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 185, **1999**.
- [150] J. A. Semlyen, P. V Wright, *Polymer.*, 10, 543, **1969**.
- [151] P. J. Flory., J. A. Semlyen., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3209; **1966**.
- [152] V. Crescendi, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 141, **1964**.
- [153] P. J. Flory, U. W. Suter, M. Mutter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5733, **1976**.
- [154] U. W. Suter, M. Mutter, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5740, **1976**.
- [155] L. E. Scales., J. A. Semlyen, *Polymer.*, 17, 601, **1976**.
- [156] H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J Chem Phys.*, 18, 1600, **1950**.
- [157] M. S. Beevers., J. A. Semlyen, *Polymer.*, 13, 385, **1972**.
- [158] P. V. Wright, J. A. Semlyen, *Polymer.*, 10, 543, **1971**.
- [159] P. V. Wright, J. A. Semlyen, *Polymer*, 11, 462, **1971**.
- [160] P. Vansteenkiste, V. Van Speybroeck, E. Pauwels, M. Waroquier, *Chem Phys.*, 109, **2005**.

L'objectif de cette thèse était d'étudier suivant deux approches la dégradation des polydiméthylsiloxanes. L'approche expérimentale a permis d'étudier les mécanismes de rupture de chaîne et les phénomènes de réticulation du polymère lorsque ce dernier est soumis à des conditions de thermo-oxydation ou de photo-oxydation comparables à celles du vieillissement naturel. La seconde partie propose de modéliser les résultats expérimentaux par un modèle cinétique issu des calculs *ab initio*.

L'exploitation *in vitro* de la dégradation du polymère a permis de mettre en évidence la formation de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, ceux-ci jouant le rôle de révélateurs de rupture de liaison Si-CH₃. Toutefois le comportement des PDMS sur des temps de dégradation plus importants montre clairement la formation d'oligomères cycliques par dépolymérisation de la chaîne macromoléculaire. Parallèlement la photo-oxydation de ces polymères entraîne la formation de réseaux multidimensionnels qui traduisent des phénomènes de réticulation avec formation d'acide formique. Cette étude a permis de montrer que la dégradation des PDMS, dans des conditions de vieillissement naturel, procède de deux mécanismes antagonistes, l'un favorisant la réticulation du polymère et le second sa dépolymérisation.

La seconde partie de ce travail s'intéresse aux mécanismes de formation des oligomères cycliques observés expérimentalement lors de la dégradation des PDMS. Des réponses précises ont pu être amenées grâce à une analyse théorique détaillée de la constante de cyclisation de ces polymères. Cette étude nous a permis de montrer le rôle essentiel du couplage des rotateurs internes dans le calcul de la constante de cyclisation en fonction de la taille des cycles obtenus. Nos résultats théoriques reproduisent avec exactitude l'évolution de la courbe de la constante de cyclisation observée expérimentalement pour des cycles de taille inférieure à 20 motifs, à savoir un maximum global pour des cycles constitués de quatre motifs et un minimum local pour des cycles à dix motifs. Nous avons démontré que l'origine de l'évolution oscillatoire de la constante de cyclisation traduisait le changement de caractère de certains degrés de liberté entre des vibrations pures (petits cycles) et des rotations empêchées (cycles de plus grande taille).

Mots clés : Polydiméthylsiloxanes, dégradation, approche expérimentale, constante de cyclisation théorique

This work aimed at investigating the degradation pathways of polydimethylsiloxanes through two perspectives. The experimental approach studied bond scission and cross-linking degradation mechanisms when the polymer is exposed to thermo- or photo-oxidation conditions that are similar to that of the natural ageing. In the second part, the experimental results are modeled with a theoretical kinetic model, based on *ab initio* calculations.

The *in-vitro* study of the polymer degradation showed that formation of carbon monoxide and carbon dioxide were by-products of Si-CH₃ bond scissions. However, the degradation of PDMS for longer time periods showed clearly the formation of cyclic oligomers obtained through depolymerization of the macromolecule. In parallel, the photo-oxidation conditions yielded the formation of multidimensional cross-linked networks and formation of formic acid. This study showed that in the natural conditions, the degradation of PDMS proceeded through two opposite mechanisms, one that produced cross-linked networks while in the other, depolymerization was favored.

In the second part, we investigated the mechanisms of the formation of cyclic oligomers that were observed experimentally during the degradation of the polymer. A detailed theoretical model was built in order to reproduce the dependence of the experimental cyclization constant with cycle size. This study showed the key role of the coupling in the treatment of hindered rotors. Our theoretical results reproduced accurately the oscillatory behavior of the cyclization constant for cycle sizes less than 20-mers, namely the global maximum for the 4-unit cyclic oligomers, and the local minimum for cycle sizes of 10 units. We have also shown that the origin of the oscillatory behavior of the cyclization constant revealed that some degrees of freedom underwent specific character transformation between a pure vibration for small cycles and hindered rotation for larger ring sizes.

Keywords: Polydimethylsiloxanes, degradation, experimental approach, theoretical model of cyclization constant

