

ORSAY

N° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Véronique DEMANGE-FOURMAUX

**POLYMERE NEMATIQUE EN PEIGNE SOUS DEFORMATION :
SYNTHESE, RHEOLOGIE, CONFORMATION**

Soutenue le 30 avril 1998 devant la Commission d'examen composée de :

M. J. CANDAU

Rapporteur

M. R.H. COLBY

M. J.P. COTTON

M. L. LEIBLER

Rapporteur

Mme A.M. LEVELUT

M. J. PROST

Ce travail a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay. Je tiens à remercier Charles-Henri de Novion, Christiane Taupin et José Teixeira pour m'avoir permis de travailler dans ces excellentes conditions.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à Jean-Pierre Cotton qui a dirigé cette thèse. Tout en me laissant une très grande liberté de travail, il a toujours essayé de me faire aller à l'essentiel. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé et pour sa patience !

Je tiens tout particulièrement à remercier Annie Brûlet pour la gentillesse dont elle a toujours fait preuve à mon égard et pour le soutien qu'elle m'a prodigué en toutes circonstances. Sa redoutable efficacité devant les problèmes de toutes sortes a souvent été salvatrice !

Je n'oublie pas non plus le rôle joué par François Boué, dans toutes les discussions scientifiques auxquelles ce travail a donné lieu. Avec une très grande rigueur, il a essayé de me faire saisir toutes les subtilités de la dynamique des polymères. Qu'il en soit ici remercié.

Merci surtout à Patrick Keller de l'institut Curie qui m'a initié à la chimie des polymères mésomorphes. Tout au long de ce travail, il a su me faire bénéficier de son expérience. Malgré la distance qui nous sépare, il a toujours été présent et son soutien moral m'a parfois été de grand secours...

Merci à Anne-Marie Levelut, Ralph Colby et Jacques Prost de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de thèse. Je remercie particulièrement Sauveur Candau et Ludwik Leibler d'avoir assumé la lourde tâche de rapporteurs.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans un certain nombre de collaborations : tout d'abord avec Philippe Martinoty, Loïc Hiliou et Pascal Stein du Laboratoire d'Ultrasons et de Dynamique des fluides Complexes de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg pour les mesures de rhéologies dans le piézorhéomètre,

ensuite avec Patrick Davidson, Stéphane Deude et Olivier Pelletier du Laboratoire de Physique du Solide de l'Université d'Orsay pour les mesures de diffusion de rayons-X,

également avec Patrick Navard, Edith Disdier—Peuvrel et Christian Peiti du Centre d'Etude des Matériaux de l'Ecole des Mines à Sophia Antipolis pour la rhéologie dans le cône-plan,

finalement avec monsieur Rameau de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg pour les mesures par exclusion de taille.

Que tous trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens aussi à remercier Mohamed Daoud pour les discussions théoriques que nous avons eu. Sa grande culture scientifique a permis d'ouvrir des horizons nouveaux.

Je remercie également Jean-Pierre Gosselin, qui au cours de son stage de maîtrise a fourni un gros travail de synthèse pour l'élaboration du PMA-MCH₃. Sa rapidité et son autonomie m'ont fait gagner un temps précieux.

Je n'oublie pas tous mes collègues du troisième étage grâce à qui ces années ont passé de façon très agréable. Merci pour tous les repas, pauses-café et discussions impromptues de fin d'après-midi qui soulagent le stress des manip ratées et de la rédaction qui traîne...

SYMBOLES GRECS

β	(rad)	angle entre un mésogène et le directeur
γ		déformation (cisaillement)
$\dot{\gamma}$	(s ⁻¹)	vitesse de cisaillement
$\delta(\omega)$	(rad)	angle de perte
ΔH_a	(kCal/mol)	énergie d'activation
ε		déformation (extension)
$\dot{\varepsilon}$	(s ⁻¹)	vitesse de déformation (extension)
ζ_0	(N.s.m ⁻¹)	coefficient de friction monomérique
η_0	(Pa.s)	viscosité limite à fréquence nulle ou à cisaillement nul (cisaillement)
$\bar{\eta}_0$	(Pa.s)	viscosité de Trouton (extension) : limite de $\bar{\eta}(\dot{\varepsilon})$ à $\dot{\varepsilon}$ faible
$\eta(\dot{\gamma})$	(Pa.s)	viscosité (cisaillement) : $\sigma(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$
$\bar{\eta}(\dot{\varepsilon})$	(Pa.s)	viscosité (extension) : valeur stationnaire de $\bar{\eta}^+(t)$
$\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$	(Pa.s)	viscosité (extension) : ordonnée à l'origine de $\bar{\eta}^+(t) = f(\lambda^2 - 1/\lambda)$
$\bar{\eta}^+(t)$	(Pa.s)	viscosité élongationnelle (extension) : $\sigma(t, \dot{\varepsilon}) / \dot{\varepsilon}$ en cours d'extension
θ	(rad)	angle de diffusion
θ	(rad)	angle entre le vecteur de diffusion et la direction d'étirement
λ	(Å)	longueur d'onde
λ		taux de déformation
λ_r		taux de recouvrance
Λ_e	(Å)	diamètre du tube
μ		coefficient de Poisson
$\mu(t)$		fonction mémoire
ρ	(g/cm ³)	masse volumique
σ	(Pa)	contrainte
τ_e	(s)	temps d'équilibrage
τ_p	(s)	temps du p ^{ème} mode de Rouse
τ_{Rouse}	(s)	temps de Rouse
τ_{ter}	(s)	temps terminal mesuré en cisaillement oscillatoire : temps nécessaire pour renouveler la conformation
Φ		fraction volumique en chaînes deutériées
ω	(rad/s)	fréquence angulaire

SYMBOLES ROMAINS

a	(Å)	longueur de l'unité statistique
a_{T/T_0}		facteur de décalage entre la température T_0 et la température T
b	(Å)	longueur du monomère
b_i	(cm)	longueur de diffusion du diffuseur i
d		densité
$D(X)$		fonction de Debye
F	(N)	force exercée sur un échantillon pour le déformer
G_N^0	(Pa)	module au plateau
$G(t)$	(Pa)	module
$G^*(\omega)$	(Pa)	module complexe
$G'(\omega)$	(Pa)	module de conservation : partie réelle du module complexe
$G''(\omega)$	(Pa)	module de perte : partie imaginaire du module complexe
$i(q)$	(cm ²)	intensité diffusée par un échantillon par unités de flux et d'angle solide
$I(q)$	(cm ⁻¹)	intensité absolue diffusée par unité de volume : rapport $i(q) / V$
I_w		polymolécularité
j		imaginaire pur tel que $j^2 = -1$
$J^*(\omega)$	(Pa ⁻¹)	complaisance complexe
J_0^e	(Pa ⁻¹)	complaisance d'équilibre
k_B	(J/K)	constante de Boltzman
L	(Å)	longueur de contour
$L(t)$	(mm)	longueur d'un échantillon au temps t de l'étirement
$L \times l \times e$	(mm ³)	dimensions d'un échantillon à étirer
l_p	(Å)	longueur de persistance
m	(g/mol)	masse molaire du monomère
m		paramètre de la distribution de Maier-Saupe
M	(g/mol)	masse moléculaire d'une chaîne
M_c	(g/mol)	masse critique séparant les deux régimes de viscosité (Rouse et reptation)
M_e	(g/mol)	masse entre enchevêtrement
M_n	(g/mol)	masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	(g/mol)	masse moléculaire moyenne en poids
n		nombre de monomères dans une sous-chaîne relaxée (à partir des contraintes)
\bar{n}		directeur
N		nombre de monomères dans une chaîne ou degré de polymérisation

Symboles et abréviations utilisées

N_a		nombre d'Avogadro
N_e		nombre de monomères entre enchevêtrements
N_{us}		nombre d'unité statistique dans une chaîne macromoléculaire
p		nombre d'unités statistiques dans une sous-chaîne relaxée (à partir des intensités diffusées)
$P(q)$		facteur de forme d'une chaîne
q	(Å^{-1})	module du vecteur de diffusion
R	(J/K)	constante des gaz parfaits
\vec{R}_0		vecteur distance bout-à-bout d'une chaîne macromoléculaire
R_i	(Å)	rayon inertiel dans la direction i
R_{iso}	(Å)	rayon inertiel d'une chaîne isotrope : $R_g / \sqrt{3}$
R_g	(Å)	rayon de giration d'une chaîne macromoléculaire
S		paramètre d'ordre
$S(t)$	(m^{-2})	section de l'échantillon sur laquelle s'exerce la traction
$S_1(q)$		fonction de diffusion intra-chaîne
$S_2(q)$		fonction de diffusion inter-chaîne
$S_{ij}(q)$		facteur de structure partiel
T	(K)	température
T_0	(K)	température de référence
T_{dis}	(K)	temps de désengagement
T_g	(K)	température de transition vitreuse
T_{NI}	(K)	température de la transition nématique/isotrope
t_s	(s)	durée de l'extension
t_R	(s)	durée de la relaxation suivant l'extension
u		exposant de la loi de puissance de $G^*(\omega)$ dans la zone de transition
W_i		nombre de Weissenberg d'une déformation : $\dot{\epsilon} \times \tau_{ter}$

ABREVIATIONS

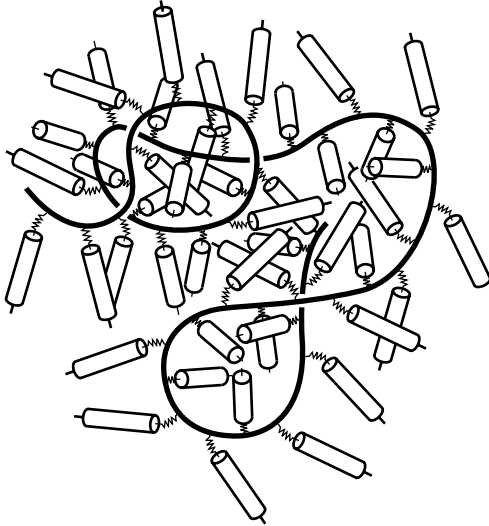
CES-DDL	chromatographie par exclusion de taille avec diffusion de lumière en ligne
CL	cristal-liquide
D	polymère deutérié
DNPA	diffusion des neutrons aux petits angles
H	polymère classique (non deutérié)
I	phase isotrope
N	phase nématique

SOMMAIRE

Introduction	1
<i>I. Déformation des polymères cristaux-liquides en peigne</i>	5
I.1- Introduction aux polymères cristaux-liquides en peigne	5
I.2- Rappel sur les polymères linéaires	6
I.3- Modèles théoriques pour les PCLP	19
I.4- Bilan des résultats expérimentaux sur la déformation des PCLP	21
<i>II. Synthèse et caractérisation</i>	27
II.1- Synthèse des monomères	28
II.2- Polymérisation et fractionnement	28
II.3- Caractérisation	29
II.4- Tableaux récapitulatifs	33
<i>III. Conformation au repos déterminée par diffusion de neutrons</i>	35
III.1- Principe de la DNPA sur un fondu de polymères et mode opératoire	35
III.2- Rappel des résultats connus	44
III.3- Résultats	47
III.4- Bilan	55
<i>IV. Propriétés macroscopiques</i>	59
IV.1- Modes opératoires	59
IV.2- Les petites déformations	64
IV.3- Les grandes déformations	76
IV.4- Bilan	89
<i>V Propriétés microscopiques</i>	93
V.1- Premières observations	93
V.2- Le PMA-MCH ₃ , un polymère en peigne étiré en phase isotrope	96
V.3- Le PMA-CH ₃ , un polymère en peigne étiré en phase nématique	111
V.4- Bilan	131
Conclusion	133
Annexes	

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude de la réponse à la déformation des polymères cristaux-liquides en peigne (PCLP) dans l'état fondu. Ces polymères sont constitués de l'association covalente d'une chaîne polymère et de molécules cristal-liquide.



Représentation schématique d'un polymère cristallin-liquide en peigne dans la phase isotrope.

L'influence réciproque de ces deux systèmes fondamentalement opposés (tendance entropique au désordre des polymères et ordre orientationnel des mésophases) peut-être étudiée de deux points de vue différents :

- celui des cristaux-liquides ou comment le polymère modifie-t-il les propriétés du cristal-liquide ?
- celui du polymère ou comment le cristal-liquide modifie-t-il les propriétés du polymère ?

Nous avons choisi le point de vue du polymériste. Nous nous sommes posés la question suivante : **comment l'ordre orientationnel nématique influe-t-il sur la dynamique du polymère observée au cours d'un étirement uniaxial ?** Pour suivre la dynamique du polymère, nous disposons d'un outil de choix : la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). Celle-ci permet d'établir la cinétique de retour à l'équilibre de la conformation des chaînes. Ce sujet, en apparence bien circonscrit, nous a finalement entraînés assez loin...

Tout d'abord, pour pouvoir choisir la vitesse de déformation adéquate puis interpréter les résultats, il faut connaître les temps terminaux des chaînes. Cela nécessite l'utilisation d'échantillons de masse moléculaire bien définie. Il nous a donc fallu commencer par synthétiser et fractionner les polymères.

Cela nous a permis de déterminer les conformations dans les phases isotrope et nématique alignée non déformées en fonction de la masse moléculaire. Nous nous doutions qu'en phase isotrope, les chaînes étaient gaussiennes mais leur longueur de persistance n'avait jamais été déterminée proprement. En phase nématique, nous savions que les chaînes étaient oblates en présence de fluctuations smectiques mais la forme de la chaîne dans chaque direction était inconnue.

Nous avons ensuite mesuré ces fameux temps terminaux par rhéologie classique (mesure des modules G' et G''). Cette partie de l'étude nous a amenés à poser le problème de l'importance de la structure en peigne dans la dynamique des chaînes.

Pour pouvoir séparer la part du comportement peigne de celle du comportement nématique, nous avons alors synthétisé un isomère de notre PCLP. Celui-ci, de structure très proche du polymère initial, ne présente aucune phase cristal-liquide.

Nous disposions alors des données permettant de passer au vif du sujet : l'étirement uniaxial. Nous nous sommes d'abord demandés si l'on pouvait établir un lien entre le cisaillement alternatif de faible amplitude et ces déformations uniaxiales de grande amplitude.

Cela faisant intervenir les propriétés d'orientation du milieu, nous avons dû déterminer le paramètre d'ordre des parties cristal-liquide par diffusion des RX aux petits angles.

Nous avons alors pu étudier, par diffusion de neutrons aux petits angles, la relaxation de la conformation des deux isomères. Par la confrontation des deux ensembles de résultats, nous voulions mettre en évidence l'influence de l'interaction nématique.

Enfin, il restait à savoir si l'on pouvait relier les propriétés macroscopiques (l'évolution des contraintes mesurées lors de l'étirement/relaxation) et les propriétés microscopiques (l'évolution de la conformation correspondante obtenue par DNPA).

Le plan de ce rapport est le suivant :

- le premier chapitre est un rappel sur les polymères linéaires qui servent de référence dans ce travail. Il fait aussi le point sur les prévisions théoriques et les quelques études expérimentales concernant la dynamique des PCLP,
- le deuxième chapitre décrit la synthèse, le fractionnement et les caractérisations des deux polymères étudiés,
- le troisième chapitre présente l'étude, par DNPA, de la conformation des polymères au repos,
- le quatrième chapitre traite de la rhéologie : des expériences de cisaillement alternatif puis des étirements uniaxiaux,
- le dernier chapitre est consacré à la diffusion de rayonnement sur les échantillons déformés (neutrons et RX) et montre comment les propriétés microscopiques peuvent être reliées aux propriétés macroscopiques.

I. DEFORMATION DES POLYMERES CRISTAUX-LIQUIDES EN PEIGNE

I.1- INTRODUCTION AUX POLYMÈRES CRISTAUX-LIQUIDES EN PEIGNE	5
I.2- RAPPEL SUR LES POLYMÈRES LINÉAIRES	6
I.2.1- Introduction aux polymères	6
I.2.2- Deux grands modèles pour la dynamique des chaînes	9
I.2.3- Etude expérimentale de la déformation des polymères	12
I.2.3.1- Expression des modules	13
I.2.3.2- Allure des courbes des modules complexes	13
I.2.3.3- Superposition temps/température	15
I.2.4- Notion d'enchevêtrements	16
I.2.4.1- Estimation de M_e	17
I.2.4.2- Prévisions théoriques	18
I.3- MODÈLES THÉORIQUES POUR LES PCLP	19
I.3.1- Les haltères anisotropes	19
I.3.2- Effet de l'interaction nématique sur une chaîne de Rouse	20
I.4- BILAN DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA DÉFORMATION ET L'ÉCOULEMENT DES PCLP	21
I.4.1- Les PCLP comme polymères fondus	21
I.4.2- Alignement de la phase nématique par l'écoulement	22
I.4.3- Echantillons préalablement orientés	23

I. DEFORMATION DES POLYMERES CRISTAUX-LIQUIDES EN PEIGNE

I.1- Introduction aux polymères cristaux-liquides en peigne¹

Un polymère cristal-liquide (PCL) est obtenu, en première approximation, en associant par une liaison covalente une chaîne polymère et une molécule cristal-liquide par monomère. Il en résulte naturellement une compétition entre la tendance entropique au désordre du polymère et la tendance à l'organisation orientationnelle intrinsèque au cristal-liquide. Dans certaines conditions, cette dernière réussit à s'imposer et des mésophases apparaissent sur certaines gammes de température. Nous nous intéressons dans ce travail aux PCL à chaînes latérales, également nommés PCL en peigne (PCLP)^a.

L'intérêt de ces matériaux est évident puisqu'ils combinent les propriétés d'orientation à longue distance des cristaux-liquides aux propriétés mécaniques des polymères. Il est également possible de geler une orientation donnée, en passant sous la température de transition vitreuse. Une bonne revue de leurs applications est donnée dans un article de Hsu².

Les PCLP sont constitués d'une chaîne polymère flexible (squelette) comportant sur chaque monomère un groupe pendant ou mésogène. Celui-ci est constitué d'un bâtonnet et d'un groupe terminal. Il est relié au squelette par l'intermédiaire d'un chaînon flexible, l'espaceur (voir Fig.I.1).

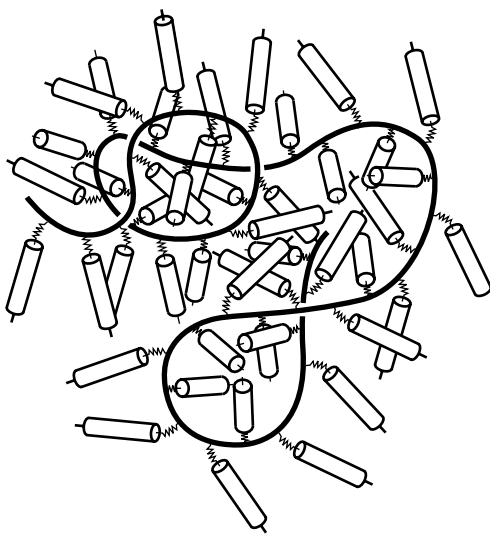


Fig.I.1 *Représentation schématique d'un polymère cristal-liquide en peigne en phase isotrope.*

^a Le mot "écouvillon" rend mieux compte de la géométrie de la chaîne, les bâtonnets pouvant se disposer tout autour du squelette.

Ces polymères à l'état fondu (c'est-à-dire, en l'absence de solvant, à une température supérieure à celle de la transition vitreuse, T_g) peuvent donner des phases organisées, comme les phases nématique ou smectiques. La première (notée N) est caractérisée par une orientation moyenne des bâtonnets suivant une direction privilégiée, le directeur \vec{n} . Cependant, les centres de gravité de ces bâtonnets ont une organisation de type liquide (Fig.I.2).

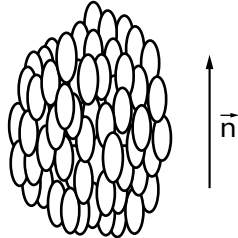


Fig.I.2 *Représentation schématique de l'agencement des bâtonnets d'une phase nématique*

Le degré d'alignement des bâtonnets se mesure par le paramètre d'ordre orientationnel S :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\beta - 1 \rangle \quad (I.1)$$

où β est l'angle d'inclinaison du mésogène par rapport au directeur.

Si les bâtonnets présentent, en plus, une répartition périodique de leur centre de masse suivant des plans équidistants (ordre positionnel), la phase est appelée smectique. Il existe une grande variété de phases smectiques, dépendant de l'organisation des bâtonnets dans les couches. La plus simple est la phase smectique A (notée S_A) où ils s'organisent en monocouches perpendiculaires au directeur mais sans ordre dans la couche (voir Fig.I.3).

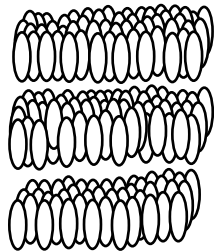


Fig.I.3 *Représentation schématique de l'agencement des bâtonnets dans une phase smectique A.*

I.2- Rappel sur les polymères linéaires

I.2.1- Introduction aux polymères

Les polymères sont des molécules géantes constituées d'un enchaînement de N monomères. Ce rappel traite des **homopolymères** (tous les monomères sont identiques) **flexibles** (par opposition aux polymères bâtons) **linéaires** (par opposition aux polymères branchés ou en étoile) **dans l'état fondu**.

Ces chaînes, comportant un grand nombre de monomères (N , appelé degré de polymérisation, est généralement supérieur au millier) et étant flexibles, ont accès à un grand nombre de configurations. Il est donc possible de traiter le polymère comme un objet statistique.

* *La chaîne gaussienne* : une chaîne seule idéale peut être représentée comme une succession de N_{us} unités statistiques, chacune de longueur a , pouvant pointer dans toutes les directions, indépendamment les unes des autres³.

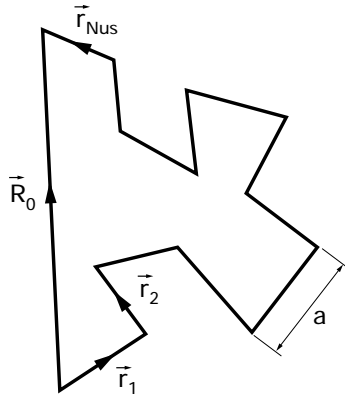


Fig.I.4 Représentation de la chaîne gaussienne.

On définit le vecteur bout-à-bout :

$$\vec{R}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (I.2)$$

où \vec{r}_i désigne le segment dans l'espace occupé par la i ème unité statistique (voir Fig.I.1).

La valeur moyenne de \vec{R}_0 est nulle, la chaîne pouvant prendre toutes les configurations. La grandeur pertinente est la valeur quadratique moyenne de \vec{R}_0 qui s'écrit :

$$\langle \vec{R}_0^2 \rangle = N_{us} a^2 \quad (I.3)$$

La probabilité $\Phi(\vec{R}_0, N)$ qu'une chaîne de N_{us} unités ait une longueur bout-à-bout de $\|\vec{R}_0\|$ est gaussienne^b :

$$\Phi(\vec{R}_0, N_{us}) = \left(\frac{3}{2} \pi N_{us} a^2 \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3 \vec{R}_0^2}{2 N a^2} \right) \quad (I.4)$$

La chaîne gaussienne ne décrit pas la structure locale du polymère (celle-ci n'apparaît qu'au travers de la longueur de l'unité statistique a), mais décrit correctement ses propriétés à longue échelle.

^b En fait, quelque soit le couple (n, m) d'unité statistique considéré, la sous-chaîne comprise entre n et m est également gaussienne : $\forall (n, m) \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle = |n - m| a^2$.

On définit le **rayon de giration** de la chaîne, R_g , comme la racine de la distance carrée moyenne entre toutes les paires de segments de la chaîne :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N_{us}^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle \quad (I.5)$$

Pour la chaîne gaussienne (voir l'expression de la note b) :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N_{us} a^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} \quad (I.6)$$

De manière assez étonnante, ce modèle de chaîne idéale s'applique au fondu de polymère. Cela signifie que le fait que la chaîne ne puisse pas se traverser, ni traverser d'autres chaînes est déjà pris en compte dans la taille de l'unité statistique. Le concept d'écrantage des interactions intra-chaînes par les interactions inter-chaînes qui autorise une conformation gaussienne dans le fondu a été introduite par Flory⁴ et vérifiée expérimentalement par Cotton et coll.⁵.

* *La chaîne vermiforme*⁶ ("worm-like chain") : pour tout polymère, la succession des monomères ne se fait pas de manière aléatoire : des effets internes (comme les angles de valence) ou l'environnement de la chaîne interdisent certaines configurations. Le modèle de chaîne gaussienne s'est affranchi de ce problème en raisonnant en terme d'unités statistiques qui s'articulent librement. Cependant, on peut mieux rendre compte de la perte progressive de degrés de liberté en introduisant une rigidité locale : on décrit la chaîne comme étant gaussienne à grande échelle et évoluant continûment vers un bâton à mesure que l'on descend jusqu'à la longueur de persistance, l_p . En d'autres termes, la **longueur de persistance**, l_p , est la distance sur laquelle se perd la mémoire de l'orientation des monomères. La chaîne est donc en fait une courbe continue dans l'espace, où l'on peut définir en chaque point d'abscisse curviligne s , une tangente unitaire $\vec{u}(s)$ (voir Fig.I.5).

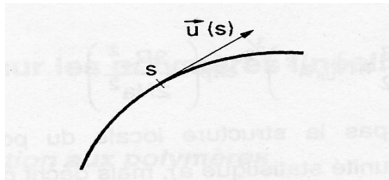


Fig.I.5 *La chaîne vermiforme.*

Cela conduit à une longueur bout-à-bout telle que :

$$\langle \bar{R}_0^2 \rangle = 2l_p L \left[1 + \frac{l_p}{L} \left(e^{-L/l_p} - 1 \right) \right] \quad (I.7)$$

où L est la longueur de contour, $L = N_{us}a = Nb$.

Lorsque L est grand ou que l_p est petit,

$$\langle R_0^2 \rangle \rightarrow 2l_p L \quad (1.8)$$

En identifiant (1.3) et (1.8), on trouve :

$$a = 2l_p \quad (1.9)$$

C'est-à-dire que la longueur de l'unité statistique vaut deux fois la longueur de persistance.

Remarque : la relation 1.6 peut donc se réécrire^c : $R_g^2 = (b l_p / 3) N$ (1.10)

1.2.2- Deux grands modèles pour la dynamique des chaînes

La mise en forme des matières plastiques se fait par écoulement forcé du matériau fondu. Le comportement des polymères sous contrainte étant donc un problème industriel important, la recherche dans ce domaine s'est rapidement développée depuis les années 1940. De nombreuses études expérimentales ont montré que les fondus adoptent deux types de comportement suivant la longueur de leurs chaînes. Par exemple, la viscosité à gradient de cisaillement nul, η_0 , varie de manière très différente avec la masse, suivant que la chaîne est plus petite ou plus grande qu'une valeur critique, M_c :

$$\begin{array}{ll} M < M_c & \eta_0 \sim M \\ M > M_c & \eta_0 \sim M^{3,4} \end{array}$$

Parmi les modèles qui se proposent de décrire ces comportements, deux grandes théories sont le plus souvent utilisées : **le modèle de Rouse et le modèle de reptation**.

* *Le modèle de Rouse*⁷ décrit à l'origine une chaîne en solution mais peut être étendu à une chaîne au milieu d'autres chaînes. Il considère la chaîne comme une succession de N ressorts harmoniques reliant $N+1$ billes. Chaque ressort est une sous-chaîne assez longue pour être gaussienne. La force s'exerçant sur chaque sous-chaîne est composée de :

- une force d'élasticité, résultante des réactions des deux ressorts adjacents
- une force de frottement visqueux ; une des prédictions du modèle est l'additivité des coefficients de frictions (si ζ_0 est le coefficient de friction monomérique, alors le coefficient de friction global de la chaîne est $\zeta = N \zeta_0$),
- une force aléatoire.

On néglige toute autre force, comme en particulier, celle qui est associée à l'effet hydrodynamique de rétrocourant (" back-flow " ; cette force est due aux mouvements des

^c L'équation 1.6 peut être modifiée pour faire apparaître le degré de polymérisation, mieux connu que le nombre d'unités statistiques. En effet, $R_g^2 = 1/6 N_{us} a^2 = 1/6 N_{usa} * 2l_p = L/3 l_p = Nb/3 l_p$.

autres monomères et se propage par l'intermédiaire du milieu). Cette hypothèse est valable dans le fondu à cause de l'écrantage par les autres chaînes (cf Flory).

Il en résulte une force sur chaque sous-chaîne dont la direction moyenne est perpendiculaire à la chaîne : les fluctuations de position sont donc **latérales**.

La résolution de l'équation conduit à **N modes** coopératifs ayant chacun un temps de relaxation τ_p :

$$\tau_p = \frac{\zeta_0 a^2}{3\pi^2 k_B T} \times \frac{N^2}{p^2} \quad p \in \{1, N\} \quad (I.11)$$

où - T est la température

- k_B est la constante de Boltzmann.

Le plus long mode interne ($p = 1$) correspond au mouvement du vecteur bout-à-bout avec un temps :

$$\tau_{\text{Rouse}} = \tau_1 = \frac{\zeta_0 a^2}{3\pi^2 k_B T} \times N^2 \quad (I.12)$$

$$\tau_{\text{Rouse}} \sim N^2 \quad (I.13)$$

τ_{Rouse} est donc le plus long temps du système : c'est le temps mis par la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration, c'est aussi le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne^d.

* *Le modèle de reptation* : Ce modèle a été proposé en 1971 par de Gennes⁸ pour des polymères au repos et a été étendu à la dynamique des chaînes après déformation par Doï et Edwards⁹.

Le modèle de Rouse suppose que la chaîne est libre et que les monomères peuvent se traverser. En fait, la chaîne se trouve au milieu d'autres chaînes. Du point de vue statique, l'effet de ces autres chaînes est effacé, la chaîne présentant une conformation gaussienne. Cela n'est plus vrai du point de vue dynamique, il faut maintenant tenir compte du fait que les monomères ne peuvent pas se traverser.

Le modèle de reptation prend en compte cet effet en considérant que les fluctuations de position en direction latérale à la chaîne sont limitées. Pour simuler cette limitation, le modèle considère que la chaîne est enfermée dans un *tube* de diamètre constant, formé par les autres chaînes (voir Fig. I. 6). Le diamètre de ce tube est la " distance moyenne entre enchevêtrements " (nous reviendrons sur la notion d'enchevêtrements au paragraphe I.1.4).

^d Le mode $p = 0$ correspond à la diffusion translationnelle aléatoire de la chaîne dans son ensemble.

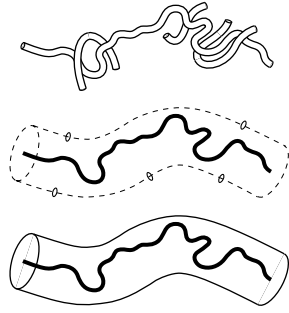


Fig.I.6 **Chaîne enfermée dans un tube formé par les chaînes environnantes.**

La chaîne se déplace dans le tube par un mouvement de navette dans un sens et dans l'autre. Quand un bout de la chaîne atteint une extrémité du tube, elle peut choisir un chemin au hasard, créant ainsi une nouvelle portion de tube (voir Fig.I.7).

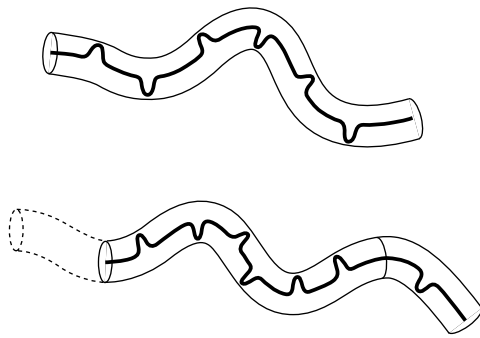


Fig.I.7 **Mouvement de navette de la chaîne le long du tube.**

Les extrémités du tube initial disparaissent progressivement au fur et à mesure que la chaîne s'en dégage pour créer un nouveau tube. On définit la fonction mémoire, $\mu(t)$, qui décrit ce qui reste du tube initial (voir Fig.I.8) :

$$N_{\text{initial}}(t) = N \mu(t) \tag{I.14a}$$

$$N_{\text{nouveau}}(t) = N (1-\mu(t)) \tag{I.14b}$$

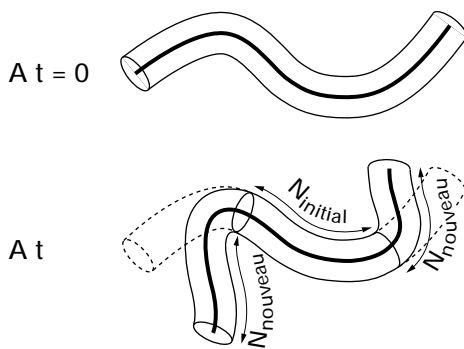


Fig.I.8 **Création d'un nouveau tube.**

Cette fonction mémoire vaut :

$$\mu(t) = \sum_{p=1, \text{impair}}^N \frac{8}{\pi^2 p^2} e^{-p^2 t / T_{\text{dis}}} \tag{I.15}$$

T_{dis} est appelé temps de désengagement de la chaîne hors du tube et vaut :

$$T_{\text{dis}} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta_0 N^3 b^4}{k_B T \Lambda_e^2} \quad (I.16)$$

où Λ_e est le diamètre du tube.

$$T_{\text{dis}} \sim N^3 \quad (I.17)$$

* *Pertinence des deux modèles* : On considère généralement que le modèle de Rouse décrit bien les polymères de petites masses : dans ce cas en effet, les chaînes ne sont gênées par leurs voisines qu'à travers le coefficient de friction.

Pour des chaînes plus grandes, susceptibles d'être contraintes par les enchevêtrements avec leurs voisines, Doï et Edwards considèrent que le modèle de Rouse est toujours valable aux temps courts (durant lesquels la chaîne n'a pas le temps d'atteindre ses voisines). Pour les temps plus longs, c'est le modèle de reptation qui doit être considéré. Le cross-over entre ces deux régimes se fait pour $t = \tau_e$ (temps d'équilibrage) qui est le temps nécessaire pour qu'une unité de la chaîne atteigne le diamètre du tube (τ_e varie comme le carré de la distance entre deux enchevêtrements).

1.2.3- Etude expérimentale de la déformation des polymères

L'étude des systèmes sous déformation s'appelle la rhéologie. La technique de base est la mesure des forces mécaniques. Les principes en sont exposés en Annexe A. Rapidement, pour comprendre ce qui suit, je rappelle les deux sortes d'expériences de cisaillement le plus souvent utilisées :

- Dans une expérience de relaxation, une déformation γ_0 est imposée brutalement au matériau puis est maintenue constante. On peut alors écrire la contrainte subie par l'échantillon, $\sigma(t)$, comme :

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot G(t) \quad (I.18)$$

où $G(t)$ est le module de relaxation.

- Dans les techniques d'excitation oscillatoire, la déformation est sinusoïdale de fréquence angulaire ω (rad/s) :

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (I.19)$$

La contrainte subie par l'échantillon peut s'écrire :

$$\sigma^*(\omega) = \gamma_0 G^*(\omega) \quad (I.20)$$

où $G^*(\omega)$ est le module complexe, avec une partie réelle et une partie imaginaire :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (I.21)$$

G' est le module de conservation et G'' , le module de perte.

I.2.3.1- Expression des modules

Les modules ont des expressions différentes dans les deux modèles théoriques (Rouse et reptation).

* *Le modèle de Rouse* conduit à :

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_{Rouse}}\right) \quad (I.22)$$

$$G'(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_{Rouse}^2 / p^4}{1 + \omega^2 \tau_{Rouse}^2 / p^4} \quad (I.23)$$

$$G''(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_{Rouse} / p^2}{1 + \omega^2 \tau_{Rouse}^2 / p^4} \quad (I.24)$$

* *Le modèle de reptation* conduit à :

$$G(t) = G_N^0 \sum_{p \text{ impair}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t / T_{dis}) \quad (I.25)$$

où G_N^0 est la valeur du module au cross-over avec le modèle de Rouse.

I.2.3.2- Allure des courbes des modules complexes

* *Pour les chaînes courtes*, le modèle de Rouse est applicable sur tout le domaine de fréquences. L'expression des modules peut se simplifier suivant que l'on considère des fréquences grandes ou petites devant $1/\tau_{Rouse}$.

Aux basses fréquences, c'est-à-dire pour des temps plus longs que les temps caractéristiques de tous les modes ($t \gg \tau_{Rouse}$), on retrouve le comportement caractéristique de tout système non réticulé dans la **zone terminale** :

$$G' \sim \omega^2 \quad (I.26)$$

$$G'' \sim \omega \quad (I.27)$$

Nous pouvons calculer la viscosité à fréquence nulle (voir Annexe A.2) :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{\rho RT}{M} \tau_{\text{Rouse}} \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} \cong \frac{\rho RT}{M} \tau_{\text{Rouse}} \frac{\pi^2}{12} \sim \mathbf{M} \quad (I.28)$$

(L'expression $\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) \cdot dt$ conduit évidemment au même résultat).

Il est également possible d'accéder à l'expression de la complaisance d'équilibre^e :

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)^2} = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} t G(t) dt = \frac{2}{5} \frac{M}{\rho RT} \sim M \quad (I.29)$$

Aux temps courts ou hautes fréquences :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\rho RT \eta_0}{M} \right)^{1/2} \omega^{1/2} \quad (I.30)$$

C'est la **zone de transition** où les mouvements se font à l'échelle de quelques monomères.

L'allure schématique des courbes de modules est donnée Fig.I.9.

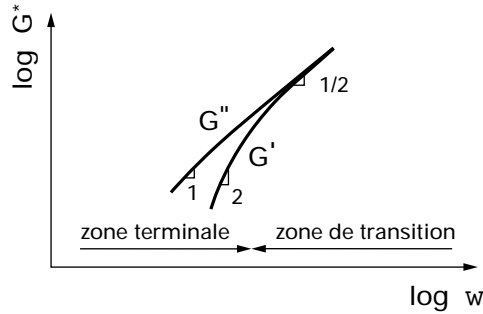


Fig.I.9 Evolution schématique des modules complexes pour des chaînes courtes.

* Pour des chaînes longues, aux temps très courts ou aux très hautes fréquences, le modèle de Rouse s'applique toujours. Pour $t < \tau_e$, cela conduit à :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = G_N^0 \left(\frac{\pi}{2} \tau_e \right)^{1/2} \omega^{1/2} \quad (I.31)$$

Ensuite, il faut utiliser le modèle de reptation. Aux temps longs, si $t > T_{\text{dis}}$, on retrouve la zone terminale (Eq.I.26 et I.27), mais cette fois :

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12} G_N^0 T_{\text{dis}} \sim \mathbf{M}^3 \quad (I.32)$$

$$J_e^0 = \frac{6}{5G_N^0} \sim M^0 \quad (I.33)$$

Dans le modèle de reptation, la contribution en $1/p^2$ des modes $p \gg 1$ décroît très vite (1/9, 1/25, 1/49). Tout se passe donc comme si, entre τ_e et T_{dis} , il y avait une zone de temps sans

processus de relaxation ; le module de perte chute donc (puisqu'il n'y a rien à dissiper) et le module de conservation reste constant : c'est le **plateau caoutchoutique**, dont la hauteur, G_N^0 , est une mesure de la distance entre enchevêtrements (voir paragraphe I.4).

L'allure schématique des courbes de module est donnée Fig.I.10.

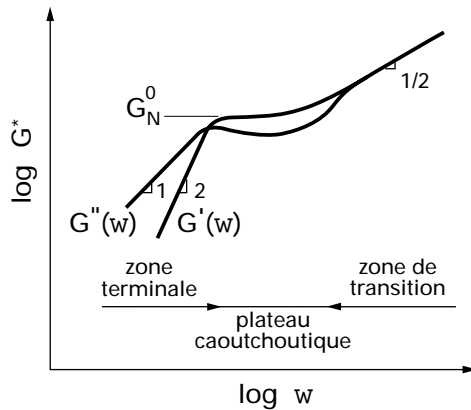


Fig.I.10 **Evolution schématique des modules** pour des chaînes enchevêtrées.

Remarque : le modèle de reptation décrit bien le fait expérimental que η_0 varie, avec la masse moléculaire, de la même manière que le plus long temps du système, T_{dis} . Cependant, la variation prédite est en M^3 alors qu'expérimentalement la loi de puissance obtenue est en $M^{3,4}$. Ce désaccord a amené certains auteurs à affiner ce modèle par l'étude de mécanismes moléculaires complémentaires au mécanisme de reptation, tels les mécanismes de fluctuations de longueur du tube¹⁰, de renouvellement du tube¹¹ et de relaxation du tube¹². A notre connaissance, aucun ne fait encore l'unanimité.

I.2.3.3- Superposition temps/température

Pour obtenir des courbes telles que celles des Fig.I.9 ou Fig.I.10 qui englobent tous les régimes de relaxation, il faut pouvoir couvrir une gamme de fréquences très large (de l'ordre de 10 décades). Cela est impossible avec un même appareil. Dans la pratique, il est possible d'utiliser une superposition temps/température, souvent vérifiée pour les polymères. dans ce cas, ce qui se passe à la fréquence ω_1 à la température T_1 , se passe à la fréquence ω_2 à la température T_2 telle que :

$$\omega_1 a_{T1/T0} = \omega_2 a_{T2/T0} \quad (I.34)$$

Il est donc possible de tracer des **courbes maîtresses** pour un polymère à la température de référence T_0 . Les coefficients $a_{T/T0}$ sont les facteurs de décalage, identiques pour les différentes fonctions $G'(\omega)$, $G''(\omega)$... Ils sont obtenus expérimentalement en faisant

^e En fait, expérimentalement, la pente de $J_e^0 pRT(M)$ est comprise entre 0,3 et 0,5 (W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16**, 1 (1974)).

coïncider, par translation sur l'axe logarithmique des fréquences, les courbes obtenues à des températures différentes. Ces facteurs de décalage peuvent avoir deux types de dépendance en température, correspondant à deux mécanismes régissant l'écoulement :

- une variation de type activation thermique (le mouvement élémentaire est contrôlé par une barrière de potentiel qui sépare une position d'équilibre d'une autre). Dans ce cas, la dépendance en température des facteurs de décalage suit une loi d'Arrhénius :

$$a_{T/T_0} \sim \exp(\Delta H_a/RT) \quad (I.35)$$

où ΔH_a est l'énergie d'activation d'écoulement.

- une variation de type transition vitreuse (WLF) :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (I.36)$$

où C_1^0 et C_2^0 (°C) varient peu d'une espèce chimique de polymère à l'autre.

On peut prédire cette variation par des théories de volume libre (un monomère ne peut se déplacer que lorsque les monomères voisins lui ont fait de la place) qui restent phénoménologiques.

Pour beaucoup de polymères, il a été constaté que, pour des températures de T_g à $T_g+100^\circ\text{C}$, la seconde expression ("volume libre") interprète bien les variations expérimentales de a_{T/T_0} .

1.2.4- Notion d'enchevêtrements

Le phénomène d'enchevêtrement existe sans ambiguïté : expérimentalement, pour les polymères de grandes masses moléculaires, il y a clairement deux ensembles de temps de relaxation de part et d'autre du plateau caoutchoutique. Outre les deux régimes de viscosité, cela est très visible sur les spectres de relaxation $H(\tau)$ où apparaissent deux maxima¹³.

Cependant, la nature même de ces enchevêtrements n'est pas comprise. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées (voir Fig.I.11), comme une adhérence ponctuelle (a) ou des nœuds plus (b) ou moins difficile à défaire (c).

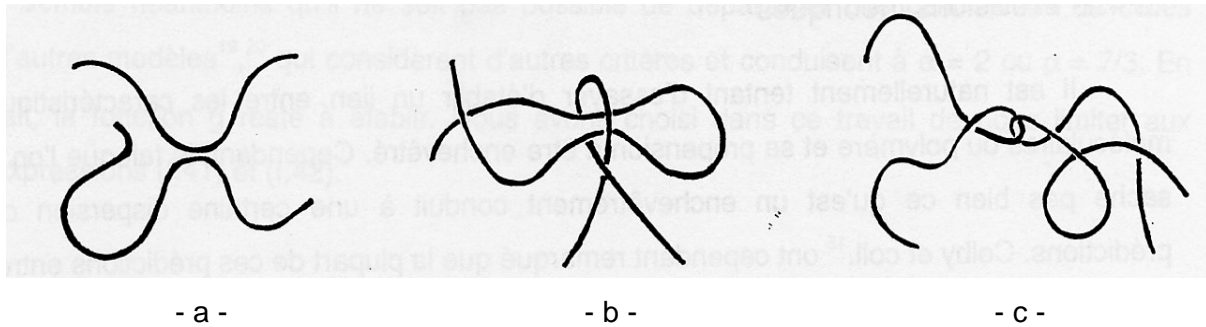


Fig.I.11 *Hypothèses envisagées pour représenter un enchevêtrement.*

I.2.4.1- Estimation de M_e

Il est néanmoins possible de quantifier les enchevêtrements. Le paramètre le plus important, c'est la masse moléculaire moyenne du segment de chaîne séparant deux enchevêtrements (on dit plus rapidement la masse entre enchevêtrement). La notation consacrée est M_e , N_e désignant le nombre de monomères correspondant. Par exemple, pour le polystyrène, $M_e = 18\ 000$.

Une première méthode possible est de raisonner par analogie avec les réseaux¹⁴ (dans lesquels les chaînes sont liées entre elles de manière covalente) en écrivant que la hauteur du plateau caoutchoutique G_N^0 est liée à M_e par :

$$G_N^0 = \frac{4 \rho RT}{5 M_e} \quad (I.37)$$

Il est également possible de déterminer la masse moléculaire critique, M_c , à partir de la viscosité. Nous avons vu, en effet, que celle-ci subit un cross-over entre les régimes non-enchevêtré ($\eta_0 \sim M$) et enchevêtré ($\eta_0 \sim M^{3,4}$). M_e est alors obtenue par :

$$M_c \approx 2M_e \quad (I.38)$$

Les données dynamiques sur un seul échantillon de masse $M > M_c$ permettent aussi de remonter à M_c . En effet, dans la zone sans temps de relaxation, la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta = G''/G'$) passe par un minimum ($\tan \delta_m$) puisque les pertes deviennent minimales. Ce minimum est d'autant plus profond que M est grand :

$$\tan \delta_m = 1,04 \left(\frac{M_c}{M} \right)^{0,8} \quad (I.39)$$

Si l'échantillon est polymoléculaire, M doit être remplacé par M_n , la masse moyenne en nombre, et un facteur multiplicatif de 0,75 doit être introduit. Cependant, si des chaînes de masse moléculaire inférieure à M_c sont présentes dans l'échantillon, alors la valeur de M_c calculée par cette méthode est un peu sous-estimée.

I.2.4.2- Prévisions théoriques

Il est naturellement tentant d'essayer d'établir un lien entre les caractéristiques moléculaires du polymère et sa propension à être enchevêtré. Cependant, le fait que l'on ne sache pas bien ce qu'est un enchevêtrement conduit à une certaine dispersion des prédictions. Colby et coll.¹⁵ ont cependant remarqué que la plupart de ces prédictions entrent dans le même cadre¹⁶ : elles reviennent à considérer que le module est une fonction universelle de la combinaison de :

- la concentration en monomères, c
- la longueur du monomère, b
- la longueur de persistance, l_p

Cette fonction est assimilable à une loi de puissance, avec un exposant α :

$$G = \frac{kT}{l_p^3} g(c \cdot b \cdot l_p^2) = \frac{kT}{l_p^3} (c \cdot b \cdot l_p^2)^\alpha \quad (I.40)$$

C'est la valeur de cet exposant qui varie légèrement suivant les modèles.

Prenons, par exemple, le modèle de Lin¹⁷ qui correspond au cas où $\alpha = 3$. Il suggère qu'un enchevêtrement est obtenu quand un volume égal à Λ_e^3 (Λ_e est le diamètre du tube) contient un nombre donné, x_e , de segments de chaîne de N_e monomères. x_e doit être constant pour tous les polymères si les contraintes ne sont que topologiques. Les résultats de la littérature conduisent, dans la plupart des cas, à $x_e = 18$ et Lin obtient ainsi :

$$N_e = 200 \frac{2l_p}{b} \left(\frac{d}{2l_p} \right)^4 \quad (I.41)$$

où b est la longueur du monomère et d le diamètre de l'unité statistique de longueur $2l_p$.

Donc la propension d'une chaîne à s'enchevêtrer serait uniquement fixée par l'aspect (d / l_p) de son unité statistique avec une dépendance très forte (puissance 4).

Il semble qu'il soit équivalent d'adopter le point de vue de Fetters et coll.¹⁸ (toujours $\alpha = 3$). Cette fois, un enchevêtrement est obtenu quand une autre chaîne se trouve incluse dans le volume occupé par une première chaîne. M_e est donc la masse moléculaire minimale qui réalise cette condition. Cela conduit à :

$$M_e = \frac{4}{A^2 \rho^2 N_a^2 \left(\frac{\langle R_g^2 \rangle}{M} \right)^3} \quad (I.42)$$

où - A est une constante de l'ordre de l'unité, reliant le volume occupé par la chaîne à R_g^3 ,

- N_a est le nombre d'Avogadro,

- $\langle R_g^2 \rangle / M$ est constant pour un polymère gaussien.

Il semble néanmoins qu'il ne soit pas possible de départager ces conclusions de celles d'autres modèles^{19,20} qui considèrent d'autres critères et conduisent à $\alpha = 2$ ou $\alpha = 7/3$. En fait, la fonction g reste à établir. Nous avons choisi dans ce travail de nous limiter aux expressions (I.41) et (I.42).

I.3- Modèles théoriques pour les PCLP

La théorie de la dynamique des chaînes de PCL en phase nématique est peu développée. La plupart des travaux sur ce sujet²¹ concerne les PCL où les bâtonnets se trouvent dans le squelette (les PCL à chaîne principale). Dans ce cas, le polymère peut être modélisé par un bâton (ceci a été vérifié expérimentalement^{22,23}). Ces théories ne sont pas applicables aux PCLP dont la chaîne garde une configuration en pelote (voir Chapitre III). Cependant, quelques théories, développées pour des systèmes différents, peuvent être adaptées à notre problème. C'est le cas du modèle d'haltères anisotropes de Brochard ou de l'étude de l'effet nématique sur une chaîne de Rouse proposé par Watanabe et Doi.

I.3.1- Les haltères anisotropes

Le modèle de Brochard²⁴ considère une chaîne diluée dans un solvant nématique orienté. La chaîne obéit à une dynamique de chaîne libre, disons de Rouse. Ce modèle est une adaptation du modèle classique d'haltères. Dans celui-ci, le polymère est modélisé par un ressort reliant deux boules. Ce ressort est soumis à deux forces :

- une force de friction qui dépend de la vitesse du ressort par rapport au milieu
- une force de rappel du ressort entropique qui dépend de la déformation de la chaîne par rapport à sa conformation statique.

Le modèle prédit l'augmentation de la viscosité de la solution due à la présence du polymère et définit un seul temps de relaxation de la chaîne qui est assimilé au temps de Rouse. Ce temps vaut $N\lambda R_g^2$ (où λ est le coefficient de friction) et la viscosité τ_{Rouse}/N .

Ici, du fait de l'anisotropie du solvant, la chaîne adopte une conformation anisotrope (elle a donc un rayon de giration différent parallèlement ou perpendiculairement au directeur, $R_{//}$ et R_{\perp}). Il faut également introduire deux coefficients de friction différents pour les écoulements parallèle ($\lambda_{//}$) et perpendiculaire (λ_{\perp}). Selon l'orientation, on obtient donc des combinaisons de ces quatre paramètres. Par exemple, le temps terminal et le coefficient rotationnel γ_1 deviennent :

$$\tau_{\text{Rouse}} = \frac{1}{kT} \frac{\lambda_{\perp} \lambda_{\parallel} R_{\perp}^2 R_{\parallel}^2}{\lambda_{\parallel} R_{\parallel}^2 + \lambda_{\perp} R_{\perp}^2} \quad (1.43)$$

$$\delta\gamma_1 \sim \left(\frac{R_{\perp}^2 - R_{\parallel}^2}{R_{\parallel} R_{\perp}} \right)^2 \tau_{\text{Rouse}} \quad (1.44)$$

Dans un fondu de PCLP non enchevêtré, chaque chaîne est anisotrope et sans autre interaction que celle avec les monomères des autres chaînes. Le problème est donc le même que celui de la chaîne en solvant anisotrope, comme remarqué par de Gennes. L'incrément de viscosité devient seulement la viscosité totale.

1.3.2- Effet de l'interaction nématique sur une chaîne de Rouse

Le modèle de Doï et Watanabe^{25,26} est issu d'une lignée de travaux sur l'effet d'un couplage orientationnel de type Maier-Saupe entre monomères. Ce couplage prend effet si les monomères sont orientés. Notons qu'ici, le seul champ d'orientation est celui résultant de l'extension des chaînes. L'effet d'un tel couplage varie avec les temps caractéristiques impliqués.

Les auteurs considèrent une chaîne de Rouse dans une matrice cisailée par une déformation en marche et étudient la relaxation transitoire.

Ils s'intéressent d'abord à la *relaxation de l'orientation*. Ils montrent que les effets d'une déformation de faible amplitude sur la relaxation de l'orientation de la chaîne sont linéaires. Par contre, si la déformation est importante, alors les effets deviennent non-linéaires. Par la suite, ils ne traitent que le cas de petites déformations. Si le fondu et la chaîne étudiés sont identiques (système monodisperse), alors la relaxation d'orientation de la chaîne est très peu modifiée par l'interaction nématique. Cela se comprend aisément si l'on se rappelle que la relaxation d'une chaîne de Rouse est distribuée en N modes, chacun de poids identique 1/N. Donc, après une déformation de γ , l'orientation de la matrice qui reste aux temps longs et agit sur les mouvement aux temps longs n'est plus que de γ/N . Donc pour $N \gg 1$, le couplage orientationnel est très faible^f.

De la même manière, les auteurs étudient la *relaxation de la contrainte* qui est également additive dans le cas de faibles déformations. Ils montrent que, à part aux temps très courts où le module est abaissé, cette relaxation n'est pas affectée par le couplage orientationnel induit par l'effet nématique.

^f Le résultat attendu pour des chaînes enchevêtrées est très différent ; en effet, la distribution de la relaxation n'est pas uniforme et est surtout concentrée sur le mode le plus lent. Cela conduit à conserver l'orientation initiale jusqu'aux temps longs.

I.4- Bilan des résultats expérimentaux sur la déformation et l'écoulement des PCLP

Le processus d'écoulement d'un cristal liquide met en œuvre 5 coefficients de viscosité, ce qui en rend l'étude rhéologique très complexe. Il faut, en effet, travailler avec des échantillons orientés pour comprendre quel coefficient de viscosité entre en jeu. Néanmoins, le problème de la mise en forme industrielle des PCLP a conduit les chercheurs à s'intéresser également aux écoulements de PCLP fondus sans orientation particulière.

Nous passons ci-dessous en revue les résultats antérieurs à ce travail en commençant par ceux qui considèrent les chaînes comme celles d'un fondu de polymère linéaire, sans souci particulier d'orientation. Nous rapportons ensuite les études qui se sont intéressées à l'influence de la déformation ou de l'écoulement sur l'orientation des bâtonnets. Puis, nous terminons avec celles qui, empruntant les techniques du domaine des cristaux-liquides, concernent le matériau préalablement orienté.

I.4.1- Les PCLP comme polymères fondus

Les premières mesures de viscosité faites notamment par Zentel et coll.²⁷ sur ces systèmes ont montré que la viscosité augmente continûment en refroidissant de la phase isotrope (I) à la phase nématique (N). Ceci est en contradiction avec ce qui est observé sur les PCL à chaînes principales ou sur les cristaux-liquides de bas poids moléculaire qui sont nettement moins visqueux en phase N. Par ailleurs, le fait que les viscosités soient peu sensibles au gradient de vitesse et qu'elles ne dépendent pas de l'histoire viscoélastique de l'échantillon, ont conduit les auteurs à penser que, en phase nématique, les bâtonnets ne s'alignent pas lors de l'écoulement.

Cette étude a été poursuivie par Colby et coll.²⁸, qui ont montré que les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ obéissent à la superposition temps/température dans les phases I et N, avec des facteurs de décalage, a_{T/T_0} , ayant une dépendance arrhénienne avec la température. Les énergies d'écoulement sont différentes dans les deux phases :

$$\Delta H_{a \text{ nem}} > \Delta H_{a \text{ iso}}$$

De plus, les courbes maîtresses obtenues dans chaque phase se superposent également. Il apparaît donc que les phases I et N ne présentent pas de différence rhéologique à part une augmentation des temps de relaxation et des viscosités dans la phase N (puisque les $\Delta H_{a \text{ nem}} > \Delta H_{a \text{ iso}}$). Par ailleurs, aucun plateau caoutchoutique n'est observé, mais à la place, les deux modules varient en loi de puissance de la fréquence :

$$G' \sim G'' \sim \omega^{0,7}.$$

Cette absence de plateau surprend, car les masses moléculaires des échantillons étudiés sont de l'ordre de 100 000 soit un degré de polymérisation, N , de l'ordre de 300 monomères. On aurait donc pu s'attendre à ce que les échantillons soient enchevêtrés (rappelons que, pour le polystyrène, $N_e = 175$ monomères).

Cette difficulté à former des enchevêtrements est confirmée par les expériences de Rubin et coll.²⁹ qui déterminent N_e dans la phase isotrope : $N_e \approx 600-700$ monomères suivant le PCLP étudié. Cependant, dans cet article, une différence apparaît entre les phases I et N : N_e dans la phase nématique est plus grand que N_e dans la phase isotrope d'un facteur 6 environ.

Dans ces études, les aspects orientationnels n'apparaissent pas dominants, en accord avec les conclusions de Doi et Watanabe pour les milieux non enchevêtrés.

1.4.2- Alignement de la phase nématique par l'écoulement

En fait, la différence de dynamique entre les phases I et N devient visible lorsque la déformation est beaucoup plus importante. Des processus d'alignement des bâtonnets sont alors signalés par le fait que l'échantillon qui était opaque devient transparent. En termes plus microscopiques, les très nombreuses lignes de défauts qui séparent des zones de différente orientation du directeur disparaissent (voir Fig.I.12).

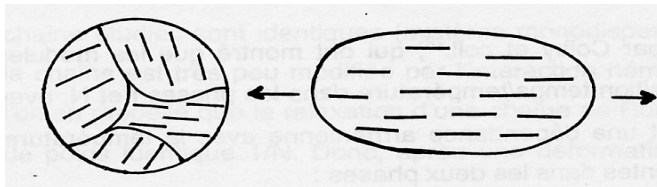


Fig.I.12 La phase nématique présente de nombreux défauts. Ceux-ci séparent de multiples zones orientées différemment. Lors de la déformation, la distribution d'orientation des bâtonnets devient plus homogène.

Les rayons-X sont très utiles pour observer cet alignement. Shibaev et coll.³⁰ ont été parmi les premiers à tirer des fibres de PCLP (avec un espaceur à 6 carbones comme ceux utilisés dans ce travail) à partir de la surface d'un fondu. Ils ont montré que, dans la phase nématique, **l'étirement oriente les bâtonnets dans la direction de l'étirement alors qu'en phase smectique, il oriente les couches**. Cependant, aux basses températures de la phase nématique, l'existence fréquente de fluctuations smectiques dans tous ces polymères (voir paragraphe III.2) induit une orientation des bâtonnets perpendiculairement à l'étirement.

Kannan et coll.³¹ ont montré par des mesures de transmittance qu'il est également possible d'aligner les bâtonnets par cisaillement oscillatoire dès que l'amplitude de la déformation est assez importante. Aux basses fréquences, les modules complexes du

polymère dans la phase ainsi orientée sont inférieurs à ceux du polymère original. Après l'arrêt de la déformation, l'orientation se perd progressivement (cela d'autant moins vite que la déformation était plus importante) et les modules complexes mesurés reviennent progressivement aux niveaux de ceux de l'échantillon original.

Ces processus d'orientation par un champ mécanique sont très différents de ceux obtenus par un champ magnétique, que nous rappelons maintenant.

1.4.3- Echantillons préalablement orientés

Avec un champ magnétique (\vec{B}), l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique, $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, étant négative, **les bâtonnets s'alignent parallèlement à \vec{B} quelque soit la phase**. Cependant, les modules complexes ne sont pas modifiés³¹ par l'orientation des bâtonnets. De plus, une fois les lignes de défauts supprimés, l'alignement reste stable si aucune contrainte extérieure n'est imposée, même quand le champ magnétique est coupé. Cela reflète le fait que les chaînes sont très peu déformées par l'interaction nématique (voir Chapitre III).

Fabre et coll.³² ont étudié le retour à l'équilibre d'un polysiloxane après un alignement sous champ (expérience de transition de Fredericks). Une couche mince est alignée par interaction avec les faces de la cellule. Un champ magnétique induit ensuite un alignement dans une direction transversale à une certaine distance des plaques. Une fois que l'équilibre est atteint, le champ est supprimé et on peut suivre le retour à l'équilibre de l'orientation. Fabre et coll. montrent ainsi que les coefficients de Frank sont peu affectés par l'aspect polymère et sont en accord avec ceux mesurés sur le cristal-liquide seul. Par contre, les temps de retour à l'équilibre et le coefficient γ_1 sont très affectés et atteignent des valeurs égales à celles des polymères classiques. Ils montrent ainsi que la chaîne " tourne " avec les bâtonnets, dans la mesure où lorsque l'on oriente les bâtonnets, la chaîne prend en compte cette orientation.

REFERENCES

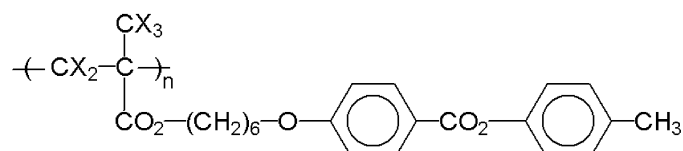
- ¹ Voir, par exemple, " Side-Chain Liquid-Crystal Polymers ", Edité par C.B. McArdle, Blackie, London, 1989.
- ² C.S. HSU, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 829 (1997).
- ³ W. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 12 (1947).
- ⁴ P ; Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).
- ⁵ J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Janninck, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, , *Macromolecules* **7**, 863 (1974).
- ⁶ O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.* **68**, 1106 (1949).
- ⁷ P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1212 (1953).
- ⁸ P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
- ⁹ M. Doï, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1689-1802-1818 (1978) ; **75**,38 (1979).
- ¹⁰ M. Doï, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* **21**, 667, (1980).
- ¹¹ M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* **17**, 1971 (1979).
- ¹² J. L. Viovy, *J. Physique* **46**, 847 (1985).
- ¹³ Ref. à chercher dans le Ferry
- ¹⁴ L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Third edition, Clarendon Press, Oxford.
- ¹⁵ R.H. Colby, M. Rubinstein, J.L. Viovy, *Macromolecules* **25**, 996 (1992).
- ¹⁶ W.W. Graessley, S.F. Edwards, *Polymer* **22**, 1329 (1981).
- ¹⁷ Y.-H. Lin, *Macromolecules* **20**, 3080 (1987).
- ¹⁸ L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules* **27**(17), 4639 (1994).
- ¹⁹ S.F.Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **92**, 9 (1967).
- ²⁰ R.H. Colby, M. Rubinstein, *Macromolecules* **23**, 2753 (1990).
- ²¹ Voir, par exemple, G. Marrucci dans " Liquid Crystallinity in Polymers, Principles and Fundamental Properties ". Edité par A. Ciferri, VCH Publishers, 1991.
- ²² M.H. Li, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Davidson, C. Strazielle, P. Keller, *J. Physique II* **4**, 1843 (1994).
- ²³ F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Achard, A. Brûlet, J.P. Cotton, D.Y. Yoon, V. Percec, M. Kawasaki, *Macromolecules* **28**, 5427 (1995).
- ²⁴ F. Brochard, *J. of Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 1367 (1979).
- ²⁵ H. Watanabe, T.Kotaka, M. Tirrell, *Macromolecules* **24**, 201 (1991).
- ²⁶ M. Doï, H. Watanabe, *Macromolecules* **24**, 740 (1991).
- ²⁷ R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.* **187**, 1727 (1986).
- ²⁸ R. H. Colby, J. R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C. K. Ober, E. Hall, *Liquid Crystals* **13**, 233 (1993).
- ²⁹ S. F. Rubin, R. M. Kannan, J. A. Kornfield, C. Boeffel, *Macromolecules* **28**, 3521 (1995).
- ³⁰ V. Shibaev, *Mol. Cryst. liq. Cryst.* **155**, 189 (1988).
- ³¹ R. M. Kannan, S. F. Rubin, J. A. Kornfield, C. Boeffel, *J. Rheol.* **38**, 5 (1994).
- ³² P. Fabre, C. Cassagrande, M. Veysié, H. Finkelmann, *Phys. Rev. Lett.* **53** (10), 993 (1984).

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II.1- SYNTHÈSE DES MONOMÈRES	28
II.2- POLYMÉRISATION ET FRACTIONNEMENT	28
II.3- CARACTÉRISATION	29
II.3.1- Chromatographie par exclusion de taille	30
II.3.1.1- Principe :	30
II.3.1.2- Résultats	31
II.3.2- Calorimétrie différentielle	32
II.4- TABLEAUX RÉCAPITULATIFS	33

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

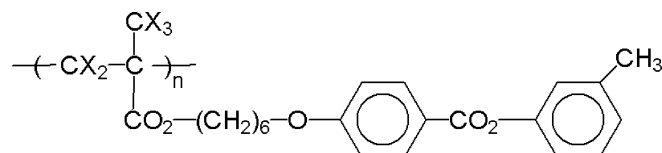
Le polymère cristal liquide étudié dans ce travail est un polyméthacrylate surnommé PMA-CH₃. L'espaceur reliant le groupe pendant au squelette est une chaîne alkyle à six carbones, le bâtonnet est formé de deux groupements phényle et le groupe terminal est un groupement méthyle, en position **para** sur le dernier phényle. Sa formule chimique est :



Les X sur le squelette désignent des atomes d'hydrogène ou de deutérium. En effet, comme nous le verrons Chapitre III, l'étude aux neutrons des fondus de polymères exige l'utilisation d'un mélange de chaînes marquées et non marquées. Nous avons donc synthétisé ces polymères en deux versions : une version classique et une version deutériée sur le squelette polyméthacrylate (cinq protons s'y trouvent remplacés par cinq deutérons).

Le PMA-CH₃ a été choisi, tout d'abord, parce que sa température de transition vitreuse se situe au-dessus de l'ambiante ; cela permet de geler les échantillons déformés (le passage sous T_g ralentit infiniment les mouvements des chaînes) en cours de relaxation pour faire la mesure par diffusion des neutrons. De plus, la plage de température de la phase nématique est suffisamment large (plus de 40°C) pour pouvoir y faire une étude de la déformation en fonction de la température. Finalement, la présence de cinq atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des deutériums fait que les échantillons présentent un contraste correct aux neutrons.

Par la suite, nous avons été amenés à synthétiser un polymère isomère de ce dernier, le PMA-**M**CH₃. Il ne diffère du PMA-CH₃ que par la position du CH₃ terminal : il se trouve cette fois en position **méta** sur le dernier phényle.

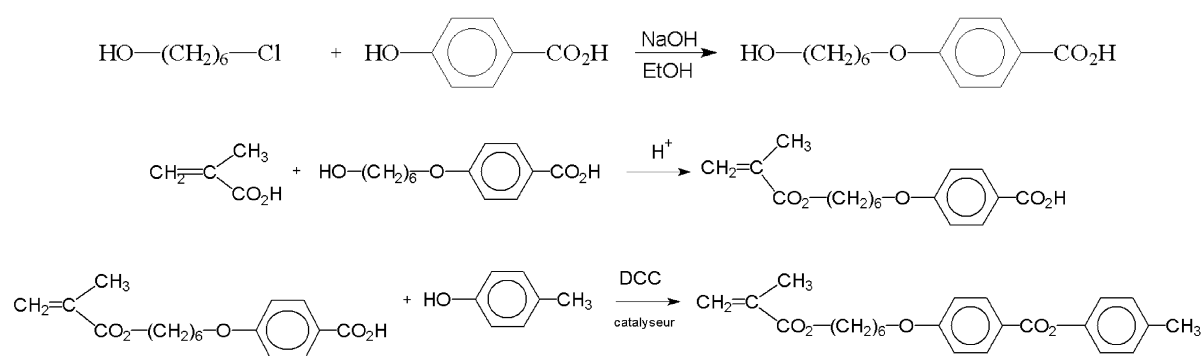


Cette seule modification suffit à supprimer la phase cristal-liquide. L'intérêt de ce polymère est de permettre, par comparaison avec le PMA-CH₃ original, de mettre en évidence les effets de l'interaction nématique.

La synthèse de ces polymères, leur fractionnement et leur caractérisation ont été une partie importante de mon travail. Cependant, cela n'apporte pas d'information utile pour la compréhension de l'étude qui suit. C'est pourquoi le lecteur peut, sans aucun problème, passer directement au Chapitre III. Un tableau récapitulatif des échantillons préparés avec leurs caractéristiques est donné dans ce but, à la fin de ce chapitre. De même, le détail des différentes étapes de la synthèse (mode opératoire, rendement) ne figure pas dans ce chapitre mais est reporté en Annexe B.

II.1- Synthèse des monomères

Les monomères sont préparés en plusieurs étapes par la suite de réactions indiquées ci-dessous¹ (exemple du PMA-CH₃ hydrogéné) :



Lors de la première étape, l'espaceur flexible est greffé sur une partie du cœur dur par une étherification. La double liaison polymérisable est introduite lors de la deuxième étape^a. La dernière étape consiste en l'introduction du reste du groupement rigide et du groupement méthyle terminal².

Les quatre monomères obtenus sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne de silice et séchés sous vide.

II.2- Polymérisation et fractionnement

La polymérisation se fait par voie radicalaire en solution. La distribution des masses moléculaires des polymères en résultant est donc relativement large. Pour obtenir des

^a Pour les homologues deutériés, il faut préalablement synthétiser l'acide méthacrylique deutérié d5 (E. Kesper, A. Johsen, W. Granski, F.W. Wehrli, *Makromol. Chem.* **176**, 1071 (1975)).

échantillons de masse bien définie, indispensables à une étude sérieuse de la dynamique des chaînes, il faut donc effectuer des fractionnements.

Le principe du fractionnement par solubilité repose sur la différence de solubilité des macromolécules dans un solvant donné, suivant leur degré de polymérisation : les grandes chaînes tendent à être moins solubles que les petites. En modifiant la qualité du solvant dans lequel est dissous un échantillon polymoléculaire, on arrive donc à précipiter sélectivement les plus grandes chaînes et à obtenir des échantillons dont l'indice de polymolécularité (I_w) est inférieur à 1,3.

En pratique, le polymère est séparé en 5 ou 6 fractions. Pour le PMA-CH₃, deux fractionnements de polymères hydrogénés et deux fractionnements de polymères deutériés ont été effectués, ce qui nous a donné un éventail de masses moléculaires assez large pour pouvoir assortir correctement les masses des deux homologues d'un échantillon pour neutrons. Pour le PMA-MCH₃, un seul fractionnement pour chaque espèce a été effectué.

II.3- Caractérisation

Pour étudier les propriétés physiques des polymères, il est indispensable de connaître leur degré de polymérisation et leurs températures de transition vitreuse et de transition NI. Pour cela, toutes les fractions ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique couplée à une diffusion de lumière (CES-DDL) et par analyse thermique différentielle (ATD).

Auparavant, les densités à température ambiante ont été déterminées par mesure de la masse et du volume d'échantillons moulés. Cela conduit à :

- pour le PMA-CH₃, $d \approx 1,17$
- pour le PMA-MCH₃, $d \approx 1,08$.

Ce léger écart n'est pas très surprenant, en raison du plus grand encombrement de l'isomère ayant le méthyle en para.

II.3.1- Chromatographie par exclusion de taille

II.3.1.1- Principe :

Un polymère n'est, en fait, pas caractérisé par un degré de polymérisation donné, mais par une distribution de degrés de polymérisation. En parlant plutôt en terme de masse moléculaire, on définit $P(\ln M)$ qui est la fraction des masses moléculaires entre $\ln M$ et $\ln M + d\ln M$. Cette distribution peut être caractérisée par différents moments comme :

$$\text{- la masse moyenne en nombre : } M_n = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P(\ln M)}{M} d\ln M} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{- la masse moyenne en poids : } M_w = \int_{-\infty}^{+\infty} M P(\ln M) d\ln M \quad (\text{II.2})$$

La largeur de la distribution est définie par l'indice de polymolécularité :

$$I_w = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{II.3})$$

(Si $I_w = 1$, alors le polymère est dit monomoléculaire).

La distribution des masses moléculaires est déterminée par CES-DDL. La CES consiste à séparer les molécules selon leur taille par passage d'une solution très diluée en polymère dans des colonnes remplies d'un gel poreux. A la sortie de la colonne, les espèces séparées sont détectées par un réfractomètre différentiel qui mesure en continu la différence d'indice entre la solution fractionnée et le solvant pur. La masse moléculaire réelle des espèces est obtenue par une mesure absolue de diffusion de la lumière (angle considéré comme nul). On obtient ainsi un signal proportionnel à la concentration instantanée $C(M)$ permettant de mesurer $P(\ln M)$:

$$P(\ln M) = \frac{C(M)d\ln M}{\int_{-\infty}^{+\infty} C(M)d\ln M} \quad (\text{II.4})$$

Si l'échantillonnage se fait à $\Delta \ln M$ constant, on a alors^b :

$$M_n = \frac{\sum C(M_i)}{\sum \frac{C(M_i)}{M_i}} \quad (II.5)$$

$$M_w = \frac{\sum M_i C(M_i)}{\sum C(M_i)} \quad (II.6)$$

II.3.1.2- Résultats

* *Les polymères originaux* : un exemple de chromatogramme pour un polymère non fractionné est donné en Fig.II.1. La distribution est large avec une traînée importante du côté des petits degrés de polymérisation. Par contre, il ne semble pas y avoir de chaînes branchées (chute relativement abrupte du côté des grands degrés de polymérisation).

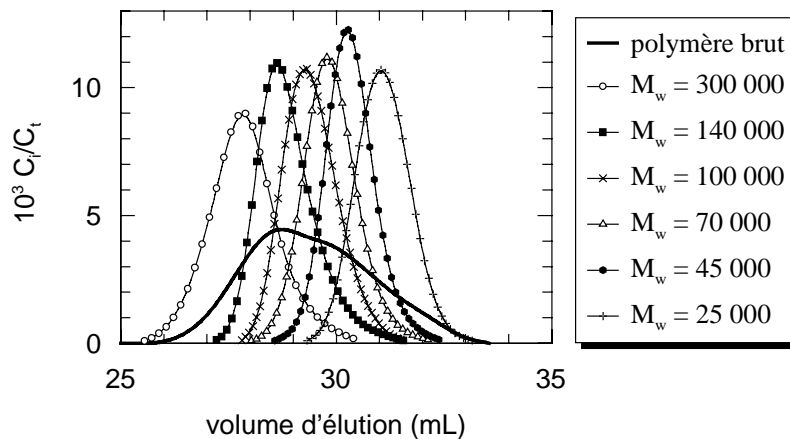


Fig.II.1 Chromatogramme d'un polymère non-fractionné (trait gras) et des fractions correspondantes (symboles). La concentration en espèce donnée à la sortie de la colonne, C_i , est représentée en fonction du volume d'élution (c'est-à-dire du volume de solvant qui s'est écoulé quand le polymère sort de la colonne). Plus ce volume est grand, plus les chaînes sont courtes.

Les polymérisations sont reproductibles ; les masses typiques obtenues sont (pour le PMA-CH₃) :

^b On peut écrire $c(M_i) = n(M_i) M_i$ où $n(M_i)$ est le nombre de macromolécules de masse M_i (en fait, entre $\ln M_i$ et $\ln M_i + \Delta \ln M$). Cela conduit aux relations classiques :

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

- homologue hydrogéné : $M_w = 140\,000 \pm 20\,000$ et $I_w = 2,5 \pm 0,2$
- homologue deutérié : $M_w = 220\,000 \pm 30\,000$ et $I_w = 3,1 \pm 0,2$.

* *Les polymères fractionnés* : les chromatogrammes des fractions et du mélange de polymères original pour un des fractionnements effectués sont représentés en Fig.II.1. Les fractions obtenues ont des polymolécularités variant de 1,05 à 1,30.

II.3.2- Calorimétrie différentielle

La détermination des températures de transition (vitreuse ou NI) se fait par analyse thermique différentielle. Il est important de faire ces mesures sur toutes les fractions utilisées, car ces températures peuvent dépendre, par exemple, du degré de polymérisation³ ou de la deutération⁴.

La différence d'énergie thermique qu'il faut fournir à un échantillon par rapport à une référence pour les maintenir à la même température est mesurée en fonction de la température. Une transition du premier ordre (comme la transition NI) se traduit par un pic, une transition du second ordre (comme la transition vitreuse) se traduit par une marche. Les résultats (en particulier la température de la transition vitreuse qui est un phénomène cinétique) sont toujours donnés en précisant la vitesse de chauffe.

Les résultats complets sont reportés dans le tableau récapitulatif. On remarque que les températures de transition NI ne varient pas avec la masse moléculaire. Il en est de même pour les T_g . Cela peut se comprendre si l'on considère que même les chaînes les plus courtes comptent 70 monomères très encombrés. On conçoit donc que les bouts de chaîne jouent un rôle moins crucial que pour un polymère linéaire⁵.

Nous avons adopté les valeurs suivantes :

- pour le PMA-CH₃, $T_g = 44 \pm 1^\circ\text{C}$
- pour le PMA-MCH₃, $T_g = 33 \pm 1^\circ\text{C}$.

La différence entre ces deux valeurs est frappante et ne peut pas être uniquement mise sur le compte d'un changement du groupement terminal. En effet, la température de transition du PMA-OC₄H₉, par exemple, reste de l'ordre de 44°C. C'est donc l'existence d'une phase organisée qui est en cause : en phase nématique, certains degrés de liberté sont figés ; le désordre étant moins grand, la transition se fait à plus haute température.

II.4- Tableaux Récapitulatifs

* *PMA-CH₃ hydrogéné* :

M_w (10^3 g/mole)	I_w	T_g (°C)	T_{NI} (°C)
2 000	>2		
470	1,27		
300	1,27		
215	1,06		
140	1,11		
140	1,14	42	79
115	1,35		

M_w (10^3 g/mole)	I_w	T_g (°C)	T_{NI} (°C)
100	1,10	45	84
70	1,08	44	84
70	1,26	46	81
45	1,07	45	84
25	1,13	43	83
25	1,12	41	79

* *PMA-CH₃ deutérié* :

M_w (10^3 g/mole)	I_w	T_g (°C)	T_{NI} (°C)
765	1,19		
505	1,19		
475	1,30		
400	1,20		
265	1,16		
140	1,19		

M_w (10^3 g/mole)	I_w	T_g (°C)	T_{NI} (°C)
135	1,07		
75	1,09		
40	1,15		
35	1,16		
20	1,19		

* PMA-MCH₃ hydrogéné :

M _w (10 ³ g/mole)	I _w	T _g (°C)
410	1,37	31
330	1,10	32
200	1,20	32
165	1,17	

M _w (10 ³ g/mole)	I _w	T _g (°C)
110	1,13	27
70	1,14	
40	1,50	30

* PMA-MCH₃ deutérié :

M _w (10 ³ g/mole)	I _w	T _g (°C)
625	1,28	
330	1,16	
205	1,07	
160	1,07	

M _w (10 ³ g/mole)	I _w	T _g (°C)
120	1,10	
55	1,31	

REFERENCES

¹ M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **183**, 2311 (1982).

² A. Hassner, V. Alexaxian, *Tetrahedron Lett.* 4475 (1978).

³ V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 189 (1988).

⁴ J.S. Higgins, H.C. Benoît, "Polymers and Neutron Scattering" p. 137, Clarendon Press, Oxford, 1994.

⁵ J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", p.280 et 298, 3ème éd., Wiley, 1980.

III. CONFORMATION AU REPOS DETERMINEE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS

III.1- PRINCIPE DE LA DNPA SUR UN FONDU DE POLYMÈRES ET MODE OPÉRATOIRE	35
III.1.1- Diffusion des neutrons par un fondu de polymère'	35
III.1.2- Expériences de DNPA	37
III.1.3- Détermination de la conformation d'une chaîne	39
III.1.3.1- Cas des échantillons isotropes :	40
III.1.3.2- Cas des échantillons anisotropes	42
III.2- RAPPEL DES RÉSULTATS CONNUS	44
III.2.1- Prévisions théoriques	44
III.2.2- Conformation mesurée en phase nématique	45
III.2.3- Questions	46
III.3- RÉSULTATS¹	47
III.3.1- La phase isotrope	47
III.3.2- La phase nématique non orientée	51
III.3.3- La phase nématique alignée	51
III.4- BILAN	55

III. CONFORMATION AU REPOS DETERMINEE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS¹

Avant d'étudier l'influence de la déformation des chaînes, il paraît important de savoir quelle est leur forme au repos. Cela, seule la diffusion de neutrons aux petits angles peut nous l'apprendre. Ce chapitre présente la DNPA : comment fait-on une expérience, à quelles informations a-t-on accès ? Ensuite, nous faisons le point sur ce que l'on sait et ce que l'on aimerait savoir. Finalement, les résultats obtenus sur des échantillons fractionnés de PMA-CH₃ et de PMA-MCH₃ sont présentés et discutés.

III.1- Principe de la DNPA sur un fondu de polymères et mode opératoire

III.1.1- Diffusion des neutrons par un fondu de polymère^{2,3}

Une expérience de diffusion consiste à envoyer un rayonnement (ici des neutrons) de longueur d'onde λ à travers un échantillon et à mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction du module du vecteur de diffusion, q :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{III.1})$$

où θ est l'angle de diffusion.

L'intensité $i(q)$ diffusée par l'échantillon par unité de flux incident et d'angle solide de détection est :

$$i(q) = \sum_{i,j} b_i b_j \langle e^{i\mathbf{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = \sum_{i,j} b_i b_j S_{ij}(q) \quad (\text{III.2})$$

où - $\langle \rangle$ indique la moyenne sur toutes les positions possibles des diffuseurs,

- b_i (cm) est le poids, appelé longueur de diffusion cohérente, donné par la radiation au $i^{\text{ème}}$ diffuseur,

- \vec{r}_i est la position de ce $i^{\text{ème}}$ diffuseur,

- S_{ij} est le facteur de structure partiel.

L'interaction étant nucléaire, la valeur de b ne dépend que des noyaux des atomes. Elle varie donc d'un isotope à l'autre. Par exemple :

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

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

Une solution de polymères va diffuser une intensité telle que :

$$i(q) = k^2 S(q) = k^2 (S_1(q) + S_2(q)) \quad (\text{III.3})$$

où $S(q)$ est la fonction de diffusion du polymère et k est le contraste polymère/solvant.

$S(q)$ est la somme d'un terme intra (S_1) et interchaîne (S_2). C'est le facteur de forme, $S_1(q)$, qui donne la conformation du polymère.

Par contre, un fondu de polymères ne diffuse pas différemment d'un fondu de monomères : dans le domaine de vecteurs d'onde des petits angles, les fluctuations de densité se réduisent à la compressibilité. Il en résulte un signal plat qui est le plus souvent noyé dans le bruit de fond incohérent de l'échantillon. Pour obtenir le facteur de forme des chaînes, il faut en marquer quelques unes, ce qui introduit artificiellement des fluctuations de concentration. Cela se fait en substituant les protons (H) par des deutérons (D)^a. C'est le grand avantage des neutrons que de pouvoir introduire ces fluctuations sans que cela ne conduise à une ségrégation de phase.

L'intensité diffusée est alors :

$$i(q) = x^2 (b_D - b_H)^2 \Phi (1 - \Phi) n S_1(q) \quad (\text{III.4})$$

^a En pratique, nous ne deutérons que partiellement les chaînes : seul le squelette est marqué. On peut alors se demander s'il ne va pas apparaître un terme d'interférence lié à une fluctuation de concentration des parties H et D à l'intérieur d'une même chaîne. Cette question est discutée dans la référence 17. Expérimentalement, la réponse est simple : si un échantillon composé uniquement de chaînes partiellement deutériées ne donne pas de diffusion cohérente, alors c'est que la diffusion par le mélange de chaînes H et partiellement D correspond au **facteur de structure des parties deutériées**. C'est le cas ici.

où Φ est la fraction volumique de chaînes deutériées dans le mélange et x est le nombre de protons remplacés par des deutérons. Seul S_1 apparaît car, à cause de l'incompressibilité, $S_1 = -S_2$.

Remarque : si les chaînes hydrogénées et deutériées n'ont pas le même degré de polymérisation, il faut utiliser une relation plus complexe⁴ faisant intervenir le facteur de forme de chaque espèce (S_{1D} et S_{1H}) :

$$\frac{x^2(b_H - b_D)^2 n}{i(q)} = \frac{1}{\Phi S_{1D}(q)} + \frac{1}{(1-\Phi)S_{1H}(q)} - 2\chi \quad (\text{III.5})$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory entre les monomères des deux différentes espèces. Pour les mélanges isotopiques classiques, χ est petit (par exemple, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ entre les monomères H et D du polystyrène). Toutefois, il n'est pas négligeable pour toutes les masses moléculaires, puisque c'est χN qui intervient. Bien que ce paramètre n'ait pas été déterminé pour les PCLP, nous le négligerons ; en effet, il n'y a que 5 protons sur 30 qui sont échangés et, de plus, ils sont enfouis dans le squelette, protégés par les poils de l'écouvillon.

III.1.2- Expériences de DNPA

* *Préparations des cellules :* Les mélanges des polymères hydrogénés et partiellement deutériés se font en solution diluée dans le chloroforme. Une agitation vigoureuse est maintenue pendant au minimum 12 heures afin de s'assurer que le mélange est bien homogène. Les polymères H et D choisis pour un échantillon ont des masses moléculaires en poids les plus proches possible. Le Tableau III.1a donne les compositions des échantillons pour le polymère PMA-CH₃ et le Tableau III.1b pour le polymère PMA-MCH₃. Les deux dernières colonnes sont les moyennes calculées pour les mélanges^b.

^b A partir des équations de la note b du Chapitre II, nous pouvons écrire pour un mélange de Φ_D (fraction en nombre) chaînes deutériées et $(1 - \Phi_D)$ chaînes hydrogénées :

$$M_n = \frac{\sum n_{iH} M_{iH} + \sum n_{iD} M_{iD}}{\sum n_{iH} + \sum n_{iD}} ; M_w = \frac{\sum n_{iH} M_{iH}^2 + \sum n_{iD} M_{iD}^2}{\sum n_{iH} M_{iH} + \sum n_{iD} M_{iD}} ; \Phi_D = \frac{\sum n_{iD}}{\sum n_{iH} + \sum n_{iD}}.$$

$$\text{Cela conduit à : } M_n = (1 - \Phi_D) M_{nH} + \Phi_D M_{nD} \text{ et } M_w = \frac{(1 - \Phi_D) M_{nH} M_{wH} + \Phi_D M_{nD} M_{wD}}{(1 - \Phi_D) M_{nH} + \Phi_D M_{nD}}$$

Les solutions sont ensuite évaporées sous vide pendant au moins 48 heures pour éliminer toute trace de solvant. La poudre obtenue est déposée dans une cellule de saphir (entretoise de 1mm) et fondue à 130°C sous vide pendant 12 heures environ, pour éliminer les bulles d'air.

Tableau III.1a Composition des échantillons de PMA-CH₃ utilisés pour la diffusion de neutrons.

Φ	M_wH (10 ³ g/mol)	I_wH	M_wD (10 ³ g/mol)	I_wD	M_w (10 ³ g/mol)	I_w
0,48	300	1,27	220	1,14	265	1,23
0,60	215	1,06	265	1,16	245	1,13
0,5	140	1,11	125	1,19	135	1,15
0,5	85*	1,21	75	1,09	80	1,14
0,5	45	1,07	40	1,15	45	1,11
0,5	25	1,13	20	1,19	25	1,18

* Résulte du mélange 50-50 des fractions : ($M_w = 100\ 000$, $I_w = 1,10$) et ($M_w = 70\ 000$, $I_w = 1,26$).

Tableau III.1b Composition des échantillons de PMA-MCH₃ utilisés pour la diffusion de neutrons.

Φ	M_wH (10 ³ g/mole)	I_wH	M_wD (10 ³ g/mole)	I_wD	M_w (10 ³ g/mole)	I_w
0,75	410	1,37	530*	1,33	506	1,36
0,61	330	1,10	330	1,13	330	1,13
0,40	175**	1,24	205	1,07	189	1,17
0,53	40	1,49	55	1,31	48	1,42

* Résulte du mélange des fractions : 55% de ($M_w = 625\ 000$, $I_w = 1,28$) et 45% de ($M_w = 330\ 000$, $I_w = 1,16$). ** Résulte du mélange de fractions : 65% de ($M_w = 330\ 000$, $I_w = 1,10$) et 35% de ($M_w = 100\ 000$, $I_w = 1,13$)

* *Alignement des échantillons* : il est possible d'aligner les bâtonnets dans un champ magnétique (voir Chapitre I). Cependant, cette procédure étant extrêmement longue, il nous a fallu aligner les échantillons en dehors du faisceau, avant l'expérience, et geler l'orientation en passant sous la température de transition vitreuse.

La cellule contenant le mélange H/D est placée dans un four à $T_{NI} + 3^\circ\text{C}$ et soumise à un champ magnétique de 1,4 tesla. La température est descendue très lentement (0,01°C/min) avec des pauses de 15 à 20 min tous les quarts de °C. Une fois passé en dessous de T_g , l'échantillon est sorti du four. La qualité de l'alignement est vérifiée par la mesure du

paramètre d'ordre moyen, $\langle S \rangle$, aux rayons-X (voir le principe au paragraphe V.3.2). Suivant les échantillons, $\langle S \rangle$ varie de 0,5 à 0,7.

* *La mesure de DNPA* : les mesures sont faites sur le spectromètre PAXY du réacteur Orphée. La longueur d'onde choisie pour toutes les expériences est 10\AA . La distance entre l'échantillon et le détecteur (x,y) varie entre 2,5 et 3m. Ceci donne un domaine de vecteurs d'onde de 10^{-2} à 8.10^{-2}\AA^{-1} . Les échantillons non alignés sont placés dans un four dont la température est connue à $0,2^\circ\text{C}$ près et régulée à $0,1^\circ\text{C}$. Les échantillons préalablement alignés sont mesurés à l'ambiante.

Les temps d'acquisition varient suivant la masse moléculaire du polymère et l'anisotropie observée. Ils sont de l'ordre de 2 à 3 heures pour les échantillons isotropes et peuvent aller jusqu'à 6 heures pour les échantillons anisotropes de faible masse moléculaire. Un exemple de spectre obtenu pour un échantillon déformé est donné Fig.III.1.

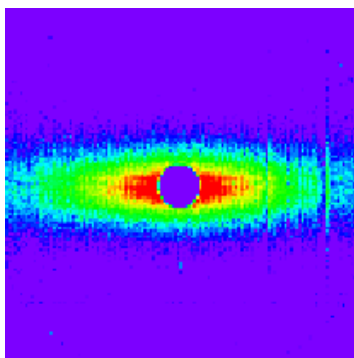


Fig.III.1 **Spectre diffusé par un échantillon de PMA-CH₃ étiré puis gelé.** La direction de l'étirement est verticale.

* *Traitement des spectres* : pour les spectres isotropes, les cellules sont regroupées selon des anneaux concentriques d'un cm de large. Pour les spectres anisotropes, le regroupement se fait selon deux bandes, l'une, perpendiculaire au champ magnétique, de 6cm de large, l'autre, parallèle au champ magnétique, de 2,5 à 6cm de large suivant l'anisotropie du spectre. Les données brutes ainsi obtenues sont traitées pour leur soustraire les bruits de fond et déduire les **intensités absolues** (en cm^{-1}). Ce travail délicat est décrit en détail dans l'annexe C. La précision obtenue est meilleure que 5%.

III.1.3- Détermination de la conformation d'une chaîne

Nous avons vu que l'intensité cohérente diffusée par le fondu de polymères H et D est proportionnelle à la fonction de diffusion intra-chaînes (Eq.III.4) :

$$i(q) = x^2 (b_D - b_H)^2 \Phi (1 - \Phi) n S_1(q)$$

Il reste maintenant à en déduire la conformation de la chaîne. Pour cela on introduit le facteur de forme d'une seule chaîne, $P(q)$. Celui-ci est divisé par N^2 pour que $P(0) = 1$:

$$P(q) = \frac{1}{N^2} S_1(q) = \frac{1}{N^2} \sum \sum \langle e^{iq(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (\text{III.6})$$

L'intensité absolue (en cm^{-1}) diffusée par unité de volume d'échantillon est donc :

$$I(q) = A \rho_m N P(q) \quad (\text{III.7})$$

où - $A = k^2 \Phi (1-\Phi) = 5^2 (b_H - b_D)^2 \Phi (1-\Phi) = \text{constante}$

- $\rho_m = nN/V$ est le nombre de monomères par unité de volume (n est le nombre de chaînes dans le fondu, V le volume diffusant et N le degré de polymérisation).

En pratique, les polymères utilisés n'ont pas exactement N monomères dans une chaîne mais il existe une distribution $n(N)$ de chaînes ayant N monomères (voir Chapitre II). Dans ce cas, il faut faire la moyenne des facteurs de forme sur la distribution $n(N)$ et l'intensité diffusée par unité de volume devient :

$$I(q) = A \cdot \frac{\rho_H N_A}{m_H^2} \cdot M_w \cdot P(q) \sim M_w \cdot P(q) \quad (\text{III.8})$$

où M_w est la masse moyenne en poids du polymère^c, N_A est le nombre d'Avogadro, m_H est la masse molaire du monomère hydrogéné et ρ_H est la masse volumique du polymère hydrogéné.

Pour un mélange 50%H/50%D de PMA-CH₃ ou de PMA-MCH₃, $m_H = 396\text{g}$ et $\rho_H \cong 1,1\text{g/cm}^3$ d'où :

$$I(0) \cong 3 \cdot 10^{-5} M_w \quad (\text{III.9})$$

où M_w est en g/mol.

III.1.3.1- Cas des échantillons isotropes :

L'utilisation des intensités diffusées sur tout le domaine de q permet d'**extraire la conformation de la chaîne**, en ajustant les données par un modèle prédéfini pour $P(q)$. Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux modèles : la chaîne gaussienne et la chaîne vermiforme.

* *La chaîne gaussienne* : le facteur de forme est donc défini par l'Eq.III.6 :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

L'approximation gaussienne permet d'écrire :

$$\sum_i \sum_j \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = \sum_i \sum_j e^{-\vec{q}^2 \frac{\langle \vec{r}_i - \vec{r}_j \rangle^2}{2}} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{Et pour la chaîne gaussienne : } \langle \vec{r}_{ij}^2 \rangle = |i - j| \cdot \frac{a^2}{3} \quad (\text{III.11})$$

La double somme $\sum_i \sum_j \exp\left(-q^2 \frac{|i - j| a^2}{6}\right)$ a été calculée par Debye⁵, ce qui conduit à :

$$P(q) = D(X) = \frac{2}{X^2} \cdot (e^{-X} - 1 + X) \quad \text{avec } X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{N_{us} a^2}{6} \quad (\text{III.12})$$

où a est la longueur de l'unité statistique.

Dans le domaine intermédiaire, la fonction de Debye varie comme q^{-2} , ce qui explique la représentation souvent choisie : $q^2 I(q) = f(q)$ (représentation de Kratky). Celle-ci donne un plateau aux grandes valeurs de q et permet de mieux voir l'évolution du facteur de forme aux valeurs moyennes de q .

La fonction de Debye sera le point de départ du modèle de la chaîne déformée qui sera présentée dans le Chapitre V.

* *La chaîne vermiforme* : le facteur de forme de la chaîne vermiforme n'est pas une fonction simple^{6,7,8} ; dans le domaine, $L \geq 10l_p$, il résulte de l'assemblage de trois fonctions⁹. Ces fonctions sont :

$$q l_p \geq 4 \quad P_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2 l_p L} \quad (\text{III.13})$$

$$2 < q l_p < 4 \quad q^2 l_p L P_2(q) = 6 + 0,5470 (q l_p)^2 - 0,01569 (q l_p)^3 - 0,002816 (q l_p)^4$$

$$q l_p \leq 2 \quad P_3(q) = \frac{2}{X} (e^{-X} - 1 + X) + \frac{2}{15u} \left[4 + \frac{7}{X} - \left(11 + \frac{7}{X} \right) \cdot e^{-X} \right] ; X = \frac{q^2 l_p L}{3} ; u = \frac{L}{l_p}$$

⁹ En fait, l'intensité dépend de N . On a converti ce nombre de monomères en masse en introduisant ρ_H et m_H . Le M_w de cette relation correspond donc à un polymère équivalent qui serait complètement hydrogéné.

$P_1(q)$ est la forme asymptotique donnée par des Cloizeaux. $P_2(q)$ est une approximation des données tabulées de des Cloizeaux⁶. $P_3(q)$ est une approximation pour des chaînes finies, donnée par Sharp et Bloomfield⁷.

Le rayon de giration est donné par :

$$R_g^2 = l_p^2 \left(\frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2} (1 - e^{-u}) \right) \quad (\text{III.14})$$

C'est ce modèle qui est utilisé pour ajuster les données de diffusion sur les polymères non orientés sous champ et non déformés mécaniquement. En pratique, le programme d'ajustement donne les meilleures valeurs de L , l_p et $I(0)$. La cohérence de l'ajustement est vérifiée en calculant les valeurs de M_w à partir de l'Eq.III.9 et en les comparant aux résultats de GPC. La valeur de $I(0)$ est alors imposée pour améliorer la précision des autres paramètres. La Fig.III.2 donne deux exemples de cet ajustement pour deux masses moléculaires différentes.

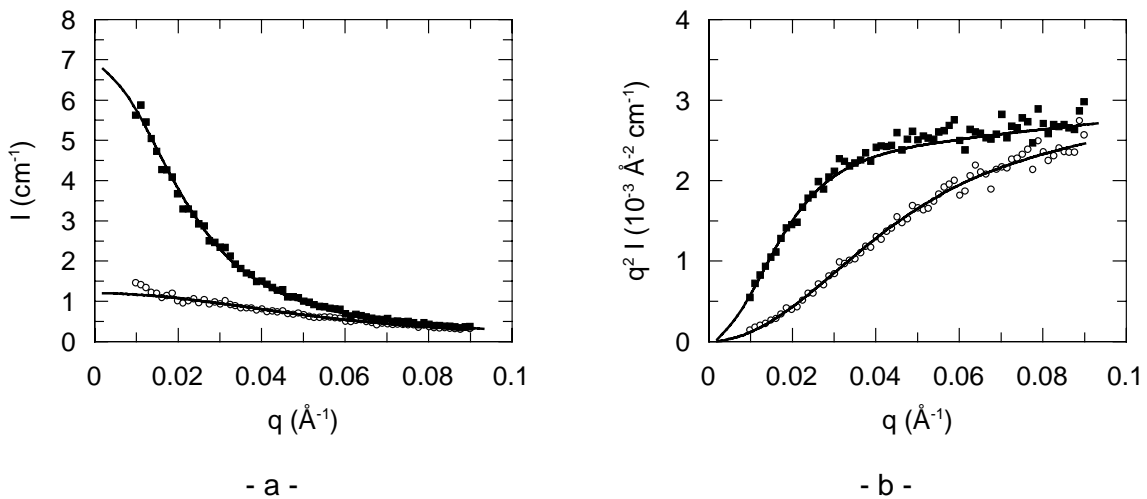


Fig.III.2 Exemples d'ajustement par le modèle de la chaîne vermiforme pour deux polymères de PMA-CH₃ en phase isotrope : $M_w = 255\,000$ (■) et $M_w = 45\,000$ (○). Les courbes (a) représentent l'intensité diffusée, I , en fonction du vecteur d'onde, q ; les courbes (b) sont les représentations de Kratky qui permettent de mieux apprécier la qualité de l'ajustement.

III.1.3.2- Cas des échantillons anisotropes

Les échantillons de PCLP alignés sous champ en phase nématique donnent une diffusion anisotrope puisque les dimensions de la chaîne dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur sont différentes (voir III.2). On ne dispose pas de modèles pour ajuster ces données. On se contente donc de **déterminer les dimensions de la chaîne** dans les différentes directions à l'aide de la représentation de Zimm : $1 / I(q) = f(q^2)$.

En effet, pour de faibles valeurs de q , le facteur de forme dans la direction i ($i = x, y$ ou z) peut-être développé en :

$$P(q_i) \approx 1 - q^2 R_i^2 \quad q^2 R_i^2 \ll 1^d \text{ (domaine de Guinier)} \quad (\text{III.15})$$

où R_i est le rayon inertiel dans la direction i^e .

Ainsi, en traçant $1 / I_{//} = f(q^2)$ (resp. $1 / I_{\perp} = f(q^2)$), on obtient une droite dans le domaine de Guinier qui permet de déterminer :

- $R_{//}$ (resp. R_{\perp}) à partir de la pente,
- la masse moyenne en poids, M_w , à partir de l'ordonnée à l'origine.

En pratique, on détermine $R_{//}$ et R_{\perp} **simultanément** pour s'assurer de prendre la même valeur de $I(0)$ pour un échantillon donné (voir exemple en Fig.III.3). En effet, la remontée aux petits angles dues à une diffusion centrale sur les défauts de trempe des échantillons (voir Annexe C4) complique la détermination de $I(0)$.

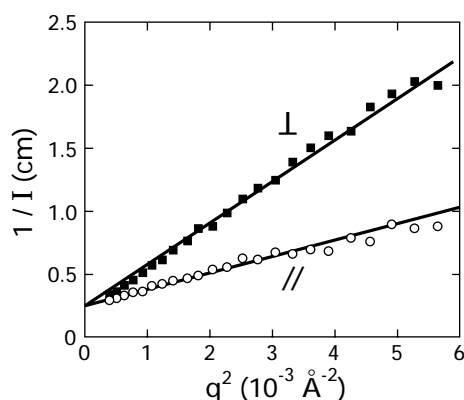


Fig.III.3 Représentation de Zimm $1/I$ en fonction de q^2 pour le PMA-CH₃ de $M_w = 130\ 000$, aligné en phase nématique. Les pentes des droites donnent R_i , tandis que leur ordonnée à l'origine commune donne M_w .

Remarque : dans le cas d'échantillons déformés, la procédure est légèrement différente puisque $R_{//}$ n'est pas mesurable, le domaine en q ne permettant pas d'atteindre $qR_{//} < 1$ (voir V.2.1.2).

^d Le domaine de q où ce développement reste valable est un peu agrandi à $q^2 R_i^2 \approx 1$ dans le cas où les polymères sont polymoléculaires (voir Ref. 1).

^e R_i est défini comme le second moment de $n(s)$ où $n(s)$ est le nombre d'intersection du polymère avec un plan normal à la direction i à la distance s du centre de gravité du polymère (voir A. Guinier, Théorie et Technique de la Radiocristallographie. Dunod, Paris, 1964, p.645). Dans le cas d'un échantillon isotrope, $R_g^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$, dans le cas d'un échantillon uniaxe, $R_g^2 = R_{//}^2 + 2R_{\perp}^2$.

III.2- Rappel des résultats connus

Différents auteurs ont proposé des théories pour prédire la conformation des chaînes de PCLP dans les phases nématique et smectiques. Nous présentons très brièvement deux de ces théories sur la phase nématique. Cependant, nous verrons ensuite qu'elles ne sont pas véritablement en mesure d'expliquer les différentes conformations observées. Par ailleurs, malgré le grand nombre d'études expérimentales sur les conformations des différents systèmes, nous verrons que de nombreuses questions restent en suspens, notamment à cause des problèmes de polymolécularité des PCLP.

III.2.1- Prévisions théoriques

La démarche adoptée par les auteurs pour tenter de prédire les conformations des chaînes est la même que dans les études de dynamique. Le point de départ est le polymère linéaire et la théorie classique est modifiée pour y ajouter l'ordre nématique.

* *Wang et Warner*¹⁰ adaptent le modèle de la chaîne vermiforme (voir paragraphe I.1.1). A partir de cinq interactions antagonistes agissant sur le paramètre d'ordre de la chaîne, ils calculent le potentiel d'interaction nématique U . Le signe de celui-ci détermine la nature du potentiel (attractif ou répulsif) qui agit sur le vecteur tangent à la chaîne $\vec{u}(s)$. Ils prédisent ainsi deux principaux types de conformation.

Si $U < 0$, alors $\vec{u}(s)$ est attiré dans la direction de l'axe nématique et la chaîne adopte une configuration prolata ($R_{//} > R_{\perp}$) désignée par N_{III} (voir Fig.III.4). Cela correspond au cas où le découplage squelette/espaceur est grand avec un couplage squelette / bâtonnets suffisant.

Si $U > 0$, alors $\vec{u}(s)$ est repoussé hors de la direction de l'axe nématique et la chaîne prend une configuration oblate ($R_{//} < R_{\perp}$) désignée par N_I (voir Fig.III.4). Cela correspond au cas où le couplage squelette/espaceur domine.

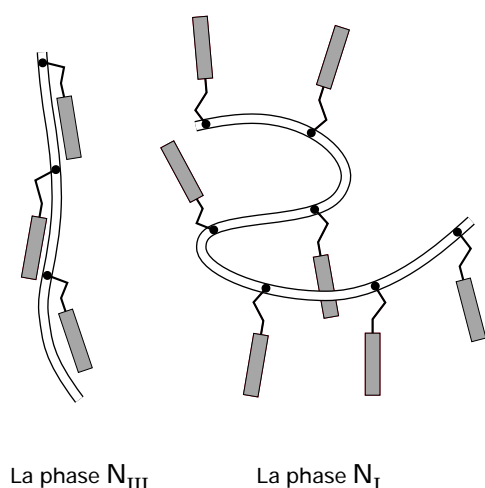


Fig.III.4 *Différentes possibilités pour la conformation des chaînes prédites par Wang et Warner.*

* *Vasilenko et coll.*¹¹ prennent le modèle de Flory¹² dans lequel chaque site peut être occupé par une portion du squelette, de l'espaceur ou du cœur dur. Ces sites ne sont pas équivalents à cause de la différence de flexibilité des différentes parties du polymère. Ici, la création de phase ordonnée est purement de nature entropique (il suffit que les molécules soient suffisamment asymétriques). Ce modèle prévoit, dans le cas où l'espaceur est flexible, que la chaîne adopte une conformation faiblement anisotrope de forme oblate ($R_{//} < R_{\perp}$).

III.2.2- Conformation mesurée en phase nématique

Les premières expériences de détermination de la conformation d'une chaîne de PCLP ont été effectuées en 1985 simultanément par deux équipes^{13,14} et ont montré une légère anisotropie de la chaîne en phase nématique. Par la suite, les nombreuses autres mesures effectuées ont permis de déterminer que la forme de l'anisotropie dépend fortement du polymorphisme du polymère¹⁵.

* *Si la phase nématique est la seule phase organisée* : dans ce cas, la tendance naturelle du squelette est d'adopter une faible forme prolate¹⁶. L'anisotropie maximale, aux basses températures est $R_{//} / R_{\perp} \approx 1,5$ (il s'agit donc de la conformation N_{III} prédite par Wang et Warner). Cette conformation est également adoptée dans une éventuelle phase nématique ré-entrante¹⁷.

* *S'il existe une phase smectique sous la phase nématique*, alors la conformation est légèrement oblate (N_I de Wang et Warner). Cette forme oblate est fortement renforcée dans la phase smectique où l'anisotropie est beaucoup plus forte (jusqu'à $R_{//} / R_{\perp} \approx 0,3$) et où les chaînes tendent à se confiner entre les couches smectiques¹⁸. Cette conformation **oblate** dans la phase nématique provient de l'existence de **fluctuations smectiques A**. En effet, la transition smectique A / nématique peut être du second ordre^{19,20}. Shibaev et coll.²¹ montrent, en faisant des RX, que des fluctuations peuvent effectivement être observées sur la plupart des PCLP ayant une phase smectique sous la phase nématique.

III.2.3- Questions

Les expériences effectuées jusqu'à présent sur les PCLP consistent surtout à mesurer leurs rayons inertiels, $R_{//}$ et R_{\perp} . On ne connaît pas grand chose sur leur conformation à l'échelle semi-locale. Cela est une conséquence directe de leur voie de synthèse, qui, on l'a vu, est radicalaire et induit donc de fortes polymolécularités. Or, la forme d'un polymère peut uniquement être obtenue à partir de la variation du facteur de forme dans le domaine intermédiaire ($qR_g > 4$). En pratique, ce domaine est quasiment inaccessible avec une forte dispersion des valeurs des rayons de giration.

De nombreuses questions, pourtant fondamentales, restent donc sans réponse. On peut notamment se demander si la chaîne est gaussienne en phase isotrope (comment vont s'arranger les groupes pendants encombrants). Quelle est sa longueur de persistance ? Que devient cette longueur de persistance en phase nématique ? Comment les rayons inertiels vont-ils varier avec la masse moléculaire dans les deux directions ? L'étude des différentes fractions du PMA-CH₃ devrait fournir des réponses à ces questions.

Par ailleurs, l'idée de fluctuations nématiques en phase isotrope est souvent avancée (même si la transition N-I est connue pour être du premier ordre). En comparant, à 90°C, les conformations du PMA-CH₃ (donc à seulement 6°C au-dessus de la transition NI) et du PMA-MCH₃ (qui n'a pas de phase nématique du tout au-dessus de la température de transition vitreuse, $T_g \approx 33^\circ\text{C}$), il devrait être possible de trancher.

III.3- Résultats¹

Nous avons étudié six fractions de PMA-CH₃ :

- dans la phase isotrope à 90°C,
- dans la phase nématique sans alignement préalable à 54 et 78,5°C,
- sous forme d'un verre nématique aligné

et quatre fractions de PMA-MCH₃ à 95°C.

Les modes opératoires pour les mesures, le traitement des données et les ajustements ont été donnés dans le paragraphe III.1.2 et III.1.3.

III.3.1- La phase isotrope

Dans la représentation de Kratky, les courbes de diffusion obtenues à 90°C présentent un plateau aux grands q , dont la hauteur est indépendante de la masse du polymère (voir Fig.III.5a) et de l'isomère (Fig.III.5b).

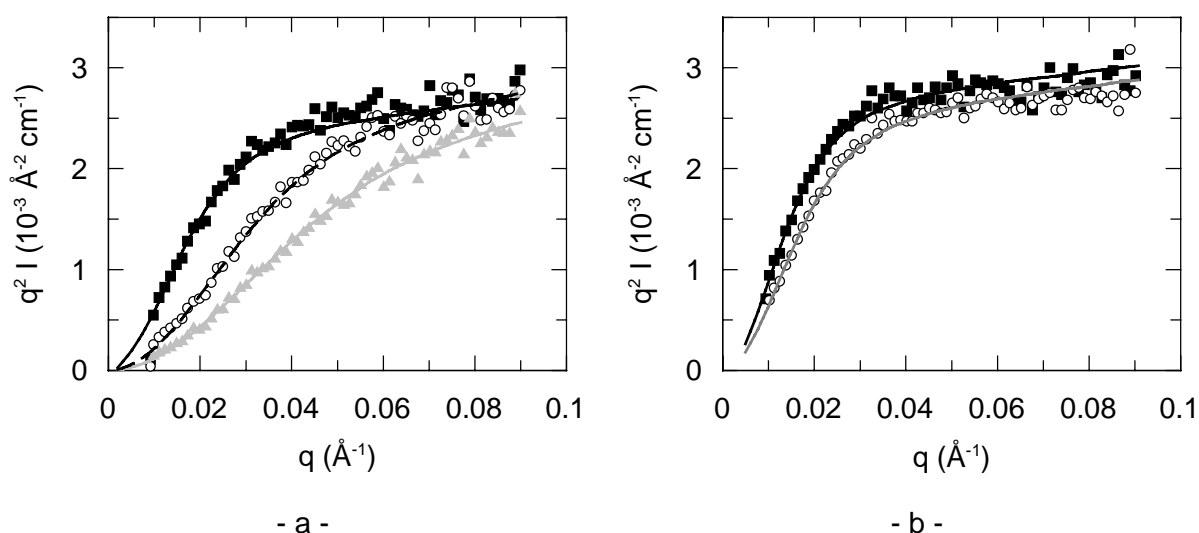


Fig.III.5 **Représentation de Kratky de l'intensité diffusée en phase isotrope** à 90°C. Les traits continus sont les ajustements par le modèle de la chaîne vermiforme. La figure a) montre l'influence de la masse moléculaire sur la diffusion du PMA-CH₃ : $M_w = 260\ 000$ (■), $M_w = 80\ 000$ (○) et $M_w = 45\ 000$ (▲). La figure b) montre l'influence de la nature du polymère : PMA-MCH₃ de $M_w = 375\ 000$ (■) et PMA-CH₃ de $M_w = 255\ 000$ (○). La différence aux petites valeurs de q ne provient que de la différence de masse moléculaire entre les deux échantillons. Dans le domaine intermédiaire, les deux courbes atteignent le même plateau.

Nous avons vu que les facteurs de forme du PMA-CH₃ et du PMA-MCH₃ sont bien ajustés par le modèle de chaîne vermiforme (voir Fig.III.2). Les valeurs de L et I_p obtenues sont données dans les tableaux III.2 avec les rayons de giration^f calculés à partir de la relation III.14. On y trouve également M_L qui est une masse moléculaire déduite de la valeur de L :

$$M_L = \frac{L}{b} m_H$$

où b est la longueur du monomère et vaut 2,54Å.

Tableau III.2a Valeurs des paramètres de la chaîne à longueur de persistance obtenues par l'ajustement pour le PMA-CH₃ à 90°C dans la phase isotrope.

M _w	L(Å)	I _p (Å)	R _g (Å)	M _L
620	3800 ± 100	10,0 ± 1,5	113 ± 5	585 ± 15
260	1650 ± 150	10 ± 1	74 ± 3	255 ± 20
255	1600 ± 150	10 ± 1	72 ± 3	245 ± 20
130	790 ± 50	11 ± 2	53 ± 2	122 ± 8
80	500 ± 100	10,0 ± 0,5	40 ± 2	77 ± 10
45	260 ± 50	11 ± 2	29 ± 2	40 ± 8
25	190 ± 60	10 ± 5	23 ± 2	29 ± 9

Tableau III.2b Valeurs des paramètres de la chaîne à longueur de persistance obtenues par l'ajustement pour le PMA-MCH₃ à 90°C.

M _w	L(Å)	I _p (Å)	R _g (Å)	M _L
565	3300 ± 130	10 ± 1	105 ± 7	510 ± 20
375	2400 ± 100	10 ± 1	89 ± 6	370 ± 15
205	1300 ± 50	10 ± 1	64 ± 5	200 ± 10
50	300 ± 60	10 ± 3	30 ± 2	46 ± 9

^f Nous insistons sur le fait que la longueur de persistance est déterminée **en premier** (à partir de l'ajustement) dans un domaine de q qui permet une bonne précision. La valeur du rayon de giration est ensuite déterminée à partir de cet ajustement. Cela conduit à une précision sur ces deux paramètres nettement supérieure à celle obtenue par la procédure inverse (détermination de R_g par un tracé de Zimm dans le domaine de Guinier puis calcul de I_p). Cela explique les différences que l'on peut remarquer avec d'autres résultats publiés dans la littérature.

La longueur de persistance n'est pas très précise mais les valeurs obtenues semblent être indépendantes de l'isomère et de la masse moléculaire. Pour les deux polymères, on adopte la valeur^g :

$$l_p = (10,0 \pm 1,5) \text{ \AA}$$

Par ailleurs, on peut s'intéresser à la variation du rayon de giration avec M_w . Celle-ci est représentée en Fig.III.6 et est également identique pour les deux polymères. La pente trouvée est $0,51 \pm 0,02$. On peut donc considérer que **la chaîne est gaussienne dans la phase isotrope** et imposer une variation en $M_w^{1/2}$. Dans ce cas, la régression linéaire donne^h :

$$R_g = (0,143 \pm 0,003)M_w^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

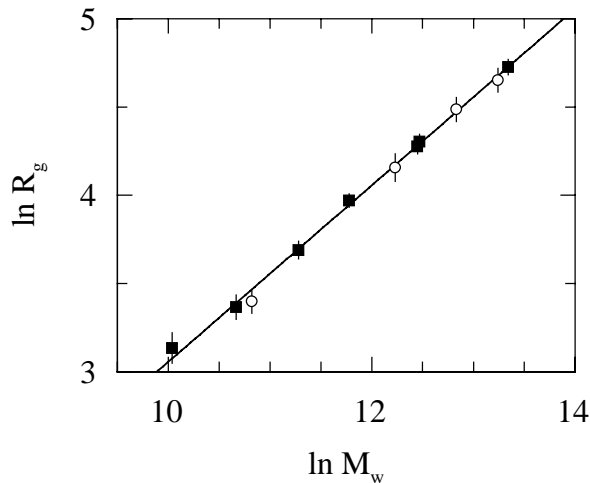


Fig.III.6 **Variation du logarithme du rayon de giration avec le logarithme de la masse moyenne en poids, en phase isotrope à 90°C, pour le PMA-CH₃ (■) et le PMA-MCH₃ (○). Les valeurs des deux isomères s'ajustent sur la même droite.**

Remarque : quand les constituants hydrogénés et deutériés ont des indices de polymérisation différents, alors le rayon de giration mesuré est un rayon de giration apparent. Pour obtenir les rayons de giration des chaînes H et D séparément, il faut appliquer la relation²² :

$$R_{gD}^2 = R_{gapp}^2 \cdot \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_{wD}}{M_{wH}} \right) \quad (\text{III.17})$$

Cette relation découle directement de l'Eq.III.5 avec l'hypothèse que les deux homologues aient la même polymolécularité et $\Phi = 0,5$.

^g Le nombre de monomères par unité statistique est donc : $N / N_{us} = 2 l_p / b \approx 8$.

^h Cette relation est parfaitement cohérente avec la longueur de corrélation trouvée. En effet, nous avons vu que

$$l_p = \frac{R_g^2}{M_w} \cdot \frac{3m}{b} \text{ ce qui conduit à } l_p = 9,6 \text{ \AA} !$$

Nous avons fait ce calcul pour le PMA-CH₃. Les rayons de giration corrigés sont reportés en Fig.III.7. On voit qu'ils entrent dans les barres d'erreur des rayons de giration apparents. Les M_w des polymères H et D constituant les échantillons sont suffisamment proches pour pouvoir utiliser directement la relation III.4.

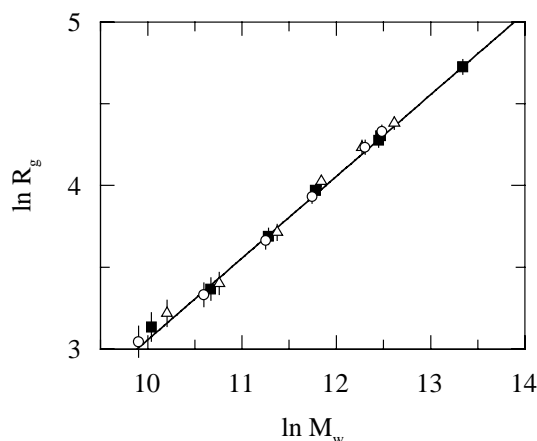


Fig.III.7 **Influence de la différence de longueur des chaînes H et D pour le PMA-CH₃.** Les ■ représentent les mélanges, les △, les chaînes H et les ○, les chaînes D. Tous ces points sont ajustés par la même droite.

Une première conclusion est que l'on ne voit pas de différence, dans cette expérience, entre les deux isomères. Par ailleurs, il est intéressant de comparer ces valeurs de rayon de giration et de longueur de persistance avec ceux du polystyrène (PS). Pour celui-ci, la littérature donne^{9,23} :

$$l_p = (9,2 \pm 0,3) \text{Å}$$

$$R_g = 0,279 M^{1/2} \quad (\text{III.18})$$

L'écart sur le préfacteur du rayon de giration n'est pas significatif : il vient uniquement de la différence de masse du monomère. En effet, si on se réfère plutôt au degré de polymérisation, on trouve :

$$\text{PS} \quad R_g = 2,85 N^{1/2} \quad (\text{III.19a})$$

$$\text{PMA-CH}_3 \quad R_g = 2,85 N_w^{1/2} \quad (\text{III.19b})$$

Il est frappant de constater que **les rayons de giration et les longueurs de persistance sont très comparables pour les deux polymères**, alors que le PMA-CH₃ compte un groupement de 23Å de long sur chaque monomère, c'est-à-dire tous les 2,5Å ! Cela confirme la **très grande flexibilité de l'espaceur** (cette flexibilité des chaînes alkyles a déjà été remarquée dans l'étude des épingles à cheveux des PCL à chaînes principales²⁴).

III.3.2- La phase nématique non orientée

Les mêmes échantillons (de PMA-CH₃) ont été étudiés à deux températures en phase nématique (67,5 et 54°C) sans alignement préalable. Même à 54°C, aucune différence n'est décelable entre ces courbes de diffusion et celles obtenues en phase isotrope (voir Fig.III.8).

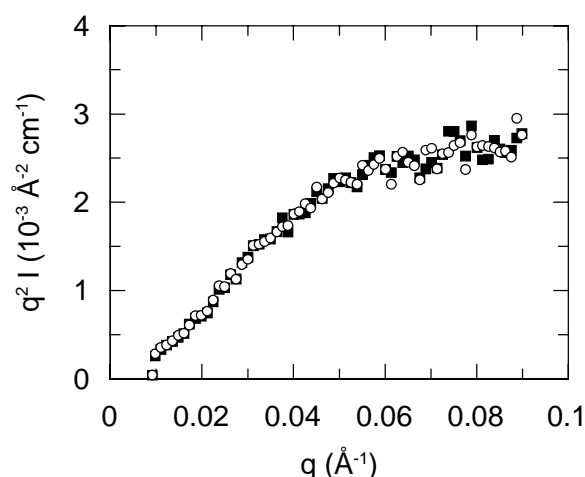


Fig.III.8 **Influence de la présence d'une phase organisée** sur la diffusion d'un échantillon de PMA-CH₃ de $M_w = 80\ 000$. Les ○ représentent la diffusion à 54°C (phase nématique non alignée) et les ■, la diffusion à 90°C (phase isotrope).

Les résultats obtenus au paragraphe précédent restent donc valables. En particulier, la longueur de persistance de 10Å garde tout son sens ici. En effet, à l'échelle semi-locale (10-50Å) où cette longueur intervient, la phase nématique est alignée (en effet, la taille des "domaines" nématiques est mal connue, mais, puisque les échantillons diffusent la lumière lorsqu'ils ne sont pas alignés, cela signifie qu'elle doit être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière, c'est-à-dire, bien plus grande que la taille d'une chaîne). On peut donc en conclure que **la longueur de persistance n'est pas affectée par l'ordre nématique**.

III.3.3- La phase nématique alignée

Les échantillons de PMA-CH₃ sont étudiés à température ambiante, gelés dans le bas de la phase nématique. Les clichés de rayons-X (voir l'analyse des figures de diffusion au paragraphe V.3.2) présentent une diffusion très marquée aux petits angles, caractéristique de l'existence de fluctuations smectiques avec une grande longueur de corrélation. On s'attend donc à observer une conformation oblate ($R_{//} / R_{\perp} < 1$), même s'il n'y a pas de phase smectique sous la phase nématique.

Les courbes de diffusion des neutrons dans les directions parallèle ($I_{//}$) et perpendiculaire (I_{\perp}) au directeur sont différentes (voir Fig.III.9), mettant en évidence une anisotropie de la chaîne.

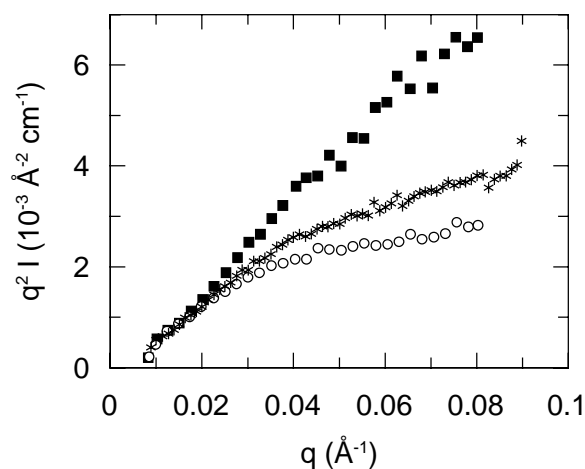


Fig.III.9 **Intensité diffusée par un échantillon de PMA-CH₃ de $M_w = 130\ 000$ aligné sous champ magnétique en phase nématique.** Les ■ représentent la direction parallèle au champ, les ○ la direction perpendiculaire et les * rappellent la diffusion en phase isotrope.

Les rayons inertiels dans les deux directions sont cette fois directement déterminés à partir des tracés de Zimm, comme expliqué au paragraphe III.1.3.2. Ils sont reportés dans le Tableau III.3 avec les valeurs correspondantes du paramètre d'ordre moyen $\langle S \rangle$.

Tableau III.3 Valeurs des rayons inertiels pour des verres de PMA-CH₃ alignés sous champ.

M_w (10^3 g/mole)	$\langle S \rangle$	R_{\perp} (Å)	R_0 (Å)	$R_{//}$ (Å)
260	$0,50 \pm 0,05$	48 ± 3	43 ± 2	39 ± 3
255	$0,64 \pm 0,05$	46 ± 3	42 ± 2	38 ± 3
130	$0,56 \pm 0,05$	32 ± 2	31 ± 1	22 ± 2
80	$0,58 \pm 0,05$	26 ± 2	23 ± 1	20 ± 2
45	$0,68 \pm 0,05$	20 ± 2	17 ± 1	12 ± 1
25	$0,66 \pm 0,05$	13 ± 1	13 ± 1	9 ± 1

$\langle S \rangle$ est le paramètre d'ordre moyen et R_0 est le rayon inertiel à l'état non déformé.

On remarque que les échantillons de masse moléculaire 260 000 et 255 000 ont des qualités d'alignement assez différentes ($\langle S \rangle = 0,50$ ou $0,64$). Cependant, les rayons inertiels mesurés sont tout à fait comparables. Donc, le degré d'alignement sous champ atteint, même s'il est loin d'être parfait, permet néanmoins de considérer que les chaînes sont dans un état maximal de déformation.

Le tracé de $\log R_i$ en fonction de $\log M_w$ est donné en Fig.III.10. Ces variations peuvent être ajustées par deux droites telles que :

$$R_{\perp} = (0,12 \pm 0,04)M_w^{0,48 \pm 0,03} \quad (\text{III.20a})$$

$$R_{\parallel} = (0,02 \pm 0,01)M_w^{0,63 \pm 0,05} \quad (\text{III.20b})$$

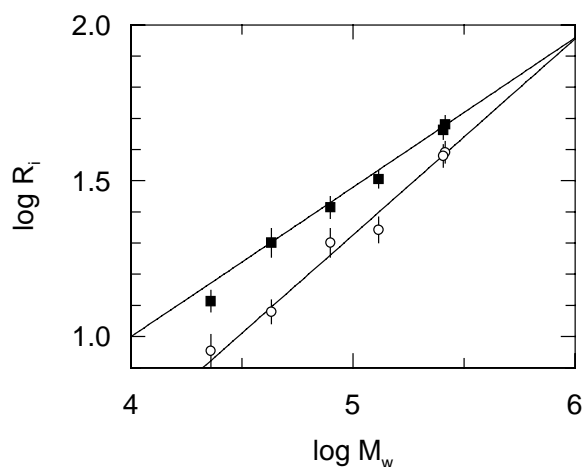


Fig.III.10 **Evolution du logarithme des rayons inertiels en direction parallèle (○) et perpendiculaire (■) au champ magnétique en fonction du logarithme de la masse moyenne en poids.**

Les exposants semblent indiquer que les chaînes sont gaussiennes dans la direction perpendiculaire aux bâtonnets et gonflées dans l'autre direction (on se rapproche de l'exposant de volume exclu 0,59 caractéristique du gonflement d'une chaîne en bon solvant²⁵). Mais, dans ce cas, R_{\parallel} serait plus grand que R_{\perp} .

Le premier résultat frappant est la différence des exposants dans les deux directions. Cela doit être confirmé dans le domaine intermédiaire. En effet, une loi d'échelle²⁵ prévoit que si R varie comme M^{ν} , alors $P(qR)$ doit varier comme $q^{-1/\nu}$.

Comme ce test demande un domaine intermédiaire suffisamment large, nous l'avons effectué avec le plus grand polymère aligné ($M_w = 255\ 000$). Mais, même avec cet échantillon, le domaine n'est pas assez large pour avoir une bonne précision sur l'exposant de q . On ne peut donc donner que des résultats qualitatifs. La Fig.III.11a montre la variation de l'intensité en représentation $q^2 I$; on voit clairement que $q^2 I_{\perp}$ est globalement constant alors que $q^2 I_{\parallel}$ croît nettement. La Fig.III.11b montre la variation de l'intensité en représentation $q^{1.5} I$ cette fois. Maintenant, c'est $q^{1.5} I_{\parallel}$ qui est globalement constant, alors que $q^{1.5} I_{\perp}$ décroît. La différence entre les deux exposants est donc confirmée.

Il reste maintenant à comprendre ce que signifie ces résultats pour la conformation des chaînes en phase nématique avec fluctuations smectiques. Il est clair que les résultats obtenus sont une conséquence de l'existence de ces fluctuations. En effet, on sait que dans la direction parallèle au directeur, le squelette de polymère doit traverser les couches smectiques (il n'y a, bien sûr, pas de corrélation à grande échelle entre ces couches). Ces traversées sont énergétiquement défavorisées^{26,27} puisque les squelettes créent des défauts dans les couches²⁸. Ce nombre peu élevé de sauts d'une couche à l'autre est confirmé par le fait que, en phase nématique non-orientée, les paramètres sont identiques à ceux de la

phase isotrope, notamment la longueur de persistance. Si les sauts étaient nombreux, on conçoit que la chaîne serait plus rigide (l'épaisseur de la couche étant supérieure à la longueur de persistance). La Fig.III.12 représente schématiquement la succession de ces deux types de couches ; la première de 25Å environ contient essentiellement les cœurs durs et la deuxième (inter-couche), beaucoup plus mince, contient les squelette et les espaceurs plus ou moins confinés. Comme il y a peu de sauts d'une couche à l'autre et que l'inter-couche est relativement peu épaisse, on comprend que $R_{//} < R_{\perp}$.

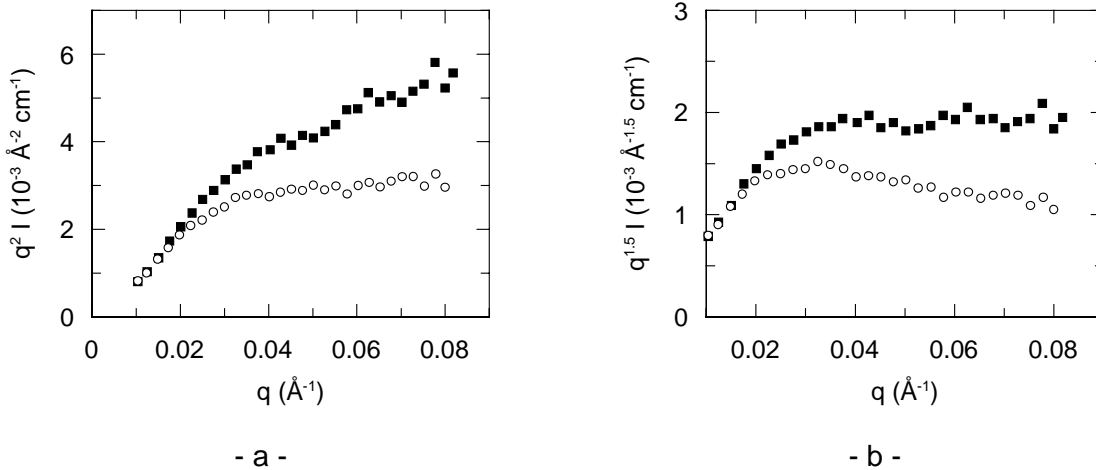


Fig.III.11 **Intensités diffusées** par l'échantillon de $M_w = 255\ 000$ dans la phase nématique alignée. En représentation $q^2 I$ (a), la courbe atteint un plateau dans la direction perpendiculaire (\circ) au champ et en représentation $q^{1,5} I$, la courbe atteint un plateau en direction parallèle (\blacksquare) au champ.

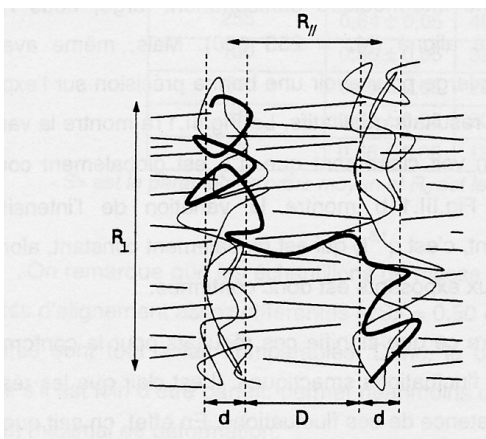


Fig.III.12 **Représentation schématique du polymère en phase nématique avec des fluctuations smectiques.** La plus grande partie du squelette avec les espaceurs se trouve dans une mince couche (épaisseur d). De temps en temps, le squelette doit traverser les couches (épaisseur D) contenant essentiellement les bâtonnets.

La variation de R_{\perp} avec M_w est facile à comprendre. En direction perpendiculaire, le squelette obéit à une marche au hasard. On remarque, par ailleurs, que le rayon inertiel du squelette est peu modifié dans cette direction par rapport à la phase isotrope :

$$\text{- en phase isotrope : } R_0 = \frac{0,143 \pm 0,003}{\sqrt{3}} M_w^{0,5} = (0,08 \pm 0,02) \cdot M_w^{0,5} \quad \text{(III.21a)}$$

$$\text{- en phase nématique : } R_{\perp} = (0,09 \pm 0,04)M_w^{0,5} \quad (\text{III.21b})$$

Parmi les trois hypothèses avancées par Rieger²⁷ (marche au hasard, marche auto-évitante ou marche auto-évitante compacte) pour la chaîne dans l'inter-couche, c'est donc la première qui est observée.

L'origine de l'exposant 0,63 de la direction parallèle est plus obscure. La première idée est de dire que la chaîne doit tendre vers une conformation gaussienne dans les deux directions : en effet, pour une chaîne de longueur infinie, le nombre de traversées des couches devient infini et donc la conformation finit par être gaussienne, même en direction parallèle. On pourrait donc penser que l'exposant 0,63 résulte d'un cross-over entre un régime (pour de faibles masses moléculaires) où la chaîne est bâton ($R \sim M$) et un régime (pour les grandes masses) où la chaîne est gaussienne ($R \sim M^2$). Cependant, ce n'est pas le cas : la concordance entre la variation de $R_{//}$ avec M_w et le comportement dans le régime intermédiaire prouve que l'Eq.III.20 reflète vraiment la conformation de la chaîne.

Notons que les deux droites ajustant les variations $R_i = f(M)$ se croisent pour une valeur $M^* \cong 10^6 \text{g/mol}$. La signification de cette intersection n'est pas évidente ; rien ne dit que les tailles doivent devenir identiques dans les deux directions. En effet, la longueur des pas dans chaque direction est différente (nous avons vu que dans la direction perpendiculaire, le pas est peu différent du pas isotrope, tandis que dans la direction parallèle, en première approximation, le pas correspond à l'épaisseur de la couche) et nous ne connaissons pas la proportion de pas dans chaque direction.

III.4- Bilan

En phase isotrope, la chaîne de PMA-CH₃ est gaussienne. Il est frappant de constater que sa longueur de persistance ($l_p = 10\text{Å}$) et la variation du rayon de giration avec la masse sont les mêmes que pour le polystyrène. Les conformations des deux isomères sont identiques.

En phase nématique, de fortes fluctuations smectiques sont observées. En conséquence, la chaîne est oblate et tend à se confiner entre les pseudo-couches smectiques. Entre ces couches, le squelette suit une marche au hasard et saute, rarement, d'une couche à l'autre. Cependant, la longueur de persistance n'est pas modifiée.

REFERENCES

- ¹ V. Fourmaux-Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller et J.P. Cotton, *Macromolecules* **31**, 801 (1998).
- ² J.S. Higgins, H.C. Benoît, "Polymers and Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford, 1994.
- ³ J.P. Cotton dans "Neutron, X-Rays and Light Scattering : Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems", édité par P. Lindner, Th. Zemb, North-Holland, 1991.
- ⁴ P.G. de Gennes, *J. Phys.* **31**, 325 (1970).
- ⁵ P. Debye, Technical Report CR-637, Office of Rubber Reserve (1945). Egalement disponible dans "Light Scattering from Dilute Polymer Solutions" D. Mc Intyre, F. Gornick Ed., Gordon et Breach, NY-London.
- ⁶ J. des Cloizeaux, *Macromolecules* **6**, 403 (1973).
- ⁷ P. Sharp, V. A. Bloomfield, *Biopolymers* **6**, 1201 (1968).
- ⁸ T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules* **13**, 1518 (1980).
- ⁹ A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, *J. Phys. II (France)* **6**, 885 (1996).
- ¹⁰ X. J. Wang, M. Warner, *J. Phys. A, Math. Gen.* **20**, 713 (1987).
- ¹¹ S. V. Vasilenko, V. P. Shibaev, A. R. Khokhlov, *Makromol. Chem.* **186**, 1951 (1985).
- ¹² P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **46**, 151 (1942).
- ¹³ P. Keller, B. Carvalho, J.P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, G. Pepy, *J. Phys. Lett. (France)*, **46**, 1065 (1985).
- ¹⁴ R.G. Kirste, H.G. Ohm, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **6**, 179 (1985).
- ¹⁵ J.P. Cotton, F. Hardouin, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 795 (1997).
- ¹⁶ G. R. Mitchell, F.J. Davis, W. Guo, R. Cywinski, *Polymer*, **32**, 1347 (1991).
- ¹⁷ L. Noirez, P. Keller, P. Davidson, F. Hardouin et J.P. Cotton, *J. Phys (France)*, **2**, 1121 (1992).
- ¹⁸ L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, *Liq. Cryst.* **18**, 129 (1995).
- ¹⁹ W. L. Mc Millan, *Phys. Rev. A* **4**, 1238 (1972).
- ²⁰ J. W. Doane, R. S. Parker, B. Cviki, D. L. Johnson, D. L. Fishel, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1964 (1972).
- ²¹ V. P. Shibaev, N. A. Plate, *Adv. Polym. Sc.* **60/61**, 173 (1984).
- ²² F. Boué, N. Nierlich, L. Leibler, *Polymer* **23**, 29 (1982).
- ²³ J. Fetters, N. Hadjichristidis, J.S. Lindner, J.W. Mays, *J. Phys. Chem.* **23**, 619 (1994)
- ²⁴ M.H. Li, A. Brûlet, P. Davidson, P. Keller, J.P. Cotton, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2297 (1993).

²⁵ P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University, 1979.

²⁶ W. Renz, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1268 (1986).

²⁷ J. Rieger, *J. Phys. (France)* **49**, 1615 (1988).

²⁸ P. Davidson, A.M. Levelut, *J. Phys. (France)* **49**, 689 (1988).

IV. PROPRIETES MACROSCOPIQUES

IV.1- MODES OPÉRATOIRES	59
IV.1.1- Rhéologie oscillatoire	60
IV.1.2- Etirements	61
V.2- LES PETITES DÉFORMATIONS¹	64
IV.2.1- Résultats	64
IV.2.1.1- Superposition temps/température	64
IV.2.1.2- Masse entre enchevêtrements	66
IV.2.1.3- Temps terminal et viscosité	69
IV.2.1.4- Loi de puissance pour les modules dans la zone de transition	72
IV.2.2- Discussion	73
IV.3- LES GRANDES DÉFORMATIONS	76
IV.3.1- Lien avec le cisaillement	77
IV.3.1.1- Superposition temps/température	77
IV.3.1.2- Etirements à faible vitesse	78
IV.3.1.3- Résumé	80
IV.3.2- Etirements à grande vitesse	80
IV.3.2.1- Allure et interprétation ¹⁷ des courbes	80
IV.3.2.2- Variations attendues	83
IV.3.2.3- Variations observées sur le PMA-MCH ₃ , un peigne en phase isotrope	84
IV.3.2.4- Variations observées sur le PMA-CH ₃ , un peigne en phase nématique	84
IV.3.2.5- Résumé	87
IV.3.3- Relaxation de la contrainte	87
IV.3.3.1- Influence de M _w	88
IV.3.3.2- Durée de la relaxation	89
IV.4- BILAN	89

IV. PROPRIETES MACROSCOPIQUES

Pour étudier de manière pertinente la conformation sous déformation du PMA-CH₃, il est indispensable d'en connaître les temps de relaxation. Cela permet d'adapter les paramètres de l'étude (vitesse de déformation, temps de relaxation, température, masse moléculaire) pour se placer dans un régime de relaxation donné (zone terminale, plateau caoutchoutique si plateau il y a ou zone de transition). Cependant, les valeurs numériques de ces temps de relaxation ne sont pas disponibles dans la littérature. En effet, les PCLP étudiés (voir Chapitre I) sont, soit très polydisperses (polyacrylates, polyméthacrylates), soit de très petite masse moléculaire (polysiloxanes). Il a donc fallu commencer ce travail par une étude rhéologique des échantillons de diverses masses moléculaires.

Nous avons travaillé dans deux régimes totalement différents suivant le type d'expérience :- d'une part, les petites déformations obtenues en rhéologie oscillatoire (donnant $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$), qui permettent d'étudier le régime linéaire,

- d'autre part, les grandes déformations obtenues lors des expériences d'étirement (utilisées par la suite dans les expériences de DNPA), qui conduisent le plus souvent à des déformations non-linéaires.

Du régime linéaire, nous avons déduit¹ les grandeurs rhéologiques classiques (telles que la viscosité, le temps terminal, la masse entre enchevêtrement, le module au plateau). Parallèlement, les grandes déformations nous ont permis de compléter ces études (les domaines de température, notamment, n'étaient pas les mêmes) et de dégager de nouveaux paramètres qui permettront d'éclairer les expériences de neutrons.

Le principe² de ces différentes expériences est résumé en Annexe A. Une fois les modes opératoires expliqués, les résultats sont commentés à mesure qu'ils apparaissent puis discutés globalement. La quasi-totalité de ce chapitre concerne le PMA-CH₃ dans ses phases isotrope et nématique. L'isomère isotrope, le PMA-MCH₃, n'est étudié que dans la dernière partie (paragraphe IV.3.2 et IV.3.3) dans le but de bien séparer l'effet de l'interaction nématique des autres phénomènes.

IV.1- Modes opératoires

Ce travail se compose donc de deux volets assez différents : la rhéologie oscillatoire, qui a été effectuée dans des laboratoires extérieurs, et les étirements (extension simple) faits au laboratoire.

IV.1.1- Rhéologie oscillatoire

Deux géométries sont utilisées, l'une correspond à la rotation d'un cône au-dessus d'un plan, au CEMEF de Sophia-Antipolis dans le laboratoire de P. Navard, et l'autre à la translation d'un plan au-dessus d'un autre, à l'ULP de Strasbourg avec l'équipe de P. Martinoty. Dans les deux cas, après la mesure, la distribution en masse des échantillons est vérifiée pour s'assurer qu'ils n'ont pas subi de dégradation thermique.

* *Le rhéomètre cône-plan* : il s'agit d'une cellule cône-plan (diamètre 25mm, angle 0,1rad) montée sur un Rheometrics (domaine de fréquence : 10^{-3} - 10^1 Hz). Lorsque le cône est soumis à une rotation, les contraintes développées par le matériau sont transmises au plateau inférieur immobile. Si l'angle au sommet du cône est assez grand, la vitesse de déformation est constante en tout point et le couple transmis au plateau est proportionnel à la viscosité du matériau. En régime oscillatoire, les mesures de l'amplitude du couple et de son déphasage par rapport à la déformation donnent ainsi accès au module complexe.

Les mesures ont porté sur un échantillon brut (non fractionné) de PMA-CH₃ deutérié. Sa masse moyenne en poids est de 300 000 et sa polydispersité de 3,9. Celle-ci peut paraître importante et donner à croire que le polymère est branché, cependant la valeur raisonnable du rapport $M_z / M_w = 3,1$ nous rassure sur ce point. Le polymère est séché sous vide pendant au moins 48 heures pour éliminer toute trace de solvant (qui pourrait jouer le rôle de plastifiant). Un disque de polymère aux dimensions du cône-plan est alors moulé sous vide à 130°C pendant 12 heures.

Nous nous sommes assurés de la linéarité de la réponse à la déformation à chaque température (71,5, 73,5, 76 et 80°C dans la phase nématique ; 86, 91, 107 et 117°C dans la phase isotrope) en vérifiant que les valeurs de G' et G'' mesurées ne variaient pas lors d'une augmentation de la déformation d'un facteur 2. Les déformations choisies sont $\gamma = 0,1$ dans la phase isotrope et $\gamma = 0,005$ dans la phase nématique.

* *Le piézorhéomètre plan-plan* : ce deuxième appareil nous a permis de mener une étude en fonction de la masse moléculaire pour laquelle les quantités de produits disponibles étaient faibles. Il consiste³ en deux lames de verre collées à deux céramiques piézo-électriques. L'une impose un déplacement sinusoïdal, l'autre mesure la contrainte transmise par l'échantillon en réponse à cette déformation. Un grand intérêt de cet appareil est qu'en rayant préalablement les lames perpendiculairement au déplacement (avec une

pâte de diamant de 0,25 μ m), le glissement du polymère à leur surface peut être évité. La gamme de fréquence est 10⁻¹-10⁴Hz.

Les masses moléculaires et polymolécularités des échantillons utilisés sont reportées dans le Tableau IV.1. La poudre de polymère obtenue après séchage comme pour le cône-plan est ici simplement déposée sur la lame inférieure préchauffée et laissée à l'air libre pendant une heure pour en éliminer les bulles. L'épaisseur d'un échantillon est 110 μ m environ, ce qui représente 45mg de produit.

Tableau IV.1. Caractéristiques des échantillons utilisés dans le piézo-rhéomètre.

M_w	760 000	505 000	265 000	125 000	70 000	40 000	25 000	300 000
H/D	D	D	D	D	H	D	H	H
I_w	1,19	1,19	1,16	1,19	1,26	1,15	1,13	3,91
β (rad)	-	0,64	0,61	0,62	0,66	0,56	0,54	0,77

Les échantillons peuvent être soit deutériés (D) soit hydrogénés (H). β indique le centre du cercle dans le diagramme Cole-Cole (voir IV.2.1.3). Dans la dernière colonne, se trouve l'échantillon non-fractionné utilisé pour le cône-plan.

Ici encore, la linéarité de la réponse est vérifiée à toutes les températures (80, 100, 110, 120, 130 et 140°C). Les amplitudes utilisées varient de $\gamma = 10^{-4}$ à $\gamma = 10^{-3}$. Comme la phase nématique correspond à des températures plus basses, les mouvements sont tellement ralentis que seule la partie rapide du spectre de relaxation (c'est-à-dire celle correspondant à la transition vitreuse) est accessible avec le domaine de fréquence du piézo-rhéomètre. **Seule la phase isotrope a donc pu être étudiée sur les échantillons fractionnés** de PMA-CH₃.

IV.1.2- Etirements

* *Principe de l'expérience* : un petit échantillon parallélépipédique (13 x 8 x 1 ou 13 x 5 x 1 mm³) est moulé sous vide pendant 12 heures. Ces dimensions ont été choisies pour que la déformation lors de l'étirement soit bien uniforme. Un rapport longueur/largeur de l'ordre de 1,5 semble être un bon compromis entre une mesure fiable de la contrainte et une économie de produit.

L'échantillon est ensuite poncé pour avoir une épaisseur constante (à environ 1,5% près) et une boucle de toile émeri est collée à chaque extrémité. Ses dimensions initiales sont L₀ x l₀ x e₀. Ces deux boucles sont alors accrochées aux deux mâchoires de la machine

à étirement. On plonge l'ensemble dans un bain d'huile silicone et on laisse l'échantillon se thermaliser pendant quelques secondes (voir remarque page suivante). On éloigne alors les deux mâchoires à une vitesse exponentiellement croissante, $v(t)$, jusqu'au taux de déformation choisi, λ_{final} , que l'on atteint pour $t = t_S$:

$$v(t) = \frac{dL(t)}{dt} = L_0 \dot{\epsilon} e^{\dot{\epsilon}t} \quad (\text{IV.1})$$

$$t_S = \frac{\ln \lambda_{\text{final}}}{\dot{\epsilon}} \quad (\text{IV.2})$$

$$\lambda(t) = \frac{L(t)}{L_0} \quad (\text{IV.3})$$

où - $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation ($\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt}$),

- $L(t)$ est la longueur de l'échantillon au temps t .

L'ordinateur qui pilote l'étirement enregistre le signal d'un capteur de force relié à la mâchoire supérieure. Cette force, F , est ensuite convertie en contrainte :

$$\sigma = F/S \quad (\text{IV.4})$$

où S est la section sur laquelle s'exerce cette traction. Si l'on suppose que la déformation se fait à volume constant (coefficient de Poisson $\mu \approx 1/2$), alors :

$$e = \frac{e_0}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{et} \quad l = \frac{l_0}{\sqrt{\lambda}} \quad (\text{IV.5})$$

soit :

$$S(t) = S_0 \lambda = S_0 e^{-\dot{\epsilon}t} \quad (\text{IV.6})$$

Après l'étirement, les échantillons fabriqués pour l'observation par DNPA sont sortis et gelés après une relaxation de durée variable. Pour les études de rhéologie, nous avons soit sorti l'éprouvette du bain immédiatement après l'étirement pour étudier par la suite sa recouvrance (Annexe D), soit maintenu l'éprouvette à longueur constante dans le bain pour enregistrer la relaxation de la contrainte pendant un temps t_R (IV.3.3.5 et Annexe E).

* *Intérêt de l'isomère* : pour que l'échantillon ne coule pas pendant la mesure, il faut se placer près de la T_g (entre T_g et $T_g + 20^\circ\text{C}$). Pour le PMA-CH₃, **seule la phase nématique peut donc être étudiée** de cette manière. Par contre, l'isomère PMA-MCH₃ nous permet une étude de la phase isotrope dans ce domaine de température, puisqu'il n'est jamais nématique.

* *Echantillons* : leurs caractéristiques sont reportés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 Caractéristiques des échantillons utilisés pour les étirements.

M_w	I_w	Méta/Para	H/D
400.10 ³	1,20	P	D
260.10 ³	1,23	P	H+D
140.10 ³	1,14	P	H
140.10 ³	1,07	P	D
130.10 ³	1,15	P	H+D
100.10 ³	1,10	P	H
75.10 ³	1,12	P	H+D
70.10 ³	1,26	P	H
40.10 ³	1,15	P	D

25.10 ³	1,13	P	H
565.10 ³	1,36	M	H+D
375.10 ³	1,13	M	H+D
205.10 ³	1,17	M	H+D
180.10 ³	1,17	M	H+D
50.10 ³	1,42	M	H+D

La troisième colonne indique s'il s'agit du polymère cristal-liquide ayant le dernier groupement en position para sur le phényl ou de l'isomère isotrope dont le dernier groupement est en méta.

* *Difficultés de l'expérience* : ces expériences sont très délicates puisque, au contraire des expériences de cisaillement, les surfaces de l'échantillon sont libres. Celui-ci doit donc être soigneusement préparé : l'épaisseur doit être bien constante sur tout l'échantillon, la toile émeri doit être collée de telle sorte que la traction se fasse bien dans l'axe de l'éprouvette de polymère.

Par ailleurs, la régulation en température est également une source de problèmes puisque l'échantillon est immergé dans le bain d'huile seulement quelques dizaines de secondes avant l'étirement. Il est préférable, quand cela est possible, que le bâti de la machine soit chaud avant le montage de l'échantillon, car son introduction dans le bain est susceptible de modifier la température près de l'échantillon. Les expériences se déroulant près de la transition vitreuse, on conçoit qu'une variation de quelques dixièmes de degrés ne soit pas négligeable. La circulation d'huile doit donc être suffisante pour pallier ce problème, mais toutefois pas trop violente pour ne pas créer des remous qui fausseraient la mesure !

Mentionnons aussi que sous le seul effet de la pesanteur, l'échantillon peut avoir tendance à se déformer (notamment au dessus de $T_g + 20^\circ\text{C}$ ou pour les faibles masses moléculaires). Le choix d'une huile de densité proche de celle de l'échantillon peut limiter cette source d'erreur.

En résumé, ces expériences ne pardonnent rien : au moindre défaut, l'échantillon casse ou la déformation n'est pas homogène.

V.2- Les petites déformations¹

Nous allons donner ici les résultats obtenus en cisaillement en régime de petites déformations, donc a priori linéaires, sur les deux rhéomètres. Nous les commentons au fur et à mesure. Une discussion proposant une origine possible des phénomènes observés est ensuite donnée.

IV.2.1- Résultats

IV.2.1.1- Superposition temps/température

Une étude en fréquence et en température a pu être faite pour le polymère polymoléculaire en phases isotrope et nématique. Des exemples de variations des modules G' et G'' avec la fréquence sont donnés en Fig.IV.1.

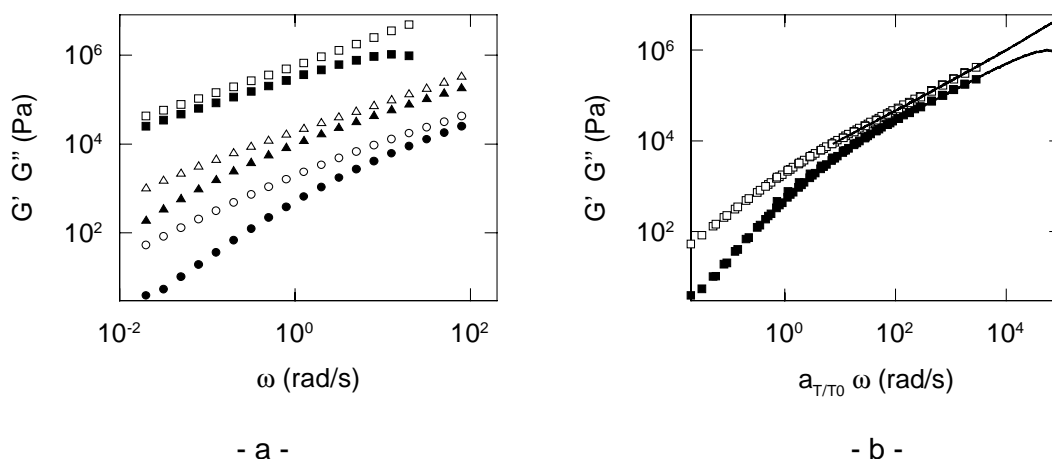


Fig. IV.1 **Superposition temps/température des modules** (G' en symboles pleins et G'' en symboles vides), pour l'échantillon polymoléculaire. a- Les températures de mesure sont : $71,5^\circ\text{C}$ (carrés), 91°C (triangles) et 117°C (disques). b- Courbes maîtresses résultant de la superposition des courbes a à la température de référence $T_0 = 117^\circ\text{C}$ dans la phase isotrope (symboles) et nématique (trait continu). Mesures faites à l'Ecole des Mines de Sophia-Antipolis.

En représentation log-log, les courbes se superposent quand on les décale d'un facteur a_{T/T_0} sur l'axe logarithmique des fréquences. La courbe maîtresse à la température T_0 résultant de ces décalages est également donnée en Fig.IV.1. Les valeurs de ces facteurs de décalage sont données dans le Tableau IV.3. Le principe de superposition temps /température est donc vérifié pour le PMA-CH₃ à travers la transition NI, comme cela a déjà été observé^{4,5}.

Tableau IV.3 Facteurs de décalage de la superposition temps/température des modules à différentes températures de la phase isotrope (I) et nématique (N).

Echantillon		Echantillons	
T (°C)	a_{T/T_0}	T (°C)	a_{T/T_0}
117 (I)	1,0	140 (I)	0,18
107 (I)	2,8	130 (I)	0,46
91 (I)	22	120 (I)	1
86 (I)	36	110 (I)	2,8
76 (N)	93	100 (I)	7,9
73.5 (N)	2300		
71.5 (N)	4400		

T_0 est la température de référence.

Pour les échantillons fractionnés, la même procédure a été appliquée pour les mesures par le piézorhéomètre *dans la phase isotrope*. Des exemples de courbes maîtresses à 120°C sont donnés en Fig.IV.2 pour trois masses moléculaires.

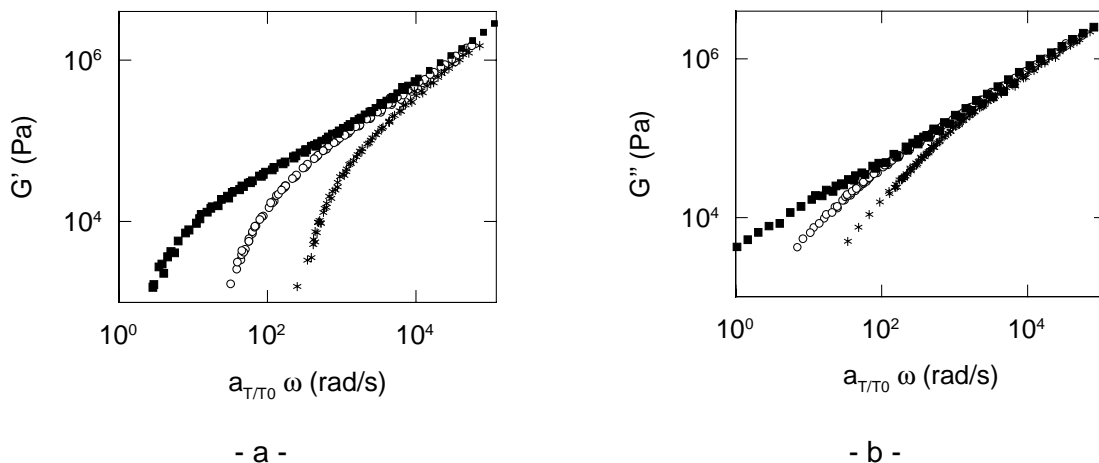


Fig. IV.2 **Influence de M_w sur les modules** de conservation (a) et de perte (b) pour $M_w = 505\,000$ (■), $125\,000$ (○) et $40\,000$ (*). Courbes maîtresses à la température de référence $T_0 = 120^\circ\text{C}$. Mesures faites à l'ULP, Strasbourg.

Les facteurs a_{T/T_0} sont identiques quel que soit M_w et diffèrent peu de ceux mesurés sur l'échantillon polymoléculaire. Cela est cohérent avec le principe de cette

superposition qui veut que tous les temps caractéristiques puissent être ramenés au temps élémentaire du monomère.

Contrairement au cas de nombreux polymères linéaires usuels, la dépendance en température de ces facteurs ne nécessite pas une description WLF mais obéit à une loi d'Arrhénius^a avec une énergie d'activation d'écoulement, ΔH_a , de 59 kCal/mol dans la phase nématique et 33kCal/mol dans la phase isotrope, pour le polymère polymoléculaire. Pour les échantillons fractionnés, cette valeur dans la phase isotrope est légèrement différente, 29kCal/mol. Ces valeurs sont globalement cohérentes avec celles trouvées dans la littérature (voir Tableau IV.4) sur d'autres PCLP. Le rapport $\Delta H_{a \text{ nem}} / \Delta H_{a \text{ iso}} = 1,8$ est légèrement supérieur à la constante trouvée par Colby et al.⁵(1,6 ± 0,1).

Tableau IV.4 Energies d'activation d'écoulement dans les phases isotrope et nématique.

Polymère	ΔH_a^N (kCal/mol)	ΔH_a^I (kCal/mol)	$\Delta H_a^N / \Delta H_a^I$
polyméthacrylate fractionné ^{ce travail}	-	29	-
polyméthacrylate original ^{ce travail}	59	33	1,79
polyméthacrylate ⁵	38	25	1,51
polyacrylate ⁵	33	21	1,57
polyméthacrylate ⁶	(*)	33	-
polyméthacrylate ⁴	42	25	1,68
polyacrylate ⁴	27	16	1,63
polysiloxane $N_w = 95^7$	23 (**)	15 (**)	1,52
polysiloxane $N_w = 50^7$	21 (**)	12 (**)	1,72

(*) Les facteurs de décalage obéissent à une loi WLF dans la phase nématique. (**) Energies d'activation obtenues à partir de mesures de la viscosité limite à cisaillement nul.

IV.2.1.2- Masse entre enchevêtrements

Nous avons vu au Chapitre I que le comportement viscoélastique des polymères est totalement différent suivant qu'ils sont enchevêtrés ou non. Il est donc important de savoir dans quel état se trouvent les échantillons que nous étudions.

En première approche, l'existence d'enchevêtrements peut se relier à la présence ou non d'un plateau caoutchoutique sur les courbes $G'(\omega)$. L'échantillon polymoléculaire n'en montre pas ; cela peut être mis sur le compte d'une trop grande dispersion des temps de

^a Les variations de a_{T/T_0} sont, en phase isotrope avec $T_0 = 120^\circ\text{C}$: $\log a_{T/T_0} = -16,2 + 6370/T$ et en phase nématique avec $T_0 = 82^\circ\text{C}$: $\log a_{T/T_0} = -37,9 + 13400/T$.

relaxation. Ce qui est plus surprenant, c'est que les échantillons fractionnés ne présentent pas de plateau non plus, même pour des degrés de polymérisation aussi grands que 1200 monomères. Seul l'échantillon de plus grande masse moléculaire ($M_w = 760\ 000$ soit 1900 unités) peut en laisser deviner un (voir Fig.IV.3).

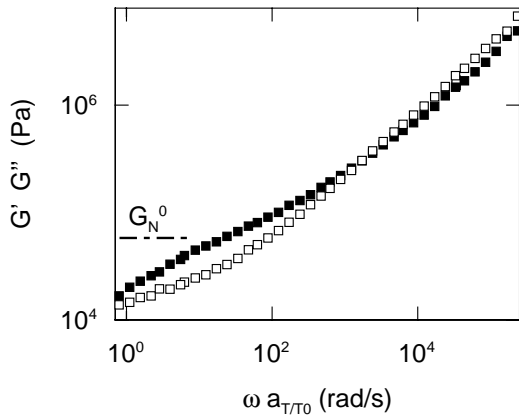


Fig.IV.3 Courbe maîtresse à la température de référence $T_0 = 120^\circ\text{C}$ de G' (■) et G'' (□) pour le polymère de $M_w = 760\ 000$.

La variation en fréquence de $\tan\delta$ pour cet échantillon présente clairement un minimum (voir Fig.IV.4) dont la profondeur donne une valeur *minimale* pour M_e dans la phase isotrope (comme expliqué en I.1.4). Nous considérons, en effet, que cet échantillon contient toujours des chaînes non enchevêtrées et donc que l'Eq. I.39 ($\tan \delta_m = 1,04 \left(\frac{M_c}{M} \right)^{0,8}$) sous-estime M_e .

Nous trouvons ainsi : $M_c > 225\ 000$

Soit : $M_e > 110\ 000$ ou $N_e > 290$.

Cette valeur est nettement supérieure à celle du polystyrène ($N_e = 175$ monomères). Nous pouvons essayer de comprendre d'où vient cette différence en regardant les modèles proposés pour le calcul de la masse entre enchevêtrement.

Avec la relation proposée par Fetters (I.42) :

$$M_e = 4 / A^2 \rho^2 N_a^2 (R_g^2 / M)^3$$

en prenant $A=1,59$ à 360K et $\rho \cong 1,2 \cdot 10^{-24} \text{g}/\text{\AA}^3$ et compte tenu de la relation (III.16) obtenue au chapitre précédent ($R_g^2 = (0,143)^2 M_w$), nous pouvons calculer :

$$N_e = 925,$$

ce qui est cohérent avec l'inégalité trouvée.

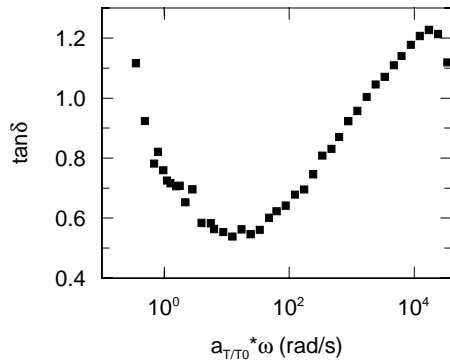


Fig.IV.4 **Tangente de l'angle de perte en fonction de la fréquence** ($M_w = 760\ 000$). Courbe maîtresse à $T_0 = 120^\circ\text{C}$. Le minimum de $\tan\delta$ donne accès à M_e .

Il est important de comprendre que **la difficulté du PMA-CH₃ à s'enchevêtrer ne vient pas d'une quelconque rigidité du squelette** puisque l'on a vérifié (voir paragraphe III.3.1) que sa longueur de persistance, l_p , n'était pas très différente de celle du polystyrène^b. C'est plutôt la conséquence de la *largeur* (et non de la longueur) de son unité statistique : celle-ci est rendue importante par la présence des pendentifs. A partir du raisonnement de Lin (Eq.I.41) :

$$N_e = 200 \frac{2l_p}{b} \left(\frac{d}{2l_p} \right)^4 \quad \text{où } b = 2,54\text{\AA} \text{ est la longueur du monomère}$$

on trouve un rapport $2l_p / d =$ longueur / largeur pour l'unité statistique égal à 1,15, contre 1,68 pour le PS. Cela conduit à une largeur de 17,4Å contre 11Å pour le PS. En fait, ce chiffre de 17,4Å est plutôt faible, si l'on considère que le bâtonnet rigide fait de l'ordre de 15Å. Cela confirme donc une fois de plus (cf III.3.1) que l'espaceur à six carbones est très souple à ces températures (en conformation complètement trans, il ferait 9Å de long).

Par ailleurs, nous pouvons comparer la valeur calculée de N_e avec celles estimées par Rubin et coll.⁸ pour deux polyméthacrylates cristaux-liquides. Celles-ci ($N_e = 660$ et 780 dans la phase isotrope) sont en bon accord avec notre estimation.

Nous pouvons donc conclure que **les échantillons que nous avons étudiés ne sont pas enchevêtrés**, excepté le plus long ($M_w = 760\ 000$) qui compte au moins deux fois N_e monomères.

A cette étape de l'étude, une autre particularité du PMA-CH₃ apparaît. En effet, si nous reportons cette valeur de 925 monomères entre deux enchevêtrements dans l'équation I.37 ($G_N^0 = 4/5 \rho RT/M_e$) qui donne la valeur du module au plateau, nous trouvons $G_N^0 = 7,8 \cdot 10^3$ Pa. Or, **cette valeur est un ordre de grandeur inférieure à celle du plateau de G'** que la Fig.IV.3 laisse deviner. Cela pourrait signifier qu'un **phénomène autre que les**

^b Rappelons que ces mesures sont faites en phase isotrope.

enchevêtrements donne lieu à de l'élasticité dans le fondu. Nous y reviendrons plus tard.

IV.2.1.3- Temps terminal et viscosité

L'étude de la zone terminale donne accès aux paramètres tels que la viscosité limite à fréquence nulle, η_0 , le temps terminal, τ_{ter} ou la complaisance d'équilibre, J_e^0 . Nous nous sommes intéressés à la variation avec la masse moléculaire de ces différents paramètres. En effet, celle-ci est caractéristique de la dynamique à l'échelle moléculaire qui régit les mouvements.

* *Détermination expérimentale* : nous avons choisi la méthode de Cole-Cole (voir Annexe A.2) pour déterminer un temps terminal moyen, τ_{ter} , pour chaque masse moléculaire. Un exemple de tracé est donné en Fig.IV.5a pour la fraction de $M_w = 125\ 000$. L'ajustement par un cercle n'est manifestement pas idéal à cause du comportement particulier aux grandes fréquences que présentent les viscosités (voir paragraphe suivant). Mais, cette représentation est celle utilisée pour les polymères linéaires ce qui nous permet une comparaison directe. Des ajustements par la méthode de Cole-Davidson, mieux adaptée, ont également été effectués. Les temps terminaux moyens qui en découlent ne sont pas sensiblement différents de ceux présentés ici.

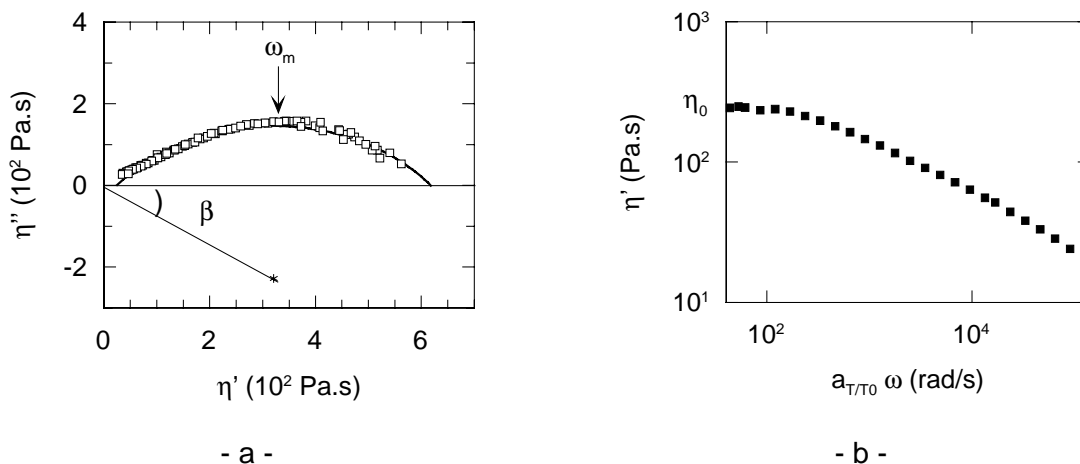


Fig. IV.5 (a) **Diagramme de Cole-Cole** à 120°C ($M_w = 125\ 000$). Le maximum du cercle qui ajuste les données donne la fréquence ω_m et donc le temps terminal moyen $\tau_{\text{ter}} = 2\pi / \omega_m$. L'angle β , qui indique la position du centre du cercle, reflète la largeur de la distribution des temps terminaux. (b) **Courbe maîtresse** à 120°C de la viscosité réelle en fonction de la fréquence ($M_w = 70\ 000$). Le plateau aux basses fréquences donne η_0 .

D'autre part, la viscosité à fréquence nulle η_0 a été obtenue en prenant la valeur limite de $\eta'(\omega)$ aux basses fréquences (Fig.IV.5b).

* *Détermination des variations de η_0 et de τ_{ter} avec la masse moléculaire* : en Fig.IV.6, η_0 et τ_{ter} de chaque fraction à 120°C sont tracés en fonction de M_w .

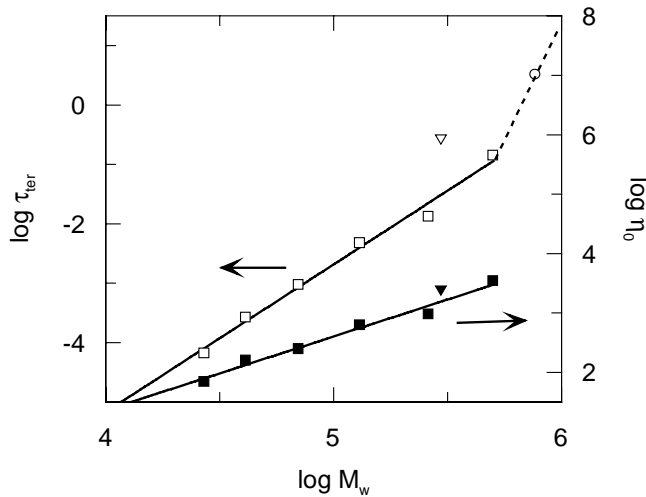


Fig.IV.6 **Logarithme du temps terminal (symboles vides) et de la viscosité (symboles pleins) en fonction du logarithme de M_w à 120°C.** Les carrés correspondent aux échantillons fractionnés et les triangles à l'échantillon polymoléculaire. Le cercle représente le minimum de τ_{ter} pour l'échantillon de $M_w = 760\ 000$. Les traits continus sont les deux ajustements pour les échantillons fractionnés. Les équations de ces deux ajustements sont : $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} M_w^{1,25}$ et $\tau_{\text{ter}} = 8,0 \cdot 10^{-16} M_w^{2,5}$ avec η_0 en Pa.s, τ_{ter} en s et M_w en g/mol.

Ces deux courbes conduisent à deux lois de puissance :

$$\eta_0 \sim M_w^{1,3 \pm 0,1} \tag{IV.7a}$$

$$\tau_{\text{ter}} \sim M_w^{2,6 \pm 0,2} \tag{IV.7b}$$

Ces résultats ne sont pas ceux attendus pour des chaînes non-enchevêtrées. En effet, nous avons vu (cf I.1.2) qu'une dynamique de Rouse donne :

$$\eta_0 \sim \zeta_0 M \tag{IV.8a}$$

$$\tau_{\text{ter}} \sim \zeta_0 M^2 \tag{IV.8b}$$

où ζ_0 est le coefficient de friction monomérique. Usuellement, pour les basses masses moléculaires, ζ_0 varie avec M_w . Ici, nous pouvons négliger cette variation puisque nous avons vu que les bouts de chaînes ne jouent pas un grand rôle (ainsi T_g ne dépend pas de M_w en II.3.2). Les Eq.IV.8 sont donc quantitativement différentes des résultats expérimentaux des Eq.IV.7.

Pour la plus grande masse moléculaire ($M_w = 760\ 000$), la zone terminale n'est pas accessible dans le domaine de fréquence étudié. Nous pouvons raisonnablement supposer que le temps terminal dans ce cas est supérieur au plus long temps accessible : $1 / \omega_{\text{min}}$. Ainsi, pour cet échantillon, τ_{ter} est plus long que 3s. Cette valeur minimale de 3s est reportée sur la Fig.IV.6, où elle se trouve nettement au-dessus de la droite donnée par l'équation IV.7a. Le temps terminal réel pour cette masse moléculaire devrait donc se trouver encore

plus au-dessus de cette droite. Si nous admettons que cela traduit l'entrée dans le régime de reptation alors qu'il n'était pas atteint pour $M_w = 505\ 000$, alors nous pouvons donner pour M_c la fourchette (voir I.1.4) :

$$500\ 000 < M_c < 760\ 000$$

soit : $625 < N_e < 955$.

Cet intervalle inclut la valeur estimée à partir du rayon de giration en suivant le calcul de Fetters et coll. ($N_e = 925$). **Ces grandes valeurs de N_e confirment que le module au plateau observé expérimentalement est anormalement haut.**

* *Cas polymoléculaire* : sur la courbe de la Fig. IV.6, nous avons également reporté les valeurs de η_0 et τ_{ter} pour l'échantillon original ($M_w = 300\ 000$, $I_w = 3,9$). La valeur de η_0 est cohérente avec la dépendance en M_w trouvée pour les fractions. Cela n'est pas surprenant puisque η_0 ne dépend que de M_w^9 . Par contre, la valeur de τ_{ter} est nettement supérieure à celle qu'aurait une fraction de même M_w . Cela aussi est attendu, la zone terminale étant généralement très élargie avec des échantillons polymoléculaires.

* *Complaisance d'équilibre* : finalement, nous pouvons mentionner une autre observation dans ce domaine de fréquence (zone terminale). Elle concerne la complaisance d'équilibre, J_e^0 , représentée en fonction de M_w en Fig. IV.7. La variation est bien linéaire, comme attendu pour un polymère linéaire suivant une dynamique de Rouse (voir I.1.3), mais la pente est nettement inférieure à celle prévue par la théorie ($J_e^0 = 2/5 M/\rho RT$). Elle n'entre pas non plus dans les limites observées pour les polymères linéaires non enchevêtrés (pente entre $0,3/\rho RT$ et $0,5/\rho RT$). Cette fois encore, la dynamique du système se différencie de celle de chaînes libres.

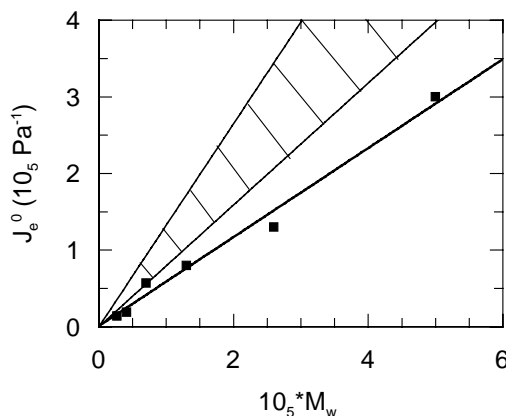


Fig. IV.7 **Complaisance d'équilibre en fonction de M_w** à 120°C. Les données expérimentales sont ajustées par la droite. Les variations expérimentales généralement obtenues pour les polymères linéaires non-enchevêtrés dans le régime de Rouse sont incluses dans la zone hachurée.

* *En résumé*, l'étude de la zone terminale, en phase isotrope, a mis en évidence un comportement particulier des chaînes de PMA-CH₃ : bien que non-enchevêtrées, elles ne

suivent pas une dynamique de chaînes libres (Rouse). En effet, ni la viscosité, ni le temps terminal, ni la complaisance d'équilibre n'obéissent aux lois classiques.

IV.2.1.4- Loi de puissance pour les modules dans la zone de transition

Etudions maintenant les variations de G' et de G'' à des temps plus faibles, c'est-à-dire aux fréquences intermédiaires. Celles-ci caractérisent les mouvements à l'intérieur de la chaîne.

Une même loi de puissance est observée dans les phases isotrope et nématique (voir Fig.IV.8) :

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^u \quad (\text{IV.9})$$

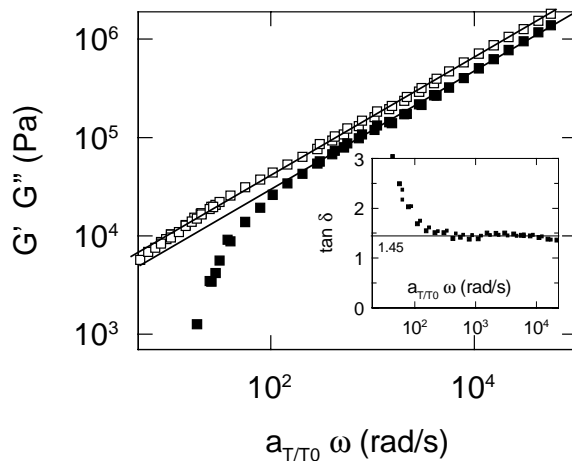


Fig.IV.8 **Courbes maîtresses des modules** à $T_0 = 120^\circ\text{C}$ ($M_w = 265\,000$). La pente des droites est 0.60. L'insert donne la variation de la tangente de l'angle de perte, $\tan\delta$. La valeur au plateau (1,45) conduit à $u = \delta x 2/\pi = 0,62$, ce qui montre la cohérence du résultat.

L'exposant u vaut 0,60 pour tous les échantillons fractionnés et 0,65 pour l'échantillon polymoléculaire.

Nous observons donc, dans le domaine de transition aussi, un écart au régime de Rouse, pour lequel l'exposant attendu est 1/2. On pourrait penser qu'une telle déviation à la théorie n'a rien d'extraordinaire : beaucoup de polymères linéaires¹⁰ montrent des exposants supérieurs à 0,5 (par exemple, le polybutadiène ou le polyméthacrylate de méthyle ont $u = 0,67$). Cependant, cet écart par rapport à la théorie est systématiquement observé pour les PCLP, quelque soit la structure chimique du squelette (polysiloxane, polyméthacrylate ou polyacrylate). En effet, d'autres équipes^{5,11} ont obtenu des exposants similaires (variant de 0,60 à 0,80). Nous verrons, de plus, que d'autres éléments font penser que cela peut provenir de la nature en écouvillon du polymère. C'est pourquoi, nous avons choisi de discuter ce point dans cette optique.

IV.2.2- Discussion

Pour comprendre la dynamique des fondus de PCLP, il faut garder à l'esprit deux choses : la première, c'est qu'un PCLP est un polymère **cristal-liquide** et la deuxième, c'est qu'il s'agit d'un polymère en **peigne** !!!

L'aspect purement cristal-liquide ne semble pas induire de dynamique particulière : la viscoélasticité linéaire des PCLP est très similaire dans les phases isotrope et nématique, à l'exception des temps caractéristiques qui sont plus longs dans la phase nématique (voir la différence d'énergie d'activation).

Nous proposons donc d'attribuer les différences qui apparaissent par rapport aux polymères linéaires à l'aspect polymère en peigne.

En premier lieu, les chaînes s'enchevêtrent difficilement : seul l'échantillon de 1900 monomères est enchevêtré. Cela s'interprète assez bien par la conformation en peigne qui conduit à une plus grande extension latérale des chaînes. Mais trois autres particularités sont plus intrigantes : - d'une part, les chaînes non-enchevêtrées n'obéissent pas à un modèle de chaînes libres (Rouse) ; nous avons vu que $\tau_{\text{ter}} \sim M_w^{2,6}$ ($\eta_0 \sim M_w^{1,3}$),

- d'autre part, pour l'échantillon enchevêtré, le module au plateau est beaucoup plus haut que celui calculé à partir de la valeur de M_e ,

- finalement, la loi de puissance des modules aux fréquences intermédiaires (exposant 0,60) n'est pas celle attendue par la théorie. Cette déviation observée sur tous les PCLP a été discutée dans la littérature : Colby et coll.⁵ ont suggéré que cela puisse être lié à la grande polymolécularité de leurs échantillons. Cette hypothèse ne semble pas recevable, puisque le même phénomène est observé ici sur les échantillons polymoléculaire ou quasiment monomoléculaires. L'autre hypothèse proposée est une relaxation bloquée par l'ordre nématique (ces auteurs n'ont pu étudier que la phase nématique). Cette explication non plus ne convient pas, puisque l'exposant persiste dans la phase isotrope jusqu'à 60°C au-dessus de la transition NI.

Cette loi de puissance peut être envisagée de manière radicalement différente : elle **peut être rapprochée de la signature d'un gel juste en dessous de son seuil de percolation**. Dans un tel système, des monomères se lient entre eux par une liaison

chimique pour donner des objets tridimensionnels, appelés **animaux**. A cause de la nature fractale de ces animaux près du seuil de percolation, le module complexe peut être écrit :

$$G^* \sim (j\omega / \omega_0)^u \quad (IV.10)$$

où ω_0 est une fréquence de coupure correspondant à la transition vitreuse. Cela peut être réécrit :

$$G^* \sim (\omega/\omega_0)^u (\cos\delta + j \sin\delta) \quad (IV.11a)$$

avec :

$$\delta = \arctan(G'/G'') = u\pi/2 \quad (IV.11b)$$

Aux basses fréquences, l'Eq. IV.10 se relie aux variations usuelles ($G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$) correspondant à l'écoulement des animaux.

Le comportement reporté en Fig.IV.8 obéit de manière frappante à l'Eq.IV.10. Nous sommes donc tentés de poursuivre l'analogie en nous demandant : qu'est-ce qui pourrait percoler dans notre système ? Comme les chaînes ne se lient pas de manière covalente (la CES-DDL le montre clairement), la seule possibilité est celle de **liaisons réversibles entre les chaînes pendantes**. De tels liens doivent exister dans les phases isotrope et nématique. La principale différence avec la réticulation de monomères est que, ici, **les nœuds ont une durée de vie finie**. En conséquence, une partie de la chaîne peut quitter un animal pour aller dans un autre. La taille des animaux peut donc rester limitée. Pour la même raison, on peut ne jamais obtenir un réseau régulier (terminé), c'est-à-dire un réseau dans lequel les mailles ont une distribution en taille étroite, donnée par le taux de réticulation moyen. La géométrie fractale peut donc perdurer, en restant à distance constante du point de gel.

Gallani et coll.¹¹ ont, les premiers, proposé l'idée de nœuds temporaires liant plusieurs chaînes. Ils ont mesuré les modules d'un polysiloxane cristal-liquide en phase isotrope dans un piézo-rhéomètre en faisant varier l'écartement entre les deux plans. Pour la plus grande épaisseur (100 μ m), les courbes sont semblables à celles reportées ici (Fig.IV.8). En diminuant l'épaisseur, un module élastique ($G' = \text{constante}$) apparaît aux basses fréquences. Sa valeur augmente quand l'épaisseur diminue. Pour la plus faible épaisseur (13 μ m), G' devient constant sur *tout* l'intervalle de fréquences. Ils expliquent ce comportement en termes " d'amas transitoires élastiques flottant dans un milieu visqueux ". De telles entités élastiques, bien délimitées et séparées les unes des autres, peuvent avoir une origine commune avec le comportement élastique original (grande valeur de G_N^0) observé dans nos expériences. Cependant, la taille des amas estimée dans la référence 11 est nettement supérieure à l'échelle que nous pensons explorer. En fait, les temps

caractéristiques que nous mesurons semblent plus être de l'ordre de grandeur de temps terminaux de chaînes que d'amas aussi grands.

A l'échelle explorée ici, deux autres observations soutiennent l'existence d'animaux dans le fondu. La première est la **largeur de la distribution des temps terminaux**. Il est possible de se faire une idée de celle-ci, en mesurant l'angle β séparant le centre du cercle de l'axe des abscisses dans le tracé de Cole-Cole (voir Annexe A.2). Une relation directe peut être établie entre β et la polymolécularité¹², puisque la polymolécularité induit une dispersion des temps de relaxation. Un tel effet est bien observé ici (voir Tableau IV.1). Cependant, même avec l'échantillon de plus faible polymolécularité ($I_w = 1,13$), β reste plus grand que 0,5 rad. A partir de données de Cassagnau¹³ sur le polystyrène, nous avons obtenu une valeur de 0,3 rad pour une fraction de $I_w = 1,12$. La distribution des temps de relaxation semble donc plus grande pour le PMA-CH₃ que pour le PS, sans que la polymolécularité des chaînes puisse l'expliquer. Cela pourrait être dû au fait que le fondu de PMA-CH₃ est composé de chaînes temporairement liées et non plus de chaînes individuelles. La polymolécularité d'un tel système serait donc grandement augmentée.

La deuxième observation qui encourage cette idée d'animaux est la loi de variation de η_0 avec la masse moléculaire : $\eta_0 \sim M_w^{1,3}$. La non-proportionnalité à M_w implique que la viscosité n'est plus la somme des contributions des monomères. Une autre contribution doit être prise en compte, peut-être celle des chaînes environnantes temporairement liées.

Le problème de chaînes temporairement liées par des interactions ponctuelles à durée de vie limitée ("stickers") a déjà été abordé dans la littérature pour des chaînes non enchevêtrées¹⁴ ou enchevêtrées¹⁵. Cependant, les cas traités sont différents de celui abordés ici, en effet :

- Baxandal considère une chaîne liée temporairement à un réseau régulier,
- Leibler et coll. étudient des chaînes ne portant que quelques sites accrochables, très éloignés les uns des autres.

Aucun de ces deux modèles ne prend donc en compte la création d'animaux.

L'hypothèse d'animaux dans le fondu soulève de nombreuses questions sans réponse à ce stade de l'étude. Un premier ensemble de questions concerne les nœuds eux-mêmes : qu'est-ce qu'un nœud, quelle est la distance de corrélation entre deux nœuds liés, quel est le temps de vie d'un nœud ? Tout cela concerne des échelles spatiales et temporelles très petites, auxquelles nous n'avons pas accès par les moyens expérimentaux choisis pour ce travail. Mais il y a aussi des questions sur les animaux : quelle est la taille

d'un animal, est-il plus gros ou plus petit qu'une chaîne ? Dans ce domaine de taille (qui est de l'ordre de la chaîne), la diffusion de neutrons doit pouvoir nous aider.

IV.3- Les grandes déformations

Les procédures de simple extension que nous allons maintenant commenter ont été, à l'origine¹⁶, développées pour des mesures de diffusion de neutrons sur le polystyrène déformé. En effet, le mode opératoire permet de geler rapidement la conformation des chaînes en sortant l'échantillon du bain. Etant donnée la faible épaisseur de l'échantillon, le refroidissement se fait en quelques secondes sans que les chaînes ne relaxent. Nous avons opté pour ce mode opératoire (voir Chapitre V) pour l'étude aux neutrons de la conformation sous déformation de chaînes de PCLP.

Afin d'avoir une précision suffisante (par exemple sur la mesure des rayons de giration), la déformation doit être assez importante. Une déformation de 100% (soit $\lambda = 3^c$) a été choisie pour la plupart des essais. Au-delà, le risque de rupture de l'échantillon lors de l'extension devient trop grand.

La vitesse de déformation doit également être adaptée : une vitesse trop faible conduit à un échantillon qui coule lors de l'étirement (il se déforme sous l'action de son propre poids) et une vitesse trop grande provoque la rupture de l'échantillon. Pour adapter cette vitesse, nous nous sommes référés aux résultats des expériences de cisaillement. Pour chaque masse moléculaire, un temps terminal moyen a été extrapolé à partir des valeurs de τ_{ter} présentées en IV.2.1.3 et à l'aide des deux lois de superposition temps/température (paragraphe IV.2.1.1). Cela nous a permis de calculer le nombre de Weissenberg, $W_i = \dot{\epsilon} \tau_{\text{ter}}$ pour chaque vitesse. Ce paramètre est souvent considéré comme très caractéristique de la déformation. Les vitesses de déformation ont été choisies pour correspondre à des W_i entre 1 et 100.

Avant de présenter et commenter les résultats obtenus principalement lors des phases d'étirement puis de relaxation^d, nous tenons à insister sur un point : **c'est la première fois**, à notre connaissance, **qu'un polymère non-enchevêtré peut-être moulé et étiré** de la sorte. Sur le polystyrène, par exemple, de telles expériences ne peuvent être menées à bien car les échantillons, bien que trempés dans l'état vitreux, s'effritent à la sortie du moule. Ce n'est absolument pas le cas ici, ni pour le PMA-CH₃ nématique, ni pour le

^c La déformation est $\dot{\epsilon} t = \ln \lambda$.

^d Des expériences de recouvrance ont également été menées. Les résultats sont donnés en Annexe D.

PMA-MCH₃ isotrope. Même les échantillons des plus petites masses moléculaires (jusqu'à 65 monomères) ont pu être conservés à l'ambiante ou près de 0°C pendant plusieurs années. Nous reviendrons sur cette particularité par la suite (IV.4).

Une conséquence directe de cette nouveauté est qu'**un parallélisme complet avec les polymères linéaires n'a pas été possible**. Manquant de références, il nous a fallu innover pour analyser les résultats. Pour l'interprétation des courbes de contrainte enregistrées lors de l'étirement, nous avons choisi d'adapter une méthode proposée par Müller et coll.¹⁷ pour des chaînes enchevêtrées de polystyrène. Les résultats obtenus en cisaillement (temps terminaux et viscosités) ont servi de référence. Une fois le lien étirement / cisaillement établi, nous avons dégagé deux paramètres caractérisant la déformation des chaînes. Leur évolution avec les variables de l'étirement (température, vitesse de déformation ou masse moléculaire des échantillons) est ensuite discutée.

Rappelons que le principe des expériences de simple extension est résumé dans l'Annexe A.2.

IV.3.1- Lien avec le cisaillement

IV.3.1.1- Superposition temps/température

Nous avons tout d'abord cherché à vérifier que le principe de superposition temps/température observé dans les expériences de cisaillement de faible amplitude s'applique toujours ici. Cela correspond à s'assurer de la pertinence de la relation :

$$\sigma(\lambda(t), T_0, \dot{\epsilon}_0) = \sigma\left(\lambda(t), T_1, \frac{\dot{\epsilon}_0}{a_{T_1/T_0}}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Il n'est pas a priori évident que ce principe soit toujours vérifié lors d'une déformation non-linéaire. Des exemples classiques montrent qu'une forte déformation peut induire localement des modifications de la température de transition vitreuse ou une démixtion du polymère en fonction de la masse moléculaire¹⁸. De manière moins radicale, l'existence d'une phase organisée pourrait conduire à l'apparition de structures liées à l'écoulement susceptibles de modifier les temps élémentaires.

Par ailleurs, les facteurs de décalage ne sont pas connus pour des températures aussi basses que celles auxquelles se font les étirements (50, 55, 60 et 67°C) ; en effet, les expériences de cisaillement n'ont pas pu être effectuées en-dessous de 71,5°C. Nous avons

donc extrapolé les facteurs de décalage aux températures utilisées ici, à partir des dépendances arrhéniennes établies en IV.2.1.1.

Deux échantillons de masse donnée sont ensuite étirés : l'un à la vitesse $\dot{\epsilon}_0$ et à la température T_0 , l'autre à la vitesse $\dot{\epsilon}_0/a_{T_1/T_0}$ pour la température T_1 . Les courbes d'étirement reliant la contrainte au taux de déformation sont alors comparées (Fig.IV.9).

La correction de la vitesse est globalement satisfaisante (voire très bonne comme sur la Fig.IV.9 entre 55 et 60°C), mais il semble toutefois que le système soit légèrement plus ralenti que prévu à mesure que l'on se rapproche de T_g (cf entre 50 et 55°C sur la même figure). Cela n'est pas surprenant dans la mesure où la superposition temps/température est souvent mise en défaut très près de T_g (rappelons que $T_g = 44^\circ\text{C}$ pour le PMA-CH₃).

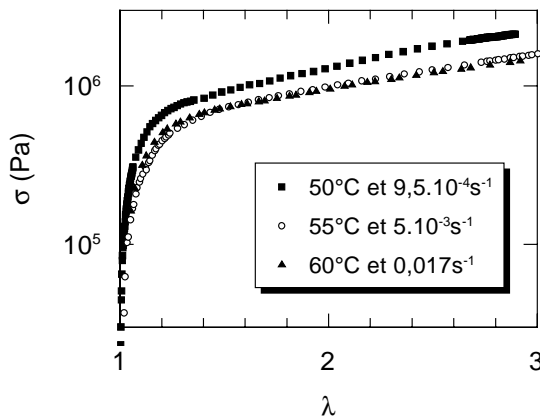


Fig.IV.9 **Essai de superposition temps/température des courbes d'étirement** (contrainte, σ , en fonction du taux de déformation, λ) pour un échantillon de PMA-CH₃ de masse 140 000.

Connaissant donc les a_{T/T_0} , nous pouvons calculer la viscosité et le temps terminal des chaînes à l'aide des lois IV.7 établies en cisaillement. Pour $T < 82^\circ\text{C}$:

$$\tau_{\text{ter}}(M_w, T) \cong 8,0 \cdot 10^{-16} M_w^{2,5} \times a_{T/82} \times a_{82/120} \quad (\text{IV.13a})$$

$$\eta_0(M_w, T) \cong 2,5 \cdot 10^{-4} M_w^{1,25} \times a_{T/82} \times a_{82/120} \quad (\text{IV.13b})$$

où $a_{82/120} \cong 53,7$ et $\log a_{T/82} \cong -37,9 + 13400 / T$ avec T en kelvins.

IV.3.1.2- Etirements à faible vitesse

Nous avons vu en Annexe A.3 qu'en régime linéaire, le cisaillement et l'extension permettent d'avoir accès aux mêmes grandeurs, telles que le module $G(t)$ ou la viscosité. Nous allons donc vérifier la cohérence de ces deux méthodes expérimentales dans notre étude en mesurant ce dernier paramètre en étirement, pour des nombres de Weissenberg inférieurs à un.

Après une période de croissance de la contrainte^e, l'écoulement atteint un régime stationnaire, $\sigma(t) = \sigma_0$ (voir Fig.IV.10). La hauteur du plateau doit alors correspondre à la viscosité de Trouton (voir Annexe A.3) :

$$\sigma_0 = 3 \eta_0 \dot{\epsilon} \tag{IV.14}$$

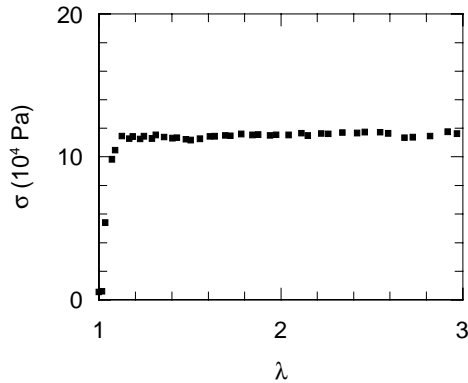


Fig.IV.10 **Régime stationnaire de la contrainte** pour un échantillon de $M_w = 40\ 000$ à la température de 60°C et pour un gradient de 0.017s^{-1} .

Pour des masses moléculaires comprises entre 25 000 et 100 000, les valeurs des viscosités ainsi mesurées à 60°C sont reportées dans le Tableau IV.5 et comparées aux viscosités limites à fréquence nulle calculées à partir du cisaillement par l'Eq.IV.13b. Compte tenu de la précision des expériences d'étirement pour des contraintes aussi faibles, **la cohérence entre les deux mesures est très satisfaisante.**

Tableau IV.5 Comparaison des viscosités mesurées en étirement et en cisaillement.

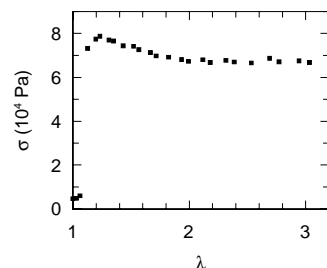
M_w	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	W_i	$\sigma_0/3\dot{\epsilon}$ (Pa.s)	η_0 (Pa.s)
25 000	0,03	0,03	$7,6 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^5$
40 000	0,017	0,08	$2,2 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
70 000	0,002	0,02	$4,7 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$
100 000	0,0008	0,02	$6,0 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$

Pour les masses moléculaires plus importantes, la vitesse $\dot{\epsilon}$ doit être très faible pour vérifier $W_i < 1$. La contrainte mesurée ($3\eta_0\dot{\epsilon}$) est donc également très faible et les limites de sensibilité du capteur de force sont rapidement atteintes. En effet, un simple calcul donne :

$$\text{si } \dot{\epsilon} \sim 1 / \tau_{\text{ter}} \text{ alors } \sigma_0 \sim \eta_0 \times \dot{\epsilon} \sim \eta_0 / \tau_{\text{ter}}$$

^e

Parfois la contrainte présente un "over-shoot" avant de se stabiliser à sa valeur stationnaire (voir ci-contre pour l'échantillon de $M_w = 25\ 000$, tiré à 0.03s^{-1}).



Dans les cas classiques : - si les chaînes sont enchevêtrées : $\eta_0 / \tau_{\text{ter}} \sim G = \text{constante}$
 - si elles ne le sont pas (ce qui est le cas ici) et en admettant une dynamique de Rouse alors $\eta_0 / \tau_{\text{ter}} \sim M / M^2 \sim 1 / M$. La contrainte diminue donc avec M.

IV.3.1.3- Résumé

Nous avons vérifié qu'il est possible d'établir un lien entre les expériences de cisaillement et d'étirement. D'une part, le principe de superposition temps/température est vérifié avec les mêmes facteurs de décalage dans les deux techniques. D'autre part, les viscosités mesurées en régime linéaire sont identiques avec les deux méthodes. Et finalement, les temps terminaux mesurés en cisaillement gardent leur sens en étirement : si $\dot{\epsilon} < 1 / \tau_{\text{ter}}$, alors il y a écoulement tandis que si $\dot{\epsilon} > 1 / \tau_{\text{ter}}$, il y a élasticité.

IV.3.2- Etirements à grande vitesse

IV.3.2.1- Allure et interprétation¹⁷ des courbes

Quand la vitesse de déformation correspond à un nombre de Weissenberg supérieur à un, la contrainte n'atteint pas de plateau mais continue à augmenter au-delà de $3\eta_0\dot{\epsilon}$ (Fig.IV.11).

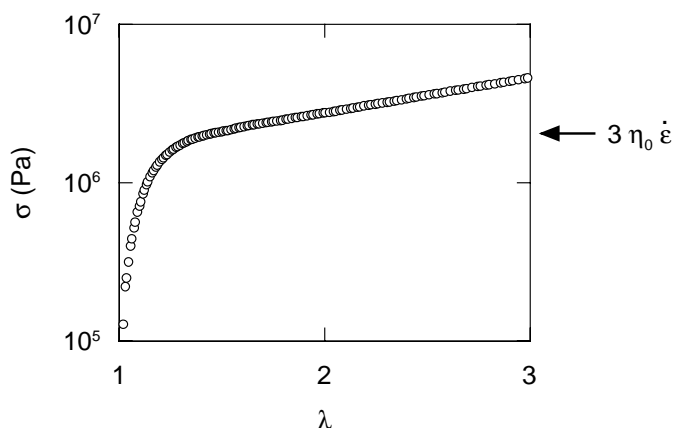


Fig.IV.11 **Croissance de la contrainte pendant l'étirement pour un nombre de Weissenberg supérieur à 1** ($M_w = 140\,000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ soit $W_i = 35$).

Cette courbe peut se comprendre comme résultant de la superposition de **deux comportements** (voir Fig.IV.12.a) :

- une composante de **dissipation visqueuse** qui intègre les temps caractéristiques τ tels que $\dot{\epsilon} \tau < 1$,

- une composante **élastique conservative** qui correspond aux échelles spatiales qui n'ont pas relaxé (temps caractéristiques tels que $\dot{\epsilon} \tau > 1$) et continuent à emmagasiner de l'énergie.

La première composante, après une courte période de croissance de la contrainte, devient indépendante de λ et s'exprime comme :

$$\sigma_1 = \bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0} (\dot{\epsilon}) \dot{\epsilon} \quad (\text{IV.15a})$$

où $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$ est une viscosité (donc en Pa.s).

La deuxième composante peut se modéliser par analogie avec la théorie de l'élasticité gaussienne des réseaux :

$$\sigma_2 = G (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (\text{IV.15b})$$

où G est un module élastique caractérisant la "force" du réseau ; il est relié au nombre, n_r , de monomères entre deux points de réticulation par :

$$G = \rho RT / m n_r \quad (\text{IV.16a})$$

où m est la masse molaire du monomère.

Dans le cas d'un fondu, il n'y a pas de distance fixe entre deux nœuds, mais nous pouvons introduire des nœuds fictifs, séparés par la distance sur laquelle la chaîne a relaxé la contrainte. En appelant n le nombre de monomères relaxés, nous avons :

$$G = \rho RT / m n \quad (\text{IV.16b})$$

Ainsi, si l'on représente $\sigma = f(\lambda^2 - 1/\lambda)$, nous nous attendons à obtenir des courbes telles que celles données par un simple calcul en Fig.IV.12b.

C'est bien ce que l'on observe expérimentalement (voir Fig.IV.13a). Remarquons que si l'échantillon est déformé jusqu'à des taux $\lambda > 3$, alors il apparaît un deuxième régime marqué par un net changement de pente (voir Fig.IV.13b). Plus précisément, la courbe devient une droite passant par l'origine, ce qui dans le cadre de l'analyse proposée ici, correspond à un réseau parfait. Cependant, les déformations de si grande amplitude n'ont pas été assez étudiées pour comprendre ce phénomène. Nous nous limiterons dans la suite aux cas où $\lambda \leq 3$.

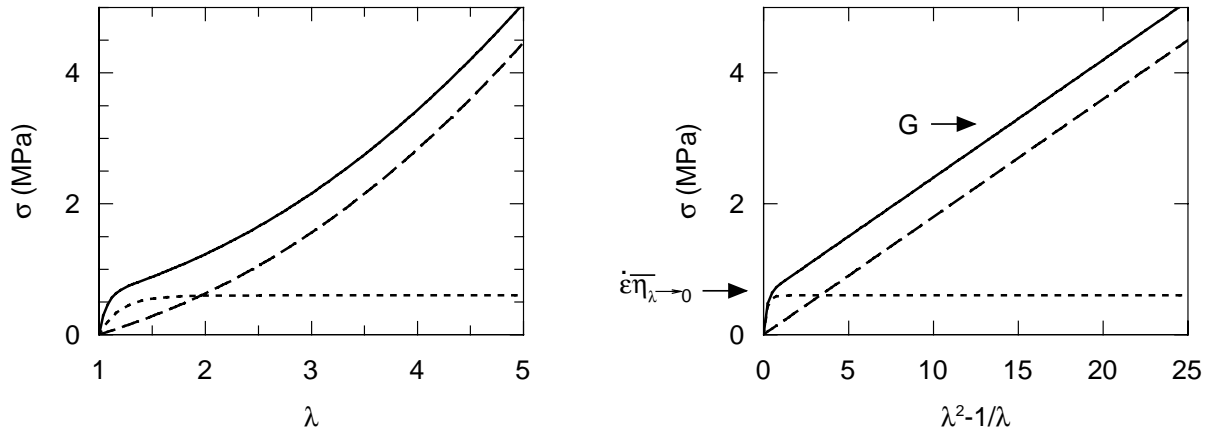


Fig.IV.12 **Modélisation de la contrainte** (trait continu) lors d'un étirement par la somme de deux composantes : une composante purement dissipative (pointillés serrés) et une composante purement conservative (pointillés larges). Dans la représentation b), la pente de la courbe dans la partie linéaire donne le module G et son ordonnée à l'origine donne la viscosité $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$.

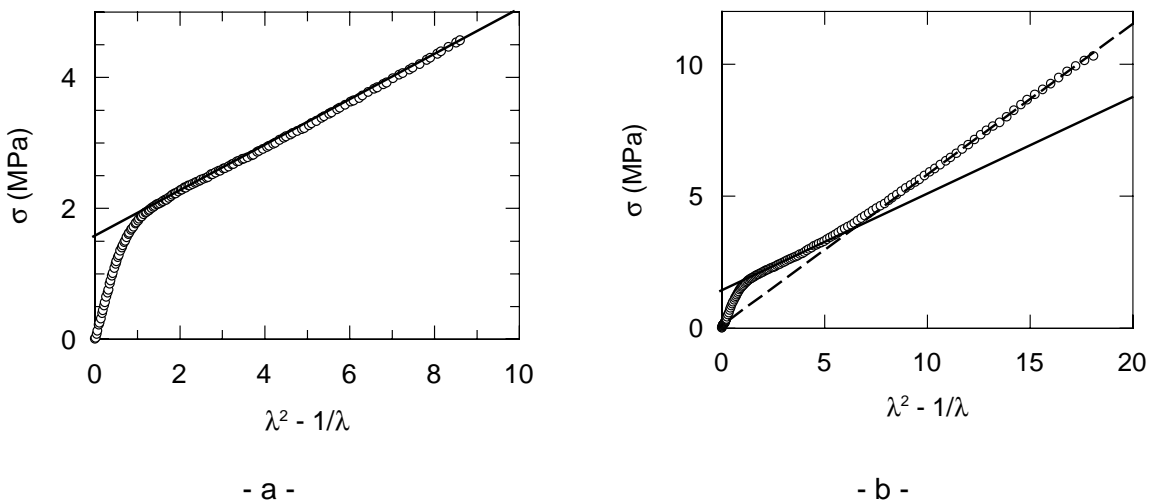


Fig.IV.13 **Variation expérimentale de la contrainte en fonction de $\lambda^2 - 1/\lambda$** pendant un étirement. (a) $M_w = 140\ 000$, $T = 50^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. (b) Avec un taux d'élongation plus grand, la contrainte présente une rupture de pente très nette ($M_w = 400\ 000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$).

Une telle interprétation des courbes de contrainte nous donne donc accès à deux paramètres caractérisant la déformation :

- une viscosité $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$

- un nombre de monomères n correspondant à la distance à l'intérieur de la chaîne sur laquelle la contrainte est relaxée.

Il est maintenant intéressant de comprendre comment ces deux paramètres vont dépendre des variables de l'étirement.

IV.3.2.2- Variations attendues

Les variables de l'étirement sont la température, la vitesse de déformation et la masse moléculaire de l'échantillon. En fait, la première variable peut tout de suite être éliminée, puisque nous avons vu que le principe de superposition temps/température s'applique à ces expériences. La température peut donc être remplacée par la vitesse. Il reste donc deux variables à considérer.

* *Influence de $\dot{\epsilon}$* : en première approche, quand la vitesse de déformation augmente, il y a moins de temps caractéristiques qui obéissent à $\dot{\epsilon} \tau < 1$ et donc plus qui obéissent à $\dot{\epsilon} \tau > 1$. On s'attend donc à ce que la composante visqueuse diminue et que la composante conservative augmente.

Plus précisément, si la loi de Cox-Merz est vérifiée, alors, compte-tenu de la loi de puissance du module complexe dans la zone de transition ($G^* \sim \omega^{0,60}$ soit $|\eta^*(\omega)| \sim \eta'(\omega) \sim \omega^{0,40}$), nous attendons une variation telle que :

$$\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}(\dot{\epsilon}) \sim \dot{\epsilon}^{-0,40}.$$

Par ailleurs, si les chaînes non-enchevêtrées suivent une dynamique de Rouse, alors une sous-unité de n monomères relaxe en un temps proportionnel à n^2 . Cela revient à dire que lorsque l'on déforme les chaînes à la vitesse $\dot{\epsilon}$ (qui correspond à un temps caractéristique de $1/\dot{\epsilon}$), **le nombre, n , de monomères dans une sous-chaîne relaxée devrait donc varier comme $\sqrt{1/\dot{\epsilon}}$.**

* *Influence de M_w* : à $W_i > 1$, la déformation excite des modes de temps caractéristiques suffisamment courts pour correspondre à des échelles spatiales plus petites que la chaîne. Dans le cadre des modèles usuels, la longueur globale de la chaîne ne devrait donc pas influencer sur ces modes. **Donc, $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$ et n devraient être indépendants de M_w .**

IV.3.2.3- Variations observées sur le PMA-MCH₃, un peigne en phase isotrope

Pour le PMA-MCH₃ non cristal-liquide, les mesures de rhéologie classique par cisaillement n'ont pas été réalisées. Nous n'avons donc pas connaissance des temps terminaux pour les différentes masses moléculaires. Par analogie avec le PMA-CH₃, nous avons choisi de travailler à même écart de T_g avec les mêmes vitesses de déformation.

Seule l'influence de la masse moléculaire a été testée sur ce polymère. Pour la vitesse $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, les résultats obtenus à 42°C (c'est-à-dire à T_g+10°C) pour M_w égal à 565 000, 375 000 et 205 000 sont reportés Fig.IV.14.

Comme attendu, il apparaît clairement que ces trois courbes sont confondues dans la limite des barres d'erreur.

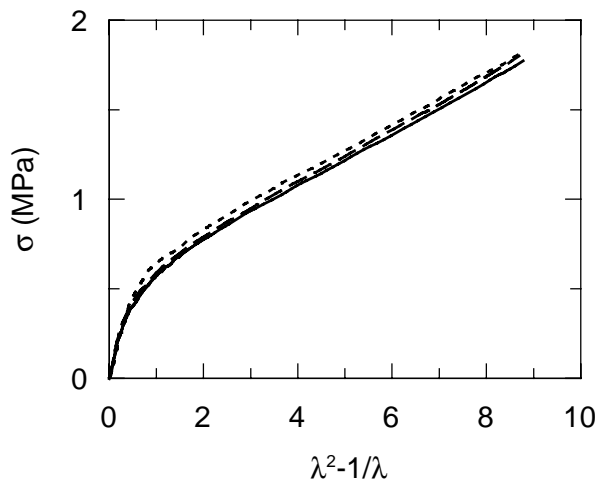


Fig.IV.14 **Influence de M_w sur la contrainte.** Courbes pour trois masses moléculaires : 565 000 (trait continu), 375 000 (pointillés larges) et 205 000 (pointillés serrés). Echantillons étirés à 42°C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Les paramètres $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$ et n sont donc identiques quelque soit M_w :

$$\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0} = 10^8 \text{ Pa.s}, G = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa et } n = 40 \text{ monomères.}$$

IV.3.2.4- Variations observées sur le PMA-CH₃, un peigne en phase nématique

Les résultats complets des étirement à 50°C pour les différentes masses moléculaires et vitesses sont reportés dans le Tableau IV.6. Nous allons maintenant les commenter.

Tableau IV.6 Paramètres déduits des courbes d'étirement à 50°C.

M_w	$\dot{\epsilon}$	$\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$	G	n	x^*	y^*
400	2.10^{-3}	$7,3.10^8$	$3,5.10^5$	17		
	$9,5.10^{-4}$	$9,0.10^8$	$2,4.10^5$	24		
260	$9,5.10^{-4}$	$5,0.10^8$	$1,85.10^5$	32		
140	5.10^{-3}	$3,2.10^8$	$3,2.10^5$	18		
	10^{-3}	$7,2.10^8$	$1,5.10^5$	40		
130	2.10^{-3}	$4,6.10^8$	$2,2.10^5$	27		
	$9,5.10^{-4}$	$5,4.10^8$	$1,5.10^5$	39		
75	5.10^{-3}	$3,7.10^8$	$2,1.10^5$	28		
	$9,5.10^{-4}$	$6,6.10^8$	$9,5.10^4$	62		

*L'avant-dernière colonne rend compte de la pertinence de la proportionnalité $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}(\dot{\epsilon}) \sim \dot{\epsilon}^x$ et la dernière de $1/\dot{\epsilon} \sim n^y$.

* *Influence de $\dot{\epsilon}$* : en première approche, la Fig.IV.15 montre que les contraintes varient bien comme prévu : lorsque $\dot{\epsilon}$ est augmentée, la composante visqueuse diminue tandis que la composante élastique augmente.

Attention : la Fig.IV.15 représente la viscosité élongationnelle, $\bar{\eta}^+ = \sigma / \dot{\epsilon}$.

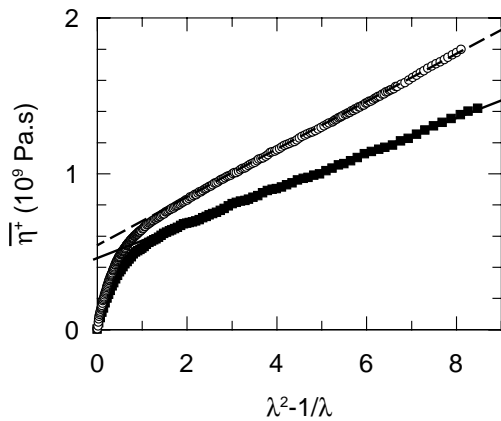


Fig.IV.15 Evolution de la **viscosité élongationnelle** lors de l'étirement ($M_w = 130\ 000$ à 50°C). Courbe obtenue pour $\dot{\epsilon} = 9,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (o) et $\dot{\epsilon} = 2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (■).

Une détermination précise des lois de variations de $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$ et de n avec $\dot{\epsilon}$ n'est pas possible puisque seules deux vitesses de déformation ont été appliquées à chaque échantillon. Nous pouvons néanmoins vérifier si les variations sont compatibles avec les prévisions.

Nous avons essayé (voir l'avant-dernière colonne du Tableau IV.6) de dégager une loi du type :

$$\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}(\dot{\epsilon}) \sim \dot{\epsilon}^x \quad (\text{IV.17})$$

L'exposant x , si exposant il y a (les valeurs sont assez différentes d'un M_w à l'autre), serait de l'ordre de -0.35 (moyenne des 4 valeurs numériques mesurées). Cela n'est pas très différent de $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}(\dot{\epsilon}) \sim \dot{\epsilon}^{-0.40}$ attendu pour la viscosité si la loi de Cox-Merz est vérifiée.

De même, nous avons testé une loi du même type pour n . Il apparaît cette fois clairement (voir dernière colonne du Tableau IV.6) que :

$$1 / \dot{\epsilon} \sim n^{2 \pm 0.1} \quad (\text{IV.18})$$

Les paramètres découlant de cette interprétation des données varient donc de manière classique pour une dynamique de Rouse. Si l'on continue à supposer que la dynamique de Rouse est valable jusqu'à la taille globale de la chaîne, il est possible d'extrapoler un temps terminal. Ce temps est l'inverse de la vitesse de déformation qui correspond à une chaîne relaxée entre ses extrémités, c'est-à-dire :

$$\tau_{\text{ter}} = 1 / \dot{\epsilon} (n = N) \quad (\text{IV.19})$$

Par exemple, pour le polymère de $M_w = 130\,000$, cela conduit à $\tau_{\text{ter}} = 72\,500\text{s}$ alors que la valeur extrapolée à 50°C à partir des expériences de cisaillement est 5900s ! L'imprécision sur la superposition temps/température lorsque l'on s'approche de la transition vitreuse (cf IV.3.1.1) n'explique pas un tel écart entre ces deux valeurs.

Il semble donc qu'il y ait une taille limite, au-delà de laquelle la dynamique de Rouse n'est plus vérifiée.

* *Influence de M_w* : l'évolution des courbes de contrainte avec la masse moléculaire est très différente de ce que nous attendons (pas d'influence de M_w) et que nous avons effectivement observé (voir Fig.IV.14) avec le PMA-MCH₃. Nous voyons, au contraire, en Fig.IV.16 qu'en phase nématique, partant d'une origine plus ou moins commune, les courbes se dispersent en éventail.

En fait, la viscosité $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$ **est grossièrement identique quelle que soit la masse moléculaire**. C'est la pente et donc la taille de la sous-chaîne relaxée qui varient fortement. Plus précisément, plus M_w est grand et plus n est petit. Autrement dit, **plus la chaîne est longue et plus la relaxation à une échelle donnée est lente**.

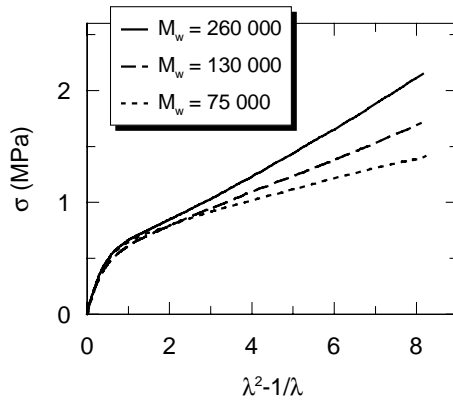


Fig.IV.16 **Effet de M_w sur la contrainte** lors de l'étirement (50°C): $M_w = 260\ 000$ (trait continu), $130\ 000$ (pointillé large) et $75\ 000$ (pointillé serrés). La vitesse de déformation est $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

IV.3.2.5- Résumé

L'interprétation des courbes de croissance de la contrainte lors de l'étirement donne accès à deux paramètres :

- une viscosité, $\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$
- le nombre, n , de monomères dans une sous-chaîne relaxée.

$\bar{\eta}_{\lambda \rightarrow 0}$ dépend des variables de l'étirement ($\dot{\epsilon}$ et M_w) de la façon attendue : elle est indépendante de M_w et sa dépendance avec $\dot{\epsilon}$ est compatible avec la loi de Cox-Merz.

En revanche, n a un comportement beaucoup moins classique. En phase nématique, ce nombre semble varier comme $1/\sqrt{\dot{\epsilon}}$ ce qui est caractéristique d'une dynamique de Rouse. Cependant, cette loi, mesurée à l'échelle de quelques dizaines de monomères, n'est pas compatible avec le comportement observé (en cisaillement) à l'échelle de la chaîne entière. De plus, en phase nématique, n dépend fortement de la masse moléculaire de la chaîne, ce qui n'est pas le cas en phase isotrope (pour le PMA-MCH₃).

IV.3.3- Relaxation de la contrainte

Une fois l'étirement terminé (quand $\lambda = 3$ est atteint), nous laissons les échantillons relaxer, c'est-à-dire que nous laissons la contrainte décroître en maintenant la déformation constante. C'est cette procédure qui est utilisée pour fabriquer les échantillons pour les mesures neutrons. Nous ne présentons ici que quelques-unes des courbes obtenues et seule leur *allure* est commentée. Une étude un peu plus complète en fonction des différents paramètres est donnée en Annexe E.

IV.3.3.1- Influence de M_w

La Fig.IV.17a montre les courbes de relaxation de la contrainte après l'arrêt de la déformation pour le PMA-MCH₃ non mésomorphe. On voit que ces courbes sont confondues aux temps courts. Cela est attendu puisque ces temps correspondent à des échelles spatiales plus petites que la chaîne. Ensuite, les courbes se dissocient. Cela est également attendu : les temps terminaux étant fonction de la masse moléculaire, leur effet se fait sentir plus tôt pour les chaînes les plus courtes.

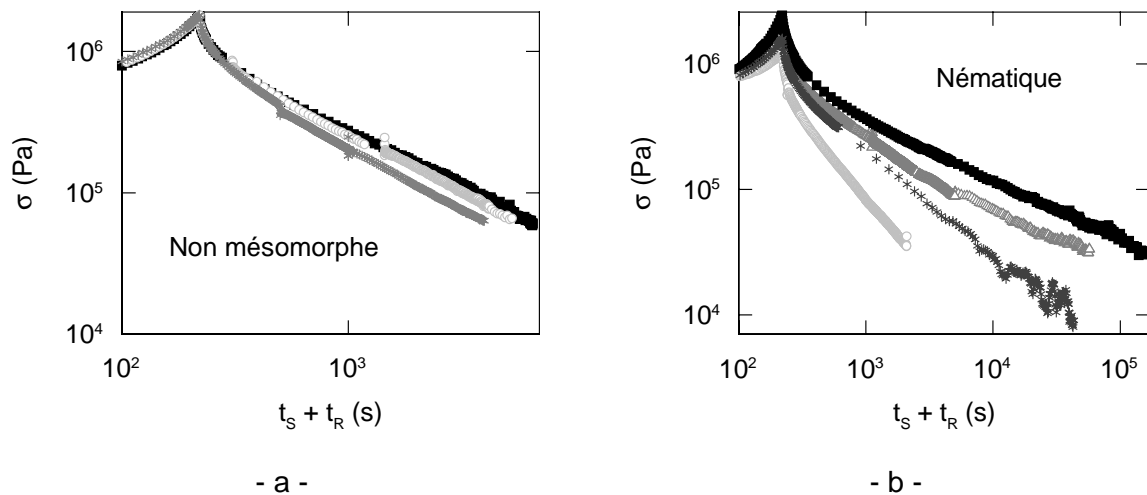


Fig.IV.17 **Effet de la masse moléculaire sur la relaxation** de la contrainte après étirement à $T_g + 10^\circ\text{C}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. (a) PMA-MCH₃ non mésomorphe à 42°C ; les masses moléculaires sont de haut en bas sur le graphe : 565 000, 375 000 et 205 000. (b) PMA-CH₃ nématique à 55°C ; les masses moléculaires sont de haut en bas sur le graphe : 400 000, 260 000, 140 000 et 75 000.

Au contraire, pour le PMA-CH₃ nématique (Fig.IV.17b), les courbes sont dissociées dès l'arrêt de l'étirement. Cela résulte de deux effets : d'une part, pendant l'étirement, les courbes de contrainte sont déjà différentes (nous avons vu en IV.3.2.4 que plus la masse moléculaire est grande et plus la contrainte est forte), d'autre part la relaxation est d'autant plus lente que M_w est grand. Ces deux effets ont, en fait, la même origine déjà mentionnée en IV.3.2.4 : **en phase nématique, la relaxation impliquant la chaîne dans son ensemble et qui ne devrait apparaître qu'aux temps longs influe sur la relaxation à l'échelle de quelques unités statistiques et donc sur les temps courts.**

IV.3.3.2- Durée de la relaxation

La contrainte peut, en théorie, s'écrire comme la somme d'exponentielles décroissantes :

$$\sigma(t) \propto \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_{\text{ter}}}\right) \quad (\text{IV.20})$$

où τ_{ter} est le temps terminal extrapolé à partir du cisaillement (voir Eq.IV.13).

Lorsque l'on trace $\ln\sigma = f(t_s + t_R)$, on s'attend donc, aux temps longs ($t_s + t_R > \tau_{\text{ter}}$), à obtenir une droite de pente $-\tau_{\text{ter}} / 2$. Cela n'est, en fait, pas du tout le cas en phase nématique^f : la contrainte continue de décroître bien après τ_{ter} (jusqu'au-delà de $\tau_{\text{ter}} \times 10$) sans atteindre une décroissance en simple exponentielle (voir en Fig.IV.18).

Il semble donc que la relaxation soit très ralentie lors des déformations non-linéaires.

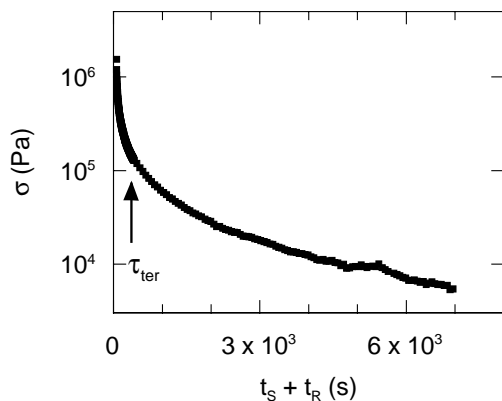


Fig.IV.18 **Relaxation de la contrainte** en échelle semi-log après étirement à vitesse de déformation constante ($M_w = 140\,000$, $T = 60^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,017\text{s}^{-1}$ soit $W_i \approx 7$). Le temps terminal obtenu à partir du cisaillement est de 400s.

IV.4- Bilan

Avant d'aborder l'étude de la déformation par diffusion de neutrons aux petits angles, il nous fallait connaître les temps caractéristiques des chaînes. Nous voulions également savoir si la rhéologie classique comme le cisaillement pouvait se relier aux extensions uniaxiales de grande amplitude que nous utilisons pour les neutrons. Mais, en fait, cette étude en fonction de la masse moléculaire ne nous a pas seulement permis de mesurer les temps terminaux et les facteurs de décalage de la superposition temps/température. Nous

avons conduit une véritable étude macroscopique de la déformation qui a mis en évidence des comportements très originaux tant dans les phases nématique qu'isotrope.

Les déformations de **faibles amplitudes** en phase isotrope ont montré que la masse entre enchevêtrements est très grande. Par conséquent, la plupart des échantillons utilisés dans cette étude ne sont pas enchevêtrés. **Cependant, le comportement observé pour ces chaînes ne correspond pas au modèle de Rouse** (les dépendances avec la masse moléculaire de la viscosité et du temps terminal ne sont pas celles attendues). Il semble également que les chaînes montrent une certaine élasticité qui ne peut pas être uniquement expliquée par les enchevêtrements quand il y en a (hauteur anormale du plateau caoutchoutique). Nous avons donc émis l'hypothèse de **l'existence d'une sorte de réseau transitoire, lié à des interactions entre dents du peigne et conduisant à la création d'animaux élastiques** dans le fondu. Cette idée est relayée par d'autres observations telles que la loi de puissance ($G^* \sim \omega^u$ avec $u = 0,60$) dans la zone de transition ou la grande dispersion des temps terminaux. Par ailleurs, **l'interaction nématique ne semble pas jouer de rôle dans ces expériences de cisaillement de faible amplitude** (le principe de superposition temps/température est vérifié à travers la transition).

Les déformations de **grande amplitude** confirment le comportement original des polymères en peigne par rapport aux polymères linéaires usuels. En premier lieu, il est possible d'étirer des films de polymères non enchevêtrés, ce qui est, à notre connaissance, nouveau. Les échantillons présentent donc une cohésion qui n'est pas habituelle lorsque les chaînes ne sont pas enchevêtrées. D'autre part, il semble qu'à l'échelle de quelques dizaines de monomères, la dynamique soit rousienne⁹. Finalement, lorsque la déformation est assez importante (au-delà de $\lambda = 3$), la contrainte devient purement élastique. **Ces trois observations confortent l'idée d'un réseau transitoire. Entre deux nœuds temporaires (éloignés de quelques dizaines de monomères), la chaîne se conduit comme une chaîne libre, au-delà, elle se comporte comme un système élastique.**

Par ailleurs, **dans ces déformations non-linéaires, l'interaction nématique modifie considérablement la dynamique des chaînes.** Celle-ci devient plus **coopérative** : la relaxation à courte distance du peigne nématique dépend de la relaxation de la chaîne entière. De plus, la décroissance de la contrainte après déformation est **beaucoup plus lente** qu'elle n'était dans les expériences de cisaillement.

^f Pour le PMA-MCH₃, donc en phase isotrope, nous n'observons pas non plus de décroissance en simple exponentielle, même pour des contraintes assez faibles. Mais, la rhéologie classique n'ayant pas été faite, nous ne connaissons pas les temps terminaux des chaînes et ne pouvons conclure.

⁹ Précisons toutefois que cette partie de l'étude n'a été faite qu'en phase nématique.

Nous pouvons nous interroger sur le fait que le temps de retour à un état non contraint après un étirement ne soient pas compatibles avec les temps terminaux mesurés en cisaillement. Cela est d'autant plus surprenant que nous avons montré que **l'étirement et le cisaillement sont équivalents aux niveaux des viscosités, des facteurs de décalage de la superposition temps/température et même du temps terminal lors de l'étirement** (nous avons noté la différence de comportements entre $\dot{\epsilon} < 1 / \tau_{\text{ter}}$ et $\dot{\epsilon} > 1 / \tau_{\text{ter}}$).

En fait, dans l'approche utilisée pour l'analyse des courbes d'étirement, Müller et coll. avaient déjà souligné¹⁷ que les deux types d'expériences diffèrent par le deuxième terme de la décomposition :

$$\sigma = \eta^+ (\dot{\epsilon}) \dot{\epsilon} + \mathbf{G} (\lambda^2 - 1/\lambda)$$

Dans les expériences de cisaillement, à cause de la vorticité, ce deuxième terme, qui rend compte de l'orientation des chaînes, ne joue qu'un petit rôle. Mais ce n'est plus le cas en étirement. Nos résultats en élongation montrent donc qu'il devient nécessaire, pour avancer dans la compréhension de ce système, **d'étudier plus précisément les propriétés d'orientation des chaînes et des mésogènes**. C'est la question qu'aborde le chapitre suivant.

REFERENCES

-
- ¹ V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, soumis à *Macromolecules*.
- ² J.D. Ferry, "Viscoelastic properties of Polymers", 3^{ème} édition, Wiley, 1980.
- ³ L. Hilliou, Thèse de l'Université de Strasbourg, 1996.
- ⁴ R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.* **187**, 1727 (1987).
- ⁵ R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, *Liq. Cryst.* **13**, 233 (1996).
- ⁶ R.M. Kannan, J.A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, *Macromolecules* **26**, 2050 (1993).
- ⁷ P. Fabre, M. Veyssie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **4**, 99 (1987).
- ⁸ S.F. Rubin, R.M. Kannan, J.A. Kornfield, C. Boeffel, *Macromolecules* **28**, 3521 (1995).
- ⁹ T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi, *Macromolecules* **3**, 116 (1970).
- ¹⁰ A.V. Tobolsky, *J. Appl. Phys.* **27**, 673 (1956).
- ¹¹ J.L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2109 (1994).
- ¹² G. Marin, Thèse d'Etat de l'Université de Pau, 1975.
- ¹³ P. Cassagnau, Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1988.

¹⁴ L.G. Baxandal, *Macromolecules* **22**, 1982 (1989).

¹⁵ L. Leibler, M. Rubinstein, R.H. Colby, *Macromolecules* **24**, 4701 (1991).

¹⁶ C. Picot, R. Duplessix, D. Decker, H. Benoit, F. Boué, J.P.Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, M. Nierlich, A.J. de Vries, P.Pincus, *Macromolecules* **10**, 436 (1977).

¹⁷ R. Müller, D. Froelich, Y.H. Zang, *J. of Polym. Sci.* **25 B**, 295 (1987).

¹⁸ F. Brochard-Wyart, P.G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **306**, II, 699 (1988).

V. PROPRIETES MICROSCOPIQUES

V.1- PREMIÈRES OBSERVATIONS	93
V.1.1- Mode opératoire et représentation des données de diffusion de neutrons	93
V.1.2- Allure des courbes expérimentales	95
V.2- LE PMA-MCH₃, UN POLYMÈRE EN PEIGNE ÉTIRÉ EN PHASE ISOTROPE	96
V.2.1- Premiers résultats directs	97
V.2.1.1- Les échantillons de PMA-MCH ₃	97
V.2.1.2- Mesure des rayons inertiels	98
V.2.1.3- Mesure directe de la perte d'affinité	99
V.2.1.4- Superposition (q, t) de l'intensité diffusée	101
V.2.2- Ajustement du facteur de forme du squelette par un modèle	104
V.2.2.2- L'ajustement	106
V.2.2.3- Résultats	107
V.2.3- Résumé	110
V.3- LE PMA-CH₃, UN POLYMÈRE EN PEIGNE ÉTIRÉ EN PHASE NÉMATIQUE	111
V.3.1- Analyses directes	111
V.3.1.1- Les échantillons de PMA-CH ₃	111
V.3.1.2- Mesure des rayons inertiels	112
V.3.1.3- Mesure directe de la pseudo-affinité	113
V.3.2- Orientation des mésogènes	114
V.3.2.1- Obtention et traitement des données de diffusion des rayons-X	114
V.3.2.2- Résultats	117
V.3.2.3- Bilan	120
V.3.3- Ajustement du facteur de forme du squelette par le modèle fantôme	120
V.3.3.1- Résultats complets	121
V.3.3.2- Déformation immédiatement après l'étirement	123
V.3.3.3- Influence des différents paramètres sur p	124
V.3.3.4- Superposition temps/température des conformations	126
V.3.3.5- Détermination d'un temps de relaxation	128
V.3.4- Résumé	130
V.4- BILAN	131

V. PROPRIETES MICROSCOPIQUES

La rhéologie présentée au chapitre précédent a mis en évidence certaines caractéristiques de la déformation des chaînes de polymère en peigne tant en phase nématique qu'en phase isotrope. Cependant, ces observations sont globales, elles rendent compte simultanément des comportements de la chaîne principale et des groupes pendants. Nous allons maintenant séparer ces deux contributions.

Nous avons vu au Chapitre III que la diffusion de neutrons aux petits angles permet d'observer sélectivement la conformation de la chaîne principale. Nous allons ici utiliser cette technique pour suivre l'évolution de la conformation au cours de la relaxation après une déformation. En phase isotrope, l'échelle d'observation des neutrons devrait nous donner des informations sur la taille des animaux tandis que l'influence de l'interaction nématique devrait apparaître dans la comparaison des résultats pour les deux isomères.

Après avoir présenté le mode opératoire et les premiers résultats très frappants qui différencient bien le PMA-MCH₃ non mésomorphe du PMA-CH₃ nématique, nous traiterons plus en détail, dans deux paragraphes différents, les cas des deux isomères.

Nous avons été également amenés à observer sélectivement l'orientation des mésogènes par diffusion des rayons-X. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que l'anisotropie du milieu pouvait être à l'origine des comportements originaux observés pendant la relaxation. Le mode opératoire et les résultats des expériences de RX seront présentés dans le paragraphe concernant le PMA-CH₃.

V.1- Premières observations

V.1.1- Mode opératoire et représentation des données de diffusion de neutrons

* *Acquisition et traitement des données* : la conformation des chaînes est suivie au cours de leur relaxation après une déformation. Nous utilisons, pour la déformation et la relaxation, le mode opératoire présenté au chapitre précédent (voir IV.1.2) : une éprouvette est étirée à la température T à vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ constante jusqu'à un taux de déformation λ (**généralement $\lambda = 3$**) atteint en un temps t_S . La longueur de l'éprouvette est alors maintenue constante et, toujours à la température T , on laisse la contrainte relaxer pendant un temps t_R . L'échantillon est alors trempé, en l'amenant en quelques secondes en dessous de sa température de transition vitreuse, puis placé sur le spectromètre. Les

conditions de mesure et de traitement des données (regroupement, extraction de l'intensité absolue) sont celles présentées au Chapitre III. Notons que l'anisotropie du signal implique des acquisitions très longues (de l'ordre de 12 heures) pour avoir une statistique suffisante. Nous obtenons ainsi, pour un temps de relaxation total $t_S + t_R$, les variations de l'intensité absolue diffusée dans les directions parallèle ($I_{//}$) et perpendiculaire à l'étirement (I_{\perp}) en fonction de q . L'échantillon est alors remis sous contrainte dans les mâchoires à la même température qu'avant la trempe et laissé à relaxer jusqu'à un nouveau temps total $t_S + t_R$, trempé, puis à nouveau étudié par DNPA^a. En opérant ainsi jusqu'à relaxation totale de la contrainte (ou tout du moins jusqu'aux limites de sensibilité du capteur de force), nous établissons la **cinétique de la relaxation** de la conformation des chaînes.

* *Représentation de l'intensité diffusée* : la représentation choisie est celle de Kratky, $q^2 I(q)$. Comme nous l'avons déjà vu Chapitre III, cette représentation permet de mieux voir l'évolution du facteur de forme aux vecteurs de diffusion intermédiaires. Pour une chaîne gaussienne dans les trois directions, on obtient un plateau aux grandes valeurs de q . Dans le cas d'un échantillon déformé, l'aspect de cette courbe dépend de la direction de diffusion, c'est-à-dire de l'angle θ entre \vec{q} et la direction d'étirement.

La déformation est **totale** **affine** si la déformation macroscopique de l'échantillon (son taux de déformation λ) se répercute telle quelle à toutes les échelles. Donc, tout point dont la position est repérée par un vecteur \vec{r} se déplace en \vec{r}' tel que :

$$\vec{r}' = \vec{E}\vec{r} \quad \text{où } \vec{E} \text{ est le tenseur de déformation } \vec{E} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{\lambda} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix} \quad (\text{V.1})$$

Dans l'équation de Debye de la chaîne gaussienne ($P(q) = D(X) = 2/X^2 (e^{-X} - 1 + X)$), cela revient à poser $X = \alpha^2 q^2 R_g^2$ où $\alpha^2 = \lambda^2 \cos^2\theta + 1/\lambda \sin^2\theta$. La valeur de q à laquelle l'intensité diffusée rejoint un plateau ainsi que la hauteur de ce plateau dépendent de θ (voir Fig.V.1). Dans la direction parallèle à l'étirement ($\theta = 0$), le plateau vaut : $q^2 NP_{//}(q) = 12 / a^2 \lambda^2$ et dans la direction perpendiculaire ($\theta = \pi/2$) : $q^2 NP_{\perp}(q) = 12\lambda / a^2$.

Un tel type de courbes, et donc une déformation affine jusqu'à des petites distances, peut être approché¹ lorsque l'on étire rapidement des éprouvettes de polystyrène et qu'on les analyse juste après la déformation. Les courbes d'iso-intensités, par exemple, sont bien des

^a Généralement, nous travaillons de façon alternée avec deux éprouvettes de même masse moléculaire dans des conditions identiques. Cela permet de diminuer le nombre de remises sous tension et de vérifier la reproductibilité des mesures.

ellipses de demi-axes a_{\perp} et a_{\parallel} tels que $a_{\perp} / a_{\parallel} = \lambda^{3/2}$, et ce, jusqu'à des q assez grands (quelques 10^{-2} \AA).

Cependant, dès qu'on laisse le temps à la contrainte de relaxer un petit peu, les intensités diffusées s'éloignent nettement de ce modèle simpliste et le " plateau gaussien " disparaît (voir Fig.V.1) : $q^2 I_{\parallel}$ augmente continûment quand q augmente, tandis que $q^2 I_{\perp}$ augmente d'abord puis décroît. La signification de ces deux variations est la même : dans les deux directions, au départ, pour les petits q , la déformation est affine et donc les courbes suivent celles en pointillés. Ensuite quand q augmente, on change de régime de déformation : plus l'échelle spatiale diminue et plus la relaxation est rapide donc plus on se rapproche de la configuration non déformée. En direction parallèle, la courbe continue donc à croître, tandis qu'en perpendiculaire, elle doit décroître. Cela est en accord avec la limite de la liaison chimique où il n'y a plus de déformation. C'est la **perte d'affinité**.

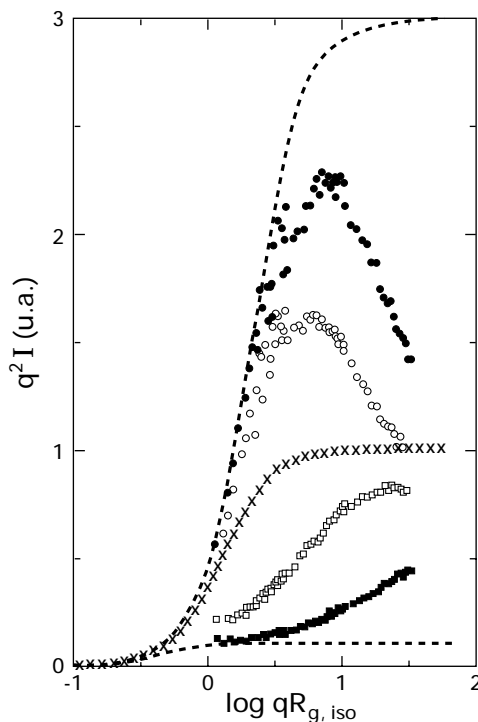


Fig.V.1 **Représentation de Kratky de l'intensité diffusée en direction parallèle (carrés) et perpendiculaire (cercles) à l'étirement pour du polystyrène** ($M_w = 770\ 000$, $\lambda = 3$ et $T = 117^\circ\text{C}$). Temps de relaxation : 10s (symboles pleins) et 130 000s (symboles creux). Les croix représentent l'échantillon non déformé et les pointillés, l'échantillon déformé totalement affinement. Courbe extraite de la référence 4.

V.1.2- Allure des courbes expérimentales

La Fig.V.2 montre, pour chaque polymère (le PMA-MCH₃ isotrope et le PMA-CH₃ nématique), deux couples de courbes (parallèlement et perpendiculairement à l'étirement) correspondant à deux temps de relaxation à $T_g + 10^\circ\text{C}$. Nous voyons tout de suite que le comportement aux grands q de l'intensité diffusée par les chaînes nématiques et isotropes est très différent. **Le retour vers la conformation non déformée est beaucoup plus lent (si retour il y a) pour le PMA-CH₃ nématique.** Par ailleurs, la mesure des rayons inertiels

dans les deux directions **pour les deux polymères** montre que, même immédiatement après l'étirement (c'est-à-dire pour $t_R = 0$), **le taux de déformation des chaînes est nettement inférieur à celui de l'échantillon²**. Par exemple, pour l'échantillon correspondant à la Fig.V.2b ($M_w = 260\ 000$) dont le rayon inertiel non déformé est :

$$R_{iso} = R_g / \sqrt{3} = 42,1\text{\AA}$$

nous obtenons :

$$R_{\perp} = 29,8\text{\AA} \text{ soit } \lambda_{R_{\perp}} = 2,0 \text{ au lieu de } 3,0.$$

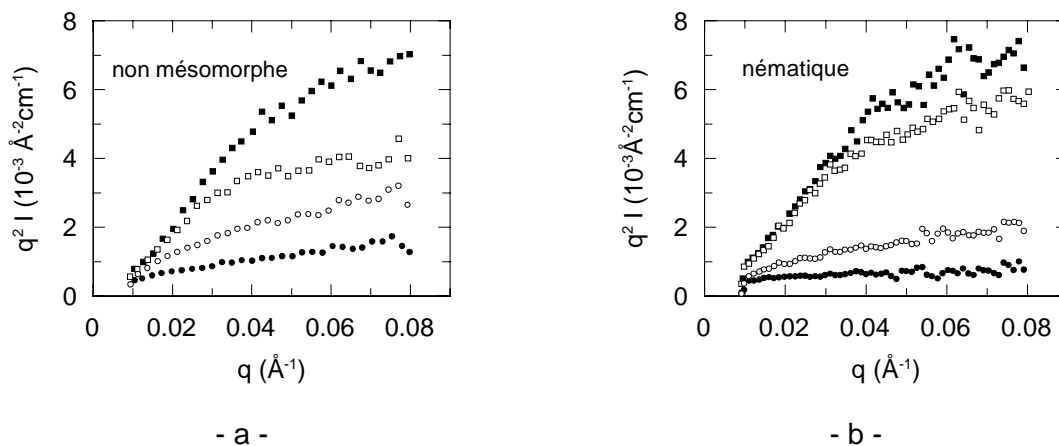


Fig.V.2 **Intensité diffusée** dans les directions perpendiculaire (carrés) et parallèle (cercles) à l'extension pour les isomères non mésomorphe (a) et nématique (b). Les mesures sont effectuées après 240s (symboles pleins) et 5000s (symboles creux) de relaxation à $T_g + 10^\circ\text{C}$.

Dans la suite, nous allons essayer de comprendre l'origine de ces deux observations originales et de voir comme nous pouvons les relier aux propriétés macroscopiques rapportées dans le chapitre précédent.

V.2- Le PMA-MCH₃, un polymère en peigne étiré en phase isotrope

Nous avons choisi de rapporter d'abord les résultats obtenus sur le PMA-MCH₃ non mésomorphe. En effet, celui-ci permet de comprendre la relaxation d'un polymère en peigne, sans que l'ordre nématique n'intervienne. Cependant, au cours de ce travail, ce polymère n'a été étudié qu'après le PMA-CH₃ nématique et de manière moins complète faute de temps. Cela explique les lacunes dans cette série de résultats (seules deux masses moléculaires ont été étudiées à une ou deux températures). Par ailleurs, pour pouvoir comparer les deux séries d'expériences, nous avons appliqué les mêmes vitesses de déformation pour les deux isomères à même écart de T_g .

V.2.1- Premiers résultats directs

V.2.1.1- Les échantillons de PMA-MCH₃

Ce sont les mêmes que ceux utilisés au Chapitre III. Rappelons que ce polymère ne présente **pas** de phase cristal-liquide. Le Tableau V.1 redonne les masses moléculaires et polymolécularités des deux échantillons étudiés à l'état déformé. Il précise également les vitesses et températures choisies pour les étirements et les temps de relaxation auxquels ont été faites les mesures. Les échantillons ne sont jamais trempés juste après leur étirement ; un temps de relaxation, même minime, est toujours imposé pour laisser à la contrainte le temps de devenir bien homogène dans l'échantillon. Cela permet également d'effacer l'effet des petits à-coups mécaniques qui interviennent aux temps très courts.

Tableau V.1 Caractéristiques des échantillons de PMA-MCH₃.

M_w	I_w	T (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	$t_s + t_R$ (s)	R_{\perp} (Å)	λ_{RL}		
375 000	1,13	42	$5 \cdot 10^{-3}$	241	36	2		
				500	37	1,9		
				1100	41	1,6		
				2000	39	1,7		
				5000	43	1,4		
205 000	1,17	37	$9,5 \cdot 10^{-4}$	1160	24	2,5		
				1600	25	2,2		
				4300	30	1,6		
				7000	29	1,7		
				10000	28	1,8		
		42	$5 \cdot 10^{-3}$	42	$5 \cdot 10^{-3}$	240	27	1,9
						500	27	2
						1000	29	1,7
						2000	33	1,3
						4000	33	1,3

Le tableau indique également les températures et vitesses de déformation utilisées. Les valeurs du rayon inertiel en direction perpendiculaire à l'étirement et du taux de déformation correspondant (voir paragraphe suivant) sont aussi reportées. R_{\perp} est mesuré à $\pm 5\%$ près.

Remarque sur les valeurs des temps terminaux : nous n'avons pas mesuré les temps terminaux de ce polymère par manque de temps. Néanmoins, **à 42°C, nous pouvons en faire une estimation**. En effet, à cette température, les courbes de contraintes lors de l'étirement sont semblables à celles du PMA-CH₃ à 55°C. Les temps monomériques doivent donc être du même ordre de grandeur. Nous pouvons donc, en première approximation, appliquer les mêmes relations $\tau_{ter}(M_w)$ pour les deux polymères à $T_g + 10^\circ\text{C}$. Donc, τ_{ter} doit être de l'ordre de 3000s, pour $M_w = 375\ 000$ et de l'ordre de 650s, pour $M_w = 205\ 000$.

V.2.1.2- Mesure des rayons inertiels

* *Méthode* : seule la mesure de R_{\perp} , le rayon inertiel dans la direction perpendiculaire à l'étirement, peut être faite directement. En effet, en première approximation, les dimensions des chaînes deviennent λR_{iso} en direction parallèle et $R_{\text{iso}}/\sqrt{\lambda}$ en perpendiculaire. Dans le premier cas, la condition $q\sqrt{3}R_{\parallel} < 1$ nécessaire pour être dans le domaine de Guinier ne peut donc pas être satisfaite avec le domaine de q choisi pour nos mesures ($10^{-2} - 8.10^{-2}\text{\AA}^{-1}$).

Les données obtenues au cours d'une même série de mesures neutrons (mêmes réglages et étalonnages de PAXY) pour des échantillons de M_w donné sont tracées sous forme $1/I = f(q^2)$ sur un même graphe. Une origine $1/I(0)$ commune peut donc être ainsi déterminée. Une fois cette origine fixée, nous pouvons mesurer la pente des courbes avec une plus grande précision.

* *Résultats* : les valeurs du rayon inertiel, R_{\perp} , et du rapport $\lambda_{R_{\perp}} = (R_{\text{iso}} / R_{\perp})^2$, correspondant au taux de déformation à l'échelle globale de la chaîne pour tous les échantillons analysés sont reportées dans le Tableau V.1 ci-avant. L'incertitude assez élevée de 10% provient notamment du passage d'un échantillon à un autre (nous rappelons que, pour un ensemble de paramètres donnés, nous utilisons un couple d'échantillons) et d'une série d'expériences neutrons à une autre (avec des étalonnages différents).

* *Commentaires* : des lignes directrices peuvent néanmoins être dégagées. Tout d'abord, pour une température et une vitesse de déformation données, la déformation de la chaîne de différentes masses moléculaires est identique juste après l'étirement ($t_R \approx 0$) : à 42°C, pour une vitesse de 5.10^{-3}s^{-1} , le taux de déformation est environ de 1,9 pour $M_w = 375\ 000$ ou $205\ 000$. Cela est en parfait accord avec les données macroscopiques obtenues lors des mesures de contraintes en cours d'étirement. Nous avons, en effet, vu (cf Fig.IV.14 du paragraphe IV.3.2.3) que les courbes de contraintes se superposent parfaitement.

Par ailleurs, les chaînes de masse moléculaire 205 000 sont manifestement moins déformées à 42°C qu'à 37°C, même juste après l'étirement. Cela n'est pas très surprenant ; en effet, comme nous l'avons déjà dit, les vitesses de déformation ont été choisies pour respecter la loi de superposition temps/température du **PMA-CH₃**. Les facteurs de décalage pour passer de $T_g + 5^\circ\text{C}$ à $T_g + 10^\circ\text{C}$ n'ont pas, a priori, de raison d'être identiques pour les deux isomères (nous pouvons d'ailleurs vérifier que les courbes de contrainte lors de l'étirement à 37°C et 42°C ne se superposent pas).

Cependant, la valeur même du taux de déformation n'est pas celle attendue, puisque le taux de déformation macroscopique imposé à l'échantillon est de 3. La déformation des chaînes est donc moindre (de 30%) que celle de l'échantillon. Dans un premier temps, nous pouvons penser que cela est dû à une relaxation très rapide de la chaîne pendant les premières secondes après l'étirement. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point par la suite (voir par exemple en V.2.1.3).

Finalement, une fois passées les premières minutes de relaxation, le retour de la conformation vers un état non déformé (augmentation de R_{\perp}) est légèrement plus lent pour la plus grande masse moléculaire. Une fois encore, cela correspond à l'allure des courbes de contraintes lors de la relaxation qui chutent d'autant plus vite que les chaînes sont courtes (voir Fig.IV.17a du paragraphe IV.3.2.5).

V.2.1.3- Mesure directe de la perte d'affinité

* *Pourquoi* : les rayons de giration reportés au paragraphe précédent nous donnent des informations sur la relaxation de la chaîne dans son ensemble, mais nous n'avons aucune indication sur ce qui se passe **à l'intérieur** de la chaîne. Pour en savoir plus, nous pouvons nous intéresser au domaine intermédiaire ($qR_g > 3$). Dans ce domaine, il est possible d'utiliser, pour la conformation de la chaîne, un modèle qui présuppose une certaine forme. C'est ce que nous ferons par la suite (voir paragraphe V.2.2). Mais, il est également possible, sans modèle, de mesurer **directement** ce qui se passe dans le domaine intermédiaire (ou du moins, après le domaine de Guinier).

* *Comment* : nous pouvons, en effet, estimer un "taux de déformation local" à partir des courbes d'iso-intensités des figures de diffusion. Nous avons vu (cf paragraphe V.1.1) que dans le cas d'une déformation totalement affine, les courbes d'iso-intensités sont des ellipses telles que le rapport des axes perpendiculaire/parallèle vaut $\lambda \times \sqrt{\lambda}$. Nous pouvons appliquer le même principe (voir Fig.V.3) aux données regroupées $I(q)$. Les valeurs de q_{\parallel} et q_{\perp} des vecteurs de diffusion correspondant à une intensité donnée sont mesurées. S'il est identique quelque soit q , le rapport $\lambda_q = (q_{\perp} / q_{\parallel})^{2/3}$ donne le taux de déformation de la chaîne ; s'il varie avec q , λ_q reflète en quelque sorte un *taux de déformation local*, à l'échelle considérée.

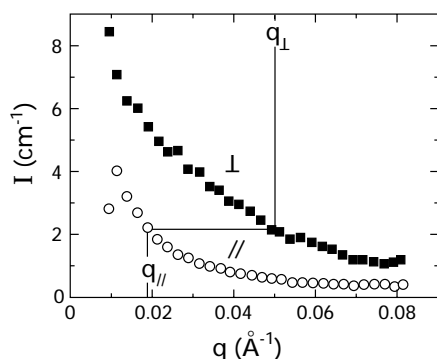


Fig.V.3 **Méthode pour obtenir le rapport $(q_{\perp}/q_{\parallel})^{2/3}$ qui donne le taux de déformation local de la chaîne.** q_{\parallel} et q_{\perp} sont les vecteurs de diffusion correspondant à la même intensité diffusée en directions parallèle et perpendiculaire.

* **Résultats** : les valeurs des rapports λ_q obtenues pour la relaxation à 42°C du PMA-MCH₃ de $M_w = 375\ 000$ étiré à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ sont reportés dans le Tableau V.2 ci-dessous.

Tableau V.2 Valeurs de $\lambda_q = (q_{\perp} / q_{\parallel})^{2/3}$ pour les temps de relaxation $t_S + t_R$ (s) et différents q_{\perp} (Å^{-1})

	240	500	1100	2000	5000
0,03	2,08	2,08	1,66	1,64	1,41
0,04	2,12	2,01	1,64	1,64	1,33
0,05	2,06	1,95	1,56	1,53	1,23
0,06	2,06	1,90	1,57	1,49	1,23
0,07	2,06	1,85	1,51	1,44	1,17
0,08	2,01	1,81	1,47	1,37	1,04
λ_{\perp}	2,0	1,9	1,5	1,7	1,4

Le tableau rappelle le taux de déformation, $\lambda_{R_{\perp}}$, calculé à partir du rayon inertiel.

Ce que nous pouvons remarquer en premier, c'est que ces valeurs de déformation locale sont voisines, aux petits q , de celles déduites des rayons de giration. Dans le domaine de Guinier, les deux méthodes sont, en fait, équivalentes.

Aux plus grands q , il apparaît nettement que λ_q diminue quand q augmente, c'est à dire lorsque l'on va vers les plus petites échelles spatiales. C'est la **perte d'affinité classique**, comme observée sur le polystyrène déformé.

La relaxation d'un échantillon de masse moléculaire différente ($M_w = 205\ 000$) étiré dans les mêmes conditions (température et vitesse) conduit au même type de résultats^b.

^b	240	500	1000	2000	4000
0.03	-	1,95	1,70	1,46	1,36
0.04	2,12	1,97	1,70	1,43	1,30
0.05	-	-	-	1,35	1,23
0.06	2,08	1,84	1,57	1,29	1,21
0.07	-	-	-	1,22	1,17
0.08	2,12	1,84	1,54	1,25	1,17
λ_{\perp}	1,9	2,0	1,7	1,3	1,3

Il en va de même pour l'échantillon de $M_w = 205\,000$ étiré à $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 37°C (voir Tableau V.3). Remarquons néanmoins un comportement intéressant pour les deux premiers temps de relaxation où la chaîne est encore très déformée ($\lambda_{R,\perp} = 2,5$) : le taux de déformation est quasiment identique pour tout q , donc quelle que soit l'échelle spatiale considérée, mais toujours nettement inférieur à celui de l'échantillon.

Tableau V.3 Valeurs de λ_q pour différents temps de relaxation $t_S + t_R$ et différents q_{\perp} .

	1160	1600	4300	7000	10000
0,03	-	2,08	1,75	1,62	1,54
0,04	-	2,09	1,81	1,64	1,54
0,05	2,14	2,05	1,70	1,57	1,46
0,06	2,13	2,08	1,62	1,55	1,41
0,07	2,14	2,04	1,55	1,43	1,34
0,08	2,13	1,99	1,59	1,38	1,32
λ_{\perp}	2,5	2,2	1,6	1,7	1,8

Ce résultat est surprenant ; en effet, pour le polystyrène, nous avons vu que :

- ou bien la durée de la relaxation est trop courte comparée aux temps caractéristiques des chaînes et alors la déformation est affine avec $\lambda_q = 3$, pour tout q ,

- ou bien la durée de la relaxation est assez longue et l'échantillon a le temps de relaxer en commençant par les plus petites échelles spatiales. Au bout d'un certain temps, une partie de la déformation est perdue à l'échelle de la taille globale de la chaîne (pour q petit, $\lambda_q < 3$), mais de toute façon, la perte est toujours plus marquée vers les plus grands q .

Ce qui est observé ici avec le PMA-MCH₃ non mésomorphe est très différent, puisque de **la déformation est perdue à l'échelle globale de la chaîne avant même qu'il n'y ait relaxation aux courtes échelles** ! C'est ce que nous appelons la **pseudo-affinité** et dont nous reparlerons plus tard, dans le paragraphe consacré au PMA-CH₃ nématique (voir paragraphe V.3).

V.2.1.4- Superposition (q , t) de l'intensité diffusée

**Principe* : le facteur de forme d'une chaîne de Rouse peut se calculer exactement³. Il prend une forme particulièrement simple⁴ dans le domaine intermédiaire ($qR_g > 3$) et à des temps auxquels la déformation subsiste à des échelles moyennes ($t \ll \tau_{\text{Rouse}}$). Il ne dépend plus alors que de q et q^* où :

$$q^* = \frac{\pi}{\sqrt{8}} \cdot \frac{1}{R_g} \cdot \left(\frac{t}{\tau_{\text{Rouse}}} \right)^{-1/4} \quad (\text{V.2})$$

$$P(q) = \frac{1}{q^{*2}} g \left(\frac{q^2}{q^{*2}} \right) \quad (\text{V.3})$$

Ou encore, en multipliant par q^2 (ce qui revient, dans le domaine intermédiaire, à diviser par le facteur de forme de la chaîne non déformée, $P_{\text{non def}}$) :

$$q^2 P(q) = \frac{P(q)}{P_{\text{non def}}} = f \left(\frac{q}{q^*} \right) = f(qt^{1/4}) \quad (\text{V.4})$$

où f est une fonction qui dépend de la direction de q par rapport à la déformation mais n'implique explicitement aucun temps ni taille.

Cela peut se comprendre simplement. En effet, nous avons vu (paragraphe III.1.3.1) que l'approximation gaussienne permet d'écrire le facteur de forme :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum \sum e^{-\langle r_{ij} \rangle^2 q^2 / 2} \quad (\text{V.5})$$

c'est-à-dire que P est une fonction de $q \langle r_{ij} \rangle$. Or, dans le régime de Rouse, le monomère effectue un mouvement brownien le long d'une chaîne brownienne. Cela s'écrit, en désignant par s l'abscisse curviligne le long de la chaîne :

$$s^2 \sim t \text{ et } s \sim r^2$$

donc :

$$r \sim t^{1/4}$$

$P(q)$ est donc une fonction de $qt^{1/4}$ dans une dynamique de Rouse.

Donc, dans le régime intermédiaire ($qR_g > 3$), les courbes de diffusion obtenues à différents temps de relaxation doivent se superposer si l'on trace $q^2 l(q(t_s + t_r))^{1/4}$. C'est bien ce qu'observent Boué et coll. ⁴ pour des échantillons de polystyrène enchevêtrés aux temps très courts, dans le régime de Rouse non contraint ($t < \tau_e$).

* *Résultats* : il n'y a que dans la direction parallèle à l'étirement que nous ayons accès au régime intermédiaire. En effet, dans cette direction, le fait que $R_{//} > R_{\text{iso}}$ augmente la largeur de ce domaine alors qu'en perpendiculaire, c'est l'inverse qui se produit ($R_{\perp} < R_{\text{iso}}$). La Fig.V.4 montre l'effet de ce décalage de $1/4 \log(t_s + t_r)$ pour plusieurs mesures successives effectuées sur l'échantillon $M_w = 375\,000$ étiré à 42°C et $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Il est clair que la superposition en $qt^{1/4}$ ne fonctionne pas. Nous avons cherché à savoir s'il était possible de

superposer quand même ces courbes, avec des facteurs de décalage différents. Pour cela, nous opérons comme pour la superposition temps/température de rhéologie : les courbes $q^2 I_{//}$ sont tracées en fonction de $\log q$ aux différents temps de relaxation (Fig.V.5a). Nous les avons décalées sur l'axe des abscisses jusqu'à obtenir une seule courbe (Fig.V.5b). Les facteurs de décalage $\Delta \log q$ sont ensuite tracés en fonction de $\Delta \log t_R$ (Fig.V.6). Ils s'ajustent de façon tout à fait correcte sur une droite passant par l'origine mais de pente $0,47 \pm 0,02$ et non $0,25$. En d'autres termes, **les courbes de diffusion se superposent en $qt^{1/2}$** .

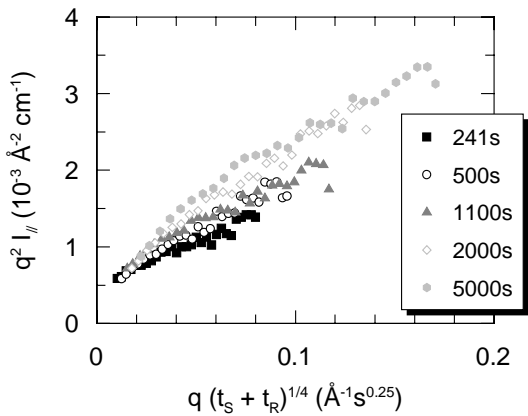
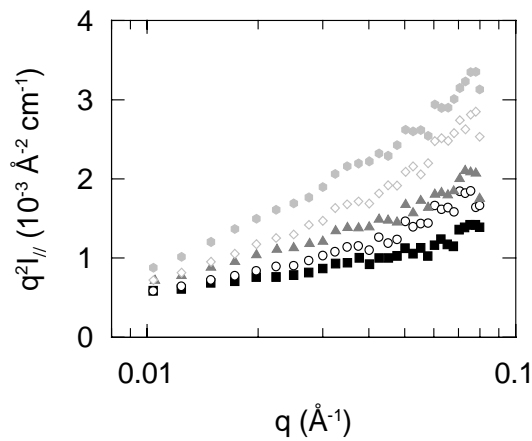
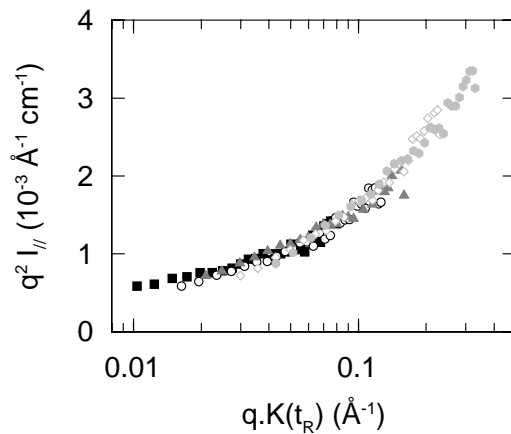


Fig.V.4 **Essai de superposition de $q^2 I_{//}$ en fonction de $q (t_s + t_R)^{1/4}$** ($M_w = 375\ 000$, $T = 42^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3}\text{s}^{-1}$). Les différentes courbes sont obtenues pour les temps de relaxation indiqués sur le graphe.



- a -



- b -

Fig.V.5 **Superposition de $q^2 I_{//}$** . (a) Courbes de diffusion $q^2 I_{//} (q)$ en échelle semi-logarithmique. Les temps de relaxation sont ceux de la figure précédentes. Ces courbes peuvent se superposer par glissement sur l'axe des abscisses de la quantité $\log K$, dépendant du temps de relaxation. La courbe résultant est tracée en (b).

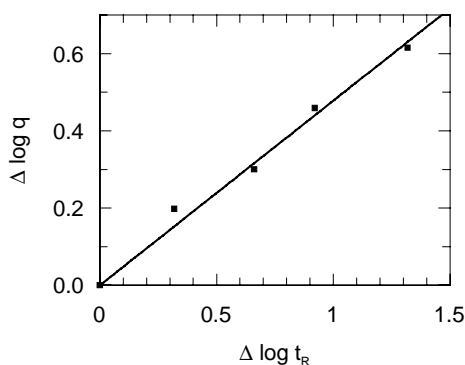


Fig.V.6 **Facteurs de décalage** en q en fonction des décalages en temps. $\Delta \log q$ correspond à $\log K$ de la Fig. précédente. La droite est le meilleur ajustement linéaire passant par l'origine. Sa pente est 0,47.

La valeur même de l'exposant 1/2 n'a pas de justification claire (nous y reviendrons plus tard, voir le paragraphe V.2.2.3). **Ce qui est important en premier lieu, c'est qu'il est nettement supérieur au 1/4 attendu pour des chaînes de Rouse.**

Le même résultat est obtenu lors de la superposition des données obtenues à 42°C pour le PMA-MCH₃ de $M_w = 205\ 000$. La pente est cette fois de 0,35, soit légèrement plus faible que pour $M_w = 375\ 000$ mais toujours différente de ce que l'on attend pour un régime de Rouse. Précisons néanmoins que le domaine en q et en temps est moins bien adapté à une superposition avec ce polymère (chaînes moins longues). Enfin, à 37°C pour $M_w = 205\ 000$, les courbes obtenues aux trois premiers temps de relaxation se superposent en $qt^{1/4}$ puis à nouveau les décalages nécessaires deviennent plus importants. Il pourrait donc y avoir un cross-over entre les temps très courts ($q \sim t_R^{1/4}$) et les temps plus longs ($q \sim t_R^{1/2}$).

V.2.2- Ajustement du facteur de forme du squelette par un modèle

Le facteur de forme est ajusté, pour chaque temps $t_S + t_R$, par un modèle, ce qui permet d'utiliser les données de **tout** le domaine de vecteurs d'onde. Cela augmente considérablement la fiabilité des résultats par rapport à une mesure directe des rayons de giration. En effet, celle-ci est très sensible à la diffusion centrale parasite due à la rugosité des échantillons trempés.

Nous avons choisi le modèle de la chaîne fantôme. Celui-ci adapte aux fondus⁵ de polymères non réticulés un modèle bien connu pour les réseaux.

* *Le modèle fantôme* : on considère que la chaîne suit un chemin^c inscrit sur un réseau. Ce chemin est donc une succession de sous-chaînes gaussiennes entre deux

^c Lorsqu'une chaîne est marquée, on parle de "chemin marqué". Cette dénomination, dans le cas des réseaux, vient en opposition à la "chaîne élémentaire marquée". Dans le deuxième cas, la chaîne marquée est fixée au réseau par ses extrémités uniquement, alors que dans le premier cas, la chaîne marquée est fixée au réseau par un nombre de jonctions supérieur à deux et généralement élevé.

jonctions successives du réseau. Deux approximations sont faites : les sous-chaînes sont toutes de taille identique et la chaîne commence et s'arrête sur une jonction (en d'autres termes, on néglige les extrémités pendantes ; nous reviendrons sur cette approximation plus tard). On déforme alors le réseau qui soutient le chemin et, pour décrire son état, on lui applique le modèle classique du réseau fantôme (ou réseau de James et Guth⁶). Dans ce modèle, les positions moyennes des jonctions sont déplacées de manière affine, mais les jonctions peuvent fluctuer autour de leur position moyenne. Ces fluctuations étant indépendantes de la déformation, leur contribution au vecteur bout-à-bout de la chaîne l'est également. L'affinité est donc ainsi partiellement perdue à l'échelle de la sous-chaîne (voir Fig.V.7). Cela s'ajoute à un premier type de perte d'affinité : celle-ci est déjà contenue dans le modèle du réseau affine de Kuhn⁷ dans lequel il n'y a pas de fluctuations. Les jonctions sont déplacées affinement, mais, entre deux jonctions, la chaîne reste gaussienne et ne "suit" pas la déformation.

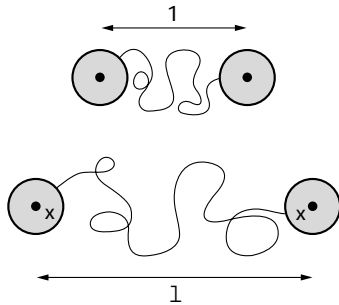


Fig.V.7 Perte de l'affinité dans le modèle fantôme. Les jonctions peuvent fluctuer dans la zone grisée, de taille indépendante de la déformation, autour de leur position d'équilibre marquée par un point. Les positions représentées par des croix conduisent donc, par exemple, à une déformation plus faible que λ .

La fonction de corrélation intra-chaîne d'un chemin dans le modèle fantôme s'écrit⁸ :

$$\begin{aligned}
 P(q) &= \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \rangle \\
 &= \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-q^2 \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle}{2}} \\
 &= \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \exp \left\{ -\frac{q^2 a^2}{6} \left[\alpha^2 |i-j| + p(1-\alpha^2) \cdot \left[1 - e^{-\frac{|i-j|}{p}} \right] \right] \right\} \quad (V.6)
 \end{aligned}$$

où p est le nombre d'unités statistiques dans une sous-chaîne gaussienne (entre deux jonctions),

$$\alpha^2 = \lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta \text{ où } \lambda \text{ est le taux de déformation affine des positions}$$

moyennes du réseau et θ est l'angle entre \vec{q} et la direction d'étirement (comme défini précédemment).

p et λ sont les deux paramètres du modèle fantôme.

Le premier terme de l'exponentielle correspond à la chaîne affinement déformée et le deuxième rend compte de la perte d'affinité. Il s'agit donc bien d'un modèle à deux échelles :

- si $|i-j| \ll p$, donc si deux monomères appartiennent à la même sous-chaîne, alors

$e^{-\frac{|i-j|}{p}} \approx 1 - \frac{|i-j|}{p}$ et $P(q) \approx \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-\frac{q^2 a^2}{6} |i-j|}$ ce qui correspond bien à une chaîne gaussienne,

- par contre si $|i-j| \gg p$, donc si les deux monomères sont suffisamment éloignés

l'un de l'autre, alors cette fois $1 - e^{-\frac{|i-j|}{p}} \approx 1$ et $P(q) \approx \sum_i \sum_j e^{-\frac{q^2 a^2}{6} \alpha^2 |i-j|}$; la chaîne est

déformée de manière affine du taux α .

Il se trouve que ce modèle de chaîne fantôme, a priori valable pour une chaîne enchevêtrée, s'applique bien à une chaîne relaxant par une dynamique de Rouse, par exemple. Pour décrire le fait que, pour $t < \tau_{\text{Rouse}}$, la chaîne relaxe en fonction du temps selon N/p modes internes successifs de temps caractéristique $\tau_p \sim p^2$, il suffit dans le modèle de la chaîne fantôme que $\lambda = \lambda_{\text{échantillon}}$ et que p varie comme \sqrt{t} ($\sqrt{t_S + t_R}$ dans nos notations).

V.2.2.2- L'ajustement

Le programme d'ajustement est un programme de régression non-linéaire. La librairie utilisée, MINUIT, a été écrite en fortran au CERN. Elle permet de minimiser une fonction multiparamétrée. La fonction de diffusion totale pour le mélange des chaînes H et D est obtenue par la RPA (voir Eq. III.5) :

$$\frac{1}{P(q)} = \frac{1}{\Phi P_D(q)} + \frac{1}{(1-\Phi) P_H(q)}$$

Les fonctions $P(q)$ sont données par l'Eq. V.6, transformée en simple somme :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \left\{ N + 2 \sum_{k=1}^{N_{us}-1} (N-k) \exp \left[- \left(\frac{q^2 a^2}{6} \right) \left(\alpha^2 k + p (1-\alpha^2) \left(1 - \exp \left(- \frac{k}{p} \right) \right) \right) \right] \right\} \quad (V.7)$$

Le programme minimise **simultanément les deux fonctions en direction parallèle et perpendiculaire** à l'étirement. La fonction à minimiser comporte en pratique trois paramètres : - λ qui est obtenu à $\pm 5\%$,

- p qui est obtenu à $\pm 20\%$,

- le coefficient reliant R_g et $M^{0.5}$ (car $a^2 / 6 = R_g^2 / N$).

L'amplitude, $I(q = 0)$, est également laissée flottante mais n'est pas à proprement parler un paramètre ajustable ; il s'agit plutôt d'un facteur de normalisation. Normalement, cette amplitude et le dernier paramètre sont entièrement déterminés par le polymère et sa masse moléculaire. Nous les avons néanmoins laissés flottants, le premier, parce que d'une série d'expériences neutrons à l'autre, les étalonnages ne sont pas exactement identiques ; le deuxième, parce qu'il apparaît expérimentalement sur les échantillons non déformés que la trempé modifie la queue de courbe où ce facteur intervient beaucoup. Cependant, nous vérifions que ces deux paramètres restent raisonnablement constants (à 10% près).

Des exemples d'ajustements sont donnés en Fig.V.8. Aux temps courts, les ajustements sont corrects, mais, à mesure que l'affinité est perdue (et que p augmente), la fin de courbe est plus difficile à ajuster : il semble qu'en direction parallèle à l'étirement, la perte d'affinité soit plus grande qu'en direction perpendiculaire.

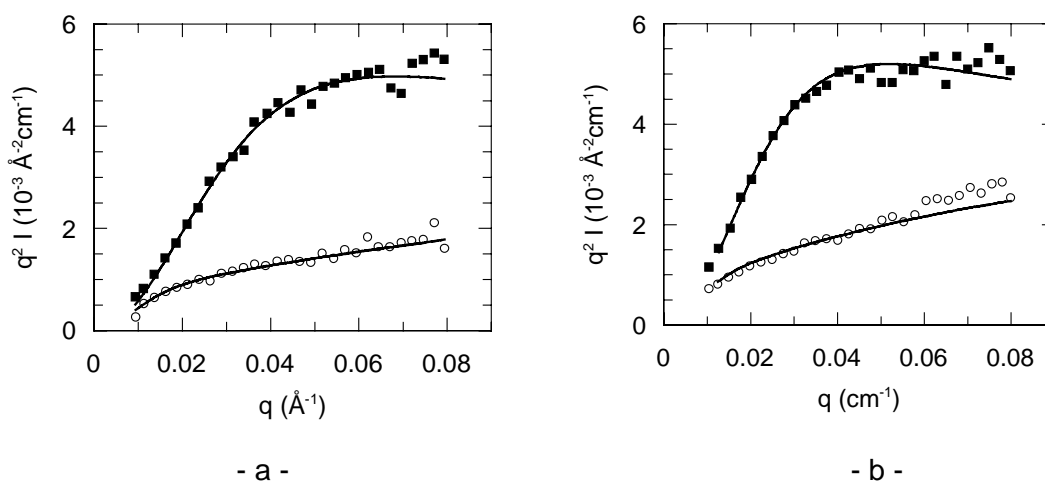


Fig.V.8 **Ajustements des courbes de diffusion en représentation de Kratky par un modèle fantôme.** (a) $t_S + t_R = 4300s$, $M_w = 205\ 000$, $T = 37^\circ\text{C}$. Les paramètres trouvés sont $\lambda = 1,9$ et $p = 15$. (b) $t_S + t_R = 2000s$, $M_w = 375\ 000$, $T = 42^\circ\text{C}$. Les paramètres trouvés sont $\lambda = 1,8$ et $p = 40$.

V.2.2.3- Résultats

Les paramètres p et λ obtenus pour les trois séries de mesure sur le PMA-MCH₃ non mésomorphe sont donnés dans les tableaux ci-dessous.

Tableaux V.4 Paramètres du modèle fantôme

$t_S + t_R$ (s)	λ	p
240	2,1	5
500	2,1	15
1100	1,75	20
2000	1,8	40
5000	1,8	150

$M_w = 375\ 000$ à 42°C

$t_S + t_R$ (s)	λ	p
1160	2,3	10
1600	2,3	15
4300	1,9	50
7000	2,0	50
10 000	-	-

$M_w = 205\ 000$ à 37°C

$t_S + t_R$ (s)	λ	p
240	2,1	7
500	2,2	20
1000	1,8	20
2000	1,7	50
4000	1,6	70

$M_w = 205\ 000$ à 42°C

Malgré une certaine dispersion dans les résultats, il apparaît que :

- à $t_R \cong 0$, p est faible mais λ est nettement inférieur à 3,
- quand t_R augmente, p augmente tandis que λ tend à diminuer légèrement. Cette diminution est plus marquée pour l'échantillon $M_w = 205\ 000$ à 42°C où le temps de relaxation devient plus grand que le temps terminal ($\tau_{\text{ter}} \cong 650\text{s}$),
- p ne varie pas en $\sqrt{t_S + t_R}$ comme le montre la Fig.V.9.

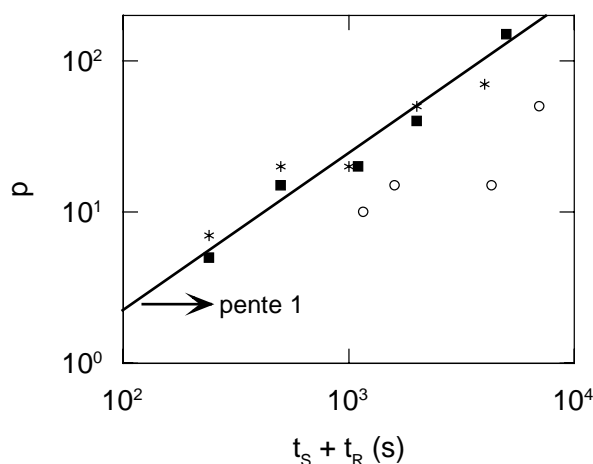


Fig.V.9 Croissance de la sous-chaîne relaxée, p , en fonction du temps de relaxation. $M_w = 375\ 000$ et $T = 42^\circ\text{C}$ (■), $M_w = 205\ 000$ et $T = 42^\circ\text{C}$ (*), $M_w = 205\ 000$ et $T = 37^\circ\text{C}$ (○). La droite est l'ajustement linéaire des ■. Sa pente est $1,0 \pm 0,1$.

Nous avons donc, classiquement, des chaînes qui relaxent à partir des petites échelles aux temps courts, les grandes échelles commençant à relaxer aux alentours du temps terminal. Par contre, comme nous allons le voir maintenant, la déformation à $t_R \cong 0$ et l'évolution de p avec le temps ne correspondent pas à une dynamique classique.

A $t_R \approx 0$, la chaîne est pseudo-affine : une partie de la déformation est perdue à l'échelle de la taille globale de la chaîne ($\lambda < 3$) sans que la chaîne ne soit relaxée aux plus petites échelles spatiales (p petit). Cela peut se comprendre dans le cadre de l'**existence d'animaux plus gros que la chaîne mais de taille finie**. En effet, si la chaîne est

entièrement incluse dans un animal et que les nœuds temporaires entre chaînes sont très nombreux à l'intérieur d'un animal, alors la chaîne est déformée quasiment affinement sur toute sa longueur (puisque entre deux nœuds, la déformation est affine). Mais, si dans un même temps, les animaux sont de taille finie, alors ceux-ci sont susceptibles de se réarranger les uns par rapport aux autres quand la contrainte devient trop forte. Par conséquent, la chaîne ne subit pas la déformation macroscopique totale.

Il est également intéressant de remarquer que p varie comme t^x , où x est plus proche de 1 que de 1/2 (n'oublions pas néanmoins la grande dispersion des résultats). En effet, nous avons vu (V.2.1.4) que, pour l'échantillon de $M_w = 375\ 000$ (dont le domaine en q est le mieux adapté à cette analyse), la superposition (q, t) conduit à $q^2 l = f(q(t_S + t_R))^{0,47}$.

Cela revient à dire que :

$$r \sim t^{0,47}. \quad (V.8)$$

Comme la chaîne est gaussienne (voir paragraphe III.3.1) :

$$r \sim p^{1/2}. \quad (V.9)$$

La relation (V.8) est donc équivalente à celle trouvée ici :

$$p \sim t \quad (V.10)$$

A nouveau, nous insistons sur le fait que cette variation n'est pas triviale. Que signifie le fait que le mouvement ne soit pas brownien le long d'un chemin brownien ? Nous pouvons envisager deux possibilités^d :

- ou bien, le mouvement suit la chaîne gaussienne ($s \sim r^2$) et donc il ne s'agit pas d'une diffusion mais d'une propagation ($s \sim t$),

- ou bien, il s'agit bien d'une diffusion ($s^2 \sim t$) mais elle ne se fait pas le long de la chaîne mais plutôt en ligne droite ($r \sim s$) par sauts successifs de chaîne en chaîne.

Ces deux possibilités sont envisageables dans le cas d'une dynamique gouvernée par la rupture de site en site d'interactions entre dents du peigne. Dans le premier cas, il est possible de concevoir qu'une fois le nœud détruit, il ne se reforme pas puisque les deux brins qui étaient en contact se sont brutalement éloignés ; le mouvement peut donc se propager sans revenir en arrière. De même, il existe des dynamiques comme celle proposée dans le deuxième cas, par exemple une dynamique de Zimm. Elle concerne des chaînes en bon solvant (chaîne à volume exclu). Quand une unité statistique bouge en un point \vec{r}_i , le mouvement est transmis par l'intermédiaire du solvant en un point \vec{r}_j , éloigné de \vec{r}_i sur la

^d En fait, toutes les combinaisons d'exposants $s \sim t^\alpha$ et $r \sim s^\beta$ tels que $\alpha \times \beta = 1/2$ sont possibles.

chaîne. Bien sûr, les conditions d'applications de cette dynamique sont très éloignées de notre cas : elle est valable pour des chaînes diluées en bon solvant. Quand la concentration augmente, le rétro-courant (interaction par l'intermédiaire du solvant) est écranté et on retrouve une dynamique de Rouse. Mais cela permet de se faire une idée de ce que l'on pourrait avoir ici avec deux monomères éloignés sur la chaîne mais interagissant par leur chaîne pendante.

V.2.3- Résumé

Pour analyser les données neutrons, nous avons donc à notre disposition des méthodes " directes " telles que :

- la mesure des rayons de giration dans le domaine de Guinier,
- la superposition (q,t) des courbes de diffusion q^2I à différents temps de relaxation dans le domaine intermédiaire,
- la vérification de l'affinité de la déformation sur tout le domaine de q.

Nous utilisons aussi une méthode " indirecte " qui consiste à ajuster les données du facteur de forme sur tout le domaine en q par une conformation prédéterminée. Il s'agit d'un modèle de chaîne fantôme, donnant deux paramètres (ρ et λ). La chaîne, relaxée aux petites échelles spatiales, est donc constituée de sous-chaînes gaussiennes de ρ unités statistiques. Aux grandes échelles spatiales, elle est déformée affinement d'un taux λ .

Ces différentes analyses conduisent à des résultats cohérents concernant la relaxation d'un peigne isotrope. Avant d'y venir, nous pouvons tout d'abord noter la **bonne adéquation entre la mesure macroscopique** de la contrainte **et la mesure microscopique** de la conformation : une variation sur les conformations se répercute systématiquement sur les contraintes.

Pour ce qui est du mécanisme de relaxation, il apparaît clairement que, **juste après la déformation, la chaîne dans son ensemble n'est déformée au maximum que de $\lambda = 2,3$, ce qui est nettement inférieur au taux de déformation effectivement imposé à l'échantillon ($\lambda = 3$)**. Cela ne signifie pas pour autant que la chaîne a déjà commencé à relaxer, puisque **cette déformation est répercutée à l'identique, à toutes les échelles à l'intérieur de la chaîne**. Par la suite, pour $t_R > 0$, ces petites échelles commencent à relaxer mais beaucoup plus vite ($r \sim t^{1/2}$) qu'une dynamique de Rouse ($r \sim t^{1/4}$).

Ces deux résultats originaux confirment une nouvelle fois qu'un polymère en peigne a une dynamique très différente d'un polymère linéaire. L'hypothèse de l'existence dans le fondu d'animaux formés de chaînes temporairement liées par des interactions entre dents du peigne reste valable. Dans ce cadre, nous pouvons répondre à certaines questions qui restaient en suspens au chapitre précédent :

- les nœuds seraient très rapprochés le long de la chaîne puisque la déformation est affine,

- les **animaux seraient plus gros qu'une chaîne mais de taille finie** puisqu'il y a perte de déformation à une échelle supérieure à la chaîne.

Il reste maintenant à comprendre comment l'ordre nématique influe sur cette dynamique. Nous avons vu au chapitre précédent que les mouvements semblent devenir plus coopératifs. Est-ce confirmé à l'échelle microscopique ? L'orientation du milieu, si orientation il y a, a-t-elle une influence sur la dynamique du peigne ? L'étude d'un peigne en phase nématique que nous allons maintenant rapporter devrait permettre de répondre à ces questions.

V.3- Le PMA-CH₃, un polymère en peigne étiré en phase nématique

Comme dans le paragraphe précédent sur le PMA-MCH₃, nous donnons d'abord les données découlant de l'analyse directe des courbes : rayon de giration et vérification directe de la pseudo-affinité (la superposition (q,t) n'a pas pu être faite en raison du manque de statistique sur les courbes de diffusion). Devant les différences entre ces résultats et ceux de la phase isotrope, nous avons été amenés à étudier les propriétés d'alignement du milieu en mesurant le paramètre d'ordre des bâtonnets par diffusion des rayons-X. Nous rapportons ici les grandes tendances déduites de ces expériences. Puis, nous donnons les résultats obtenus avec l'ajustement par le modèle de la chaîne fantôme.

V.3.1- Analyses directes

V.3.1.1- Les échantillons de PMA-CH₃

Ce sont les mêmes que ceux étudiés non déformés au Chapitre III. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le Tableau V.5. Y figurent également les températures

et vitesses d'étirement ainsi que l'intervalle de temps de relaxation dans lequel ont été faites les mesures.

Les vitesses de déformation aux différentes températures ont été choisies pour obéir à la superposition temps/température, soit :

$$\dot{\epsilon}_1(T_1) = \frac{\dot{\epsilon}_0(T_0)}{a_{T_1/T_0}} \quad (\text{V.11})$$

A 50°C, nous avons aussi appliqué une vitesse de déformation plus rapide ($\dot{\epsilon} = 5.10^{-3}\text{s}^{-1}$).

A titre indicatif, nous avons calculé, pour chaque étirement, le nombre de Weissenberg ($W_i = \dot{\epsilon} \times \tau_{\text{ter}}$). La gamme de masses moléculaires obtenue grâce aux fractionnements nous permet, en gardant les mêmes $\dot{\epsilon}$ quel que soit M_w , de faire varier W_i de part et d'autre de la valeur critique 1.

Tableau V.5 Caractéristiques des échantillons étirés étudiés par DNPA.

M_w	I_w	T (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	W_i	$t_s + t_R$ (s)
260 000	1,23	50	$9,5.10^{-4}$	5,1	1160-50400
		50	5.10^{-3}	26	220-1160
		55	5.10^{-3}	6,0	241-57400
130 000	1,15	50	$9,5.10^{-4}$	0,89	1160-102000
		55	5.10^{-3}	1,1	240-20000
		60	0,017	0,91	76-2200
		67	0,11	0,81	17-1000
75 000	1,12	50	$9,5.10^{-4}$	0,22	1160-500
		50	5.10^{-3}	1,2	220-800
		55	5.10^{-3}	0,27	240-2100
		60	0,017	0,22	75-500
40 000	1,15	50	$9,5.10^{-4}$	0,046	1160-3500
		50	5.10^{-3}	0,24	220-2000

.3.1.2- Mesure des rayons inertiels

La méthode d'obtention est la même que celle reportée en V.2.1.2. Toutefois, l'incertitude demeure trop élevée pour la plupart des échantillons. Nous ne donnons ici (Tableau V.6) que les résultats sur les échantillons de $M_w = 260\ 000$. Pour les autres, seule l'utilisation de toute la gamme de q , avec le modèle fantôme, permettra d'exploiter correctement les données.

Nous retrouvons la perte de déformation aux temps très courts ($\lambda = 2 < \lambda_{\text{échantillon}} = 3$). Nous remarquons également que, à $t_R \cong 0$, les rayons inertiels sont identiques pour les deux

températures, ce qui est en **accord avec la superposition temps/température** observée sur les contraintes. Nous reviendrons sur ce principe de superposition et son application pour la conformation des chaînes au paragraphe sur le modèle de la chaîne fantôme (V.3.3).

De même, l'évolution du taux de déformation avec le temps sera discutée dans ce paragraphe.

Tableau V.6 Evolution du rayon inertiel perpendiculairement à l'étirement (échantillon $M_w = 260\ 000$)

T (°C)	$t_s + t_R$ (s)	R_{\perp} (Å)	λ_{\perp}
50	1160	30	2,0
	1160	30	2,0
	5000	37	1,3
	8000	34	1,5
	20000	34	1,5
	20000	34	1,5
	50400	39	1,2
	50400	36	1,4

55	241	30	2,0
	500	30	2,0
	1100	31	1,8
	20000	32	1,7
	5000	34	1,5
	10000	35	1,4
	57400	41	1,1

V.3.1.3- Mesure directe de la pseudo-affinité

Nous procédons comme pour le PMA-MCH₃ pour voir si la déformation est plus forte aux petits q qu'aux grands, c'est-à-dire pour voir si les petites échelles spatiales relaxent plus vite que les grandes.

Nous reportons ici (Tableaux V.7, V.8 et V.9) les résultats obtenus pour l'échantillon de $M_w = 130\ 00$ à trois des températures étudiées.

Tableau V.7 Valeurs de $\lambda_q = (q_{\perp} / q_{\parallel})^{2/3}$ à 50°C

	1160	5000	11500	49300	102000
0,03	1,84	1,84	1,53	1,41	1,37
0,04	1,97	1,84	1,59	1,45	1,45
0,05	2,05	1,84	1,58	1,46	1,43
0,06	2,08	1,87	1,59	1,49	1,45
0,07	2,11	1,82	1,59	1,49	1,48
0,08	2,14	1,88	1,59	-	1,54

Tableau V.8 Valeurs de λ_q à 60°C.

	76	300	560	1100	2200
0,03	1,99	1,70	-	1,39	1,33
0,04	2,07	1,67	1,59	1,41	1,33
0,05	2,05	1,67	1,55	1,44	1,32
0,06	1,98	1,63	1,53	1,42	1,33
0,07	1,93	1,60	1,50	-	-
0,08	-	1,66	-	-	-

Tableau V.9 Valeurs de λ_q à 55°C.

	240	500	1000	2000	5000	20000
0,03	-	-	1,64	-	1,28	1,19
0,04	2,00	1,81	1,67	1,28	1,29	1,21
0,05	2,05	-	1,70		1,27	1,23
0,06	2,12	1,79	1,70	1,30	1,31	1,24
0,07	2,15	-	1,70		1,36	1,24
0,08	2,14	1,77	1,70	1,28	1,43	1,29

Les résultats sont très différents de ce que nous avons obtenu sur le PMA-MCH₃ non-mésomorphe. En effet, **en phase nématique, nous n'observons pas de perte d'affinité vers les grands q**, c'est-à-dire vers les grandes échelles^e ! **La chaîne relaxe dans son ensemble, à la même vitesse quelle que soit l'échelle**. Ce résultat, tout à fait nouveau, rejoint ce que nous avons remarqué sur les courbes de contrainte lors de l'étirement et de la relaxation (voir IV.3.2.4 et IV.3.3). Nous avons noté que la longueur de la chaîne influait sur le comportement aux échelles plus petites que la chaîne. En effet, les contraintes, pour des vitesses de déformation telles que $W_i > 1$, n'étaient pas identiques quelle que soit la masse moléculaire. Plus précisément, plus M_w était grand et plus la distance relaxée était petite. **Il semblerait donc que la taille totale de la chaîne impose une vitesse de relaxation qui se répercute à l'identique à toutes les échelles à l'intérieur de la chaîne.**

Il apparaît donc une différence significative entre la relaxation des chaînes en phases isotrope et nématique. Comme déjà évoqué en conclusion du Chapitre IV, il est désormais temps de s'intéresser à l'orientation du milieu, donc principalement des bâtonnets.

V.3.2- Orientation des mésogènes

V.3.2.1- Obtention et traitement des données de diffusion des rayons-X

* *Mode opératoire*: les expériences de diffusion des rayons-X aux grands angles ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, sur un appareil décrit ailleurs⁹ comportant une anode tournante en cuivre équipée d'un micro-focalisateur. Un rayonnement quasiment parallèle et monochromatique ($I_{CuK\alpha} = 1,541\text{Å}$) est obtenu par réflexion sur une lame courbée de graphite. La surface du faisceau est d'environ 1mm^2 sur

^e Il semble même sur certaines courbes (voir par exemple, à 50°C, $t_s + t_R = 102\ 000\text{s}$) que la déformation soit plus grande pour les plus grands q ! Les mesures de RX nous permettront de mieux comprendre ce phénomène (voir l'analyse en V.3.3).

l'échantillon. Les RX diffusés sont collectés sur une image-plate. La distance échantillon-détecteur est de 60mm. Le domaine de vecteurs d'onde accessible est $10^{-1} < q < 3\text{\AA}^{-1}$.

Les échantillons analysés sont les mêmes que ceux utilisés pour les neutrons ou pour l'étude de la déformation par étirement. Ce sont donc des films d'environ 0,7 mm d'épaisseur déformés à la température T et gelés à l'ambiante.

* *Allure des spectres XY* : les figures de diffusion sont toutes de même type que celle représentée en Fig.V.10 :

- sur l'équateur, aux grands angles ($q \cong 1,40\text{\AA}^{-1}$), se trouvent deux croissants diffus caractéristiques de l'arrangement latéral plus ou moins désordonné des bâtonnets. **Leur orientation moyenne est donc, dans tous les cas, perpendiculaire à l'étirement,**

- sur le méridien, nous trouvons une réflexion relativement fine ($q \cong 2\pi/25\text{\AA}^{-1}$) caractéristique de l'existence de fluctuations^f smectiques A,

- il y a ensuite sur le méridien une succession plus ou moins visible^g de lignes diffuses liées à l'interaction longitudinale à courte portée en files moléculaires des bâtonnets.

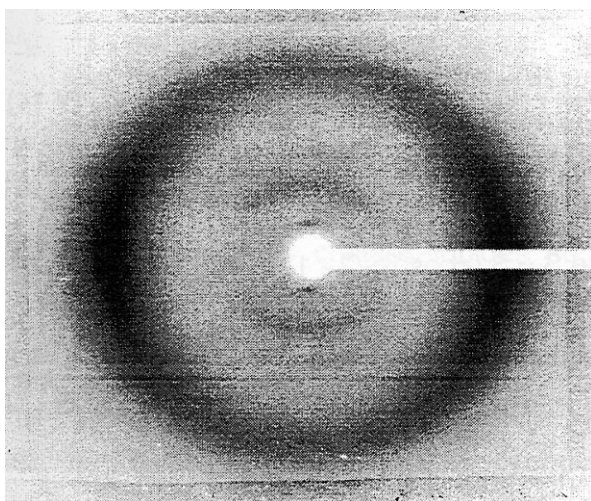


Fig.V.10 **Figure de diffusion** d'un échantillon de PMA-CH₃ étiré en phase nématique ($M_w = 75\ 000$, $T = 55^\circ\text{C}$). L'axe du piège représente la direction d'étirement.

^f Une question est : s'agit-il vraiment de fluctuations smectiques ? En effet, la réflexion est peu intense mais fine, pouvant faire plutôt penser à une phase faiblement smectique. Pour être fixé, il faudrait comparer la longueur de corrélation de ces fluctuations à la résolution de l'appareil. Nous avons vérifié que cette raie est plus large que celle obtenue avec un étalon de paraffine. Mais, pour faire une comparaison vraiment quantitative, il aurait fallu déconvoluer le signal. Les mesures de DNPA sur des échantillons non déformés alignés sous champ magnétique nous font néanmoins penser qu'il s'agit vraiment de fluctuations puisque la chaîne ne présente pas la forte anisotropie observée pour les phases smectiques.

^g Sur les figures de diffusion des échantillons alignés sous champ magnétique, nous pouvons observer jusqu'à trois lignes en plus de la tâche des fluctuations smectiques. Ce grand nombre de lignes visibles est caractéristique des polymères cristaux-liquides dans lesquels les bâtonnets sont liés au squelette. Ils sont donc plus corrélés que dans un nématique classique de bas poids moléculaire.

* *Principe de détermination du paramètre d'ordre*¹⁰ : il est possible de tracer l'intensité diffusée en fonction de l'angle azimutal, le long d'un anneau passant par les croissants. La courbe $I(\theta)$ présente deux maxima d'autant plus fins que le paramètre d'ordre est grand. Leadbetter et coll.¹¹ proposent de relier cette courbe à la fonction d'orientation $f(\beta)$ des bâtonnets par :

$$I(\theta) = \int_{\theta}^{\pi/2} \frac{f(\beta) \sin \beta}{\cos^2 \theta \sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \theta}} d\beta \quad (\text{V.12})$$

où - β est l'angle entre l'axe du bâtonnet et le directeur,

- $f(\beta)$ s'écrit pour une distribution de Maier-Saupe :

$$f(\beta) = \frac{1}{Z} \exp(m \cos^2 \beta) \quad (\text{V.13})$$

où - Z est une constante de normalisation, $Z = 4\pi \int_0^1 \exp(mx^2) dx$

- m est un paramètre décrivant la force de l'interaction nématique comparativement à l'agitation thermique.

Dans ce cadre, l'Eq.V.13 s'exprime comme :

$$I(\theta) = \frac{\exp(m \cos 2\theta) \sqrt{\pi}}{\sqrt{m} Z \cos \theta} \frac{\operatorname{erf}(\sqrt{m} \cos \theta)}{2} \quad (\text{V.14})$$

où $\operatorname{erf}(u)$ est la fonction erreur.

On peut alors calculer le paramètre d'ordre $S = 3 \langle \cos^2 \beta \rangle / 2 - 1$ avec :

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{1}{2m} \left(\frac{e^m}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{m^k}{k!(2k+1)}} - 1 \right) \quad (\text{V.15})$$

* *Ajustement des courbes $I(\theta)$* : la Fig.V.11 représente deux courbes $I(\theta)$ obtenues pour deux conditions différentes de relaxation. Il faut maintenant ajuster ces points expérimentaux à partir de la fonction V.14 calculée ci-dessus pour obtenir S . Nous utilisons l'expression :

$$I_{\text{exp}}(\theta) = k I(m, \theta) + I_{\text{BdF}} \quad (\text{V.16})$$

L'ajustement joue donc sur trois paramètres :

- k , qui tient compte de différents facteurs tels que les sections efficaces de diffusion de l'échantillon, le temps de pause, le volume d'échantillon...

- I_{BdF} , qui est le bruit de fond qui inclut la diffusion inélastique de l'échantillon, les bruits de fond expérimentaux...

- m , qui est le paramètre recherché. Il est déterminé à 10% près.

S est alors calculé à partir de la relation (V.15). Dans le domaine de m utilisé, S est quasiment linéaire en m . S est donc connu à 10% près.

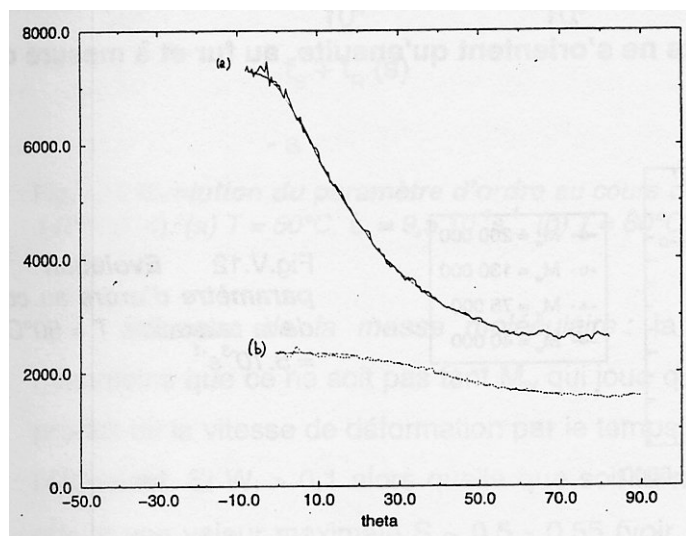


Fig.V.11 **Variation de l'intensité diffusée le long des croissants.** Les données sont ajustées par l'intensité correspondant aux Eq.V.14 et V.16. $M_w = 400\ 000$, $T = 50^\circ\text{C}$. (a) $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ et $t_R = 0\text{s}$. L'ajustement donne $m = 0,6$. (b) $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $t_S + t_R = 10^6 \text{s}$, $m = 3,9$.

* *Remarque sur la signification de S dans nos expériences :* les mesures de paramètres d'ordre sur les cristaux-liquides se font habituellement sur des échantillons parfaitement orientés. La valeur de S ainsi mesurée est donc caractéristique de l'ordre au sein d'un "monodomaine". Ici, l'étirement n'oriente que faiblement les échantillons : ils demeurent opaques. **S est une moyenne sur l'ensemble des domaines d'orientation différente de l'échantillon . Il rend donc compte à la fois du paramètre d'ordre local et de la qualité de l'orientation des domaines.**

V.3.2.2- Résultats

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de S au cours de la relaxation après l'étirement. Rappelons que l'échantillon ne présente aucune orientation moyenne avant l'étirement. Nous avons essayé de comprendre l'influence de paramètres tels que la masse moléculaire, la température, la vitesse de l'étirement ou le temps de relaxation. Dans ce qui

suit, nous essayons de dégager une tendance de cette étude encore très incomplète. Une variation plus systématique des paramètres permettrait de mieux comprendre leur influence. Malheureusement, la quantité restreinte d'échantillons ne nous a pas permis d'effectuer un travail de cette envergure.

La première remarque est que **seul le PMA-CH₃ voit ses bâtonnets s'orienter consécutivement à l'extension**. Le PMA-MCH₃ non mésomorphe présente toujours une orientation nulle, caractérisée par l'isotropie parfaite de l'anneau de diffusion aux grands q .

* *Aux temps très courts à 50°C* : la Fig.V.12 montre l'évolution du paramètre d'ordre pour des échantillons étirés rapidement ($T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3}\text{s}^{-1}$). **A la fin de l'étirement ($t_S + t_R = t_S = 220\text{s}$), $S = 0$. Les bâtonnets ne s'orientent qu'ensuite, au fur et à mesure que la contrainte relaxe.**

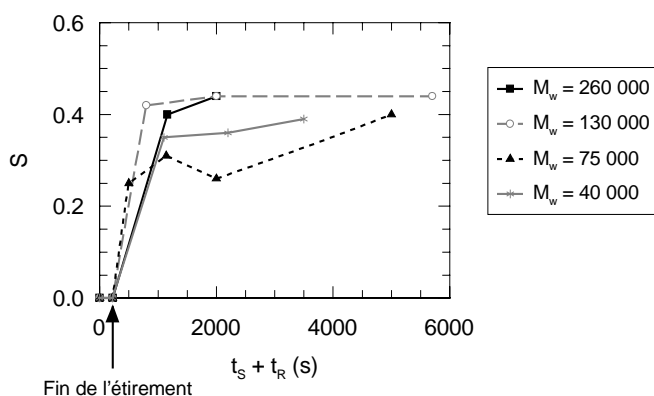


Fig.V.12 **Evolution du paramètre d'ordre au cours de la relaxation.** $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3}\text{s}^{-1}$.

* *Aux temps plus longs* : les Fig.V.13a et b montrent l'évolution du paramètre d'ordre pour des échantillons tirés plus lentement à 50°C ($\dot{\epsilon} = 9,5.10^{-4}\text{s}^{-1}$) et 60°C ($\dot{\epsilon} = 0,017\text{s}^{-1}$).

Il apparaît à nouveau clairement qu'à 50°C , les échantillons s'orientent au cours de la relaxation. Cette fois, le paramètre d'ordre est non nul à la fin de l'étirement et il augmente continûment tout au long de la relaxation. Sur la gamme de temps étudiée, **le système ne se désoriente jamais**, même après des temps très longs devant le temps terminal mesuré en cisaillement. Remarquons que ce résultat est très différent de celui obtenu avec des échantillons que l'on a laissé recouvrer, c'est-à-dire pour lesquels on a supprimé la contrainte extérieure dès la fin de la relaxation (voir Annexe D). Pour ceux-là, le paramètre d'ordre redevient nul lorsque l'échantillon atteint sa forme finale.

A 60°C , par contre, le paramètre d'ordre est à sa valeur maximale dès la fin de l'étirement (V.13b). Il reste à cette valeur au début de la relaxation puis finit par décroître

aux temps longs. La même décroissance est observée^h aux grands temps à 67°C ($S = 0,45$ jusqu'à 400s, puis $S = 0,43$ à 700s et $S = 0,34$ à 1000s).

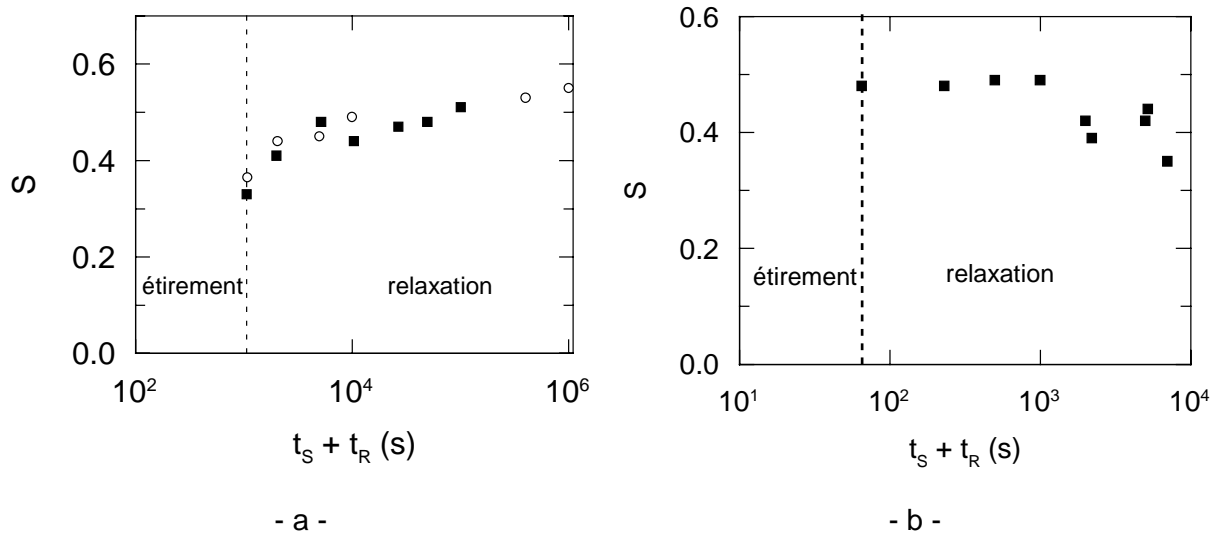


Fig.V.13 **Evolution du paramètre d'ordre** au cours de la relaxation. $M_w = 400\ 000$ (o) et $M_w = 140\ 000$ (■). (a) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. (b) $T = 60^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,017 \text{s}^{-1}$.

* *Influence de la masse moléculaire* : la tendance n'est pas nette. Il semble néanmoins que ce ne soit pas tant M_w qui joue que le nombre de Weissenberg (W_i est le produit de la vitesse de déformation par le temps terminal mesuré en cisaillement) lors de l'étirement. Si $W_i > 0,1$ alors quelle que soit la masse moléculaire, le paramètre d'ordre atteint une valeur maximale $S \sim 0,5 - 0,55$ (voir les courbes pour deux M_w reportées en Fig.V.13a). Par contre, si $W_i \leq 0,1$, alors le paramètre d'ordre atteint des valeurs moins élevées ($S \sim 0,4$) mais surtout, il reste constant tout au long de la relaxation (voir Fig.V.14).

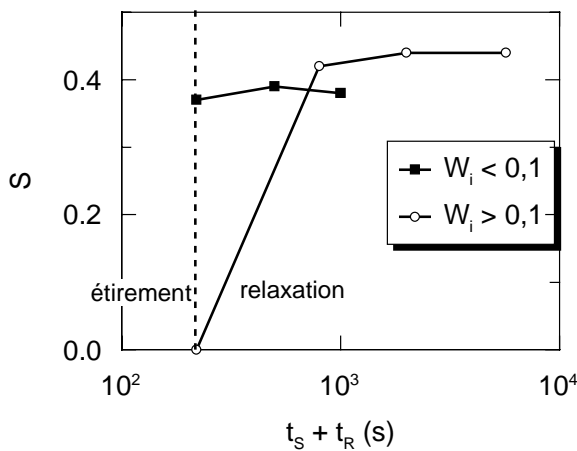


Fig.V.14 **Evolution du paramètre d'ordre** au cours de la relaxation après étirement ($T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$) pour un échantillon tiré à $W_i > 0,1$ ($M_w = 130\ 000$ d'où $W_i \cong 5$) et un échantillon tiré à $W_i < 0,1$ ($M_w = 35\ 000$ d'où $W_i \cong 0,2$).

^h A 55°C, cette observation est moins nette puisque nous n'avons pas mesuré le paramètre d'ordre juste après l'étirement mais seulement aux temps de relaxation longs. Il est alors assez faible ($S \sim 0,45$) ce qui laisserait penser qu'il a déjà diminué.

V.3.2.3- Bilan

En conclusion, dans ces conditions expérimentales **l'interaction nématique est indispensable à l'orientation** des bâtonnets. En présence de cette interaction, les mésogènes s'orientent **perpendiculairement à l'étirement** à cause des fluctuations smectiques observées pour les basses températures de la phase nématique. De plus, une fois les lignes de défauts supprimées, **la relaxation ne supprime pas l'orientation** même après des temps très longs. Toutefois, les paramètres d'ordre ainsi mesurés sur des échantillons étirés ($0,3 < S < 0,55$) sont toujours inférieurs à ceux obtenus sur des échantillons orientés sous champ magnétique ($0,55 < S < 0,70$, voir Tableau III.3).

Nous avons également remarqué qu'à 50°C, S augmente tout au long de la relaxation. Par contre, aux températures plus élevées, S diminue un peu aux très grands temps. Nous allons maintenant voir qu'une étude plus fine de l'évolution de la conformation des chaînes mesurée par DNPA nous permet de relier ces deux comportements à la relaxation locale de la chaîne.

V.3.3- Ajustement du facteur de forme du squelette par le modèle fantôme

Nous utilisons à nouveau ici le modèle déjà présenté pour l'étude du PMA-MCH₃ en phase isotrope. Rappelons qu'il s'agit d'un modèle à deux échelles qui représente la chaîne comme une succession de sous-chaînes de p unités statistiques. Celles-ci sont relaxées et donc gaussiennes alors que, à l'échelle de la chaîne, la déformation est affine d'un taux λ .

Nous ne pouvons pas utiliser ici ce modèle directement dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'étirement comme cela a été fait sur le PMA-MCH₃. En effet, les RX ont montré, qu'en phase nématique, l'étirement impose une direction privilégiée pour les mésogènes et que ceux-ci la conservent tout au long de la relaxation. Une fois totalement relaxée, la chaîne de PMA-CH₃ ne sera donc gaussienne que dans la direction perpendiculaire aux mésogènes (voir paragraphe III.3.3), c'est-à-dire dans la direction de l'étirement. Dans l'autre direction, la chaîne doit traverser les couches smectiques décorréelées et tend donc localement vers une conformation bâton. C'est la raison pour laquelle la déformation locale $\lambda_q = (q_{\perp}/q_{\parallel})^{2/3}$ avait tendance à croître vers les plus petites échelles au paragraphe V.3.1.3 ! Suivant q_{\perp} , la chaîne est très déformée car bâton, alors

que suivant $q_{//}$, elle est gaussienne. **Pour le PMA-CH₃, le modèle fantôme n'est donc applicable en l'état que dans la direction parallèle à l'étirement.**

V.3.3.1- Résultats complets

Nous donnons ci-dessous les paramètres λ et p obtenus pour la relaxation du PMA-CH₃ en phase nématique. Ces tableaux de résultats correspondent aux masses moléculaires étudiées à différentes températures pour différentes vitesses d'étirement. Rappelons que la précision sur λ ($\pm 5\%$) est meilleure que sur p ($\pm 20\%$).

Nous avons donc accès à une description fine de la relaxation à deux échelles : celle du rayon de giration et celle de l'unité statistique. Nous pouvons, en première approche, faire deux grandes observations :

- comme déjà mentionné plusieurs fois, le taux de déformation à l'échelle du rayon de giration est nettement inférieur au taux de déformation imposé à l'échantillon
- il apparaît deux mécanismes de relaxation différents : ou p reste faible tout au long de l'étirement, ou il augmente nettement.

Dans la suite, nous allons, d'une part, essayer de comprendre ce que représente le taux de déformation à $t_R \cong 0$ et, d'autre part, voir comme les différents paramètres de l'étirement jouent sur l'évolution de p .

Tableaux V.10 $M_w = 260\ 000$

(a) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
1160	2,3	5
1160	2,3	1
5000	1,9	3
8000	2,0	13
20000	1,8	12
50400	1,6	5
50400	1,7	7

(b) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
220	2,4	7
1160	2,1	3

(c) $T = 55^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
241	2,4	5
500	2,2	15
1100	2,1	18
2000	1,95	30
5000	1,9	25
10000	1,7	29
20000	1,5	7

Tableau V.11 $M_w = 130\ 000$ (a) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
1160	2,3	3
5000	1,9	5
11500	1,7	10
49300	1,6	10
102000	1,6	10

(b) $T = 55^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
240	2,2	2
500	2,0	20
1000	1,9	15
2000	1,7	15
5000	1,4	7
10000	1,3	10
20000	1,2	20

(c) $T = 60^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,017 \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
76	2,1	5
300	1,9	18
600	1,8	25
1100	1,75	30
2200	1,5	30

(d) $T = 67^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,11 \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
17	1,9	25
70	1,35	28
200	1,2	10

Tableau V.12 $M_w = 75\ 000$ (a) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
1160	2,1	5
2500	1,7	5
5000	1,5	7

(b) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
220	2,1	8
800	1,8	5

(c) $T = 55^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
400	1,8	5
800	1,5	9
1000	1,5	7
2100	1,4	15

(d) $T = 60^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,017 \text{s}^{-1}$

$t_S + t_R$	λ	p
75	1,7	5
300	1,4	25
500	1,2	20

Tableau V.13 $M_w = 40\ 000$ (a) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$

$t_s + t_R$	λ	p
1160	1,7	5
2500	1,6	27
3500	1,5	26

(b) $T = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$t_s + t_R$	λ	p
220	2,2	6
500	1,8	5
2000	1,4	10

V.3.3.2- Déformation immédiatement après l'étirement

Pour comprendre ce que représente ce taux de déformation $\lambda < \lambda_{\text{échantillon}}$, nous avons fait recouvrer des échantillons étirés à plusieurs taux de déformation à 50°C (voir Annexe D). Cela signifie que, immédiatement après la fin de l'étirement, nous supprimons toute contrainte externe. A cause de l'élasticité des chaînes, les échantillons tendent alors à retrouver leur forme initiale. Nous mesurons le taux de recouvrance ($\lambda_r = L_{\text{étiré}} / L_{\text{recouvré}}$) et nous le comparons à λ , dans le Tableau V.14.

Tableau V.14 Comparaison des taux de déformation et de recouvrance ($M_w = 130\ 000$, $\dot{\epsilon} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$)

$\lambda_{\text{échantillon}}$	λ	λ_r
1,5	1,3	1,35
3,0	2,3	2,3*
4,0	2,7	2,9

* Mesuré avec $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

La déformation de la chaîne estimée à partir du modèle fantôme est donc totalement recouvrable. Cela confirme bien la pseudo-affinité : à l'intérieur de l'animal, la chaîne n'a pas relaxé mais il y a une rupture de la déformation entre l'échelle de la chaîne et celle de l'échantillon.

Remarque : nous pouvons vérifier une nouvelle fois la cohérence entre les résultats de rhéologie et de diffusion de neutrons. Il suffit de comparerⁱ (voir Tableau V.15) les valeurs de n et p à $t_R \cong 0$ qui représentent la taille de la sous-chaîne gaussienne pendant l'étirement.

ⁱ La même comparaison peut être faite pour les deux échantillons de PMA-MCH₃ étudiés à 42°C : $n / 8 = 5$ et $p = 5$ et 7 .

Rappelons que :

- n est un nombre de monomères obtenu à partir de la pente de $\sigma(\lambda^2-1/\lambda)$, le nombre d'unités statistiques correspondant est $p' = n/8$ (puisque'il y a 8 monomères par unité statistique),

- p est un nombre d'unités statistiques donné par l'ajustement de l'intensité diffusée par le modèle fantôme.

Tableau V.15 Comparaison de la taille des sous-chaînes obtenue par rhéologie (p') et DNPA (p).

M_w	$\dot{\epsilon}$	p'	p
260 000	$9,5 \cdot 10^{-4}$	4	1 et 5
130 000	$9,5 \cdot 10^{-4}$	3	3
130 000	$5 \cdot 10^{-3}$	2	2
75 000	$9,5 \cdot 10^{-4}$	8	6
75 000	$5 \cdot 10^{-3}$	3,5	5

La cohérence est tout à fait satisfaisante, même si les variations d'un échantillon sur l'autre ne sont pas très importantes.

V.3.3.3- Influence des différents paramètres sur p

Ni la vitesse de déformation, ni la masse moléculaire ne semblent être déterminantes. Par contre, **la température paraît être un paramètre crucial** : à 50°C, le nombre d'unités statistiques dans une sous-chaîne relaxée reste systématiquement inférieur à dix, alors qu'à des températures plus élevées (55, 60 et 67°C), p atteint 30 unités statistiques (voir, par exemple, Fig.V.15). Il est dès lors très tentant d'établir un lien avec les données de RX : à 50°C, le paramètre d'ordre augmentait continûment alors qu'à 60 et 67°C, il finissait par diminuer.

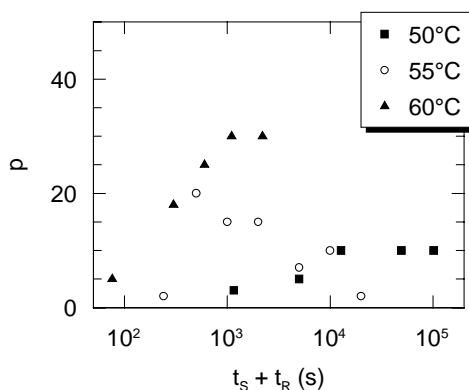


Fig.V.15 **Evolution de la taille des sous-chaînes gaussiennes** pendant la relaxation à différentes températures ($M_w = 130\ 000$).

Pour comprendre tout cela, rappelons la signification du paramètre d'ordre mesuré sur les échantillons étirés. Il s'agit d'une moyenne sur toutes les orientations des "domaines" du paramètre d'ordre local. Or, p est un paramètre qui caractérise l'amplitude des mouvements *localement*. **p est donc sensible à ce S local. Et réciproquement, S local dépend de p .**

Etudions d'abord l'influence de la température, c'est à dire l'influence de S sur p . A 50°C, les fluctuations smectiques sont fortes. Les mésogènes sont donc localement répartis dans des couches et leur mobilité est réduite. Les monomères sont également confinés et gênent la relaxation locale de la chaîne : p reste faible. A l'échelle de l'échantillon, les défauts continuent à disparaître sous l'action de la contrainte. C'est ainsi que S total augmente.

Par contre, quand la température augmente (c'est-à-dire à 55, 60 ou 67°C), les mésogènes se libèrent des couches et leur mobilité est accrue. Les monomères peuvent alors relaxer localement la contrainte (p augmente). Ce faisant, ils perturbent l'ordre nématique et S local diminue.

Regardons maintenant l'influence du type de déformation (écoulement ou élasticité) sur S . Le cas de l'échantillon de $M_w = 40\ 000$ étiré à 50°C est particulièrement intéressant. En effet, si la vitesse de déformation est $9,5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ alors le nombre de Weissenberg est inférieur à 1 (écoulement), par contre si $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$, alors $W_i > 1$ (élasticité). La Fig.V.16 montre bien les deux comportements différents tant sur p que sur S qui en découlent :

- si $W_i < 1$, p augmente jusqu'à 30 tandis que S atteint dès la fin de l'étirement sa valeur plateau,

- si $W_i > 1$, p reste faible et S augmente pendant la relaxation.

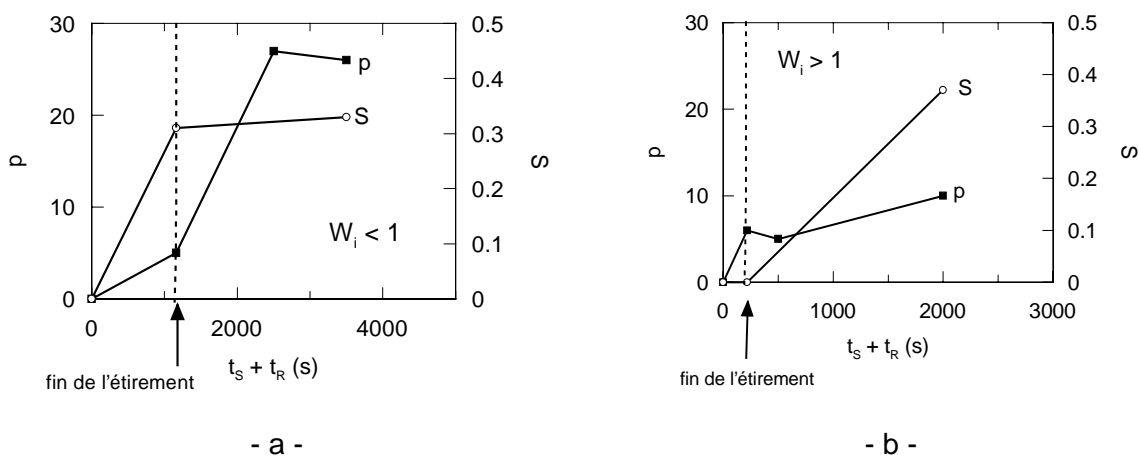


Fig.V.16 **Influence du nombre de Weissenberg sur le paramètre d'ordre et la relaxation à courte échelle.** (a) $W_i < 1$. S atteint sa valeur plateau dès la fin de l'étirement tandis que p augmente jusqu'à des valeurs assez fortes. (b) $W_i > 1$. S croît au cours de la relaxation et p reste limité.

Dans un écoulement, la chaîne n'est pas contrainte aux petites échelles (p est grand). Comme nous sommes à 50°C, les bâtonnets sont localement organisés en couches. Celles-ci s'alignent dans l'écoulement mais l'ordre dans la couche n'est pas perturbé (S local ne change pas). Par contre, lorsque de l'élasticité est emmagasinée dans les segments de chaînes ($W_i > 1$) alors le système est contraint localement. La relaxation à cette échelle se heurte donc (comme expliqué plus haut) à la mobilité réduite des bâtonnets dans les couches et p ne peut augmenter.

V.3.3.4- Superposition temps/température des conformations

Nous avons vu que les données macroscopiques (contraintes, modules) obéissent à la superposition temps/température tant en phase isotrope que nématique. Qu'en est-il à l'échelle microscopique des conformations ? Est-ce que la conformation d'une chaîne mesurée au temps $t_s + t_r$ de la relaxation à la température T_0 est la même qu'à un temps $a_{T_1/T_0} \times (t_s + t_r)$ de relaxation à la température T_1 ?

Rappelons que les vitesses de déformation tiennent compte du décalage de température : elles ont été corrigées pour que la déformation excite les mêmes modes aux différentes températures (voir V.3.1.1). Cela transparait bien sur les rayons inertiels juste après l'étirement : pour l'échantillon de $M_w = 260\ 000$, nous avons noté au paragraphe V.3.1.2 que $\lambda_{R\perp}$ est identique à 50°C et 55°C.

Mais ensuite, que se passe-t-il pendant la relaxation ? En fait, comme nous avons vu que p varie relativement peu, nous pouvons considérer que la conformation est gouvernée par le paramètre λ du modèle fantôme. Nous allons donc essayer de superposer les valeurs de λ obtenues aux différentes températures de relaxation en prenant 50°C comme référence.

Les Fig.V.17 (b, c et d) représentent les courbes obtenues quand nous appliquons les facteurs de décalage extrapolés à partir des valeurs du cisaillement aux courbes $\lambda(t_s + t_r)$ pour les différentes masses moléculaires étudiées. **Excepté pour certaines mesures aux temps longs** (notamment sur pour $M_w = 130\ 000$), **la superposition temps/température semble correctement vérifiée**. Nous pouvons d'ailleurs le vérifier directement^j (voir Fig.V.18) sur les courbes de diffusion $q^2 I(q)$. Notons que ces courbes tiennent évidemment compte de λ et de p .

^j Ces comparaisons directes ne fonctionnent cependant pas très bien, puisque d'une série d'expériences neutrons à l'autre, les étalonnages sont susceptibles de varier légèrement, jouant sur l'amplitude notamment.

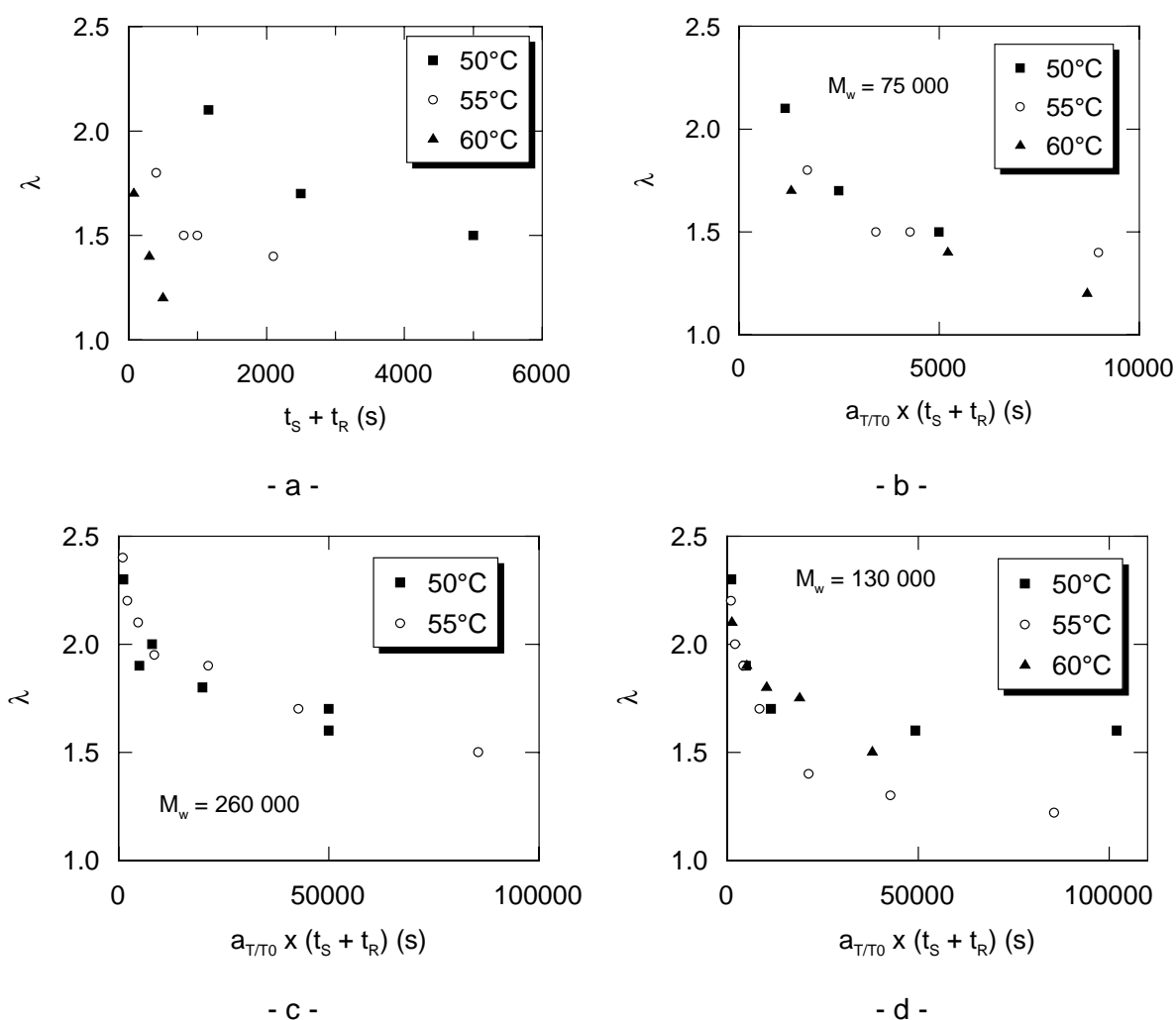


Fig.V.17 **Superposition temps/température du taux de déformation affine de la chaîne** à la température de référence $T_0 = 50^\circ\text{C}$ en fonction du temps de relaxation. (a) Courbes aux trois températures étudiées pour $M_w = 75\ 000$. (b) Courbe maîtresse obtenue par décalage sur l'axe du temps des courbes a. (c) Courbe maîtresse pour $M_w = 260\ 000$. (d) Courbe maîtresse pour $M_w = 130\ 000$.

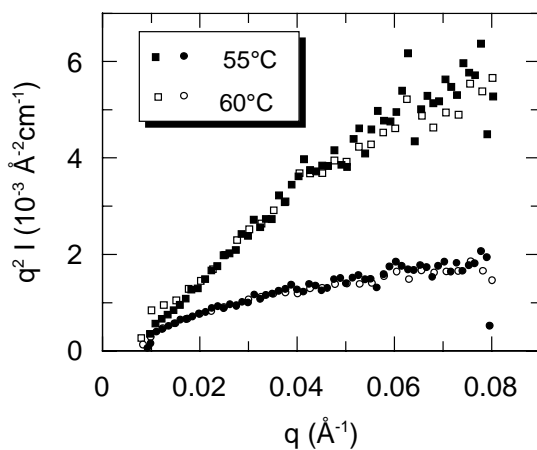


Fig.V.18 **Superposition des intensités diffusées** par l'échantillon de $M_w = 130\ 000$ à 55°C après 1000s de relaxation et à 60°C après 300s de relaxation.

Toutefois, il ne faut pas oublier que **l'intervalle de températures testé ici est relativement restreint (10°C)**.

Remarque : nous n'avons pas réussi à superposer les résultats obtenus à 67°C pour l'échantillon de $M_w = 130\ 000$. Le décalage nécessaire était beaucoup plus important que celui calculé à partir du cisaillement. L'origine de ce décalage nous est inconnue.

V.3.3.5- Détermination d'un temps de relaxation

Il est possible⁴, à partir de la décroissance du taux de déformation global de la chaîne en fonction du temps, de déterminer un temps de relaxation maximal, τ_λ . En effet^k :

$$\lambda^2 - 1 = \sum_p 1/p^2 \exp(-p^2 t / \tau_\lambda) \quad (\text{V.17})$$

Et donc aux temps longs ($t > \tau_{\text{Rouse}}$), $\ln(\lambda^2 - 1)$ doit dépendre linéairement du temps avec une pente τ_λ .

A 55°C, pour deux masses moléculaires différentes :

- pour $M_w = 260\ 000$, $\tau_\lambda = 24\ 000\text{s}$ à comparer avec $\tau_{\text{ter}} = 1200\text{s}$ du cisaillement,
- pour $M_w = 130\ 000$, $\tau_\lambda = 27\ 000\text{s}$ à comparer avec $\tau_{\text{ter}} = 210\text{s}$!

Nous constatons donc, une fois encore (voir paragraphe IV.3.3), que **la relaxation est très ralentie après des déformations de grandes amplitudes**. Comme nous allons le montrer maintenant, **il s'agit certainement d'un effet nématique**.

En effet, nous avons vu (V.2.2.3) que le PMA-MCH₃ n'était plus que très peu déformé aux alentours du temps terminal ; par exemple :

- pour $M_w = 375\ 000$ à $t = 5000\text{s}$ soit $t/\tau_{\text{ter}} \cong 2$, λ_q varie de 1,4 (à l'échelle de la chaîne) à 1 (à $q_\perp = 0,08$) ;
- pour $M_w = 205\ 000$, à $t = 4000\text{s}$ soit $t/\tau_{\text{ter}} \cong 6$, λ_q varie de 1,4 à 1,2.

^k Cette expression est vérifiée dans le modèle de Rouse et dans celui de la reptation. Seuls les préfacteurs et les p sur lesquels sont fait la sommation changent (pour la reptation, la sommation se fait sur les p impairs et le préfacteur est $1/p^4$). Aux grands temps, la décroissance en simple exponentielle est donc la même dans les deux modèles. Bien que nous ayons vérifié plusieurs fois que le modèle de Rouse ne s'appliquait pas dans notre cas, il est la seule référence que nous ayons. C'est pourquoi nous continuons à l'utiliser.

Il en va tout autrement du PMA-CH₃, qui même après le temps terminal reste très déformé, par exemple :

- pour $M_w = 260\ 000$, à $t = 5000s$ soit $t/\tau_{ter} \cong 4$, λ_q varie de 1,8 à 1,6.
- pour $M_w = 130\ 000$, à $t = 5000s$ soit $t/\tau_{ter} \cong 24$, λ_q varie de 1,3 à 1,4 (voir en V.3.1.3).

Le ralentissement de la relaxation n'apparaît donc bien qu'en phase nématique.

Il nous reste à comprendre la forme de la relaxation de la conformation : quels paramètres fait-elle intervenir ?

Nous avons vu (IV.3.1) que les mécanismes de déformation lors de l'étirement sont différents suivant que la vitesse de déformation est plus grande ou plus petite que l'inverse de τ_{ter} . Ce temps devrait donc également intervenir lors de la relaxation après l'étirement. **Nous avons donc ajusté (voir Fig.V.19) les variations du taux de déformation pour trois masses moléculaires avec une exponentielle étirée faisant intervenir le τ_{ter} obtenu par cisaillement :**

$$\lambda^2 - 1 = (\lambda_0^2 - 1) \exp\left(-\frac{t}{2\pi \tau_{ter}}\right)^\alpha \tag{V.18}$$

Les paramètres de l'ajustement sont identiques pour les trois masses :

$$\lambda_0 = 2,50 \pm 0,05$$

$$\alpha = 0,35 \pm 0,05$$

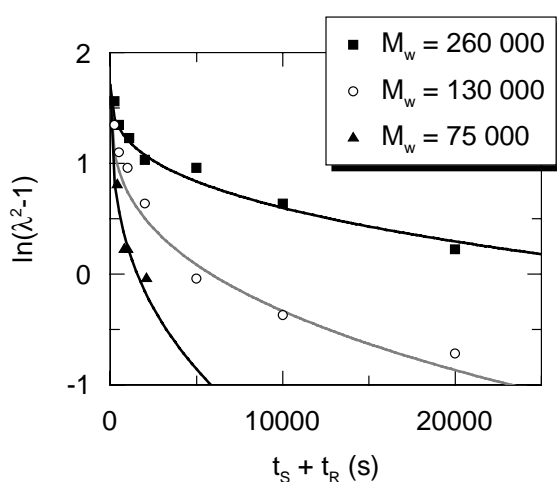


Fig.V.19 **Variations du taux de déformation de la chaîne pendant la relaxation** à 55°C pour trois masses moléculaires. Les traits continus sont, les ajustements par une exponentielle étirée.

1

q_L	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
λ_q	1,75	1,70		1,64		1,62

Cela signifie que nous pouvons tracer une courbe universelle pour tout M_w en fonction de t/τ_{ter} (voir Fig.V.20). Nous confirmons ainsi que **la dynamique en phase nématique est toujours gouvernée par le temps terminal des chaînes, que ce soit en cisaillement ou en étirement**. Il reste à comprendre la valeur de l'exposant $\alpha = 0,35$ qui ralentit tant les mouvements en phase nématique.

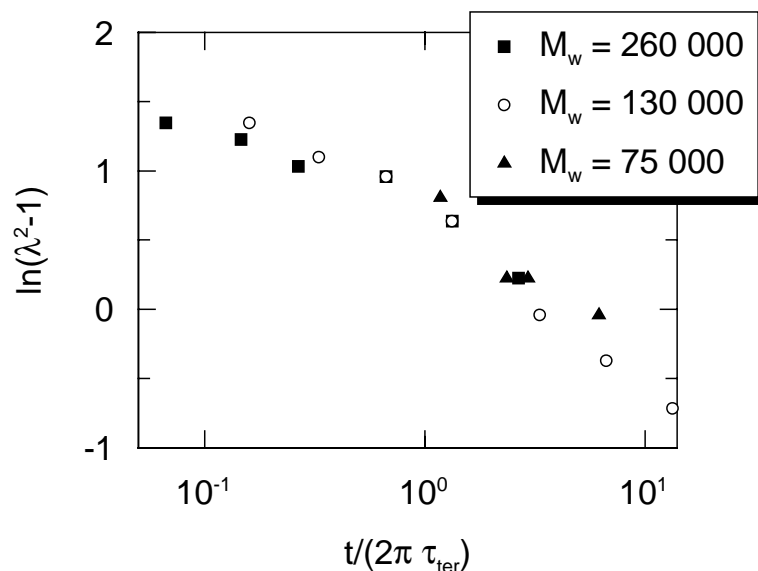


Fig.V.20 **Courbe universelle de la décroissance du taux de déformation** à 55°C pour toutes les masses moléculaires.

V.3.4- Résumé

L'ajustement de la conformation du squelette par un **modèle de chaîne fantôme** nous a donné accès à **deux paramètres** qui décrivent la déformation à l'échelle du rayon giration (λ) et de l'unité statistique (p).

Le nombre d'unités statistiques dans une sous-chaîne relaxée (p) reste petit au cours de la relaxation, confirmant le **caractère collectif** des mouvements : l'interaction nématique interdit la relaxation locale, isolée d'une partie de la chaîne. Cela est vérifié tout au long de la relaxation puisque l'ordre orientationnel nématique reste très fort : les mésogènes qui s'orientent perpendiculairement à l'étirement le restent jusqu'à des temps très longs (au-delà de 10^6 s à 50°C). Le **couplage de la diffusion des neutrons et des rayons-X** nous a permis de corrélérer la force de l'interaction nématique (à travers le paramètre d'ordre des bâtonnets) et l'amplitude de la relaxation locale de la chaîne (c'est-à-dire p).

p variant peu, la relaxation peut donc être décrite avec un seul paramètre, le taux de déformation de la chaîne dans son ensemble, λ . Nous avons montré qu'immédiatement après l'étirement, λ représente la déformation recouvrable macroscopiquement par

l'échantillon. Ensuite, λ décroît avec le temps. Cette décroissance obéit à la **superposition temps/température avec les mêmes coefficients que les modules, G' et G''** . En fait, λ **ne dépend que du temps terminal mesuré en cisaillement mais sous forme d'une exponentielle étirée**. Cela conduit à des durées de relaxation beaucoup plus longues qu'en cisaillement de faible amplitude ou qu'en phase isotrope.

V.4- Bilan

Connaissant la conformation des chaînes au repos et leurs temps caractéristiques, nous pouvons maintenant envisager l'étude de la relaxation à l'échelle microscopique, c'est-à-dire au niveau des conformations.

Comme dans le chapitre précédent, nous avons commencé par mettre en évidence le comportement très original du polymère en peigne dès la phase isotrope. Immédiatement après l'étirement, un polymère linéaire est déformé affinement à l'échantillon (à toute échelle, la déformation est celle de l'échantillon). Puis, les petites échelles spatiales relaxent plus vite que les grandes, à un temps donné, la déformation à l'intérieur de la chaîne est moindre qu'à l'échelle du rayon de giration. Pour nos polymères en peigne, nous obtenons un résultat très différent. Juste après l'étirement, les chaînes sont bien déformées affinement mais elles ne subissent pas toute la déformation imposée à l'échantillon : c'est la pseudo-affinité. Par la suite, elles relaxent à partir des petites échelles spatiales, comme le ferait un polymère linéaire, mais sans suivre une dynamique de Rouse. La taille des sous-chaînes gaussiennes augmente très rapidement, faisant penser à une dynamique qui se propagerait par l'intermédiaire des dents du peigne. Ces observations nous confortent dans l'idée de nœuds temporaires entre dents du peigne conduisant à la création d'animaux vivants, comme nous l'avions proposé au chapitre précédent. Nous sommes maintenant en mesure de répondre aux questions que nous avons soulevées concernant la taille des animaux. Une chaîne serait entièrement incluse dans un animal mais celui-ci resterait de taille finie (puisque'il y a perte de déformation à une échelle supérieure à celle de la chaîne). Par ailleurs, les nœuds temporaires seraient très rapprochés le long d'une chaîne (puisque'au sein d'une chaîne, la déformation est affine).

L'étude comparative des deux peignes isomères, nématique et isotrope, nous a permis de répondre à la question posée au début de la thèse : oui, l'interaction nématique influe sur la dynamique des chaînes contrairement à ce qui avait été observé dans les expériences de cisaillement de petite amplitude. L'étirement met en œuvre un mouvement

coopératif qui aligne les mésogènes perpendiculairement à la chaîne et qui interdit toute relaxation individuelle. La chaîne relaxe dans son ensemble beaucoup plus lentement qu'en cisaillement (où il n'y a pas d'orientation du milieu) ou qu'en phase isotrope. Mais, la dynamique des chaînes est toujours gouvernée par des processus élémentaires impliquant une seule chaîne, puisque le temps terminal est le seul temps caractéristique intervenant.

Finalement, nous avons, en plusieurs occasions, fait le lien entre l'étude macroscopique de la déformation (rhéologie) et son étude microscopique (diffusion de neutrons et de rayons-X). Les deux techniques permettent de mesurer les mêmes grandeurs (temps terminal d'une chaîne, longueur des sous-chaînes relaxées pour une vitesse de déformation donnée, facteurs de décalage de la superposition temps/température).

REFERENCES

-
- ¹ F. Boué, M. Nierlich, G. Jannink, R. Ball, *J. Physique* **43**, 137 (1982).
 - ² A. Brûlet, F. Boué, P. Keller, P. Davidson, C. Strazielle et J.P. Cotton, *J. Phys. II France* **4**, 1033 (1994).
 - ³ S. Daoudi, *J. Physique* **38**, 731 (1977).
 - ⁴ F. Boué, *Adv. Polym. Sc.* **82**, **48** (1987).
 - ⁵ J. Bastide, Thèse d'état de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1985).
 - ⁶ H. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.* **19**, 1435 (1951); R.T. Deam, S.F. Edwards, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A280**, 317 (1976).
 - ⁷ V.W. Kuhn, F. Grunn, *Kolloid Zeitschrift*, 248 (1942)
 - ⁸ M. Warner, S.F. Edwards, *J. Phys.* **A11**, 1649 (1978).
 - ⁹ C. Degert, P. Davidson, S. Megtert, D. Petermann, M. Mauzac, *Liq. Cryst.* **12**, 779 (1992).
 - ¹⁰ P. Davidson, D. Petermann, A.M. Levelut, *J. Phys. II France*, **5**, 113 (1995).
 - ¹¹ A.J. Leadbetter, E.K. Norris, *Mol. Phys.* **38-3**, 669 (1979).

CONCLUSION

Les expériences effectuées par rhéologie en cisaillement et étirement et par diffusion des neutrons et des rayons-X ont conduit à un ensemble complexe de résultats originaux. Nous allons les résumer en commençant par la phase isotrope avant d'aborder la phase nématique. Le sujet restant très ouvert, nous suggérons ensuite différentes orientations.

Dans la phase isotrope, les propriétés statiques du PCLP sont proches de celles du polystyrène (même longueur de persistance et loi de variation $R_g(N)$). Ce résultat surprenant indique la très grande souplesse des espaceurs à ces températures.

Par contre, les propriétés dynamiques diffèrent beaucoup de celles des polymères linéaires. A cause de la grande valeur de la distance entre enchevêtrements (900 monomères), les échantillons étudiés ne sont pas enchevêtrés. Nous attendions donc une dynamique de chaîne libre, de type Rouse. Mais, un certain nombre de résultats sont en contradiction avec cette dynamique.

Tout d'abord, les échantillons présentent une cohésion et sont étirables, ce qui n'est pas le cas pour des échantillons de polystyrène non enchevêtrés. Ce premier résultat nous a conduit à supposer l'existence d'interactions locales. Les chaînes seraient ainsi imbriquées dans des animaux vivants, formés par des nœuds temporaires.

D'autres résultats confortent cette hypothèse. La viscosité varie comme $M^{1,25}$: les mouvements sont donc plus collectifs. Dans la zone de transition, G^* varie comme $\omega^{0,6}$, ce qui peut correspondre à un exposant de percolation.

Du point de vue des conformations, juste après un étirement, la chaîne est pseudo-affine. Cette affinité indique que la chaîne est totalement incluse dans un réseau très serré, déformé. Nous avons attribué la perte de déformation aux animaux. Leur taille serait donc petite devant celle de l'échantillon mais grande devant l'échelle d'observation (200Å). Après l'étirement, la relaxation se produit par la croissance de sous-chaînes gaussiennes de p maillons, comme pour un polymère linéaire. Cependant, cette croissance est très rapide : $p \sim t_R$ et $S(q) = f(qt_R^{1/2})$ au lieu de $p \sim t_R^{1/2}$ et $S(q) = f(qt_R^{1/4})$ pour un polymère linéaire dans un régime de Rouse.

La phase nématique est marquée par la présence de fluctuations smectiques dans le domaine de température où sont effectués les étirements. En statique, la chaîne est gaussienne perpendiculairement au directeur ; par contre, la variation curieuse de $R_{//}$ avec la

masse moléculaire fait penser que la chaîne n'est pas assez longue dans cette direction pour atteindre une statistique gaussienne.

En dynamique, la superposition temps/température obtenue en cisaillement nous a permis d'extrapoler les temps terminaux près de T_g . Mais après un étirement, la relaxation de la conformation est très ralentie. En effet, elle s'exprime bien en fonction de ces temps terminaux mais sous la forme d'une exponentielle étirée d'exposant 0,35. Ce ralentissement pourrait être dû aux fluctuations smectiques.

La pseudo-affinité déjà observée en phase isotrope résiste maintenant longtemps à la relaxation : la chaîne continue à présenter la même déformation à toute échelle même pour des temps longs. Cela peut être corrélé à la quasi-absence de relaxation d'orientation des mésogènes, comme indiqué par l'évolution du paramètre d'ordre.

Les animaux semblent toujours présents en phase nématique (perte de déformation à une échelle supérieure à la chaîne). Par rapport à la phase isotrope, leur taille ne devrait pas varier puisque la déformation recouvrable est la même dans les deux phases.

Ces résultats montrent que nous sommes loin de comprendre tous les phénomènes qui se produisent lors de la relaxation. Un grand nombre de questions restent sans réponse en voici quelques unes.

Comment l'affinité par rapport à l'échantillon est-elle perdue en cours d'étirement ? Comment se fait la relaxation après l'étirement en phase nématique ? La chaîne restant affine, on conçoit qu'elle demeure dans l'animal. C'est donc l'animal en entier qui relaxe. Mais comment ?

En quoi consiste un nœud temporaire ? D'évidence, ces nœuds sont liés à la présence des dents du peigne, mais de quelle manière ? Quel est le temps de vie d'un nœud ? Comment est-il relié au temps de vie de l'animal ? Aucun de ces deux temps n'apparaît explicitement dans nos expériences, pourquoi ? Sont-ils trop longs ou trop courts ? Quelle est la densité linéaire de nœuds le long d'une chaîne ? On conçoit que s'ils étaient très rapprochés, les échantillons ne se déformeraient pas (comme une résine). Au contraire, s'ils étaient éloignés, la chaîne ne serait pas affine. Pour cette dernière question, l'étude d'un polymère comportant moins de dents (un copolymère statistique ayant un taux de mésogènes plus faible) pourrait apporter des informations précieuses.

Quelle est la signification du temps terminal ? Se rapporte-t-il à une chaîne ou à un animal ? Que signifie sa loi de variation avec la masse moléculaire : $\tau_{\text{ter}} \sim M^{2,6}$? Pour une chaîne infinie, nous devrions retrouver la variation classique $\tau_{\text{ter}} \sim M^{3,4}$. L'étude de chaînes plus longues que celles de ce travail pourrait confirmer ce point.

Que signifie le ralentissement observé en phase nématique ? Est-il lié aux fluctuations smectiques ? Que représente l'exposant 0,35 ? Pour répondre à ces questions, il faudrait continuer l'étude de la relaxation de la conformation en phase isotrope à des temps légèrement supérieurs à τ_{ter} pour que λ décroisse. Il faudrait également déterminer l'exposant à différentes températures de la phase nématique. Finalement, il faudrait étudier des polymères purement nématiques ou purement smectiques près de T_g . En fait, le problème vient de ce que nous ne pouvons pas passer continûment des hautes températures de la phase nématique (étudiées par rhéologie sous cisaillement) aux basses températures (étudiées par étirement pour la rhéologie et la conformation). L'utilisation d'un cône-plan in-situ devrait permettre de lever cette difficulté.

Finalement, nous avons établi des liens entre les paramètres mesurés par ces différentes techniques. A plusieurs reprises, nous avons montré comment passer du cisaillement à l'étirement. Enfin, nous avons su relier la déformation macroscopique (rhéologie) à la structure microscopique (conformation), même si tous les mécanismes ne sont pas élucidés. Nous espérons que nos résultats susciteront le développement de théories permettant d'expliquer les exposants originaux dans les lois $\eta_0(M)$, $\tau_{\text{ter}}(M)$ et $S(q, t_R)$.

ANNEXES

A. Notions de rhéologie	I
B. Modes opératoires	XI
C. Traitement des données neutrons	XV
D. Recouvrance	XXI
E. Relaxation de la contrainte	XXIII

A. NOTIONS DE RHEOLOGIE

La rhéologie est la science des matériaux soumis à une contrainte. Elle essaie de relier la déformation ou l'écoulement à la contrainte imposée. Deux cas limites peuvent être distingués :

- la contrainte est directement proportionnelle à la déformation et indépendante de la vitesse de la déformation, il s'agit d'un **solide élastique**,

- la contrainte est directement proportionnelle à la vitesse de déformation mais indépendante de la déformation elle-même, il s'agit d'un **liquide visqueux**.

Les fondus de polymère ont un comportement intermédiaire : ils sont dits **viscoélastiques**.

Nous allons voir comment l'étude de leur comportement dans un régime où la déformation ne modifie pas leur structure (linéarité) permet de relier la viscoélasticité des fondus de polymères aux mouvements moléculaires. Nous verrons également l'apport de l'étude dans des régimes non-linéaires.

Ce qui suit n'est qu'un rappel succinct permettant de comprendre les expériences rapportées dans ce manuscrit ; pour les lecteurs que la rhéologie des polymères intéressent, deux références essentielles peuvent être consultées : le livre de Ferry¹ et une revue de Graessley².

A.1. Grandeurs tensorielles

* *Les grandeurs cinématiques* : ces grandeurs sont la **déformation** (notée γ , sans dimension) et la **vitesse de déformation**^a (notée $\dot{\gamma}$, exprimée en s^{-1}). Dans le cas simple d'une géométrie plane (voir Fig.A.1), on a :

$$\gamma(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx} \quad (\text{A.1})$$

$$\dot{\gamma}(x, t) = \frac{d}{dx} \left(\frac{du(x, t)}{dt} \right) \quad (\text{A.2})$$

où u est le déplacement du point de coordonnée x .

^a Il s'agit en fait d'un **gradient** de vitesse.

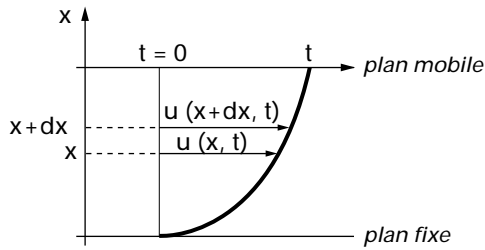


Fig.A.1 **Définition des grandeurs cinématiques** dans le cas d'une géométrie plane : déformation d'un matériau entre un plan fixe et un plan mobile. Au temps t , un élément de matériau à l'altitude x est déplacé de $u(x,t)$.

En généralisant à une géométrie à trois dimensions, on définit des tenseurs symétriques (i et j représentent les directions 1, 2 ou 3 de l'espace) :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A.3})$$

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} \right) \text{ où } \dot{u}_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

* *La grandeur dynamique* : il s'agit de la **contrainte** (notée σ , exprimée en Pa). Elle est également donnée par un tenseur à 9 composantes σ_{ij} . Pour un élément cubique de matériau, σ_{ij} est la composante, dans la direction j , de la force par unité de surface qui s'exerce sur la face du cube perpendiculaire à la direction i .

A.2- Le cisaillement simple

A.2.1- Généralités :

Il s'agit d'une déformation sans changement de volume (voir Fig.A.2).

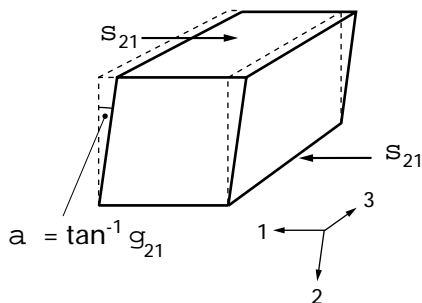


Fig.A.2 **Cisaillement simple** d'un élément cubique.

On a :

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_{21} & 0 \\ \gamma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -P & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

où $\gamma_{12} = \gamma_{21} = \tan\alpha \approx \alpha$ et P est la pression hydrostatique.

Pour des déformations et des vitesses de déformation suffisamment faibles, l'équation constitutive est obtenue en supposant une additivité des effets des différentes excitations jusqu'à l'instant t considéré (principe de superposition de Boltzmann), c'est-à-dire :

$$\sigma_{21}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{21}(t') dt' \quad (\text{A.6})$$

où $G(t)$ est le module de relaxation.

A.2.2- Le cisaillement continu

Si on cisaille un matériau de manière continue avec une vitesse de déformation, $\dot{\gamma}$, constante, alors pour chaque $\dot{\gamma}$, la contrainte atteint une valeur stationnaire $\sigma_0(\dot{\gamma})$. On peut définir une viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ telle que :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sigma_0(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma} \quad (\text{A.7})$$

Pour les $\dot{\gamma}$ faibles, $\eta(\dot{\gamma})$ est une constante notée η_0 et appelée viscosité à cisaillement nul, c'est le régime linéaire. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{\text{seuil}}$, $\eta(\dot{\gamma})$ diminue avec $\dot{\gamma}$ (voir Fig.A.3). La valeur de la pente de cette décroissance est très discutée², mais ne semble jamais excéder 0,85.

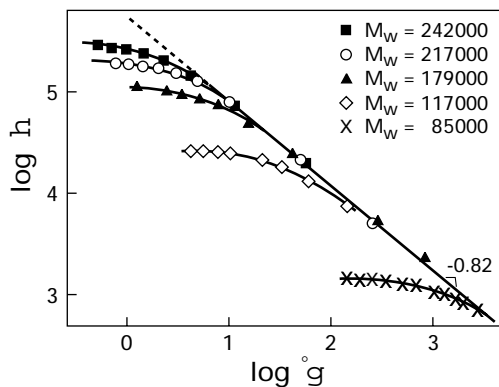


Fig.A.3 **Influence de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la viscosité η** pour des échantillons de polystyrène de différents M_w . Pour les grandes vitesses de cisaillement, $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.82}$. Extrait de la référence 2.

A.2.3- Le cisaillement alternatif

Si la déformation imposée au fondu est de nature oscillatoire, alors la contrainte qui en résulte est oscillatoire de même fréquence mais déphasée. La partie en phase est de nature élastique (conservative) et la partie en quadrature de phase est de nature visqueuse (dissipative). On adopte, dans ce cas, un formalisme complexe :

$$\text{si } \gamma_{ij}^*(t) = \gamma_{ij}^0 e^{j\omega t} \quad (\text{A.8})$$

$$\text{alors } \sigma_{ij}^*(t) = G^*(\omega) \gamma_{ij}^*(t) \quad (\text{A.9})$$

où $G^*(\omega)$ est le **module complexe** qui s'écrit :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + j G''(\omega) \quad (\text{A.10})$$

G' est le **module de conservation** (c'est en quelque sorte le ressort du système) et G'' est le **module de perte** (il représente plutôt le piston).

$G(t)$ et $G^*(\omega)$ sont évidemment reliés :

$$G^*(\omega) = j\omega \int_0^{\infty} G(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (\text{A.11})$$

D'autres grandeurs complexes peuvent être définies, telles que :

$$\text{- la complaisance complexe : } J^*(\omega) = \frac{\gamma^*(\omega)}{\sigma^*(\omega)} = \frac{1}{G^*(\omega)} = J'(\omega) - j \cdot J''(\omega) \quad (\text{A.12})$$

$$\text{- la viscosité complexe : } \eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{j\omega \gamma^*(\omega)} = \frac{G^*(\omega)}{j\omega} = \eta'(\omega) - j \cdot \eta''(\omega) \quad (\text{A.13})$$

A.2.4- Obtention des grandeurs physiques intéressantes

* *La viscosité* : les modèles classiques de la dynamique des polymères (Rouse, reptation) proposent des expressions pour les différents modules. Celles-ci sont données dans le chapitre I.1.3. L'allure des courbes correspondant aux différentes échelles de relaxation est également commentée dans ce chapitre. Nous n'y reviendrons pas ici ; notons simplement que la connaissance de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (ou de $G(t)$) permet d'accéder aux propriétés du fondu. En effet, à partir des limites à fréquence nulle, on peut calculer :

$$\text{- la viscosité à fréquence nulle : } \eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (\text{A.14})$$

- la **complaisance d'équilibre** : $J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} J'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)^2}$ (A.15)

η_0 désigne donc à la fois la viscosité à fréquence nulle et la viscosité à cisaillement nul. Il s'agit, en effet, de la même grandeur. Dans certains cas, l'égalité :

$$\eta'(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \text{ pour } \omega = \dot{\gamma} \quad (\text{A.16})$$

continue à être vérifiée pour ω et $\dot{\gamma}$ plus grands. Le matériau obéit alors à la loi de Cox-Merz qui s'écrit parfois plutôt :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad (\text{A.17})$$

où $|\cdot|$ désigne le module du nombre complexe.

* *Les temps de relaxation* : il est également possible d'obtenir les **temps de relaxation** du système. Dans le cas simple d'une relaxation à temps unique, on a :

$$G(t) = G_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{A.18})$$

Cependant, les modèles décrivant les fondus de polymères conduisent plutôt à une **distribution continue** de temps de relaxation. On définit alors une fonction de distribution des temps de relaxation, $H(\tau)$, telle que :

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (\text{A.19})$$

La mesure de cette distribution n'est pas facile et on préfère souvent mesurer des temps moyens qui correspondent :

- soit à différents moments de cette distribution (τ_n est le premier moment de cette distribution et vaut η_0 / G_0^N où G_0^N est la hauteur du module au plateau, τ_w est le deuxième moment et vaut $\eta_0 J_e^0$; τ_w peut être assimilé au temps de désengagement du modèle de reptation et le rapport $\tau_w / \tau_n = J_e^0 G_0^0$ est une mesure de la largeur de la distribution des temps terminaux),

- soit à une distribution de temps empirique, comme celle de Cole et Cole³ ou celle de Cole et Davidson⁴. La première correspond à un module complexe tel que :

$$G^*(\omega) = \frac{j \omega \eta}{1 + (j \omega \tau)^\alpha} \quad (\text{A.20})$$

tandis que pour la deuxième :

$$G^*(\omega) = \frac{j\omega\eta}{(1 + j\omega\tau)^{\alpha'}} \quad (\text{A.21})$$

où τ est un temps moyen.

Pour mesurer ce temps moyen, on utilise une courbe représentant $\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$. Si le système ne compte qu'un seul temps de relaxation (cas où $\alpha = 1$ ou $\alpha' = 1$), alors cette courbe est un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses (voir Fig.A.4). Dans le modèle de Cole-Cole, quand il n'y a plus un seul temps mais une distribution de temps ($0 < \alpha < 1$), la courbe se décentre et l'abaissement du centre de l'arc de cercle est une mesure de la largeur de la distribution. Plus l'angle α repérant le centre du cercle est grand, plus $H(\tau)$ est large. La fréquence, ω_m , pour laquelle l'arc est à son maximum donne le temps τ :

$$\tau = 1 / \omega_m. \quad (\text{A.22})$$

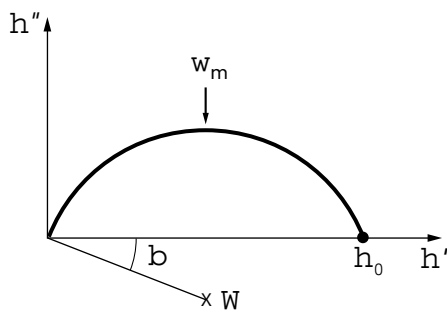


Fig.A.4 Diagramme de Cole-Cole : viscosité imaginaire, η'' , en fonction de la viscosité réelle, η' . Les points se trouvent sur un arc de cercle dont le centre est Ω . La position de Ω est repérée par l'angle β . L'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des abscisses donne la viscosité à fréquence nulle, η_0 . Le maximum de l'arc de cercle est atteint pour la fréquence ω_m , qui donne le temps moyen de la distribution : $\tau = 1 / \omega_m$.

Le modèle de Cole-Davidson conduit à une courbe moins symétrique :

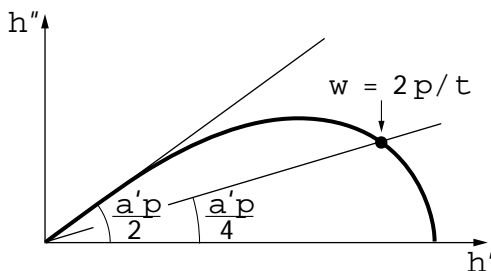


Fig.A.5 Diagramme de Cole-Davidson. Aux hautes fréquences, la variation de η'' est linéaire avec η' et l'angle de cette droite avec l'axe des abscisses donne α' . Aux basses fréquences, la courbe est un arc de cercle dont le centre est sur l'axe des abscisses. Le dessin indique comment déterminer la fréquence correspondant à τ .

A.3- L'extension simple ou étirement

* *Généralités* : cette fois, on considère une déformation uniaxiale (voir Fig.A.6).

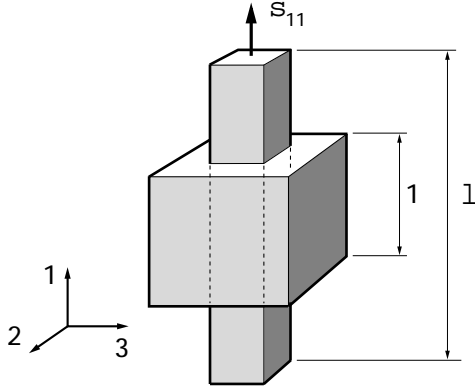


Fig.A.6 Extension simple d'un élément cubique. L est le taux de déformation et vaut : $\lambda = \varepsilon - 1 = 2 \gamma_{11} - 1$.

Dans ce cas, le tenseur de déformation est :

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

avec :

$$\gamma_{11} = 2 \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \text{ et } \gamma_{22} = \gamma_{33} = -\mu \gamma_{11} \quad (\text{A.24})$$

où μ est le coefficient de Poisson du matériau.

Et :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma - P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix} \quad (\text{A.25})$$

où P est la pression hydrostatique et σ est la contrainte mesurée, appelée contrainte tensile. Elle est définie comme la force appliquée ramenée à la section sur laquelle s'exerce la traction.

Selon le principe d'additivité, l'équation constitutive s'écrit cette fois :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{11}(t') dt' - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{22}(t') dt' \quad (\text{A.26})$$

* *Relaxation de la contrainte après une déformation brutale* : on applique au matériau, pendant un temps très court, une vitesse de déformation constante, puis on maintient la déformation constante (voir Fig.A.7).

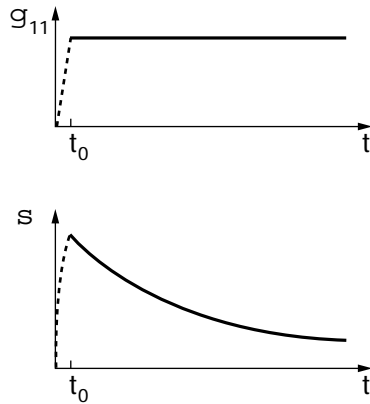


Fig.A.7 Evolution dans le temps de la contrainte tensile, σ , après une déformation brutale, imposée à vitesse constante entre $t = 0$ et t_0 .

Pour des temps longs devant le temps d'étirement, l'équation constitutive (A.26) se simplifie, et, si l'on suppose de plus, que $\mu \approx 1/2$ (ce qui est généralement pour les solides et les polymères), alors :

$$\sigma(t) = 3/2 \gamma_{11} G(t) = \varepsilon E(t) \quad (\text{A.27})$$

où $\varepsilon = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = 2 \cdot \gamma_{11}$ est la déformation tensile et $E(t)$ est le module d'Young ($E(t) = 3 G(t)$).

Remarque : en pratique, la déformation tensile est définie par :

$$\varepsilon = L / L_0 - 1 = \lambda - 1 \quad (\text{A.28})$$

où L et L_0 sont les longueurs de l'échantillon dans l'état déformé et non déformé.

Donc pour des matériaux de $\mu \approx 1/2$, l'extension simple donne les mêmes informations que le cisaillement simple. Cependant, cela n'est valable que dans le régime linéaire, c'est-à-dire pour de petites déformations ou de petites vitesses de déformation.

Dans le cas contraire, la contrainte tensile dépendant de la déformation, le comportement est dit **non-linéaire**. Par analogie avec les polymères réticulés (réseaux), on peut définir un module d'Young apparent :

$$E_a(\lambda, t) = \frac{3\sigma(\lambda, t)}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}} \quad (\text{A.29})$$

La théorie gaussienne de l'élasticité pour des réseaux prévoit que cette quantité soit une constante égale au module d'Young mesuré pour de faibles déformations. Pour les fondus de polymère, E_a dépend du temps et du taux d'étirement.

* *Extension à vitesse de déformation constante* : on s'intéresse ici à l'établissement de la contrainte **pendant** la déformation à vitesse constante (voir Fig.A.7 entre $t = 0$ et t_0 avec t_0 grand cette fois).

La vitesse de déformation est :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dt} \quad (\text{A.30})$$

et, pour imposer une vitesse constante, il faut éloigner les mâchoires de l'appareil de traction à une vitesse constante. Cependant, si la vitesse de déformation élongationnelle est définie comme le rapport entre la vitesse d'un point et son déplacement, alors cette quantité, notée $\dot{\varepsilon}_1$ (également appelée vitesse de déformation de Hencky) est :

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} \quad (\text{A.31})$$

et les mâchoires doivent s'éloigner à une vitesse qui croît exponentiellement. Par la suite, c'est cette vitesse de déformation qui sera considérée, mais pour alléger les notations, l'indice 1 sera omis.

L'équation constitutive (A.26) devient :

$$\sigma_T(t) = \dot{\varepsilon} \int_0^t G(t') dt' \quad (\text{A.32})$$

Le terme $\int_0^t G(t') dt'$ est la **viscosité élongationnelle** :

$$\bar{\eta}^+(t) = \frac{\sigma_T(t)}{\dot{\varepsilon}} \quad (\text{A.33})$$

Pour les faibles vitesses de déformation, la viscosité élongationnelle atteint une valeur stationnaire (voir Fig.A.8) indépendante de $\dot{\varepsilon}$. Cette viscosité, appelée viscosité de Trouton, vaut, si le coefficient de Poisson est proche de 1/2 :

$$\bar{\eta}_0 = 3\eta_0 \quad (\text{A.34})$$

où η_0 est la viscosité à cisaillement nul.

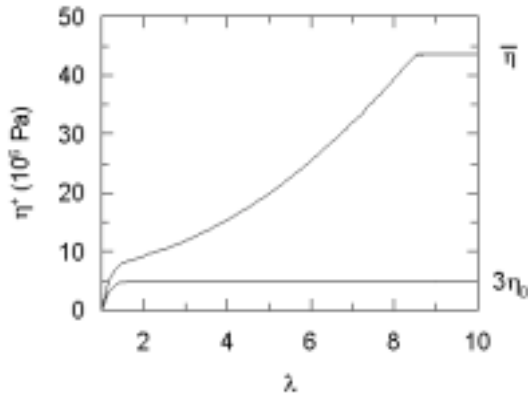


Fig.A.8 Evolution schématique de la viscosité élongationnelle, $\bar{\eta}^+(t)$ lors de l'étirement à vitesse de déformation constante. Pour les faibles vitesses, la viscosité atteint un plateau dont la valeur est la viscosité de Trouton : $\bar{\eta}_0 = 3\eta_0$ où η_0 est la viscosité à cisaillement nul. Pour des vitesses plus élevées, la viscosité élongationnelle peut atteindre une autre valeur stationnaire, $\bar{\eta}$.

Pour de grandes vitesses de déformation (non-linéarité), $\bar{\eta}^+(t)$ s'écarte de cette courbe et augmente rapidement. Dans certaines conditions expérimentales (possibilité d'avoir de très grands λ , par exemple), $\bar{\eta}^+(t)$ atteint une valeur stationnaire $\bar{\eta}$. Il est alors intéressant de comparer $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$ à $\eta(\dot{\gamma})$ mesurée en cisaillement. En effet, nous avons vu que dans le régime linéaire, l'extension simple donne les mêmes informations que le cisaillement. Qu'en est-il du régime non-linéaire ? Cette comparaison est faite en Fig.A.9 : $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$ commence par augmenter avant de chuter comme $\eta(\dot{\gamma})$. La raison de cette différence de comportement n'est pas comprise actuellement.

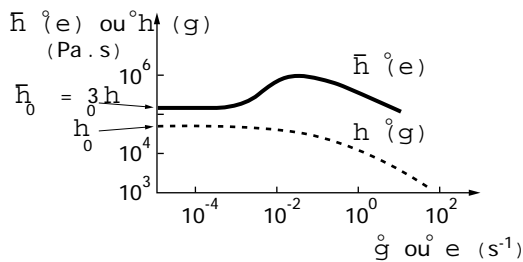


Fig.A.9 Comparaison de la viscosité de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ et de la viscosité élongationnelle stationnaire $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$ pour un polyéthylène à 150°C. Extrait de Laun/Münstedt, *Rheol. Acta* **17**, 415 (1978).

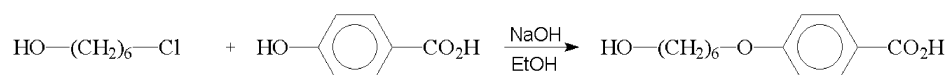
REFERENCES

- ¹ J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3^{ème} édition, Wiley, 1980.
- ² W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16**, 1 (1974).
- ³ K.S. Cole, R.H. Cole *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- ⁴ D.W. Davidson, R.H. Cole *J. Chem. Phys.* **18**, 1417 (1950).

B. MODES OPERATOIRES

B.1- Synthèse des monomères^{1,2}

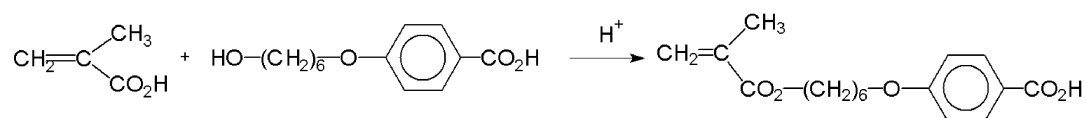
* Lors de la première étape, l'espaceur flexible est greffé sur une partie du bâtonnet par une étherification (réaction de Williamson) pour donner l'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy) benzoïque.



13,78g (0,1 mole) d'acide 4-hydroxybenzoïque sont dissous dans 35 mL d'éthanol avec une pointe de spatule d'iodure de potassium et la solution est chauffée à reflux. On ajoute alors goutte à goutte une solution de 15g d'hydroxyde de potassium dans 150mL d'eau puis 14,7mL (0,1 mole) de 6-chlorohexan-1-ol. La réaction est poursuivie 15h à reflux. Après évaporation de l'éthanol, la phase aqueuse restante est extraite à l'éther. Après acidification par l'acide chlorhydrique ; le solide qui précipite est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol et séché sous vide. Le rendement de cette réaction est de 65%.

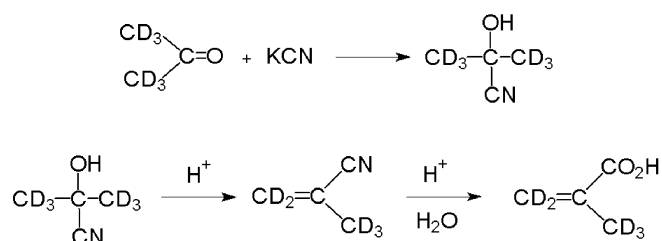
* La double liaison polymérisable est introduite lors de la deuxième étape. Il s'agit de l'estérification de l'acide méthacrylique par l'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque pour donner l'acide 4-(6-propényloxyhexyloxy)benzoïque. Les modes opératoires sont légèrement différents suivant que l'on utilise l'acide méthacrylique hydrogéné ou deutérié.

- Pour l'hydrogéné :



60ml (0,7mole) d'acide méthacrylique et 22g (0,092mol) d'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy) benzoïque sont introduits dans un montage Dean-Stark avec 60mL de chloroforme, 4g d'acide toluène-4-sulfonique et 4g d'hydroquinone (inhibiteur de radicaux libres). Le réacteur est porté à reflux pendant 12 heures. Le mélange est ensuite dilué dans 3 fois son volume d'éther, lavé avec soin à l'eau distillée puis séché sur du sulfate de sodium. Après élimination du solvant, l'ester est recristallisé dans l'isopropanol. Le rendement de cette étape est de 70%.

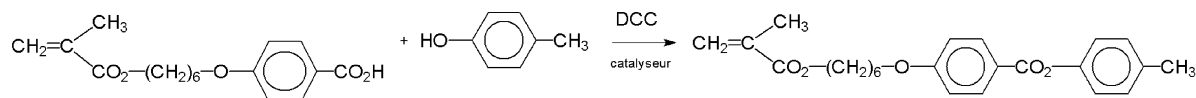
- *Pour le deutérié* : il faut d'abord synthétiser l'acide méthacrylique deutérié³. Ceci se fait par formation d'une cyanhydrine à partir d'acétone deutériée. La cyanhydrine est ensuite déshydratée puis le groupement nitrile en résultant est hydrolysé. Le chemin réactionnel est le suivant :



Une solution de 86g de méta-bisulfite de sodium dans 157 mL d'eau est refroidie à 0°C. On ajoute d'abord 50g (0,75 mole) d'acétone deutériée goutte à goutte, puis une solution de 52g (0,8 mole) de cyanure de potassium. L'agitation est maintenue 15min. La cyanhydrine est extraite dans de l'éther puis séchée sur du sulfate de sodium. L'éther est ensuite évaporé sans chauffer. La cyanhydrine est alors ajoutée lentement à un mélange de 34,7g d'acide sulfurique à 96%, 25,3g d'acide sulfurique fumant et 0,6g d'hydroquinone porté à 55°C. Une fois l'addition terminée, le bain est porté à 75°C pendant 30 minutes, puis à 125°C pendant 20 minutes. De retour à 90°C, 52,5g d'eau sont ajoutés et la réaction est prolongée à cette température pendant 6 heures. On ajoute alors 18g de sulfate d'ammonium et 53mL d'acide phosphorique pour relarguer l'acide méthacrylique de la phase aqueuse. Celui-ci est mis en solution avec de l'hydroquinone dans l'éther puis séché sur du sulfate de sodium. Le solvant est alors éliminé. Le rendement global de ces deux étapes est de 30%.

On peut alors procéder à l'estérification. La réaction est la même que celle pour le composé hydrogéné. Cependant, pour des raisons économiques, l'acide méthacrylique d₅ n'est plus utilisé en si grand excès que pour la réaction sur l'homologue hydrogéné, le mode opératoire est donc légèrement modifié. 9,1g (0,1mole) d'acide méthacrylique deutérié et 5,95g (0,03 mole) d'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque sont introduits dans un montage Dean-Stark avec 200mL de benzène et 3g d'acide toluène-4-sulfonique et 1g d'hydroquinone. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 12 heures. Il est alors dilué dans 125mL d'éther, lavé à l'eau distillée puis séchée sur du sulfate de sodium. Une fois le solvant évaporé, le produit est recristallisé dans le propan-2-ol. Le rendement de cette étape est de 70%.

* La dernière étape consiste en l'introduction du reste du groupement rigide et du groupement méthyle terminal. C'est une estérification à température ambiante du para-crésol ou du méta-crésol par l'acide 4-(6-propényloxyhexyloxy)benzoïque pour donner le monomère. Par exemple, pour le composé hydrogéné avec le para-crésol :

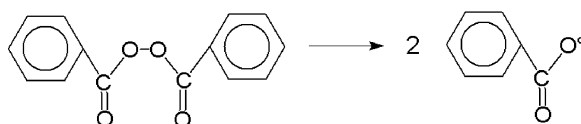


2,38g (0,022 mole) de crésol et 6,12g (0,020 mole) d'acide 4-(6-propényloxyhexyloxy)benzoïque sont dissous dans 100mL de dichlorométhane sans éthanol avec 0,30g de 4-pyrrolidinopyridine (catalyseur) et 4,53g de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC qui sert à éliminer l'eau). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 heures. L'urée formée par l'hydratation du DCC est éliminée par filtration. La solution est lavée à l'eau, puis à l'acide acétique à 5% et à nouveau à l'eau. Après séchage sur du sulfate de sodium, le solvant est évaporé et le produit est recristallisé dans l'éthanol. Le rendement de cette réaction est de 60% pour le monomère para H, 55% pour le monomère para D, 75% pour le monomère méta H et 65% pour le monomère méta D.

Les quatre monomères obtenus sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane-acétate d'éthyle 8/2) et séchés sous vide (25% de perte lors de la purification).

B.2- Polymérisation

L'initiateur de radicaux libres est le peroxyde de benzoyle qui se décompose sous l'action de la chaleur. A 80°C, sa durée de vie est de quelques heures.



Dans un tricol de 25mL, on introduit 2,5g ($6,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de monomère dans 25mL de benzène et 15 mg ($6,2 \cdot 10^{-5}$ mole soit 1% en mole) de peroxyde de benzoyle. Le mélange est dégazé sous atmosphère d'argon pendant 1/2 heure puis agité 24 heures à 80°C. Le polymère est précipité deux fois dans l'éther puis séché sous vide. Les rendements sont de 60% pour les polymères H et 75% pour les polymères D.

B.3- Fractionnement

Une solution de 1% de polymère dans le 1,2-dichloroéthane est thermalisée à 30°C. Du méthanol est ajouté progressivement sous agitation constante jusqu'au point de turbidité. Puis, une quantité de méthanol égale à 5% environ du volume déjà introduit est ajoutée. Le mélange est chauffé sous agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène (environ 40°C) puis laissé à refroidir jusqu'à 30°C pour atteindre l'équilibre (entre 12 et 24 heures). Quand la température baisse, deux phases se séparent : une phase dense concentrée de chaînes de plus grandes masses et une phase diluée, moins dense, contenant les chaînes restantes. La phase dense est séparée et le polymère est récupéré en la précipitant par un grand volume de méthanol puis séché. L'opération est renouvelée plusieurs fois sur la phase diluée.

La Fig.B.1 représente la variation des masses moyennes en poids des fractions en fonction du pourcentage de mauvais solvant qui a été ajouté pour obtenir la fraction. Avec la précision de la mesure, il n'apparaît pas de différences entre les courbes des polymères hydrogéné ou deutérié.

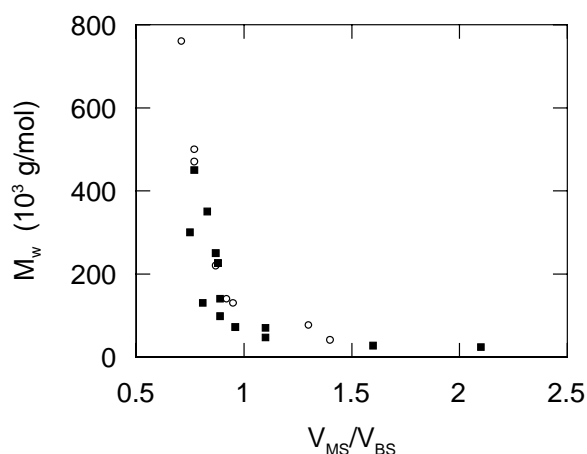


Fig.B.1 Evolution de la masse moyenne en poids des fractions collectées en fonction du rapport volumétrique de mauvais solvant (MS) ajouté dans le bon solvant (BS). Les ○ représentent les fractions de polymère hydrogéné et les ■, les fractions de polymère deutérié.

REFERENCES

- ¹ M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **183**, 2311 (1982).
- ² A. Hassner, V. Alexaxian, *Tetrahedron Lett.* 4475 (1978).
- ³ E. Kesper, A. Johsen, W. Granski, F.W. Wehrli, *Makromol. Chem.* **176**, 1071 (1975)

C. TRAITEMENT DES DONNEES NEUTRONS

L'intensité reçue par le détecteur^a au cours d'une expérience de diffusion à une longueur d'onde donnée se décompose en¹ :

$$I(q) = I_1(q) + I_2(q) \quad (C.1)$$

$I_1(q)$ est la composante qui vient de l'échantillon

$I_2(q)$ est la composante de **bruit de fond externe**, qui provient des ailes du faisceau direct (dus aux défauts de collimation et à la diffusion par l'air). Avec les longueurs d'onde utilisées dans ce travail, les bruits de fond ambiant et électronique sont négligeables.

Dans le signal, I_1 , provenant de l'échantillon interviennent **la constante de l'appareil, C**, l'épaisseur, e^b , et **la transmission, T**, de l'échantillon. T mesure ce qui est absorbé par l'échantillon ; c'est le rapport entre l'intensité mesurée à $q = 0$ au travers de l'échantillon, $I_e(0)$ et l'intensité mesurée à $q = 0$ sans l'échantillon^c :

$$T = \frac{I_e(0)}{I(0)} \quad (C.2)$$

I_1 s'exprime comme :

$$I_1(q) = C e T i_T(q) \quad (C.3)$$

$i_T(q)$ est l'intensité totale diffusée par unité de volume d'échantillon. Ce terme comprend :

- l'intensité cohérente, $i(q)$, ce qui nous intéresse,
- l'intensité incohérente qui est un **bruit de fond interne** indépendant de q .

Soit :

$$i_T(q) = i(q) + i_{inc} \quad (C.4)$$

Pour obtenir le signal proportionnel au facteur de forme de l'échantillon, il va donc falloir soustraire correctement ces bruits de fond. Il faudra ensuite étalonner le détecteur, pour connaître C et obtenir l'intensité en cm^{-1} .

C.1- Elimination des bruits de fond

^a A l'issue d'une expérience, les intensités sont exprimées en nombre de neutrons par seconde. Cependant, en pratique, le flux incident peut fluctuer au cours de la mesure. Pour s'affranchir de ce problème, toutes les intensités sont ramenées à une unité de moniteur (le moniteur est un compteur placé avant l'échantillon qui compte le nombre de neutrons arrivant sur l'échantillon au cours de la mesure).

^b L'épaisseur de l'échantillon peut être mesurée très précisément, voir raffinement 3 du paragraphe A.4.

Pour éliminer le bruit de fond externe, il faut faire une mesure de diffusion sans l'échantillon : on enregistre le " faisceau vide ", noté FV(q), pendant une durée équivalente à celle des mesures.

I_2 s'exprime comme :

$$I_2(q) = T \text{ FV}(q) \quad (\text{C.5})$$

Pour éliminer le bruit de fond interne, on utilise un **témoin**. C'est un échantillon de même composition que l'échantillon à analyser^d et de même épaisseur^e, mais qui ne va pas donner de diffusion cohérente dans le domaine de q étudié. On utilise en fait deux échantillons : un premier constitué uniquement de chaînes hydrogénées (qui donne un signal théoriquement plat noté 100H), un deuxième, constitué uniquement de chaînes deutériées (qui donne un signal théoriquement plat, noté 100D). Si l'échantillon à analyser comprend (1-x)% de chaînes H et x% de chaînes D, alors l'intensité délivrée par le témoin est :

$$I_t = (1-x)100H + x \cdot 100D \quad (\text{C.6})$$

Finalement, l'intensité diffusée par l'échantillon à analyser (indices e) est :

$$I_e(q) = C T_e e_e (i(q) + i_{inc}) + T_e \text{ FV}(q) \quad (\text{C.7})$$

Et l'échantillon diffusée par le témoin (indices t) est :

$$I_t(q) = C T_t e_t i_{inc} + T_t \text{ FV}(q) \quad (\text{C.8})$$

Donc, le signal voulu peut être obtenu par :

$$C \cdot i(q) = \left[\frac{I_e(q) - T_e \cdot \text{FV}(q)}{T_e \cdot e_e} - \frac{I_t(q) - T_t \cdot \text{FV}(q)}{T_t \cdot e_t} \right] \quad (\text{C.9})$$

^c Le faisceau direct sans échantillon est trop intense et sature le détecteur. On utilise donc pour les deux mesures (avec et sans échantillon) un atténuateur (des plaquettes de plexiglass que l'on place avant la collimation incidente) pour atténuer une partie du flux incident.

^d En fait, pour avoir une bonne correction, il faut passer par un échantillon intermédiaire, voir raffinement 2 en C.4.

^e Pour les problèmes d'épaisseur, voir le raffinement 3 en C.4.

C.2- Correction de l'inhomogénéité des réponses des cellules du détecteur

L'efficacité du détecteur n'est pas la même pour toutes les cellules. Il faut donc étalonner avec un diffuseur totalement incohérent, c'est-à-dire, qui devrait donner un signal totalement plat. On utilise pour cela une lamelle de plexiglass. La relation (C.9) doit être normalisée par la diffusion de ce plexiglass^f :

$$C \cdot i_{\text{normalisé}}(q) = C \cdot i(q) \cdot \frac{\langle \text{Plexi} \rangle}{\text{Plexi}(q)} \quad (\text{C.10})$$

où $\langle \text{Plexi} \rangle$ est la valeur moyenne de l'intensité diffusée par le plexiglass, prise au milieu du domaine de q étudié.

C.3- Calibrages absolus

Pour obtenir des mesures absolues (en cm^{-1}) qui permettent de vérifier la masse moléculaire de l'échantillon par exemple, il faut encore déterminer C , la constante d'appareil.

C tient compte :

- du flux incident de neutrons, Φ (en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$),
- de la section du faisceau incident A (en cm^2),
- de l'angle solide sous lequel l'échantillon voit une cellule du détecteur, $\Delta\Omega$,
- de l'efficacité du détecteur, E .

C s'écrit :

$$C = \Phi A E \Delta\Omega \quad (\text{C.11})$$

qui peut se réécrire :

$$C = I_0 \Delta\Omega \quad (\text{C.12})$$

où I_0 est l'intensité incidente reçue par le détecteur.

Pour mesurer I_0 , on enregistre le faisceau direct. Comme nous l'avons vu en note c, il faut prendre des précautions pour ne pas saturer le détecteur : on atténue le faisceau incident avec des lamelles de plexiglass. Il faut donc bien sûr tenir compte de ce facteur d'atténuation. Celui-ci est déterminé en plaçant un fort diffuseur (un bloc de graphite) à la place de l'échantillon et en mesurant le faisceau direct avec atténuateur ($I_{g,a}$) et sans atténuateur (I_g).

Le facteur d'atténuation s'exprime comme :

$$\text{Att} = \frac{I_{g,a}}{I_g} \quad (\text{C.13})$$

$\Delta\Omega$ est donné par :

$$\Delta\Omega = \frac{S}{d^2} \quad (\text{C.14})$$

où - S est la surface d'une cellule du détecteur
- d est la distance échantillon-détecteur.

C.4- Raffinements

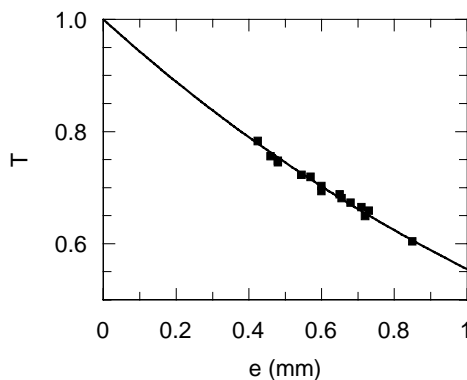
Pour améliorer la précision des mesures neutrons, nous avons utilisé des raffinements dans le traitement des données.

* *Épaisseur de l'échantillon* : elle est difficile à mesurer avec un Palmer car elle n'est pas exactement constante sur tout l'échantillon (les films sont poncés manuellement avec une précision de $\pm 15\mu\text{m}$). La valeur moyenne peut être déterminée avec une grande précision par la mesure de la transmission. En effet, la transmission est fonction de l'épaisseur de l'échantillon que doit traverser le rayonnement :

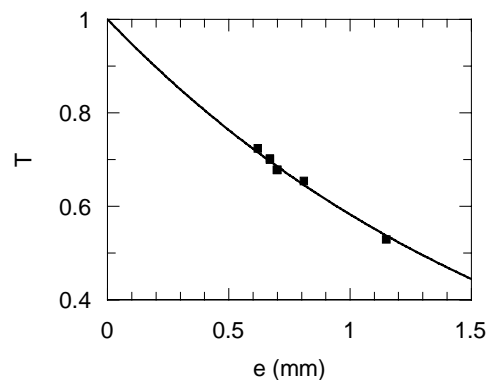
$$T = e^{-e/\Lambda} \quad (\text{C.15})$$

où Λ est le libre parcours moyen des neutrons dans l'échantillon.

A l'aide du grand nombre de mesures effectuées, nous avons pu établir un calibrage pour les échantillons contenant 50% de chaînes H et 50% de chaînes D (voir Fig.C.1a) et ceux ne contenant que des chaînes D (voir Fig.C.1b).



- a -



- b -

^f Le signal délivré par le plexiglass doit bien sûr être traité pour enlever le bruit de fond externe et tenir compte de la transmission du plexiglass.

Fig.C.1 Variation de la transmission avec l'épaisseur des échantillons contenant 50% (courbe a) ou 100% (courbe b) de chaînes deutériées. Les traits continus sont les ajustements des points expérimentaux : courbe a $T = e^{-0,59e}$ et courbe b $T = e^{-0,54e}$

* *Témoin incohérent* : nous avons vu que le signal du témoin incohérent pour nos échantillons est la moyenne entre les signaux délivrés par un échantillon ne contenant que des chaînes hydrogénées et par un autre ne contenant que des chaînes partiellement deutériées.

Il est, en fait, possible de ne pas faire systématiquement les deux mesures car nous avons vérifié^{g,h} que, pour la même épaisseur :

$$\frac{\langle 100H \rangle}{\langle 100D \rangle} = 1,15 \quad (C.16)$$

A partir de la seule mesure du 100D, par exemple, on a donc :

$$\frac{100H + 100D}{2} = 1,07 \times 100D \quad (C.17)$$

Par ailleurs, les échantillons de polymères gelés utilisés présentent des remontées parasites dues à la rugosité ou à des défauts apparaissant lors de la trempe (ces remontées disparaissent lors de la fusion). Nous préférons donc utiliser le signal du plexiglass, plus homogène (et lui aussi totalement incohérent) et ramener son niveau à celui du 100D par :

$$100D = \text{Plexi}(q) \cdot \frac{\langle 100D \rangle}{\langle \text{Plexi} \rangle} \quad (C.18)$$

puis au niveau du témoin par le facteur 1,07.

Finalement, l'intensité du témoin à prendre en compte dans la relation (C.9) est :

$$I_t(q) = \text{Plexi}(q) \times \frac{\langle 100D \rangle}{\langle \text{Plexi} \rangle} \times 1,07 \quad (C.19)$$

* *Épaisseur du témoin* : un vrai témoin doit avoir la même composition que l'échantillon à analyser, mais aussi **la même épaisseur**. En pratique, il n'est pas possible d'avoir un échantillon composé uniquement de chaînes deutériées pour chaque épaisseur d'échantillons étirés ou non étirés. Par ailleurs, le bruit de fond des échantillons incohérents

^g Le calcul théorique donne :

$$100H \sim 28\sigma(H) + 24\sigma(C) + 5\sigma(O) = 2435\text{cm}^2$$

$$100D \sim 23\sigma(H) + 5\sigma(D) + 24\sigma(C) + 5\sigma(O) = 2066\text{cm}^2$$

où σ est la section efficace de diffusion ($\sigma = 4\pi b^2$ où b est la longueur de diffusion de l'atome considéré).

Donc $\frac{\langle 100H \rangle}{\langle 100D \rangle} = 1,18$, ce qui est en bon accord avec le résultat expérimental.

^h En théorie, le signal délivré par ces deux échantillons devrait être plat (la diffusion incohérente est indépendante de q). Mais, en pratique, il remonte toujours aux grands q (effet cuvette). On considère donc toujours des moyennes (notées $\langle \rangle$) prises au centre du domaine de q étudié.

n'est pas linéaire avec l'épaisseur à cause de la diffusion multiple. Il nous a donc fallu réaliser une courbe d'étalonnage de l'intensité moyenne des 100D en fonction de leur épaisseur (voir Fig.C.2).

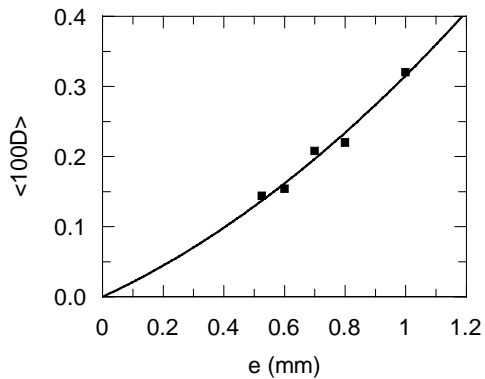


Fig.C.2 Abaque de la valeur moyenne de l'intensité diffusée par un échantillon ne contenant que des chaînes deutériées en fonction de son épaisseur. Le trait est un guide pour l'œil.

Pour un échantillon d'épaisseur e_e , on cherche le $\langle 100D(e) \rangle$ correspondant et on calcule le rapport correctif de l'équation (C.19) :

$$\frac{\langle 100D \rangle}{\langle \text{Plexi} \rangle} = \frac{\langle 100D(e_e) \rangle}{0,579} \quad (\text{C.20})$$

0,579 étant la valeur moyenne du plexiglass mesurée le **même** jour que les valeurs moyennes des échantillons deutériés.

REFERENCES

¹ J.P. Cotton dans " Neutrons, X-Ray and Light Scattering ", éditeurs P. Lindner et Th. Zemb, Elviesier Science Publishers, 1991.

D. RECOUVRANCE

Nous avons vu au Chapitre IV que les chaînes enchevêtrées de PMA-CH₃ présentent une élasticité anormale : le plateau caoutchoutique est plus haut que ne le laisse prévoir la valeur de N_e. Il est donc intéressant de comprendre comment cette anomalie se répercute à l'échelle de l'échantillon.

Nous avons donc mesuré l'élasticité des échantillons, c'est à dire leur recouvrance. Cela consiste à quantifier la capacité qu'à une éprouvette déformée à retrouver sa forme initiale. Des expériences de ce type ont souvent été rapportées dans la littérature avec des échantillons de chaînes enchevêtrées, par exemple de polystyrène¹ ou de polyéthylène². Selon la vitesse de déformation, la recouvrance peut être soit totale (l'échantillon retrouve parfaitement sa forme initiale) soit partielle (il reste plus ou moins déformé).

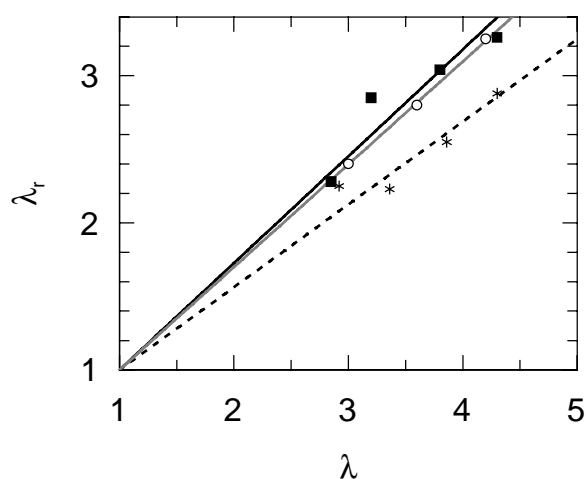
Il est intéressant de voir ce que l'on obtient quand les chaînes ne sont pas enchevêtrées, comme c'est le cas ici. Par ailleurs, ces résultats permettront de mieux comprendre certaines observations de DNPA (voir Chapitre V).

Nous avons donc mesuré la recouvrance de quelques échantillons étirés à T_g + 5°C (soit 50°C pour le PMA-CH₃ nématique et 37°C pour le PMA-MCH₃ isotrope). Les échantillons sont sortis du bain d'huile dès que la déformation souhaitée est atteinte et ainsi immédiatement gelés. Leurs dimensions, une fois étirés, sont: L_{étiré} x l_{étiré} x e_{étiré}. Ils sont ensuite enlevés de la machine à étirement et les boucles de toile émeri sont décollées. Ils restent ensuite immergés dans un bain d'huile à T_g + 25°C (soit 70°C, donc dans la phase nématique, pour le PMA-CH₃ et 60°C pour le PMA-MCH₃) sans contrainte externe, pendant trois minutes. Les dimensions finales de l'échantillon sont alors mesurées (L_r x l_r x e_r) et le taux de recouvrance calculé : $\lambda_r = L_{\text{étiré}} / L_r$.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous. Les variations de λ_r en fonction de λ sont également représentées sur la figure ci-dessous pour la vitesse 2.10⁻³ s⁻¹. L'étude n'est pas assez complète pour pouvoir dégager une tendance nette. Il semble que, dans le domaine de déformation étudié, ces variations sont linéaires. Il apparaît également que la recouvrance dépend peu de la vitesse de déformation (notons toutefois que celle-ci ne varie ici que d'un facteur deux). **Quelle que soit leur masse moléculaire, les échantillons recouvrent environ 80% de leur déformation.**

Valeurs du taux de recouvrance pour les trois polymères étudiés à $T_g + 5^\circ\text{C}$.

Polymère	M_w	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	λ	λ_r
PMA-CH ₃	130 000	$9,5 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,35
			4,0	2,9
PMA-CH ₃	130 000	$2 \cdot 10^{-3}$	2,9	2,3
			3,4	2,2
			3,9	2,6
			4,3	2,9
PMA-CH ₃	400 000	$2 \cdot 10^{-3}$	2,9	2,3
			3,2	2,9
			3,8	3,0
			4,3	3,3
PMA-MCH ₃	180 000	$2 \cdot 10^{-3}$	3	2,4
			3,6	2,8
			4,0	2,9
			4,2	3,25



Evolution du taux de recouvrance, λ_r
 $= L_{\text{recouvrée}}/L_{\text{étirée}}$, **en fonction du taux de déformation, λ** , pour trois polymères à $T_g + 5^\circ\text{C}$: un PMA-CH₃ nématique de $M_w = 400\ 000$ (■), un autre de $M_w = 130\ 000$ (*) et un PMA-MCH₃ isotrope de $M_w = 180\ 000$ (○).

REFERENCES

¹ R. Müller, D. Froelich, Y.H. Zang, *J. of Polym. Sci.*, **B25**, 295 (1987).

² H.M. Laun, *Progr. Colloid and Polym. Sci.* **75**, 111 (1987).

E. RELAXATION DE LA CONTRAINTE

Une fois l'étirement terminé, nous pouvons laisser l'échantillon relaxer, c'est-à-dire laisser la contrainte décroître en maintenant la déformation constante. Les analyses sur les mesures de contraintes qui sont reportées ici ne sont pas quantitatives mais plutôt qualitatives. En effet, en théorie, il est possible de déduire le module de la décroissance de la contrainte après une déformation créneau (voir Annexe A.3). Mais comme la déformation que nous imposons est plus douce, cette analyse n'est correcte que pour des temps de relaxation (t_R) dix fois supérieurs à la durée de l'étirement (t_S)¹.

E.1- Allure des courbes

Si la contrainte se décompose en une série d'exponentielles décroissantes :

$$\sigma(t) \propto \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_{\text{ter}}}\right)$$

alors on s'attend à observer une courbe qui présente une décroissance rapide au début (liée à la relaxation des modes à temps courts c'est-à-dire pour p grand) puis, aux grands temps, un épaulement correspondant au passage du temps le plus long pour $p = 1$.

Mais ce que l'on observe est très différent. La décroissance est beaucoup plus lente et, en échelle semi-log, on n'observe jamais, dans la gamme de contrainte à laquelle on accède avec ce capteur de force, la droite caractéristique d'un seul temps de relaxation. Nous reviendrons sur ce point plus tard mais auparavant, nous allons voir comment les différents paramètres influent sur la relaxation.

E.2- Effet de la masse moléculaire

La Fig.E.1a montre les courbes de relaxation de la contrainte après l'arrêt de la déformation pour le PMA-MCH₃ en phase isotrope. On voit que ces courbes sont confondues aux temps courts. Cela est attendu puisque ces temps correspondent à des échelles spatiales plus petites que la chaîne. Ensuite, les courbes se dissocient. Cela est également attendu : les temps terminaux étant fonction de la masse moléculaire, leur effet se fait sentir plus tôt pour les chaînes les plus courtes. Nous pouvons cependant noter que

le temps pour lequel a lieu cette séparation est étonnamment court^a. En effet, la relaxation continue, avec des contraintes non négligeables, bien après cette séparation.

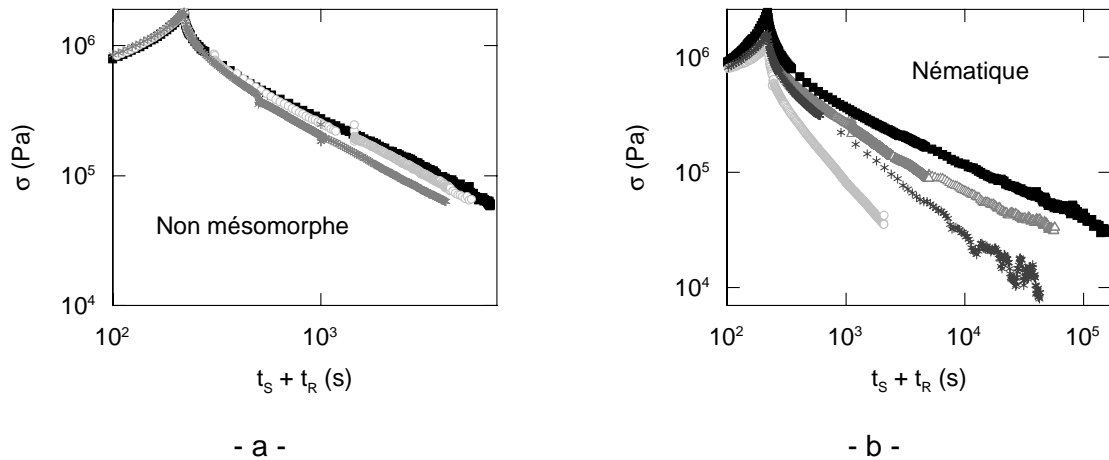


Fig.E.1 **Effet de la masse moléculaire sur la relaxation** de la contrainte après étirement à $T_g + 10^\circ\text{C}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. (a) PMA-MCH₃ non mésomorphe à 42°C ; les masses moléculaires sont de haut en bas sur le graphe : 565 000, 375 000 et 205 000. (b) PMA-CH₃ nématique à 55°C ; les masses moléculaires sont de haut en bas sur le graphe : 400 000, 260 000, 140 000 et 75 000.

Pour le PMA-CH₃ nématique (Fig.E.1b), les courbes sont dissociées dès l'arrêt de l'étirement. Cela résulte de deux effets : d'une part, pendant l'étirement, les courbes de contrainte étaient déjà différentes (nous avons vu en IV.3.2.4 que plus la masse moléculaire est grande et plus la contrainte est forte), d'autre part la relaxation est d'autant plus lente que M_w est grand. Ces deux effets ont, en fait, la même origine : **en phase nématique, la relaxation impliquant la chaîne dans son ensemble et qui ne devrait apparaître qu'aux temps longs influe sur la relaxation à l'échelle de quelques unités statistiques et donc sur les temps courts.**

E.3- Effet de la vitesse de déformation

Ce paramètre n'a été étudié que pour le PMA-CH₃ nématique. La différence de contrainte résultant de la différence de vitesse doit normalement s'effacer en dix fois le plus long temps d'étirement (puisque l'on doit retrouver le module $G(t)$). C'est bien ce que l'on observe ici (Fig.E.2a), du moins tant que les deux vitesses sont telles que $W_i > 1$. Si, on se trouve dans la situation limite où l'une des vitesses obéit à $W_i > 1$ et l'autre à $W_i < 1$, alors l'échantillon étiré le plus lentement relaxe plus rapidement que l'autre de sorte que les

^a Nous rappelons que nous ne connaissons pas le temps terminal de ce polymère, puisque la rhéologie classique n'a pas été faite.

contraintes ne peuvent plus se rejoindre (Fig.E.2b). **Il apparaît donc deux comportements différents suivant que la déformation est ou n'est pas linéaire.**

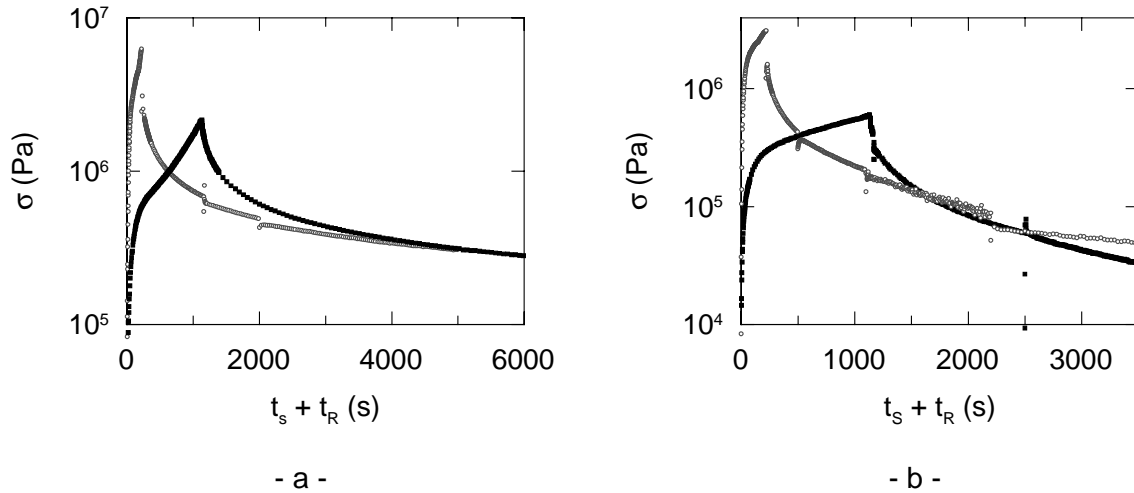


Fig.E.2 **Effet de la vitesse de déformation** pour $\dot{\epsilon} = 9,5.10^{-4} s^{-1}$ (en gris) et $5.10^{-3} s^{-1}$ (en noir).
(a) $M_w = 260\ 000$, les W_i correspondant valent 32 et 166. (b) $M_w = 41\ 000$, $W_i = 0,3$ et $1,6$.

E.4- Effet de la température

Là encore, seul le PMA-CH₃ nématique a été étudié. **La superposition temps/température n'est plus vérifiée pendant la relaxation**, même dans les cas où elle était bien vérifiée à l'étirement. Si ce principe était vérifié, il suffirait de ralentir artificiellement la relaxation à la température la plus élevée en modifiant l'échelle de temps pour superposer les deux courbes. Or, au-delà d'un temps de relaxation au maximum égal au temps d'étirement, les deux courbes de relaxation $\sigma = f(\ln(t_s+t_R))$ adoptent, en échelle log-log, des pentes différentes, d'autant plus raides que la température est élevée (Fig.E.3), il n'est donc plus possible de les superposer.

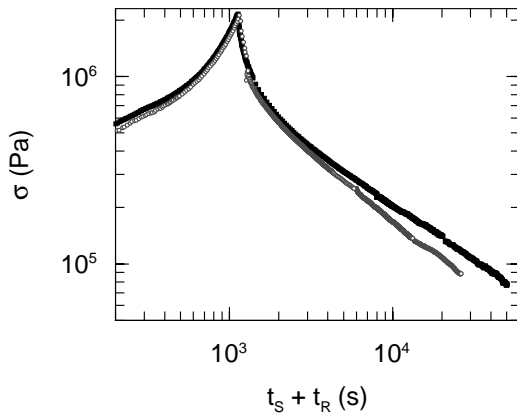


Fig.E.3 **Tentative de tracé d'une courbe maîtresse pour la relaxation** d'un échantillon de $M_w = 260\ 000$ étiré à $\dot{\epsilon}_0 = 9,5.10^{-4} s^{-1}$ à $50^\circ C$ et à $\dot{\epsilon}_1 = \frac{\dot{\epsilon}_0}{a_{T1/T0}} = 5.10^{-3} s^{-1}$ à $55^\circ C$. La relaxation plus rapide à $55^\circ C$ est compensée en divisant $t_s + t_R$ par le même facteur $a_{T1/T0}$.

E.5- Durée de la relaxation

Alors que les viscosités limites à vitesse nulle sont cohérentes avec les mesures de viscosité limites à fréquence nulle, montrant un bel accord entre les expériences d'étirement et celles de cisaillement (IV.3.2), les temps de relaxation impliqués dans les deux techniques peuvent être totalement différents... En effet, la contrainte continue parfois à décroître jusqu'à des temps dix fois supérieurs aux temps terminaux extrapolés à partir du cisaillement (Fig.E.4). Cela est d'autant plus marqué que la déformation est fortement non-linéaire (cas où la contrainte lors de l'étirement s'écarte franchement de sa valeur stationnaire = $3 \eta_0 \dot{\epsilon}$).

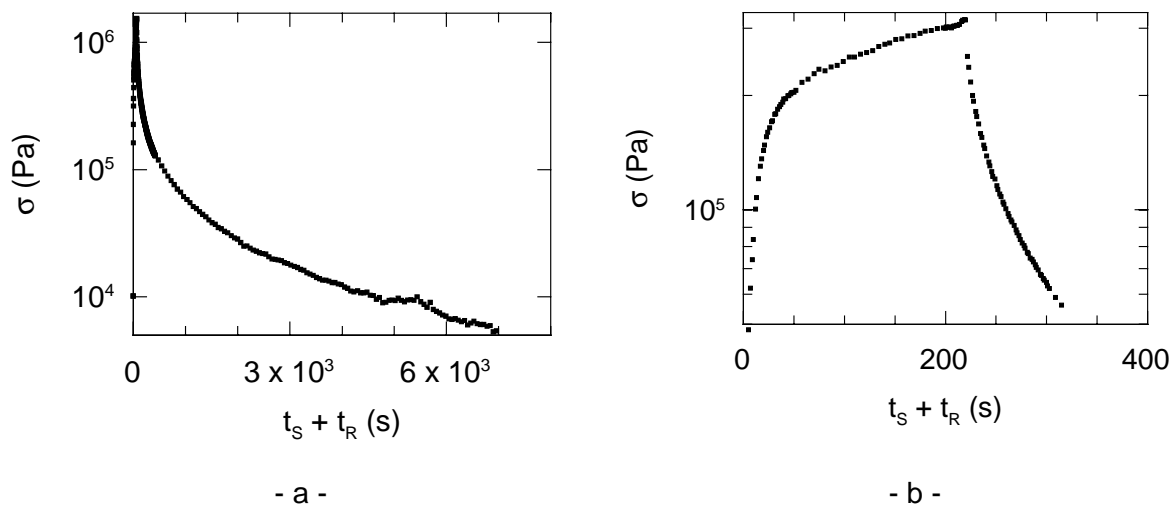


Fig.E.4 Relaxation de la contrainte après étirement à vitesse de déformation constante pour un échantillon de $M_w = 140\ 000$ à 60°C et 0.017s^{-1} étiré de manière fortement non-linéaire ($W_i \gg 1$) (a) et un échantillon de $M_w = 41\ 000$ à 55°C et 0.005s^{-1} étiré à une vitesse proche du régime stationnaire ($W_i \sim 1$) (b). Les temps terminaux mesurés par cisaillement sont : 400s dans le cas a et 90s dans le cas b.

REFERENCE

¹ R.E. Kelchner, J.J. Aklonis, *J. of Polym. Sci.* **9 A2**, 609 (1971).

Un polymère cristal-liquide en peigne associe les propriétés d'orientation à grande échelle des molécules cristal-liquide aux propriétés mécaniques des polymères. Il pose donc un problème fondamental : quelles sont les influences de la structure en peigne et de l'interaction nématique à longue portée sur la dynamique de la chaîne ? Pour répondre à cette question, nous avons comparé les propriétés d'un polymère linéaire, d'un peigne non - nématique et d'un peigne nématique.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les temps de relaxation des chaînes par rhéologie classique. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la relaxation de la conformation des chaînes après étirement en fonction du temps, t , de relaxation. Celle-ci est entièrement caractérisée par deux paramètres : λ , la déformation globale de la chaîne et p , le nombre de monomères relaxés localement. Pour un polymère linéaire en régime de Rouse, λ correspond à la déformation de l'échantillon et p augmente comme $t^{1/2}$. Pour le peigne isotrope, λ reste bien constant mais est toujours inférieur à la déformation de l'échantillon tandis que p augmente comme t . Par contre, pour le peigne nématique, λ décroît en exponentielle étirée fonction du temps déterminé en rhéologie alors que p reste constant.

La dynamique très originale du peigne isotrope est interprétée en termes d'amas vivants formés par des jonctions temporaires entre dents du peigne. En phase nématique, la durée de vie de ces jonctions est fortement prolongée et la relaxation ne peut plus se faire localement. La relaxation se fait donc à partir des grandes échelles !

Cette étude associe rhéologie, diffusion des rayons X et diffusion des neutrons aux petits angles. Nous avons ainsi relié, en plusieurs occasions, les propriétés macroscopiques aux propriétés microscopiques.

Nematic comb-like polymer under deformation : synthesis, rheology and conformation.

Comb-like liquid-crystalline polymers gather the long-scale orientational properties of liquid crystals with mechanical properties of polymers. Therefore, these polymers rise a fundamental question: what are the influences of the comb-like structure and of the nematic interaction on the chain dynamics? To answer this question, we compared the properties of a linear polymer, a non-nematic and a nematic comb.

At first, we determined the characteristics times, using classical rheology. Then, we studied the chain conformation relaxation after a uniaxial extension. The conformation can be described by two parameters: λ , the global chain deformation and p , the number of locally relaxed monomers. For a linear polymer in a Rouse regime, λ is the sample deformation and p grows as $t^{1/2}$ (where t is the relaxation time). For the non-nematic comb, λ remains constant but is smaller than the sample deformation and p grows as t . For the nematic comb, λ decreases following a stretched exponential function of the rheological terminal time, whereas p remains constant.

The isotropic comb dynamic is discussed in terms of living clusters made of temporary junctions between the teeth of the comb. In the nematic phase, the junctions life-time is strongly prolonged and the local relaxation is hindered. Therefore, the relaxation occurs from large scales!

This study has been conducted associating rheology, X-ray scattering and small angle neutrons scattering. We have linked macroscopic properties to microscopic properties

DISCIPLINE : Physique

SPECIALITE : Matière condensée

MOTS-CLE : polymère cristal-liquide, diffusion de neutrons aux petits angles, rhéologie, polymère étiré, relaxation, fluctuations smectiques.

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA Saclay, 91 191 GIF/YVETTE Cedex