

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE Présentée
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE
L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Caroline PUJOLLE-ROBIC

IDENTIFICATION ET ETUDE DE LA TRANSITION
ISOTROPE-NEMATIQUE INDUITE SOUS CISAILLEMENT
DANS LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE

Soutenue le 30 septembre 2002 devant la commission d'examen composée de :

M. P.G. de Gennes	Président
M. H. Finkelmann	Rapporteur
M ^{me} L. Noirez	
M. P.D. Olmsted	
M. P. Pieranski	
M. D. Roux	Rapporteur

PLAN DE LA THESE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : Généralités et situation bibliographique.	3
Partie I. Introduction aux polymères cristaux liquides.	5
Partie II. La transition isotrope-nématique.	20
CHAPITRE 2 : Instrumentation et protocoles expérimentaux.	27
Partie I. la rhéo-optique.	29
Partie II. La rhéologie.	35
Partie III. La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).	36
CHAPITRE 3 : Etude d'un polymère à couplage chaîne-mésogènes perpendiculaire : le PMA-OCH₃.	43
Partie I. Description du PMA-OCH ₃ – ses caractéristiques à l'équilibre.	45
Partie II. Les propriétés dynamiques du PMA-OCH ₃ .	52
CHAPITRE 4 : Etude d'un polymère à couplage chaîne-mésogènes parallèle : le PA₄CN.	87
Partie I. Description du PA ₄ CN – ses caractéristiques à l'équilibre.	89
Partie II. Les propriétés dynamiques du PA ₄ CN.	98
CONCLUSION GENERALE	125
Annexe A : Notion de rhéologie	135
Annexe B : Programme PXY de traitement de données DNPA.	141
Annexe C : Modes opératoires de chimie organique.	143

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Les polymères cristaux liquides en peigne sont des systèmes thermotropes constitués d'une chaîne de polymère sur laquelle sont greffés latéralement des mésogènes, les mésogènes étant les molécules responsables de la formation de phases cristal liquide. L'influence réciproque des propriétés d'orientation à grande échelle des mésogènes et de l'entropie de la chaîne de polymère a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs. Outre l'aspect fondamental de l'étude de ces polymères, leur facilité de mise en œuvre ainsi que leurs propriétés, à la fois mécaniques et optiques, ont fait de ces polymères des matériaux industriels de haute technologie à propriétés variées comme par exemple les fibres à mémoires optiques ou plus récemment les muscles artificiels.

Dans ce travail de thèse, nous mettons pour la première fois en évidence un comportement caractéristique de tous les polymères cristaux liquides en peigne: **une transition isotrope-nématique est induite par cisaillement** [1]. Notre objectif principal a donc été de caractériser cette transition de phase hors équilibre et d'essayer de déterminer son origine physique.

Cette étude a également un aspect plus général. Les propriétés sous écoulement sont encore très mal comprises et la tendance actuelle est d'essayer de trouver des comportements hors équilibre communs à tous les fluides complexes afin d'élaborer des théories universelles. Or, des transitions de phase isotrope-nématique hors équilibre ont été révélées dans des systèmes lyotropes de micelles géantes [2], dans un polymère cristal liquide linéaire [3], dans des systèmes colloïdaux [4] et sont théoriquement attendues dans des molécules cristal liquide thermotropes [5] ainsi que dans des suspensions de bâtonnets [6]. Le système le plus étudié étant les micelles géantes, une analyse comparative de la transition caractéristique de ce dernier système d'une part et des polymères cristaux liquides d'autre part est systématiquement donnée.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse des connaissances actuelles sur les propriétés statiques et dynamiques des fondus de polymères classiques, des phases nématiques et des polymères cristaux liquides, nécessaires à la compréhension de la suite de ce mémoire. Les caractéristiques de la transition isotrope-nématique à l'équilibre et hors équilibre sont aussi décrites.

- Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail : la rhéo-optique, la rhéologie classique (dans le domaine linéaire et non linéaire) et enfin la diffusion des neutrons aux petits angles (réalisée sur des échantillons au repos mais aussi *in situ* sous écoulement). Les différentes cellules de cisaillement utilisées, parfois conçues spécialement pour cette étude, sont aussi présentées dans ce chapitre.

- Le troisième chapitre présente les propriétés d'un polymère cristal liquide en peigne choisi pour présenter une conformation de chaîne principale de type perpendiculaire au directeur en phase nématique. Dans une première partie sont décrites les propriétés à l'équilibre de ce polymère. Dans une deuxième partie sont rapportées ses propriétés hors équilibre et en particulier le fait que le cisaillement peut induire une phase nématique dans la phase isotrope. L'analyse des propriétés optiques et rhéologiques hors équilibre nous permet de déterminer la nature de cette transition hors équilibre présentée par les polymères cristaux liquides. Ses caractéristiques sont comparées à celles de la transition équivalente dans les solutions de micelles géantes. Enfin, la conformation de la chaîne principale de ce polymère est déterminée par diffusion de neutrons en phase nématique induite.

- Le quatrième chapitre traite des propriétés d'un second polymère cristal liquide. Contrairement à celui étudié au chapitre précédent, la chaîne principale présente, en phase nématique, une conformation de type parallèle au directeur de la phase. De même qu'au chapitre précédent, la première partie porte sur les propriétés à l'équilibre de ce polymère et ses propriétés dynamiques sont rapportées dans une deuxième partie. Nous relèverons les différences de comportement entre les deux polymères étudiés et nous verrons en particulier l'apparition d'oscillations auto-entretenues de la contrainte en réponse à un taux de cisaillement appliqué dans la phase nématique induite de ce second polymère. Enfin, une analyse comparée des courbes d'écoulement des deux polymères étudiés nous permettra d'élaborer une interprétation sur le phénomène physique à l'origine de la transition isotrope-nématique dans les polymères cristaux liquides.

[1] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, Nature, **409**, 167 (2001).

[2] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, Langmuir, **10**, 955 (1994).

J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Linder, Europhys. Lett., **25**, 521 (1994).

[3] P. T. Mather, A. Romo-Uribe, C. Dae Han, S. Su Kim, Macromolecules, **30**, 7977 (1997).

[4] L.B. Chen, M.K. Chow, B.J. Ackerson, C.F. Zukoski, Langmuir, **10**, 2817 (1994).

[5] P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, Phys. Rev. A., **41**, 4578 (1990).

P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, **46**, 4966 (1992).

[6] See, H., Doi, M., Larson, R., J. Chem. Phys., **92**, 792 (1990).

P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, Phys. Rev. E, **56**, 55 (1997).

P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, Phys. Rev. E, **60**, 4397 (1999).

CHAPITRE I : Généralités et situation bibliographique

La première partie de ce chapitre propose une synthèse des connaissances actuelles sur les propriétés des polymères cristaux liquides en peigne. Les propriétés statiques sont d'abord abordées. Pour cela, une définition des phases cristal liquide ainsi que des polymères cristaux liquides est préalablement donnée. Les propriétés sous cisaillement des molécules cristal liquide de faible poids moléculaire ainsi que celles des polymères linéaires amorphes sont ensuite rappelées afin de pouvoir appréhender celles des polymères cristaux liquides en peigne.

La seconde partie de ce chapitre se rapporte à la transition isotrope-nématique. La théorie de Landau et de Gennes pour décrire la transition isotrope-nématique à l'équilibre thermodynamique est rappelée ainsi que celle de P.D. Olmsted prévoyant une telle transition hors équilibre pour les molécules cristal liquide thermotropes. Enfin, les principales caractéristiques de la transition isotrope-nématique induite sous cisaillement, expérimentalement découverte dans les systèmes lyotropes de micelles géantes sont données.

Ce chapitre suit donc le plan suivant :

Partie I. Introduction aux polymères cristaux liquides.	5
<i>I.1. Propriétés statiques.</i>	5
I.1.1. Les phases cristal liquide.	5
I.1.2. Les polymères cristaux liquides.	6
I.1.3. Les polymères cristaux liquides en peigne.	7
<i>I.2. Propriétés dynamiques.</i>	9
I.2.1. La nématodynamique.	9
I.2.2. La rhéologie des polymères.	12
I.2.3. Propriétés rhéologiques d'un polymère cristal liquide en peigne.	16
Partie II. La transition isotrope-nématique.	20
<i>II.1. Introduction à la transition isotrope-nématique.</i>	20
<i>II.2. Transitions isotrope-nématique induites par cisaillement.</i>	21
Conclusions.	24
Références bibliographiques.	25

Partie I : Introduction aux polymères cristaux liquides.

I.1. Propriétés statiques.

I.1.1. Les phases cristal liquide.

Les états cristaux liquides, dits aussi mésomorphes ou mésophases, sont intermédiaires entre les états solide et liquide. En effet, ils possèdent un ordre de position et/ou d'orientation à longue portée mais un désordre de type liquide subsiste dans au moins une direction spatiale. Les principales phases cristal liquide sont : les phases nématiques et les phases smectiques.

Une phase nématique est caractérisée par un alignement des molécules cristal liquide (CL) aussi appelées mésogènes. Cet alignement se fait suivant une direction définie par un vecteur qu'on appelle directeur \vec{n} . La phase nématique ne possède pas d'ordre de position des centres de gravité des mésogènes (figure 1.1).

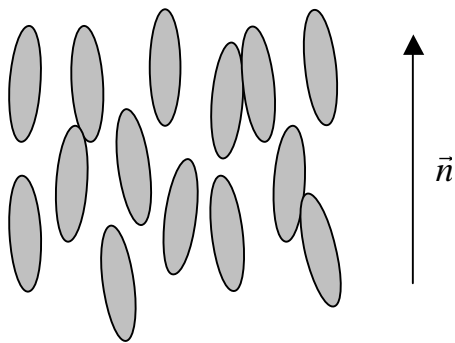


Figure 1.1. Représentation d'une phase nématique.

Le degré d'alignement des mésogènes se mesure par le paramètre d'ordre orientationnel S : $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle$ où β est l'angle d'inclinaison de chaque mésogène par rapport au directeur \vec{n} .

Une phase nématique au repos est constituée de microdomaines orientés indépendamment les uns des autres. Ce phénomène est à l'origine de l'opacité d'un échantillon nématique non traité. Il est souvent utile, lors de l'étude des cristaux liquides, d'aligner ces polydomaines afin de former un monodomaine orienté dans une direction précise. Ceci est possible sous l'action d'un champ magnétique, électrique, par ancrage sur des surfaces ou par les propriétés d'écoulement du fluide. La phase nématique opaque devient alors transparente. Ces méthodes sont fréquemment utilisées expérimentalement.

Une **phase smectique** présente comme la phase nématique un ordre d'orientation moléculaire mais possède de plus, un ordre de position des centres de gravité : les molécules se disposent en couches équidistantes. Il existe différents types de phases smectiques selon l'organisation des mésogènes. Les plus connues sont les phases smectiques A (S_A) où les molécules sont parallèles à la normale aux couches (figure 1.2).

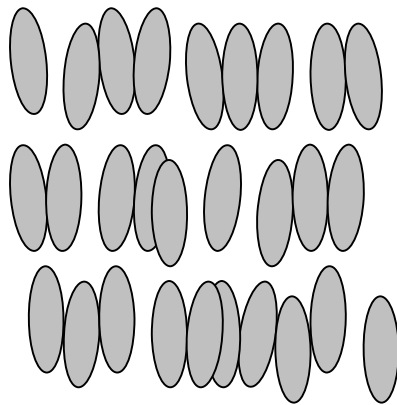


Figure 1.2. Représentation d'une phase smectique A.

Ces phases peuvent être formées par différents types de matériaux. On distingue traditionnellement les **CL thermotropes** dont l'apparition des mésophases se fait suivant la température et les **CL lyotropes** pour lesquels le type de mésophases dépend de la concentration.

I.1.2. Les polymères cristaux liquides.

Les **Polymères Cristaux Liquides (PCL)** sont définis par l'association d'une chaîne de polymère avec des molécules mésogènes et présentent des propriétés thermotropes lorsqu'ils sont étudiés en fondu. Ces matériaux allient les propriétés mésomorphes du motif mésogène aux propriétés viscoélastiques du squelette polymère. Les PCL ont, de plus, la propriété de posséder une température de transition vitreuse, ce qui donne la possibilité de pouvoir conserver l'orientation de la phase en refroidissant en dessous de cette température.

Il existe différents types de PCL. Ceux dit linéaires (ou en chaîne) dans lesquels les mésogènes rigides sont attachés l'un à l'autre par une chaîne flexible de polymère (figure 1.3).



Figure 1.3. Représentation d'un polymère cristal liquide linéaire.

Les PCL en peigne sont constitués d'une chaîne de polymère sur laquelle sont greffés latéralement les mésogènes via des espaceurs (chaîne alkyle pouvant atteindre jusqu'à 10-15 carbones) (figure 1.4).

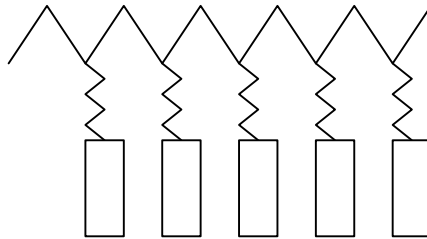


Figure 1.4. Représentation d'un polymère cristal liquide en peigne.

Il est important d'identifier le rôle joué par les différentes parties de ces polymères. En effet, le mésomorphisme des PCL en peigne ne dépend pas seulement de la structure chimique des pendentifs mésogènes mais aussi du squelette polymère et de l'espaceur.

I.1.3. Les polymères cristaux liquides en peigne.

Wang et Warner [1] se sont inspirés du modèle de la chaîne vermiforme [2] pour décrire les conformations d'un polymère cristal liquide en peigne dans sa phase nématique. La chaîne principale de polymère est assimilée à une courbe continue dans l'espace où en chaque point d'abscisse curviligne s , on définit une tangente $\vec{u}(s)$ unitaire. La méthode consiste à évaluer tous les paramètres du matériau afin de les intégrer sous la forme d'un potentiel d'interaction U dans l'équation de diffusion du vecteur $\vec{u}(s)$. Les auteurs identifient cinq types d'interactions moléculaires différentes qui régissent les différentes conformations de la chaîne de polymère.

- V_A : interaction entre les mésogènes. Cette interaction tend à rendre parallèles les mésogènes entre eux. Elle est caractérisée par l'angle que fait l'axe de chaque mésogène avec le directeur \vec{n} de la phase nématique. Les forces de Van der Waals et les forces stériques sont à l'origine de cette interaction.
- V_B : interaction entre les chaînes de polymères. On considère que les chaînes possèdent, elles-aussi un ordre, caractérisé par l'angle que fait le vecteur \vec{u} avec le directeur \vec{n} . Les forces stériques et de Van der Waals sont également à l'origine de V_B .

- V_C : couplage entre le squelette polymère et les mésogènes. Ce couplage tend à rendre parallèles les mésogènes et les chaînes de polymère.
- V_f : couplage entre le squelette de polymère et l'espaceur. V_f rend compte du fait qu'un espaceur court ou rigide est perpendiculaire à la chaîne.
- f : constante de flexibilité du squelette. Elle décrit l'aspect polymère du matériau selon l'idée de la chaîne vermiforme

Les paramètres V_A , V_B , V_C et V_f doivent être pondérés par le volume des objets qu'ils décrivent dans l'équation de diffusion. La résolution de cette équation conduit à deux solutions principales.

Lorsque le potentiel d'interaction U est positif, le vecteur $\vec{u}(s)$ tangent à la chaîne est attiré dans la direction du directeur \vec{n} de la phase nématique. Il en résulte une chaîne en forme d'ellipsoïde allongé dont le grand axe est parallèle à l'axe nématique. La phase ainsi formée est appelée N_{III} ou "prolate" (figure 1.5.a). On obtient cette phase lorsque V_C est supérieur à V_f .

Lorsque le potentiel d'interaction U est négatif, le vecteur $\vec{u}(s)$ est alors repoussé hors de la direction de l'axe nématique. On obtient alors une phase nommée "oblate" qui peut être de type N_I (figure 1.5.b) ou N_{II} (figure 1.5.c). Dans cette phase, les mésogènes ont toujours tendance à s'orienter perpendiculairement à la chaîne principale de polymère ($V_f > V_C$). Dans le cas N_I , V_A est grand devant V_B alors que dans la phase N_{II} , V_A et V_B sont du même ordre de grandeur.

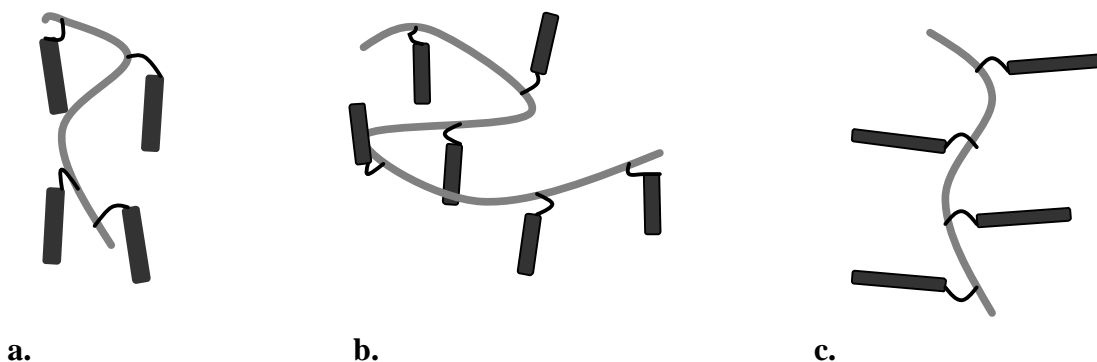


Figure 1.5. Phases définies par Wang et Warner **a.** N_{III} , **b.** N_I , **c.** N_{II} .

Ce modèle a la qualité de prédire l'évolution de la conformation du polymère en fonction de la température en phase nématique.

Notons que Vasilenko et al. [3] ont entrepris une autre description de la phase nématique des PCL en peigne. Nous ne décrivons pas ce modèle basé sur une analyse purement entropique de la création de phases ordonnées.

Les premières expériences de détermination de la conformation d'une chaîne de PCL en peigne ont été effectuées par diffusion des neutrons aux petits angles en 1985 par deux équipes et ont démontré l'anisotropie de la chaîne [4]. Par la suite, de nombreuses études ont permis d'identifier les conformations N_I et N_{III} prévues par Wang et Warner [5]. La tendance naturelle de la chaîne de polymère dans une phase nématique est d'adopter la conformation "prolate" (N_{III}). Cependant, l'existence d'une phase smectique à des températures inférieures à celles de la phase nématique pousse la chaîne à adopter une conformation "oblate" (N_I). Cette forme "oblate" est la conformation existant en phase smectique (avec une grande anisotropie) où les chaînes tendent à se confiner entre les couches des mésogènes. La conformation "oblate" dans la phase nématique provient, en fait, de l'existence de fluctuations smectiques dans cette phase. Shibaev et al. ont d'ailleurs montré, par des expériences de diffusion des rayons X, que des fluctuations smectiques sont effectivement observées en phase nématique sur la plupart des PCL en peigne possédant une phase smectique à des températures inférieures [6].

1.2. Propriétés dynamiques.

1.2.1. La nématodynamique

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'évolution d'un nématique lorsqu'une perturbation extérieure l'écarte de l'équilibre thermodynamique. Ceci fait l'objet de ce que l'on appelle la nématodynamique, discipline très complexe, à cause du couplage entre la vitesse et le directeur \vec{n} .

L'expérience de Miesowicz [7] est une belle démonstration de ce couplage. Elle consiste à placer un nématique dans un fort champ magnétique qui oriente les domaines et à mesurer les viscosités apparentes du nématique pour différentes orientations du directeur par rapport à la vitesse et au gradient de vitesse (voir dans l'annexe A les conventions de rhéologie). Miesowicz mesura les viscosités d'un nématique dont le directeur est orienté suivant la direction de la vitesse, du gradient de vitesse et de l'axe neutre et il distingua dans chacun de ces trois cas une valeur de viscosité différente (figure 1.6).

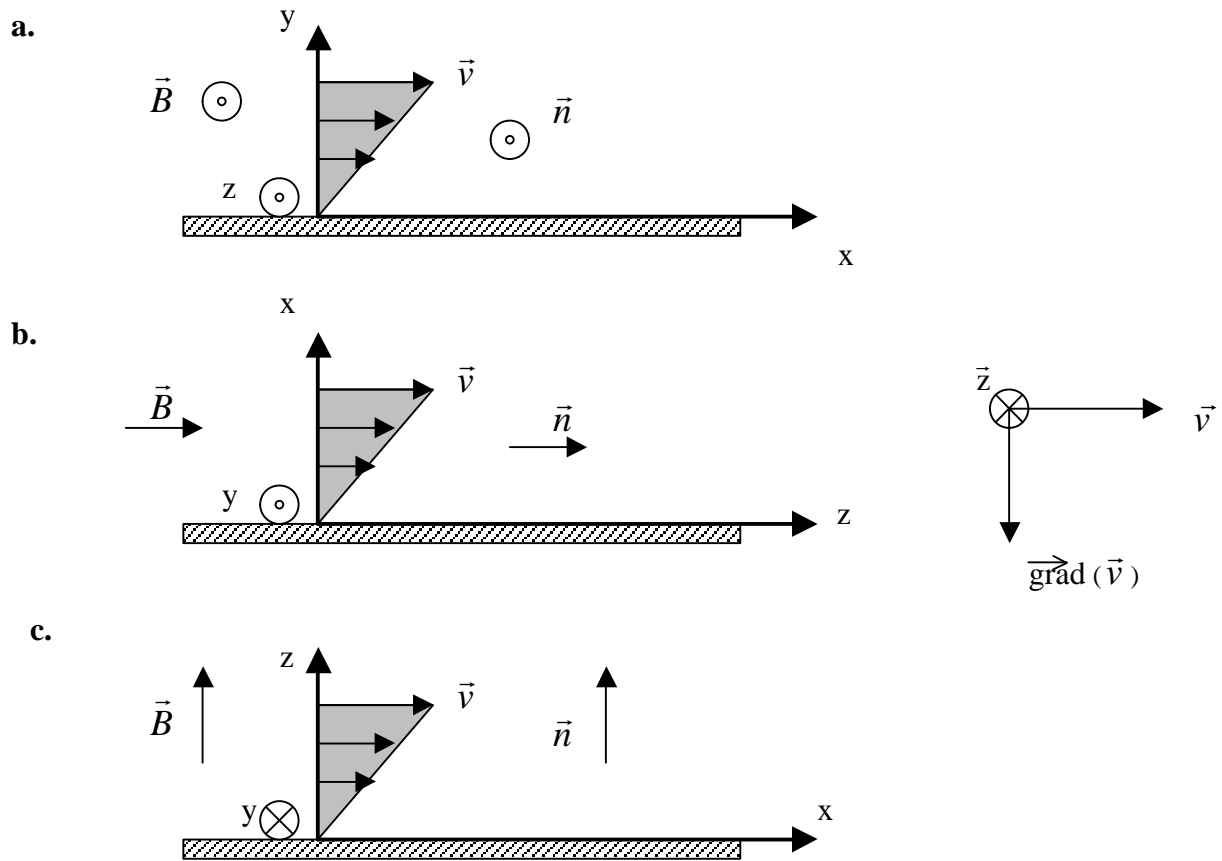


Figure 1.6. Les trois géométries permettant de définir les viscosités de Miesowicz. Le directeur \vec{n} est orienté suivant l'axe z.

Il faut donc considérer (au moins) trois viscosités distinctes dans un nématique :

- η_a pour $\vec{v} \perp \vec{n}$ et $\vec{\text{grad}}(\vec{v}) \perp \vec{n}$
- η_b pour $\vec{v} \parallel \vec{n}$ et $\vec{\text{grad}}(\vec{v}) \perp \vec{n}$
- η_c pour $\vec{v} \perp \vec{n}$ et $\vec{\text{grad}}(\vec{v}) \parallel \vec{n}$

Le plus souvent, la viscosité est la plus faible lorsque le directeur est parallèle à la vitesse (η_b) et la plus forte lorsque le directeur est parallèle au gradient de vitesse (η_c).

Pour décrire le comportement d'un nématique hors équilibre de manière rigoureuse, deux approches théoriques ont été avancées. Celle, macroscopique, de Leslie, d'Ericksen et de Parodi [8,9,10] (que nous appellerons LEP) et celle du groupe d'Harvard [11], plus microscopique, basée sur une étude des fonctions de corrélation, que nous ne décrirons pas. Soulignons enfin que de Gennes a démontré que ces deux approches étaient équivalentes [12].

La théorie LEP montre que, dans le cas où le nématique est considéré comme un fluide incompressible, les différentes lois décrivant la dynamique de ce nématique impliquent six coefficients (α_i) différents appelés coefficients de Leslie reliés par la relation dite de Parodi [10]. En résumé, la dynamique d'un nématique met en jeu 5 coefficients, tous de la dimension d'une viscosité.

Ces lois de la nématodynamique vont nous permettre de déterminer si un nématique est stable sous cisaillement dans les trois géométries de Miesowicz. Il convient pour cela de calculer le couple visqueux qui s'exerce sur le directeur et si ce couple est nul, le nématique reste orienté.

Dans la géométrie (a), le directeur est parallèle à l'axe neutre. Le couple visqueux est nul, donc cette géométrie est stable. Ce comportement est appelé "log-rolling". Dans le cas de la géométrie (b), le couple visqueux est égal à $\Gamma_y = -\alpha_3 \dot{\mathbf{g}}$, la molécule a donc tendance à tourner perpendiculairement à son axe dans le plan de l'écoulement. Le sens de rotation dépend du signe de α_3 qui peut être positif ou négatif (figure 1.7.1). Ce type de comportement sous cisaillement est appelé "tumbling".

Dans la géométrie (c), le couple visqueux est égal à $\Gamma_y = -\alpha_2 \dot{\mathbf{g}}$ (figure 1.7.2). Lorsque α_3 est négatif, le nématique est aligné par l'écoulement, le directeur s'orientant dans la direction θ pour laquelle le couple visqueux s'annule (figure 1.7.3). Ce comportement est appelé "flow-aligning". En revanche, lorsque α_3 est positif, la seule orientation stable du directeur est orthogonale au plan de cisaillement (figure 1.7.4). On retrouve alors le comportement "log-rolling".

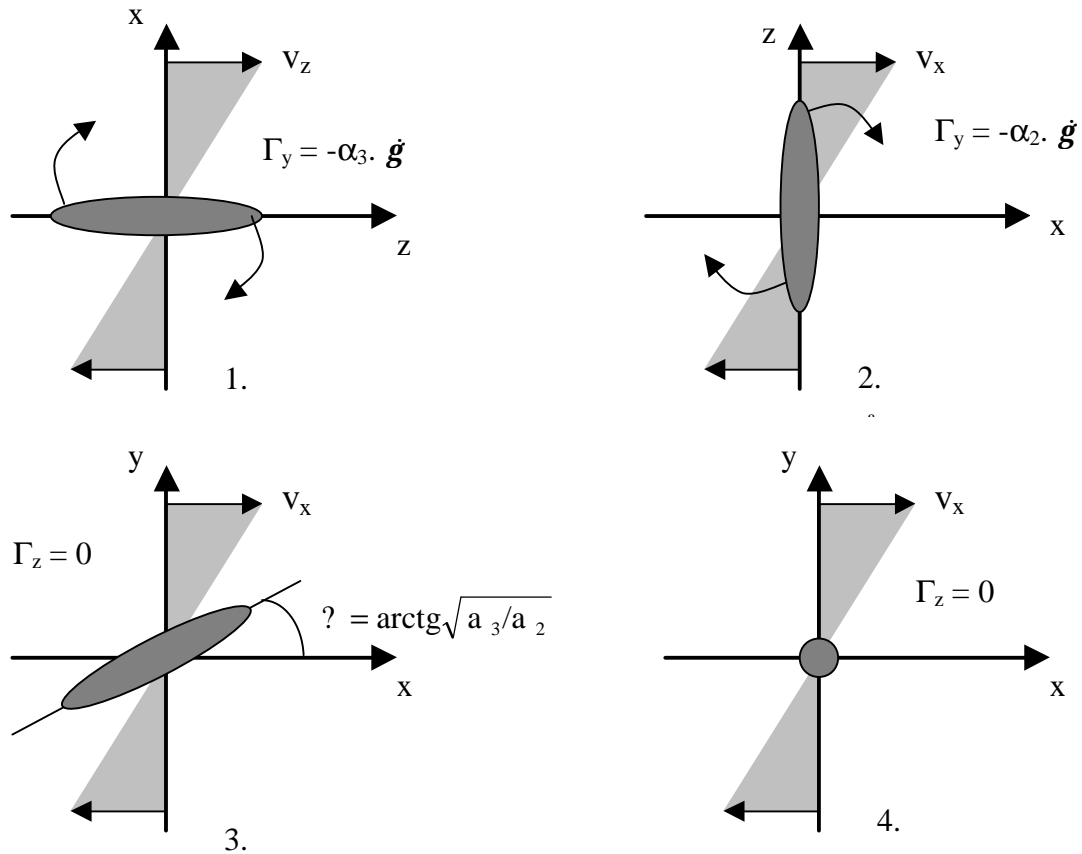


Figure 1.7. Comportement sous cisaillement d'un nématique **1.** de la géométrie (b) de Miesowicz (comportement "tumbling"), **2.** de la géométrie (c) de Miesowicz quand **3.** α_3 est négatif (comportement "flow-aligning"), **4.** α_3 est positif (comportement "log-rolling").

Ces différents comportements sous cisaillement nous montrent qu'un nématique est un fluide complexe, et ceci en particulier aux abords des transitions de phases.

Les polymères que l'on souhaite étudier sont des polymères cristaux liquides en peigne. Maintenant que nous avons décrit le comportement attendu sous contrainte de cisaillement de la partie mésogène, préoccupons-nous du comportement de la partie polymère de ce matériau.

I.2.2. Rhéologie des polymères.

Cette partie traite du comportement sous cisaillement des chaînes de polymères linéaires classiques (par opposition aux polymères branchés ou en étoile) dans leur état fondu.

De nombreuses études expérimentales ont montré que les fondus de polymères peuvent adopter deux types de comportements distincts suivant la longueur de leur chaîne. Deux théories décrivent chacun de ces comportements.

Le **modèle de Rouse** [13] est utilisé pour décrire le comportement des chaînes courtes. A l'origine, ce modèle décrit une chaîne en solution mais il peut aisément être étendu à une chaîne au milieu d'autres chaînes. Ce modèle considère la chaîne de polymère comme une succession de N ressorts harmoniques de longueur a reliant $N+1$ billes (chaque ressort étant une sous-chaîne suffisamment longue pour être gaussienne). La force qui s'exerce sur chaque sous-chaîne est composée de :

- une force élastique résultante des réactions des deux ressorts adjacents,
- une force de frottement visqueux,
- une force aléatoire.

On néglige tout autre force, comme en particulier celle qui est associée aux mouvements des chaînes voisines qui se propagent à travers le milieu. Il en résulte, sur chaque sous-chaîne, une force dont la direction moyenne est perpendiculaire à la chaîne. Les fluctuations de position sont donc latérales.

Ce modèle conduit à un mouvement composé de N modes coopératifs ayant chacun un temps de relaxation. Le plus long mode interne du système correspond au temps de Rouse qui est le temps mis par la chaîne pour se déplacer d'une distance correspondant à son rayon de giration. C'est aussi le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne :

$$t_{\text{Rouse}} = \frac{\zeta_0 a^2}{3p^2 k_B T} \times N^2$$

ζ_0 étant le coefficient de friction monomérique, k_B , la constante de Boltzmann et T la température.

Contrairement au modèle de Rouse qui suppose qu'une chaîne ne "voit" pas ces voisines, le **modèle de reptation** prend en compte cet effet en supposant que les fluctuations de position d'une chaîne donnée dans les directions latérales sont limitées. Ce modèle a tout d'abord été proposé par de Gennes [14] pour un polymère au repos et a ensuite été étendu à la dynamique des chaînes après déformation par Doi et Edwards [15]. Dans ce modèle, on considère que la chaîne est constituée de N éléments de longueur a et est enfermée dans un tube de diamètre constant formé par les autres chaînes. La chaîne se déplace librement dans le tube et quand un bout de chaîne atteint une extrémité du tube, elle peut choisir un nouveau chemin au hasard, créant ainsi une nouvelle portion de tube (figure 1.8).

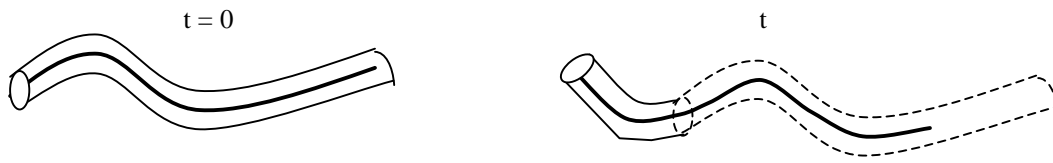


Figure 1.8. création d'un nouveau tube.

Le coefficient de diffusion macroscopique D d'un tel processus est, d'après ce modèle, proportionnel à N^{-2} .

Le temps le plus long du système correspond alors au temps au bout duquel la molécule sera désengagée du tube initial et a pour expression :

$$t_{\text{rept}} = \frac{Na^2}{p^2 D} \text{ soit } \tau_{\text{rept}} \propto N^3$$

On comprend bien que le modèle de Rouse va décrire le comportement des polymères de petites masses molaires. En effet, dans ce cas, chaque chaîne va pouvoir évoluer à sa guise au sein du fondu; seul le coefficient de friction interviendra dans son temps caractéristique de déplacement. Pour des chaînes plus grandes, susceptibles de s'enchevêtrer avec leurs voisines, il faut prendre en compte les nœuds topologiques et c'est plutôt le modèle de reptation qui conviendra le mieux.

On peut, à partir de ces deux théories, décrire l'allure des courbes des modules viscoélastiques suivant que les chaînes de polymère soient courtes ou longues. Les modules G' (module de conservation) et G'' (module de perte) décrivent le comportement viscoélastique du polymère lorsqu'il subit une sollicitation du type oscillatoire (voir annexe A).

Pour les **chaînes courtes**, aux basses fréquences, c'est-à-dire pour des temps plus longs que les temps caractéristiques de tous les modes ($t \gg \tau_{\text{Rouse}}$), on retrouve le comportement caractéristique de tout système dans la zone dite terminale (comportement de type liquide) :

$$G' \propto \omega^2$$

$$G'' \propto \omega$$

On peut aussi calculer la viscosité à fréquence nulle :

$$\eta_0 \propto M, M \text{ étant la masse molaire.}$$

Aux temps courts, on a :

$$G' = G'' \propto \omega^{1/2}$$

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

L'allure schématique des courbes de modules est donnée figure 1.9.

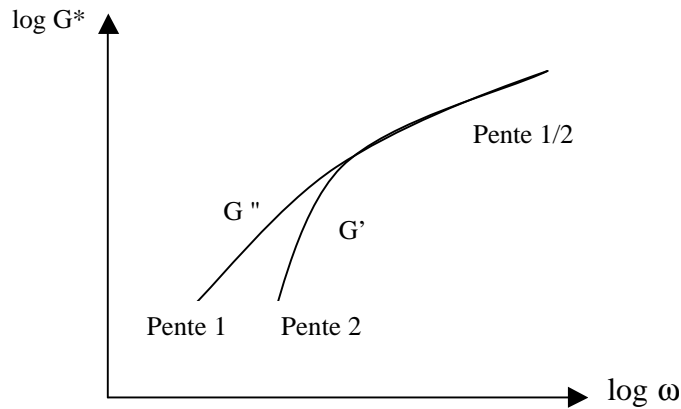


Figure 1.9. Evolution schématique des modules complexes dans le cas de chaînes courtes.

Pour des **chaînes longues** (considérées comme enchevêtrées), aux temps très courts, les chaînes n'ont pas le temps de sentir l'influence de leurs voisines et c'est donc le modèle de Rouse qui s'applique :

$$G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$$

Aux temps longs, $t > \tau_{rept}$, on retrouve la zone terminale avec : $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$ mais cette fois, $\eta_0 \propto M^3$.

Dans la zone de fréquence intermédiaire, tout se passe comme s'il n'y avait pas de processus de relaxation. Le module de perte chute et le module de conservation reste constant : c'est le plateau caoutchoutique.

L'allure schématique de ces courbes est donnée figure 1.10.

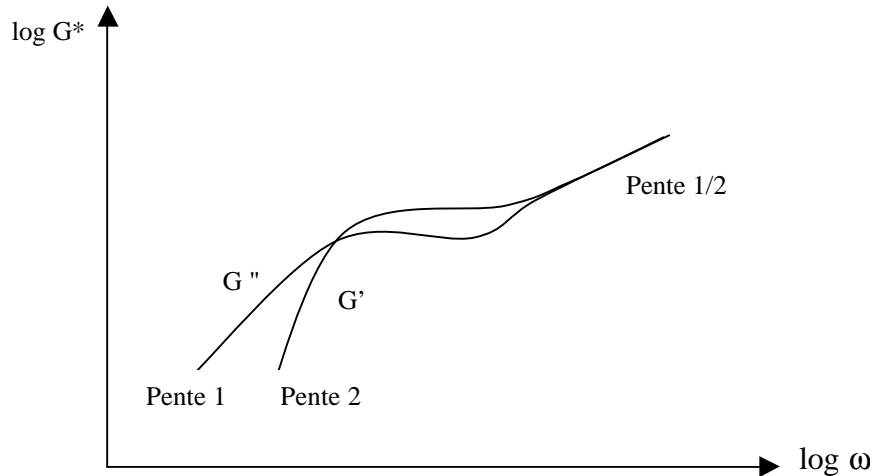


Figure 1.10. Evolution schématique des modules complexes dans le cas de chaînes enchevêtrées.

Maintenant que nous avons rappelé la rhéologie d'une phase nématique et celle d'un polymère linéaire, penchons-nous sur celle d'un polymère cristal liquide en peigne. Ces polymères vont être des fluides complexes à double titre, par leurs propriétés mésomorphes et par l'existence d'une chaîne de polymère.

I.2.3. Propriétés rhéologiques d'un polymère cristal liquide en peigne.

Nous allons dans cette partie faire un résumé des connaissances sur les propriétés rhéologiques des polymères cristaux liquides en peigne et essayer de comparer les caractéristiques de ces polymères à celles d'un polymère linéaire classique ou à celles d'une phase nématique simple.

Des mesures de viscosité faites par Zentel et al. sur des PCL en peigne, en 1986, ont montré que la viscosité augmente continûment lors de l'abaissement de la température de la phase isotrope à la phase nématique et ceci sans discontinuité à la transition de phase [16]. Ce résultat est différent dans le cas de petites molécules cristal liquide [17] ou dans le cas de PCL linéaires [18]. En effet, ceux-ci sont beaucoup moins visqueux en phase nématique qu'en phase isotrope et il existe alors une discontinuité de la viscosité à la transition. Ces résultats avaient conduit les auteurs à en déduire qu'il n'y avait pas d'alignement de la phase nématique d'un PCL en peigne sous cisaillement contrairement à la majorité des nématiques classiques.

Cette étude a été poursuivie par Colby et al. [19] qui ont montré que les modules G' et G'' obéissent à la superposition temps/température (annexe A) et ceci, même lors de la transition isotrope-nématique.

En 1993, Kannan et al. ont montré qu'un cisaillement oscillatoire dont l'amplitude est suffisamment importante pouvait produire un alignement de la phase nématique d'un PCL en peigne [20]. De même que sous l'action d'un champ magnétique ou électrique, leur échantillon nématique passe d'optiquement opaque à transparent. L'échantillon s'oriente avec un directeur aligné selon l'axe de la vitesse (c'est le cas de la figure 1.7.3). Cependant, les comportements représentés par les figures 1.7.1 et 1.7.4 sont aussi possibles.

Le fait que la viscosité ou les modules élastiques ne soient pas sensibles à la transition isotrope-nématique nous suggère que la viscosité d'un PCL est principalement due aux propriétés viscoélastiques des chaînes de polymère.

Une autre particularité des PCL en peigne est que les chaînes s'enchevêtrent très difficilement. Cela peut s'interpréter par la conformation en peigne qui rend le rayon transverse du polymère important. Mais les propriétés de ces polymères qui ne sont pas enchevêtrés ne correspondent pas à celles attendues par le modèle de Rouse. En effet, dans ces polymères, les temps terminaux varient comme $M^{2.6}$ [21], exposant différent de la valeur 2 attendue dans le cas de chaînes non enchevêtrées. De même, la viscosité à fréquence nulle varie avec la masse molaire avec un exposant 1.3 différent de la valeur 1 attendue [21]. Enfin, la variation des modules dans le domaine des fréquences intermédiaires n'est pas du type $\omega^{0.5}$, comme attendu en théorie, mais plutôt de $\omega^{0.6 - 0.7}$. Cette dernière déviation par rapport au modèle de Rouse a été observée sur l'ensemble des PCL en peigne étudiées dans la littérature [19,20,21,22]. Colby et al. [19] ont suggéré une origine liée à la polydispersité des échantillons. Or, cette hypothèse ne semble pas être la bonne puisque Fourmaux-Demange et al. [21] obtiennent des résultats similaires sur des échantillons monodisperses. L'analogie des lois précédemment trouvées avec celles décrivant un gel juste en dessous de son seuil de percolation amène P. Martinoty et al. [23] ainsi que V. Fourmaux-Demange et al. [24] à avancer l'hypothèse d'existence "d'animaux". Ils supposent qu'il existe des liaisons réversibles (avec une durée de vie finie) entre les chaînes pendantes. Ce dernier groupe obtient aussi des résultats sur un PCL en peigne enchevêtré concordant avec cette hypothèse "d'animaux". En effet, ils ont montré que pour un échantillon enchevêtré, le module au plateau caoutchoutique est beaucoup plus élevé que la valeur théorique que l'on peut calculer à partir des propriétés géométriques de la molécule [21]. Ceci signifie qu'un phénomène autre que les enchevêtrements donne lieu à de l'élasticité dans le fondu de polymère.

D'autres auteurs ont formulé ce même type d'hypothèse : Gallani et al. [25] ont effectué des mesures viscoélastiques pour un échantillon PCL en peigne en fonction de l'épaisseur de

l'échantillon. Ces mesures sont réalisées dans un piézorhéomètre. La figure (1.11) montre les résultats qu'ils obtiennent.

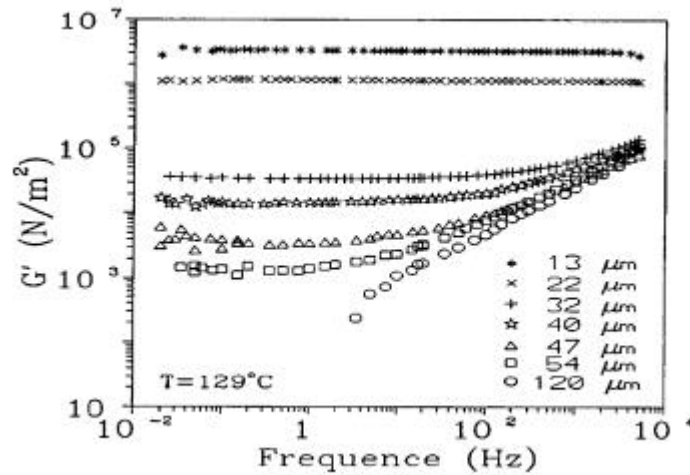


Figure 1.11. Comportement de G' en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs d'échantillon. Ces courbes sont extraites de la référence [25].

A partir d'une épaisseur donnée, G' adopte un comportement de type solide. Pour une épaisseur plus élevée, G' passe d'un comportement de type solide à basse fréquence à un comportement de type viscoélastique à haute fréquence. Ce changement de comportement apparaît à une fréquence d'autant plus petite que l'épaisseur est grande. Pour la plus grande épaisseur, le matériau présente un comportement uniquement viscoélastique caractérisé par une loi du type $\omega^{0.7}$ comme décrit précédemment. Ce comportement a lieu aussi bien dans la phase nématique que dans la phase isotrope. L'analyse de leurs résultats les amène à supposer l'hypothèse d'existence d'amas élastiques séparés par des chaînes libres. Ils montrent de plus, que la taille de ces hétérogénéités varie peu avec la température. Ce groupe a récemment montré que ces amas semblaient liés à une friction entre les mésogènes pendants. En effet, ils ont mesuré les modules d'un polymère à chaîne alkyle latérale (n'ayant aucune propriété mésomorphe) et obtiennent les mêmes résultats [23]. Cependant, il est aussi possible que ces amas soient associés à la transition vitreuse.

Enfin, indépendamment des précédents auteurs, Berghausen et al. [26], grâce à des expériences de diffusion de la lumière polarisée, montrent une grande dépendance angulaire de l'intensité diffusée. Ce résultat est interprété par l'existence d'une architecture de type globulaire dans le fondu de polymère cristal liquide. De plus, cette structure induit un mode lent additionnel en diffusion dynamique de la lumière qui ne peut pas être interprété avec les lois classiques.

En conclusion, les résultats expérimentaux de trois groupes différents mènent à penser qu'il existerait au sein d'un polymère cristal liquide en peigne des **amas élastiques** et ceci aussi bien en phase nématique qu'en phase isotrope.

Partie II : La transition isotrope/nématique.

II.1. Introduction à la transition I/N

La théorie généralement utilisée pour décrire la transition isotrope nématique est la théorie de Landau-de Gennes [12]. Cette théorie phénoménologique peut être utilisée car il y a brisure de symétrie à la transition. Elle décrit le fait que la transition isotrope nématique est une transition dite "faiblement du premier ordre". En effet, à la température de transition I/N (T_{NI}), il existe deux valeurs possibles pour le paramètre d'ordre, une nulle et une non nulle. La transition est donc du premier ordre. Cependant, il existe dans la phase isotrope près de la transition I/N des fluctuations d'orientation prétransitionnelles. C'est-à-dire qu'à un instant donné et à un endroit donné de l'espace, sont présents des îlots au sein de la phase isotrope dans lesquels les mésogènes sont alignés. Ces fluctuations d'orientation sont d'autant plus importantes qu'on est proche de la phase nématique.

Landau montre que l'on peut écrire l'énergie libre sous la forme suivante [12,27]:

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

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

La figure 1.12 représente l'évolution de cette énergie libre en fonction du paramètre d'ordre S . La valeur de S qui correspond à un minimum de l'énergie est obtenue en résolvant l'équation :

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

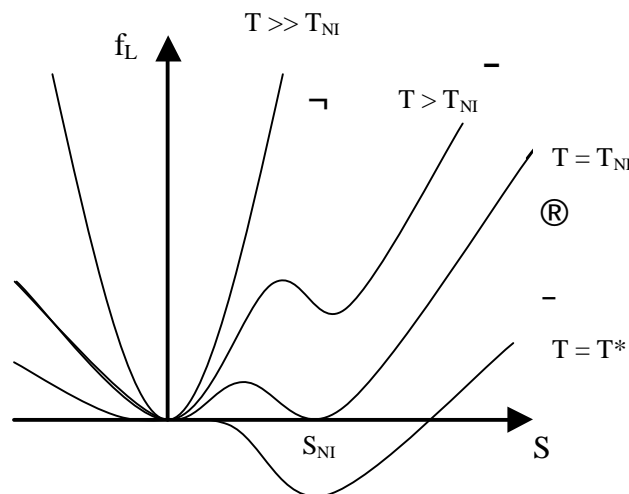


Figure 1.12. Energie libre de Landau en fonction du paramètre d'ordre.

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

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

Le minimum associé à $S = 0$ disparaît lorsque $T = T^*$ (courbe 4). T^* correspond donc bien à la limite de stabilité de la phase isotrope.

Ces fluctuations d'orientation donnent lieu à de la biréfringence lorsqu'un champ magnétique ou électrique est appliqué à l'échantillon ou bien lorsqu'il est soumis à un cisaillement. Dans ce dernier cas, la biréfringence est directement proportionnelle à la déformation appliquée.

II.2. Transitions isotrope-nématique induites par cisaillement.

Peter Olmsted prévoit dès 1990 que l'action d'un champ de cisaillement sur un cristal liquide thermotrope dans sa phase isotrope peut induire une phase nématique [28]. Cette phase nématique peut être induite à une température supérieure à T_{NI} à partir d'un taux de cisaillement critique. En augmentant la température, ce taux de cisaillement critique augmente à mesure que l'on s'éloigne de T_{NI} et ceci jusqu'à un point critique hors équilibre au delà duquel seule la phase dite paranématique peut exister. En effet, le modèle de Doi modifié par Bhave et al. [29] prévoit que la phase isotrope n'est pas stable sous cisaillement mais laisse place à la phase paranématique dans laquelle il existe un très faible paramètre d'ordre dont l'axe principal se situe dans le plan de cisaillement et forme approximativement un angle de $\pi/4$ avec la direction de la vitesse. Cette transition isotrope-nématique hors équilibre est liée à l'existence des fluctuations d'orientation prétransitionnelles présentes dans la phase isotrope proche de T_{NI} . En effet, Olmsted généralise les équations de Leslie Ericksen et Parodi en incorporant des fluctuations de biaxialité et d'amplitude aux fluctuations d'orientation. Ceci lui permet d'en déduire des diagrammes de phases hors équilibre. De plus, Olmsted prédit que cette transition isotrope nématique induite par cisaillement possède les propriétés caractéristiques d'une transition de phase à l'équilibre du premier ordre. C'est-à-dire une transition discontinue entre deux états, accompagnée par une région du diagramme de phase où les deux phases coexistent et enfin un point critique où la transition devient continue.

Cette transition isotrope-nématique induite par cisaillement a aussi été prédite dans le cas de suspensions de bâtonnets rigides [30].

Enfin, elle a été, pour la première fois, mise en évidence expérimentalement en 1994 par Schmitt et al. [31] puis par Berret et al. [32], toujours cette même année, sur deux systèmes lyotropes de micelles géantes en régime concentré : la concentration des solutions étudiées étant voisine de celle caractérisant le domaine de stabilité de la phase nématique au repos. Dans ces deux cas, les méthodes d'investigation utilisées sont la rhéologie non linéaire et la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). Intéressons-nous tout d'abord au comportement rhéologique de ces solutions de micelles géantes puis nous aborderons les résultats obtenus par DNPA.

La rhéologie non linéaire de ces systèmes lyotropes révèle l'existence d'un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement; dans leur cas, ce plateau de contrainte est significatif d'une transition de phase du premier ordre. En effet, la courbe constitutive de contrainte en fonction du taux de cisaillement lors d'une transition de phase n'est pas monotone (figure 1.13). Il existe une partie décroissante de la courbe où le système est dit instable. Si un taux de cisaillement est appliqué dans cette partie de la courbe, le système va alors évoluer et se séparer en "bandes". Une partie de ces bandes correspond à la branche de faible taux de cisaillement de viscosité η_1 et est cisillée au taux de cisaillement \dot{g}_{c1} . La seconde partie de ces bandes correspond à la branche de hauts taux de cisaillement de viscosité η_2 et est cisillée au taux de cisaillement \dot{g}_{c2} . La signature expérimentale de ce phénomène est l'apparition d'un plateau de contrainte sur lequel les deux phases, représentées par les deux branches, coexistent. Lorsqu'on se déplace sur le plateau, uniquement la composition de la biphase change.

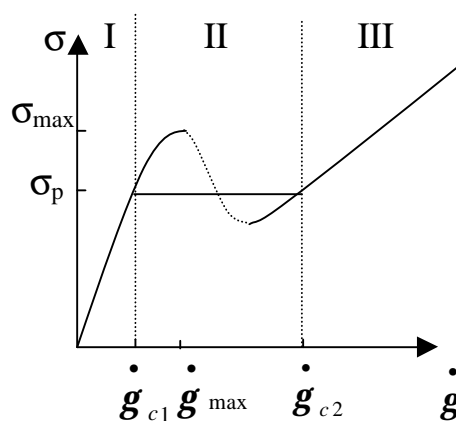


Figure 1.13. Représentation schématique de la relation constitutive entre la contrainte et le taux de cisaillement lors d'une transition de phase.

Il convient de noter qu'un plateau de contrainte dans une courbe d'écoulement peut expliquer bien d'autres phénomènes qu'une transition de phase hors équilibre. En effet, une telle équation constitutive a d'abord été établie par Doi et Edwards [15] dans le cadre de la modélisation des solutions de polymères flexibles enchevêtrés. L'origine moléculaire du plateau de contrainte est alors dans ce cas la réduction des enchevêtrements. Ce modèle a par la suite été modifié successivement par Mc Leish et Ball [33], Marrucci et al. [34], Pearson et al. [35] et enfin Cates, Mc Leish et Marrucci [36] afin de tenir compte de tous les différents temps présents dans le système. Le modèle de Cates et al. [37] pour les systèmes de micelles géantes en régime semi-dilué combine le mécanisme de reptation ainsi que celui de scission réversible présents dans ces systèmes lyotropes. Là encore, un plateau de contrainte est présent dans les courbes constitutives d'écoulement.

La deuxième technique utilisée par Schmitt et al. [31] et par Berret et al. [32] pour étudier la transition isotrope-nématique induite sous cisaillement dans les systèmes concentrés de micelles géantes est la DNPA. Pour $\dot{\mathbf{g}} < \dot{\mathbf{g}}_{C1}$ les expériences de DNPA présentent un anneau de diffusion en phase isotrope correspondant à la distribution isotrope des cylindres de micelles géantes. Pour des taux de cisaillements compris sur le plateau de contrainte ($\dot{\mathbf{g}}_{C1} < \dot{\mathbf{g}} < \dot{\mathbf{g}}_{C2}$), le spectre de diffusion devient anisotrope avec l'émergence de deux maxima dont l'intensité croît au détriment de la partie isotrope lorsque $\dot{\mathbf{g}}$ augmente. De plus, pour des taux de cisaillements supérieurs à $\dot{\mathbf{g}}_{C2}$, les spectres de diffusion sont semblables au spectre de l'échantillon dans sa phase nématique au repos préalablement orientée. Ces deux aspects sont compatibles avec l'identification d'une phase nématique induite en phase isotrope.

Des expériences de biréfringence d'écoulement menées par Decruppe et al. [38], toujours un système concentré de micelles géantes, ont confirmé la structuration en bandes de propriétés rhéo-optiques différentes. Les clichés de l'entrefer de la cellule de cisaillement éclairé en lumière blanche (se propageant suivant l'axe neutre) et placé entre polariseurs croisés, révèlent la coexistence de deux bandes. L'une, fortement biréfringente adjacente à la paroi mobile, l'autre occupant le reste de l'échantillon et très faiblement biréfringente.

Enfin, très récemment, Fisher et Callaghan ont utilisé la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) afin d'étudier les propriétés locales de l'un de ces systèmes concentrés lors de l'écoulement [39]. La méthode adoptée leur permet d'accéder à deux paramètres, l'un sensible à l'ordre orientationnel, l'autre fournissant le profil des vitesses. Ceci leur permet de vérifier qu'à partir d'un taux de cisaillement donné, l'échantillon se sépare en deux phases d'orientations différentes. Cependant, le profil de vitesse dévoile une bande de fort cisaillement très étroite, contrastant avec la répartition spatiale de l'orientation. Cela

montrerait qu'a priori, il n'existerait pas de corrélation entre les bandes de biréfringence et les bandes de cisaillement.

Une transition isotrope-nématique induite par cisaillement a aussi été expérimentalement découverte dans le cas d'un polymère cristal liquide linéaire (le poly-(phénylènesulfonyl)-p-phénylène) [40]. Cette propriété n'a pas été vérifiée sur d'autres PCL linéaires et ne peut donc pas à l'heure actuelle être considérée comme une propriété générale des PCL linéaires. Contrairement aux systèmes de micelles géantes et aux PCL en peigne, les propriétés rhéologiques des PCL linéaires dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon ce qui complique l'étude de ces polymères. La phase nématique induite en phase isotrope a été révélée par des mesures rhéo-optiques. Des microstructures biréfringentes, correspondant à la phase nématique induite, commencent à nucléer dans la phase isotrope à partir d'un taux de cisaillement critique. Ces microstructures croissent avec la déformation jusqu'à remplir toute la cellule de cisaillement. L'apparition de la phase nématique induite dans ce PCL linéaire présente des aspects singulièrement différents de celle observée dans le cas des micelles géantes.

Conclusions.

Les polymères cristaux liquides sont des fluides complexes à double titre, de part leur composante polymère et de part l'existence de phases cristal liquide. P.D. Olmsted prévoit une transition isotrope-nématique induite sous cisaillement pour des molécules cristal liquide thermotropes. Il précise aussi que, les temps caractéristiques des molécules CL de faible poids molaire étant très rapides, ces molécules ne sont affectées que par des taux de cisaillement très élevés. Il conclut donc que les polymères cristaux liquides devraient être de bons candidats pour observer cette transition hors équilibre. Cependant, bien qu'une telle transition ait été mise en évidence expérimentalement dans le cas d'un polymère cristal liquide linéaire, elle n'a jamais été identifiée dans le cas des PCL en peigne avant ce travail de thèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] X.J. Wang, M. Warner, *J. Phys. A*, **20**, 713 (1987).
- [2] O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- [3] S.V. Vasilenko, V.P. Shibaev, A.R. Khokhlov, *Makromol. Chem.*, **186**, 1951 (1985).
- [4] R.G. Kirste, H.G. Ohm, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **6**, 179 (1985).
P. Keller, B. Carvalho, J.P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, G. Pépy, *J. Phys. Lett.*, **46**, 1065 (1985).
- [5] J. Kalus, S.G. Kostromin, V.P. Shibaev, A.B. Kunchenko, D.A. Ostanevich, Y.M. Svetogorky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 347 (1988).
L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, *Liq. Cryst.*, **18**, 129 (1995).
- [6] V.P. Shibaev, N.A. Plate, *Adv. Polym. Sc.* **60**, 173 (1984).
- [7] M. Miesowicz, *Nature*, **17**, 261 (1935).
M. Miesowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci. A*, 228 (1936).
- [8] F.M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357 (1966).
F.M. Leslie, *Archs. Ration. Mech. Analysis*, **28**, 265 (1968).
- [9] J.L. Ericksen, *Archs. Ration. Mech. Analysis*, **4**, 231 (1960).
J.L. Ericksen, *Physics Fluids*, **9**, 1205 (1966).
- [10] O. Parodi, *J. Physique Paris*, **31**, 581 (1970).
- [11] P.C. Martin, O. Parodi, P.J. Pershan, *Phys. Rev. A*, **6**, 2401 (1972).
- [12] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, 1974.
- [13] P.E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1212 (1953).
- [14] P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [15] M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1689 (1978).
M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press Oxford (1986).
- [16] R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.*, **187**, 1727 (1986).
- [17] A.G. Chmielewsky, E. Lepakiewicz, *Rheol. Acta*, **23**, 207 (1984).
- [18] K.F. Wissbrun, A.C. Griffin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1835 (1982).
- [19] R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, *Liquid Crystals*, **13**, 233 (1993).
- [20] R.M. Kannan, S.F. Rubin, J.A. Kornfield, C. Boeffel, *J. Rheo.*, **38**, 5 (1994).
R.M. Kannan, J. A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, *Macromol.*, **26**, 2050 (1993).
- [21] V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, *Macromol.*, **31**, 7445 (1998).
- [22] S.F. Rubin, R. M. Kannan, J.A. Kornfield, *Macromol.*, **28**, 3521 (1995).
- [23] P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui, D. Collin, *Macromol.*, **32**, 1746 (1999).
- [24] V. Fourmaux-Demange, *Thèse de l'Université Paris XI* (1998).

- [25] J.L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2109 (1994).
L. Hilliou, Thèse de l'Université de Strasbourg I (1996).
- [26] J. Berghausen, J. Fuchs and W. Richtering, *Macromol.*, **30**, 7574 (1997)
- [27] P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193 (1971).
L.D. Landau, *Collected Papers* (ed. D. Ter Haar), Gordon and Breach, New York (1965).
- [28] P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, *Phys. Rev. A.*, **41**, 4578 (1990).
P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, **46**, 4966 (1992).
- [29] A.V. Bhave, R.K. menon, R.C. Armstrong, R.A. Brown, *J. Rheol.*, **37**, 413 (1993).
- [30] See, H., Doï, M., Larson, R., *J. Chem. Phys.*, **92** 792 (1990).
P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, *Phys. Rev. E*, **56**, 55 (1997).
P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, *Phys. Rev. E*, **60**, 4397 (1999).
- [31] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, *Langmuir*, **10**, 955 (1994).
- [32] J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Linder, *Europhys. Lett.*, **25**, 521 (1994).
- [33] T.C.B. Mc Leish, R.C. Ball, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1735 (1986)
T.C.B. Mc Leish, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **25**, 2253 (1987)
- [34] G. Marrucci, N. Grizzuti, *Gazz. Chim. Ital.*, **188**, 179 (1988).
- [35] D. Pearson, E. Herbolzheimer, N. Grizzuti, G. Marrucci, *J. Polym. Sci. B*, **29**, 1589 (1991).
- [36] M.E. Cates, T.C.B. Mc Leish, G. Marrucci, *Europhys. Lett.*, **21**, 451 (1993).
- [37] M.E. Cates, *Macromolecules*, **20**, 2989 (1987).
M.E. Cates, *J. Phys. Chem.*, **94**, 371 (1990).
N.A. Spenley, M.E. Cates, T.C.B. Mc Leish, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 939 (1993).
- [38] J.P. Decruppe, R ; Cressely, R. Makhloufi, E. Cappelaere, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 346 (1995).
- [39] E. Fisher, P.T. Callaghan, *Europhys. Lett.*, **50**, 803 (2000).
E. Fisher, P.T. Callaghan, *Phys. Rev. E*, **64**, 11501 (2001).
- [40] P. T. Mather, A. Romo-Urbe, C. Dae Han, S. Su Kim, *Macromol.*, **30**, 7977 (1997).

CHAPITRE 2 :

Instrumentation et protocoles expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail pour étudier le comportement sous cisaillement des polymères cristaux liquides. La première partie est consacrée à la technique de la rhéo-optique, à la description du dispositif de mesure de biréfringence sous écoulement ainsi qu'aux cellules de cisaillement. Dans la seconde partie, nous rapportons très succinctement les spécificités du rhéomètre ainsi que les caractéristiques des cellules de cisaillement utilisées lors des expériences de rhéologie. La troisième partie expose le principe d'une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles, le protocole de préparation de nos échantillons ainsi que la description des cellules de cisaillement spécialement adaptées à cette dernière technique.

Partie I. La rhéo-optique.	29
<i>I.1. Technique de la rhéo-optique.</i>	29
<i>I.2 Cellules de cisaillement.</i>	32
Partie II. La rhéologie.	35
Partie III. La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).	36
<i>III.1. Principe de la DNPA.</i>	36
<i>III.2. Préparation des échantillons et traitement des données.</i>	38
<i>III.3. Les cellules de cisaillement adaptées à DNPA.</i>	39
Références bibliographiques.	42

Partie I : La rhéo-optique.

1.1. Technique de la rhéo-optique

L'étude rhéo-optique va nous permettre d'observer *in situ* le comportement de nos polymères cristaux liquides sous cisaillement. Le polymère est placé dans une cellule de cisaillement (les deux types de cellules utilisées sont décrits plus loin) et son observation est effectuée entre polariseurs croisés à l'aide d'un microscope. Le plan d'observation en rhéologie optique sera donc le plan (vitesse, axe neutre).

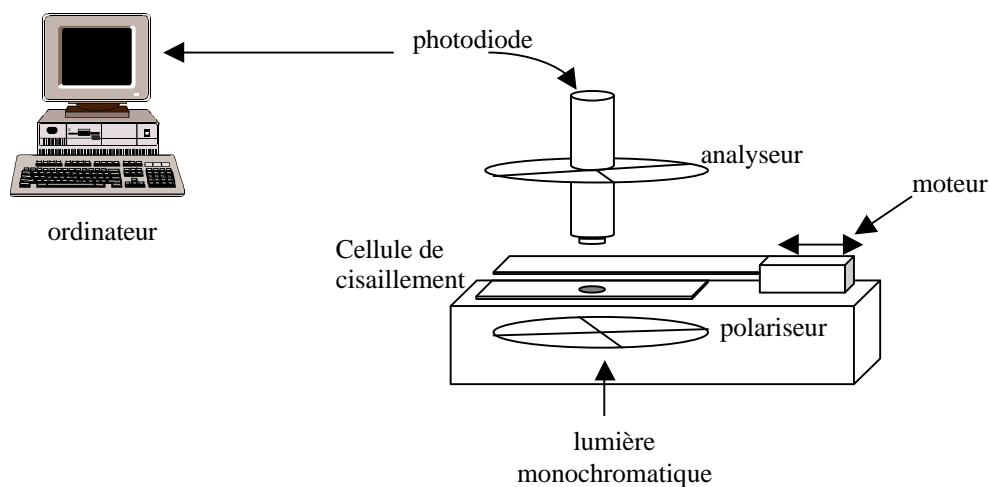


Figure 2.1. Dispositif expérimental mis en œuvre pour les mesures rhéo-optiques avec la cellule de cisaillement dite "aller et retour".

La texture du polymère cristal liquide est une indication précieuse pour la détermination de la phase. Ce montage va permettre également la détermination de la valeur de la biréfringence et c'est cette propriété qui sera particulièrement développée dans le cas de monodomains nématiques orientés. En effet, si on considère le cas d'un nématique uniaxe, l'indice optique du milieu dans la direction de l'axe optique ($n_{//}$) et l'indice optique dans une direction perpendiculaire à cet axe (n_{\perp}) sont différents. La biréfringence intrinsèque du matériau est alors donnée par la différence entre ces deux indices principaux : $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$. Un échantillon éclairé sous incidence normale par un faisceau parallèle de lumière monochromatique et placé entre polariseur et analyseur croisés donne naissance à une intensité transmise reliée à la biréfringence de cet échantillon. En effet, la vibration lumineuse incidente D , après avoir traversé le polariseur linéaire est polarisée rectilignement et peut donc être décomposée suivant les deux directions privilégiées

que possède un nématique uniaxe. Notons Ox l'axe parallèle au directeur de la phase nématique et Oy l'axe perpendiculaire au directeur dans le plan de l'onde (Figure 2.2).

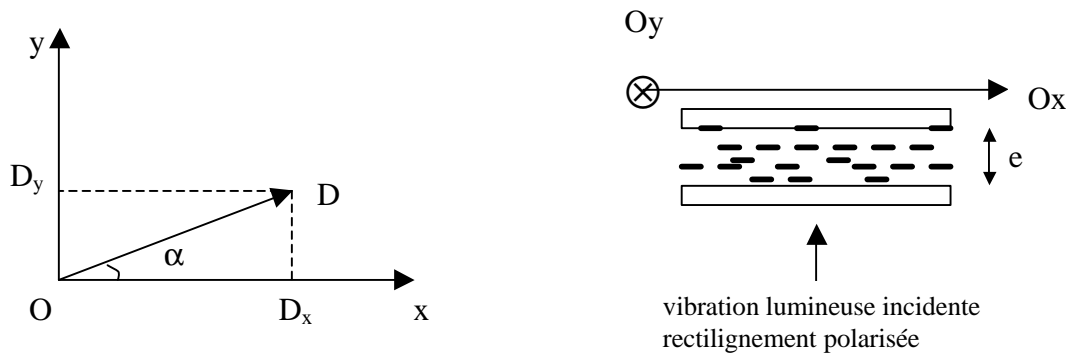


Figure 2.2. Décomposition d'une onde polarisée

On a donc $D_x = a \cdot \cos\alpha \cdot \cos\omega t$

$$D_y = a \cdot \sin\alpha \cdot \cos\omega t$$

où a représente l'amplitude de l'onde incidente.

A la sortie de l'échantillon d'épaisseur e, D_x a parcouru le trajet optique $n_{//}e$ et D_y a parcouru le trajet optique $n_{\perp}e$. Les composantes de la vibration émergeant de l'échantillon anisotrope peuvent donc s'écrire :

$$D'_x = a' \cos\alpha \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{//}e\right)$$

$$D'_y = a' \sin\alpha \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{\perp}e\right)$$

où a' est une constante différente de a qui met en évidence la perte d'énergie due aux réflexions. λ est la longueur d'onde. On peut encore écrire en changeant l'origine des temps :

$$D'_x = a' \cos\alpha \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)$$

$$D'_y = a' \sin\alpha \cos\omega t$$

$\delta = \Delta n \cdot e$ est appelée la différence de chemin optique.

$f = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$ est le déphasage.

Ces deux vibrations sont incidentes sur l'analyseur et elles en émergent parallèles avec les amplitudes suivantes (figure 2.3) :

$$D''_x = a' \cos \alpha \cos \beta \cos \left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} d \right)$$

$$D''_y = a' \sin \alpha \sin \beta \cos \omega t$$

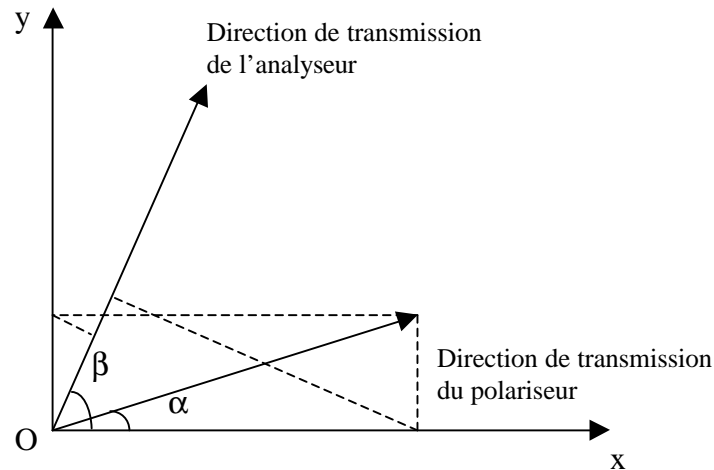


Figure 2.3. Onde transmise à travers analyseur et polariseur.

Ces deux vibrations sont cohérentes puisqu'elles sont issues de la même vibration et elles interfèrent donc. L'intensité lumineuse émergente s'écrit alors :

$$I = \langle (D''_x + D''_y)^2 \rangle$$

Soit,

$$I = I_0 \left[\cos^2(\alpha + \beta) + \sin 2\alpha \sin 2\beta \cos^2 \frac{\mathbf{f}}{2} \right]$$

I_0 étant l'intensité transmise par la cellule vide entre polariseurs parallèles.

On peut alors distinguer deux cas particuliers. Lorsque les directions de transmission du polariseur et de l'analyseur sont parallèles. On a alors $\alpha = \beta$ et $I_{//} = I_0 \left[1 - \sin^2(2\alpha) \sin^2 \frac{\mathbf{f}}{2} \right]$

Lorsque les directions de transmission du polariseur et de l'analyseur sont perpendiculaires (les polariseurs sont croisés), on a : $\beta = \alpha + \pi/2$ et $I_{\perp} = I_0 \sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\mathbf{f}}{2}$.

Si de plus, $\alpha = \pi/4$ alors on arrive au cas très simple où :

$$I_{//} = I_0 \cos^2 \frac{\mathbf{f}}{2}$$

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2 \frac{\mathbf{f}}{2}$$

Expérimentalement, les mesures de biréfringence seront réalisées entre polariseurs croisés. De plus, on se situera toujours dans le cas où $\alpha = \pi/4$. C'est donc cette dernière formule que nous utiliserons par la suite pour remonter à la biréfringence à partir des intensités mesurées.

Expérimentalement, on utilise une lumière monochromatique émise par une diode de longueur d'onde 470 nm. Afin de pouvoir faire des études quantitatives, une photodiode mesurant l'intensité transmise et reliée à un ordinateur nous permet des mesures d'intensité de manière systématique. Un programme informatique gère l'acquisition des données.

1.2 Cellules de cisaillement en rhéo-optique.

Nous avons utilisé deux cellules de cisaillement différentes. Dans les deux cas, ce sont des cellules dites plan-plan.

La première a été entièrement réalisée au Laboratoire Léon Brillouin en adaptant une platine de chauffage de type Mettler et en suivant le modèle de la cellule de cisaillement utilisée par Pieranski et al. [1]. Elle est constituée de deux plans parallèles (figure 2.4). Le plan inférieur est fixe tandis que le plan supérieur possède un mouvement d'aller et retour. L'amplitude du déplacement varie de 3 à 8 mm. La vitesse avec laquelle le plan se déplace est constante tout au long de la déformation; le temps que prend l'inversion de sens entre l'aller et le retour est estimé, au maximum, à 3% du temps de déplacement dans chacun des sens. Son influence est donc négligeable.

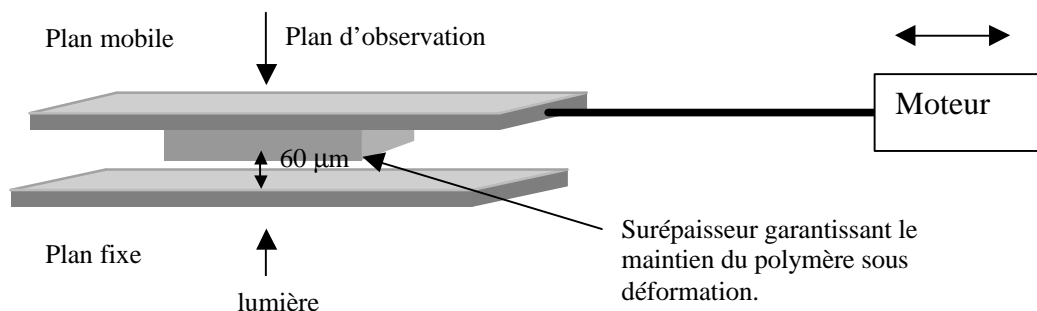


Figure 2.4. Cellule de cisaillement dite "aller et retour".

L'épaisseur à l'endroit de l'observation est mesurée pour chaque expérience au début et en fin de mesure. Elle reste constante pendant le mouvement de cisaillement grâce à la surépaisseur qui empêche le polymère de s'écarter de la zone d'observation pour les taux de cisaillement utilisés. Cette épaisseur est estimée, dans toutes les mesures réalisées, à 60 ± 10

μm . Deux moteurs permettent d'imposer des taux de cisaillement allant de 0.2 s^{-1} à 17 s^{-1} pour le premier et de 2 s^{-1} à 50 s^{-1} pour le deuxième. Cette valeur supérieure est en fait limitée par l'éjection du polymère. La barre d'erreur sur le taux de cisaillement est assez importante en raison de l'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon et du protocole expérimental adopté : on fixe l'amplitude de déplacement de la plaque supérieure et on mesure le temps mis pour effectuer ce déplacement. Pour les faibles taux de cisaillement cette barre d'erreur est estimée à 15% et atteint 25% pour les plus hauts taux de cisaillement.

Le contrôle de la température est assuré par une platine de chauffage de type Mettler (FP82) qui possède une précision de 0.05°C sur la fenêtre de mesure. Cette cellule a permis l'identification de l'apparition de phases induites. Cependant, son utilisation reste limitée en raison du type de mouvement imposé (alternatif). En particulier, s'il existe un régime transitoire plus long que le temps que prend l'aller ou le retour, cette cellule de cisaillement ne permettra pas d'étude en régime stationnaire.

La seconde cellule de cisaillement est aussi une cellule plan-plan mais contrairement à la première, elle permet un cisaillement continu; il s'agit de deux disques parallèles dont l'un tourne et l'autre reste fixe (figure 2.5).

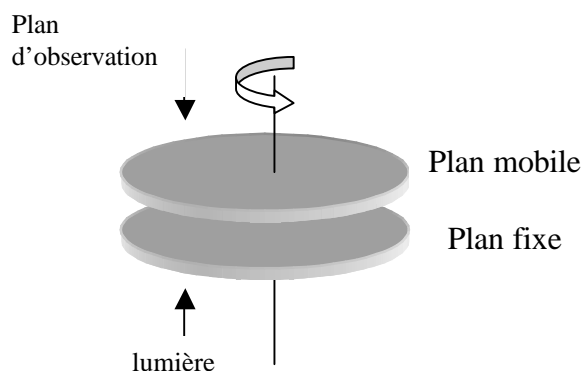


Figure 2.5. Cellule plan-plan.

C'est une cellule commercialisée par la société Linkam, que nous avons améliorée thermiquement. En effet, la cellule vendue dans le commerce présentait initialement à une température d'environ 110°C un gradient thermique de plus de 5°C dans la fenêtre d'observation (de diamètre 2 mm). La température de transition isotrope-nématique des polymères que nous avons étudiés est comprise entre 100 et 115°C . De plus, la propriété que nous allons étudier par la suite est fortement dépendante de la température. Une stabilité et une homogénéité thermiques bien supérieures sont donc nécessaires si nous voulons observer le comportement non linéaire de nos composés. Grâce à de multiples aménagements, le

gradient thermique dans la fenêtre de mesure a été réduit à 0.1°C. L'épaisseur de l'échantillon (d) est contrôlée à 1.25 μm près et peut varier de 50 à 300 μm. Le rayon d'observation (r) est de 7.5 mm et les vitesses accessibles vont de 0.001 à 10 rad/s ($v = \dot{\theta} \frac{d}{r}$). La barre d'erreur sur le taux de cisaillement en un point donné est alors au maximum de 3%. Cependant, la fenêtre d'observation ayant un diamètre de 2 mm, la barre d'erreur sur le taux de cisaillement dans la fenêtre de mesure est de ±15%.

Partie II. La rhéologie.

L'utilisation d'un rhéomètre va nous donner accès aux grandeurs macroscopiques caractéristiques des polymères étudiés. Deux types d'expériences très différentes peuvent être distinguées. D'une part l'étude des petites déformations obtenues en régime oscillatoire qui permet l'étude du **régime linéaire**. Le régime linéaire représente le comportement visco-élastique du matériau dans un régime où la déformation appliquée ne modifie pas sa structure. Ce régime sonde donc les propriétés du matériau "au repos". L'étude du **régime non linéaire** constitue le second type d'expériences réalisées. Ce régime permet contrairement au premier d'étudier les propriétés d'un matériau lorsque la déformation modifie sa structure interne. C'est donc un outil de choix pour l'étude de transitions de phases induites par cisaillement. Le principe ainsi que les différentes grandeurs mesurées sont résumés en annexe A et largement décrits dans la référence [2].

Toutes les mesures rhéologiques réalisées pendant cette thèse ont été effectuées au laboratoire de Physico-Chimie Structurale Macromoléculaire de l'ESPCI avec un RDA II de Rheometric. Ce rhéomètre permet des mesures en déformation imposée. Pour la rhéologie linéaire, seule une cellule cône-plan (diamètre 12mm, angle 0.0165 rad) a été utilisée. Pour la rhéologie non linéaire, ce même cône-plan ainsi qu'un plan-plan de 12mm de diamètre sont utilisés. La géométrie cône-plan présente un avantage considérable lorsqu'il s'agit d'étudier des transitions de phases induites par cisaillement, puisque, contrairement à la cellule plan-plan, le champ d'écoulement est homogène dans tout l'échantillon. C'est pourquoi les cônes-plans sont les cellules principalement utilisées lors de cette étude, la géométrie plan-plan apportant uniquement des informations comparatives.

Partie III. La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).

III.1 Principe de la technique [3,4].

Une expérience de diffusion consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement (ici des neutrons) de longueur d'onde donnée λ et à mesurer l'intensité diffusée par cet échantillon en fonction du module du vecteur de diffusion q .

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

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 :

$$I(q) = \sum_{i,j} b_i b_j \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

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

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

$I(q)$, aussi appelée la diffusion cohérente, reflète la somme des interférences entre paires d'atomes de longueur de diffusion b_i et b_j , distants de $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. Rigoureusement, l'intensité diffusée par un échantillon est composée de la somme de cette diffusion cohérente et d'une diffusion incohérente, indépendante de q , qui donne donc lieu à un bruit de fond plat.

Une particularité de la diffusion de neutrons est que l'interaction étant de type nucléaire, la valeur de b ne dépend que des noyaux des atomes. Elle varie donc d'un isotope à l'autre. On a par exemple :

$$b_H = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_D = +0.667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

En diffusion classique par un réseau cristallin de N mailles avec n atomes par mailles, on peut considérer que $\vec{r}_i = \vec{R}_i + \vec{\tau}_a$. \vec{R}_i étant le vecteur donnant la position de la maille i dans le réseau et $\vec{\tau}_a$ le vecteur donnant la position relative de l'atome α dans la maille i .

On peut alors écrire :

$$I(q) = \sum_{a,\beta} \sum_{i,j} b_a b_\beta \langle e^{i\vec{q}[(\vec{R}_i + \vec{\tau}_a) - (\vec{R}_j + \vec{\tau}_\beta)]} \rangle = \sum_{a,\beta} b_a b_\beta \langle e^{i\vec{q}(\vec{\tau}_a - \vec{\tau}_\beta)} \rangle \sum_{i,j} \langle e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \rangle$$

La particularité de la diffusion aux petits angles est que l'on néglige les fluctuations à l'intérieur des mailles. La condition de diffusion aux petits angles est que q^{-1} atteigne des valeurs largement supérieures aux dimensions atomiques. On a alors $\vec{q} \cdot \vec{r}_a \ll 1$.

$$\text{Soit } I(\vec{q}) = a^2 \sum_{i,j} \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right\rangle$$

$$\text{Avec } a = \sum_a b_a$$

Considérons maintenant un fondu de polymère. Une maille cristalline est alors assimilée à un monomère. Si on néglige les fluctuations à l'intérieur des mailles, de part son incompressibilité, la diffusion par un fondu de polymère sera équivalente au signal du bruit de fond incohérent.

Pour obtenir un signal cohérent aux petits angles, il existe un moyen qui consiste à introduire artificiellement des fluctuations de concentration. Cela se fait en utilisant un mélange de polymères hydrogénés et deutériés [4,5]. On peut alors écrire l'intensité diffusée de la manière suivante :

$$I_{HD}(\vec{q}) = a_H^2 f_H^2 N P_H + a_H^2 f_H^2 N^2 Q_H + a_D^2 f_D^2 N P_D + a_D^2 f_D^2 N^2 Q_D + 2a_H a_D f_H f_D N^2 Q_{HD}$$

où P est le signal produit par des paires de diffuseurs appartenant à la même chaîne (facteur intrachaîne, aussi appelé facteur de forme) et Q le signal produit par des couples de diffuseurs appartenant à deux chaînes différentes (interchaîne). N est le nombre de chaînes considérées et Φ_H et Φ_D les fractions molaires de chaînes hydrogénées et deutériées respectivement.

Si les chaînes H et D ont la même masse molaire, la conformation de ces chaînes est la même. On a alors $P_H = P_D = P$ et $Q_H = Q_D = Q_{HD} = Q$.

De plus, à cause de l'incompressibilité I_H (intensité diffusée par des chaînes uniquement hydrogénées) et I_D (intensité diffusée par des chaînes uniquement deutériées) sont nulles. On a donc $P = -NQ$. L'intensité diffusée par un mélange de chaînes hydrogénées et deutériées prend alors la forme suivante :

$$I_{HD}(\vec{q}) = N f_H f_D (a_H - a_D)^2 P(\vec{q})$$

$K = a_H - a_D$ représente le contraste.

III.2 Préparation des échantillons et traitement des données.

Les polymères synthétisés présentent une chaîne principale soit hydrogénée, soit deutériée. Dans toutes les expériences réalisées pendant cette thèse, seule la chaîne principale du polymère est marquée. Les expériences de DNPA vont donc nous fournir des renseignements uniquement sur la conformation de la chaîne principale des polymères étudiés. Le mélange des polymères hydrogénés et deutériés s'effectue en solution diluée de chloroforme ou de THF (le meilleur des solvants est choisi pour chaque polymère). La solution est agitée vigoureusement pendant au moins 12h afin de s'assurer que le mélange est bien homogène. Les solutions sont ensuite évaporées sous vide pour éliminer toute trace de solvant. La poudre obtenue est enfin fondue à une température supérieure à T_{NI} sous vide afin d'éliminer l'emprisonnement des bulles.

Le maximum d'intensité diffusée étant obtenu pour un mélange à parts égales de produits hydrogénés et de produits deutériés ($\Phi_H = \Phi_D = 1/2$), c'est le mélange que nous avons le plus souvent effectué.

Pour toutes les expériences réalisées, nous nous sommes placés dans le domaine de Guinier ($\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \ll 1$). Dans ces conditions le facteur de forme peut être approximé à :

$$P(\vec{q}) = \left\langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \approx \left\langle \sum_{i,j} \left(1 - \frac{q^2 (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2}{3!} \right) \right\rangle$$

La somme $\sum_{i,j} \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle$ peut être exprimée à l'aide de la définition du rayon de giration R_g :

$$nR_g^2 = \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad \text{où } n \text{ est le degré de polymérisation et } r_i \text{ la distance au centre de masse.}$$

ou encore :

$$2n^2 R_g^2 = \sum_{i,j} \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle$$

on a alors :

$$P(q) \cong n^2 \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad \text{avec } qR_g < 1.$$

Dans le cas de systèmes présentant des axes de symétrie, l'utilisation d'un multidétecteur bidimensionnel permet de séparer les directions privilégiées et de déterminer les composantes du rayon de giration définies par $R_g^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$.

En utilisant un mélange de polymères dont la chaîne principale est soit hydrogénée soit deutériée, le signal de la DNPA donnera directement accès aux rayons de giration des

chaînes principales. Ces rayons de girations sont obtenus en utilisant le programme d'ajustements à trois dimensions pxy élaboré par G. Pépy (voir annexe B).

III.3. Les cellules de cisaillement adaptées à la DNPA.

Les mesures de DNPA vont nous permettre de déterminer la conformation de la chaîne principale des polymères étudiés au repos et lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de cisaillement. Ces mesures ont été réalisées sur le spectromètre PAXY (multicompteur bidimensionnel 128*128 cellules) du Laboratoire Léon Brillouin. La longueur d'onde choisie est de 8 ou 10 Å et la distance du détecteur à l'échantillon est de 2m. Ces conditions donnent un domaine de vecteurs de diffusion de 10^{-1} à 10^{-2} Å⁻¹.

Au repos, on mesurera la conformation à l'équilibre de la chaîne principale d'un PCL dans sa phase nématique. On sait qu'un nématique est constitué de polydomaines (voir chapitre I). Il faut donc orienter macroscopiquement l'échantillon. Ceci est possible sous champ magnétique (voir toujours chapitre I). La cellule est alors placée dans un champ magnétique de 1.4 Tesla à une température supérieure à T_{NI} . La température est ensuite descendue très lentement (0.01°C/min) jusqu'à une température inférieure à la température de transition vitreuse, l'orientation des domaines étant ainsi vitrifiée. On peut ensuite effectuer des mesures de DNPA en fonction de la température (et en maintenant le champ magnétique). Les rayons de girations déterminés par cette méthode sont les rayons de giration de la chaîne principale du PCL dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur de la phase nématique \vec{n} .

Sous écoulement, nous avons utilisé deux types de cellule de cisaillement différents, ce qui va nous permettre d'accéder aux rayons de giration de la chaîne principale dans les trois directions que définit le cisaillement : la vitesse, le gradient de vitesse et l'axe neutre.

La cellule permettant d'observer le plan (vitesse, axe neutre) est une cellule de type Couette, le faisceau de neutrons traversant la cellule radialement (figure 2.6).

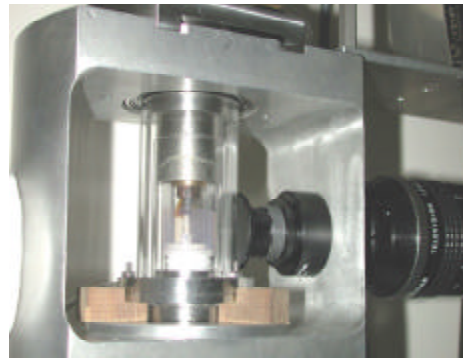
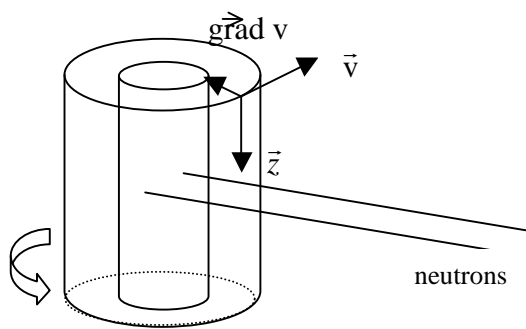
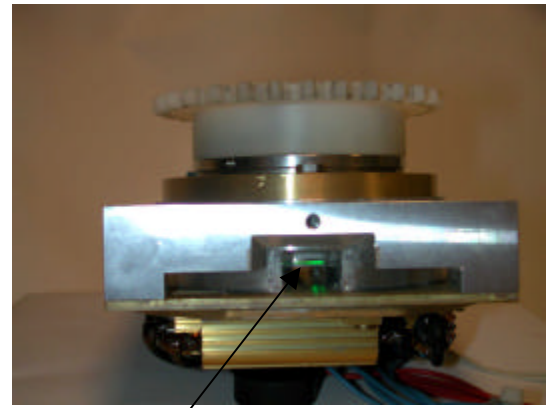
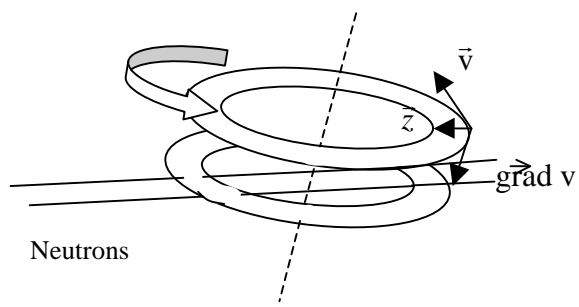


Figure 2.6. Principe et photographie de la cellule de type Couette pour les neutrons.

Cette cellule a été spécialement conçue et réalisée au laboratoire Léon Brillouin pour nos expériences [6]. Une cellule transparente aux neutrons avec une excellente stabilité thermique est nécessaire pour ces études de transitions de phase. En effet, nous allons montrer dans les chapitres suivants, que les paramètres régissant la transition de phase hors équilibre sont très fortement dépendants de la température. Il faut donc avoir à la fois une bonne stabilité en température mais surtout, le plus faible gradient thermique dans la cellule. Cette cellule de Couette réalisée à partir de cylindres de quartz, possède un système de double vitrage (de 4 cylindres coaxiaux) pour maintenir la température constante. Le chauffage est assuré par un système d'air pulsé qui arrive simultanément à l'intérieur du cylindre interne (le stator) et à l'interface entre la paroi externe du rotor et la paroi du premier cylindre constituant le double vitrage. On peut ainsi maintenir une température (pouvant aller jusqu'à 150°C) à $\pm 0.02^\circ\text{C}$. De plus, le volume entier d'échantillon est homogène en température à $\pm 0.1^\circ\text{C}$. L'épaisseur de l'échantillon entre le rotor et le stator est de 0.3mm.

La seconde cellule utilisée permet, elle, d'observer le plan (vitesse, gradient de vitesse) [7]. L'échantillon est placé entre deux anneaux de quartz espacés de 1mm dont l'un tourne pour permettre le cisaillement. Ces anneaux sont inclinés de 3° par rapport au faisceau incident de neutrons, de manière à ce que le faisceau ne traverse qu'une fois l'échantillon (figure 2.7).



Fenêtre d'observation

Figure 2.7. Principe et photographie de la cellule $(v, \text{grad}v)$ pour les neutrons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] P. Pieranski, E. Guyon, Phys. Rev. A, **9**, 404 (1974).
- [2] J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3^{ème} édition, Wiley (1980).
- [3] J.S. Higgins, H.C. Benoît, "Polymers and Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford (1994).
J.P. Cotton, "Neutrons, X-Rays and Light Scattering : Introduction to an Investigative Tool for Colloïdal and Polymeric Systems", North-Holland (1991).
- [4] P.G. de Gennes, "Scaling concepts in Polymer Physics", Cornwell Univ. Press (1979).
- [5] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, Macromol., **7**, 863 (1974).
- [6] P. Baroni, C. Pujolle-Robic, L. Noirez, Rev. Sci. Instrum., **72**, 1 (2001).
- [7] L. Noirez, Phys. Rev. Lett., **84**, 2164 (2000).

CHAPITRE 3 : Etude d'un polymère à couplage chaîne-mésogènes perpendiculaire : le PMA-OCH₃.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés d'un polymère cristallin liquide modèle appelé PMA-OCH₃ et caractérisé par une conformation de sa chaîne principale de type perpendiculaire (N_I). Dans une première partie, nous rapporterons le principe de sa synthèse organique. Nous examinerons ses propriétés à l'équilibre à partir des données de diffusion de neutrons aux petits angles et de rhéologie dans le domaine linéaire. Dans la seconde partie, nous nous intéresserons aux propriétés hors équilibre de ce polymère. Des mesures de biréfringence sous cisaillement nous montreront l'apparition d'une phase nématique induite dans la phase isotrope du PMA-OCH₃. Une étude de la rhéologie non linéaire permettra une analyse plus approfondie sur la nature de la transition I-N hors équilibre. L'identification et l'étude d'un régime transitoire seront présentés. Enfin, la DNPA réalisée *in situ* sous cisaillement nous donnera accès à la conformation de la chaîne principale de polymère en phase nématique induite.

Partie I. Description du PMA-OCH₃ – ses caractéristiques à l'équilibre.	45
<i>I.1. Synthèse organique.</i>	45
<i>I.2. Détermination de la conformation des chaînes par diffusion des neutrons aux petits angles.</i>	47
<i>I.3. Rhéologie linéaire.</i>	48
Partie II. Les propriétés dynamiques du PMA-OCH₃.	52
<i>II.1. Propriétés rhéo-optiques.</i>	52
II.1.1. La cellule "aller et retour".	52
II.1.2. Etude en cisaillement continu.	57
<i>II.2. Rhéologie non linéaire.</i>	63
II.2.1. Etude du régime transitoire.	63
II.2.2. Visualisation de la biphasé.	65
II.2.3. Etude de la relaxation de la contrainte.	66
II.2.4. Etude du régime stationnaire.	68
II.2.5 Comparaison avec les micelles géantes.	74
<i>II.3. Détermination de la conformation des chaînes sous cisaillement.</i>	79
II.3.1. Dans la phase nématique induite.	79
II.3.2. Dans la phase nématique cisillée.	82
<u>Conclusions.</u>	83
Références bibliographiques.	84

Partie I. Description du PMA-OCH₃ - ses caractéristiques à l'équilibre.

I.1. Synthèse organique.

La synthèse organique des premiers PCL en peigne a été effectuée à la fin des années 1970 [1]. Le polymère PMA-OCH₃ que nous avons étudié, a été entièrement synthétisé au laboratoire Léon Brillouin. Ce polymère possède une chaîne principale de type polyméthacrylate dont le substituant est constitué d'un espaceur (une chaîne alkyle à six carbones) et d'un mésogène. Ce dernier comporte deux groupements phényle séparés par une fonction ester et une fonction méthoxy comme groupe terminal. Sa formule chimique est représentée figure 3.1.

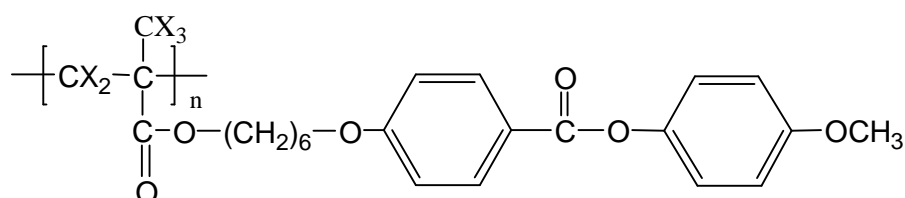
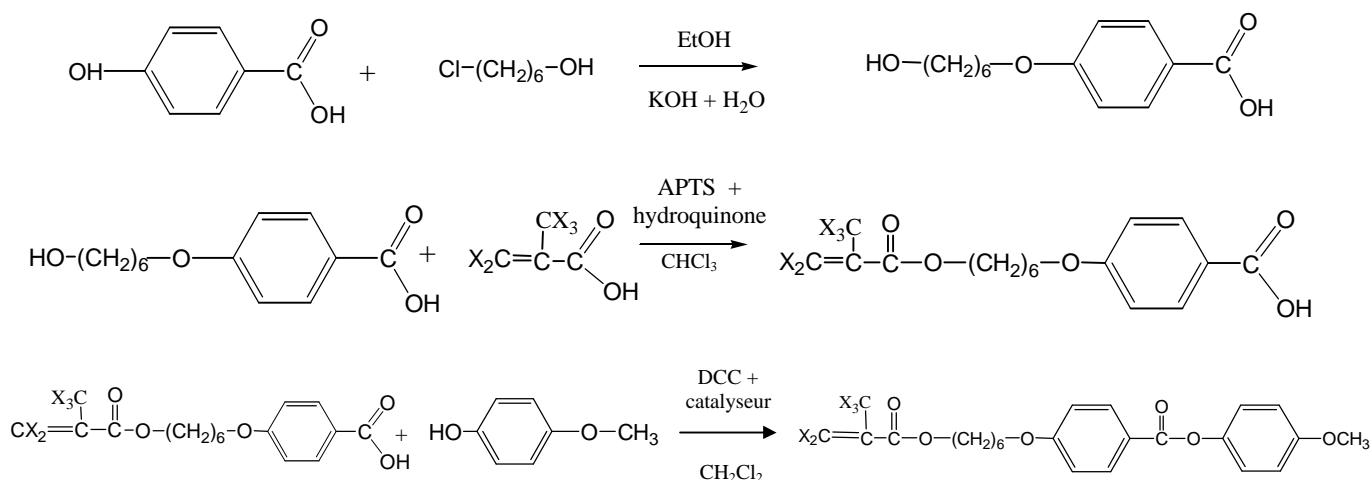


Figure 3.1. Formule chimique du polymère en peigne appelé le PMA-OCH₃.

La chaîne principale peut être marquée, les atomes d'hydrogène (X = H) sont alors remplacés par des deutériums (X = D). En effet, il est nécessaire d'utiliser un mélange de polymères hydrogénés et deutériés afin d'obtenir un contraste par diffusion des neutrons (chapitre 2). Le PMA-OCH₃ a donc été synthétisé sous sa forme hydrogénée et sous sa forme deutériée.

Le détail de la synthèse étant donné en annexe C, seul le principe de cette synthèse est rappelé ici.

Les monomères sont préparés suivant trois étapes indiquées ci-dessous [2]:



Lors de la première étape, une simple réaction de substitution nucléophile permet de greffer l'espaceur sur une partie du mésogène. La double liaison polymérisable est introduite par réaction d'estérification avec l'acide méthacrylique (H ou D) et une dernière réaction de condensation permet de générer le mésogène complet.

La polymérisation est obtenue par voie radicalaire en solution dans du dioxane. La distribution des masses molaires en résultant est donc relativement large. La masse molaire et l'indice de polydispersité (I) sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique couplée à de la diffusion de lumière (CES-DDL). La masse molaire moyenne en poids est de $M_w = 258\ 800$ g/mol et l'indice de polydispersité, $I = \frac{M_w}{M_n} = 2.9$ pour le polymère hydrogéné, et $M_w = 252\ 900$ g/mol et $I = 3.1$ pour le polymère deutérié (voir annexe C).

Une analyse thermique différentielle sur ce polymère, nous permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la température de transition entre les phases smectique et nématique (T_{SN}) et celle entre les phases nématique et isotrope (T_{NI}). Le PMA-OCH₃, qu'il soit hydrogéné ou deutérié, possède la succession de mésophases suivante :

I(isotrope) – 110.8°C – N(nématique) – 75°C – S_A(smectique) – 35°C – état vitreux

1.2. Détermination de la conformation des chaînes par diffusion des neutrons aux petits angles.

Un échantillon constitué d'un mélange de chaînes hydrogénées et deutériées de PMA-OCH₃ est préalablement orienté, dans sa phase nématique, sous champ magnétique puis est étudié par diffusion des neutrons. La figure 3.2 montre l'évolution des rayons de giration de la chaîne principale du PCL dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur en fonction de la température.

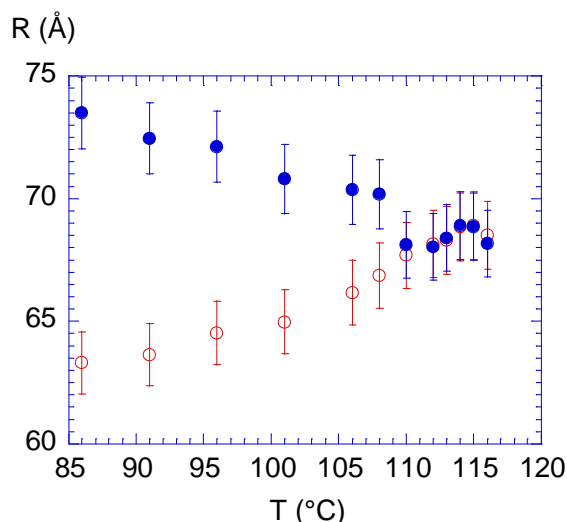


Figure 3.2. Evolution des rayons de giration de la chaîne principale de polymère dans les directions \parallel : parallèle (R_{para}) et \perp : perpendiculaire au directeur de la phase nématique (R_{perp}) en fonction de la température.

Entre 80 et 110°C, dans la phase nématique, le rayon de giration de la chaîne principale de polymère dans la direction perpendiculaire au directeur de la phase nématique est supérieur à celui orienté dans la direction parallèle à ce directeur. Le squelette de polymère est donc anisotrope au sein de la phase nématique et s'oriente de manière préférentielle perpendiculairement aux mésogènes (figure 3.3). Sa conformation est du type N_I suivant la théorie de Wang et Warner.

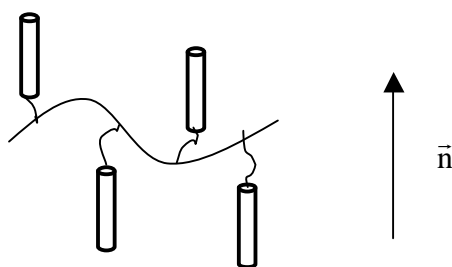


Figure 3.3. Représentation schématique de la conformation de la chaîne de polymère du PMA-OCH₃ dans sa phase nématique.

L'anisotropie de la chaîne principale diminue à mesure que la température augmente.

Le taux d'anisotropie $\left(\frac{R_{perp} - R_{para}}{\langle R \rangle} \right)$ varie de 5% à $T = 108^\circ\text{C}$ à 16% à $T = 86^\circ\text{C}$. Cette

évolution est essentiellement due à la diminution des fluctuations smectiques à l'approche de la transition isotrope-nématique [3]. A cette température de transition (T_{NI}), l'anisotropie de la chaîne principale s'annule. Il convient de rappeler qu'il s'agit d'une grandeur moyennée. Cela n'exclut donc pas la possibilité que la chaîne soit anisotrope dans un référentiel local (plusieurs centaines d'Angström), référentiel lui même déconnecté des autres en phase isotrope. Remarquons de plus que la loi d'échelle déterminée par Noirez et al. pour le polymère ici étudié révèle un écart au comportement gaussien attendu pour des chaînes classiques : $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \propto M_w^{0.55 \pm 0.02}$ [4].

1.3. Rhéologie linéaire.

Afin d'étudier de manière pertinente les propriétés de ce polymère sous cisaillement, il convient de connaître les temps de relaxation qui lui sont caractéristiques. En effet, le cisaillement, caractérisé par un certain temps τ (l'inverse du taux de cisaillement, $t \dot{\gamma} = 1$), va modifier la structure interne d'un matériau lorsque ce temps correspond à un temps caractéristique du matériau. La rhéologie linéaire permet de sonder le matériau par de petites déformations ne modifiant pas sa structure interne et ainsi de déterminer les propriétés rhéologiques de ce matériau comme la viscosité ou le temps terminal (annexe A).

Toutes les mesures présentées dans ce paragraphe sont obtenues en cisaillement oscillatoire. Nous avons avant chaque mesure vérifié que l'on se trouvait dans le régime linéaire (le module complexe reste constant avec la déformation). La figure 3.4. représente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour une déformation de 10%. Ces courbes sont superposables à celles obtenues pour une déformation différente, tant que la déformation appliquée se situe dans le régime linéaire. Sur la figure 3.4.a. est donnée l'évolution des modules en fonction de la fréquence pour différentes températures dans la phase isotrope ainsi que pour une température dans la phase nématique. La figure 3.4.b. représente la courbe maîtresse résultant de la superposition temps-température des courbes précédentes à la température de référence $T_0 = 120^\circ\text{C}$ (voir annexe A pour le principe de la superposition temps-température). Ce principe de superposition temps-température est donc vérifié pour le PMA-OCH₃ à travers la transition I-N comme cela a déjà été observé sur d'autres PCL en peigne [5,6]. Remarquons tout de même que l'étude d'une grande masse

molaire de ce même polymère, réalisée par Rubin et al. [7] ainsi que par Kannan et al. [8] a montré une discontinuité à la transition.

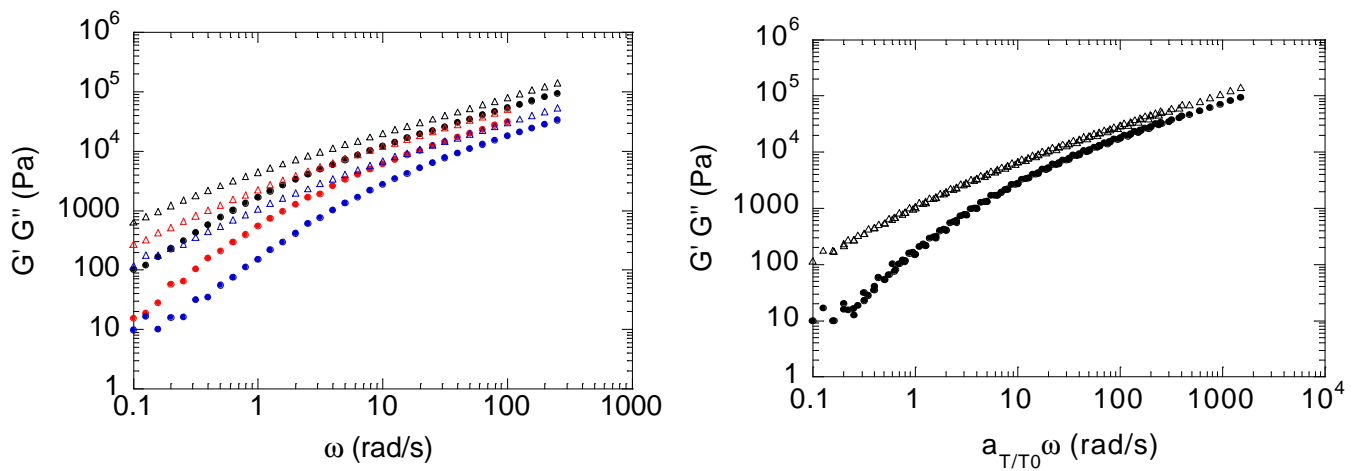


Figure 3.4.a. Evolution des modules G' (\bullet) et G'' (Δ) de l'échantillon soumis à une déformation de 10% en fonction de la fréquence à $T - T_{NI} = -4^\circ\text{C}$, $T - T_{NI} = 1^\circ\text{C}$ et $T - T_{NI} = 9^\circ\text{C}$.
b. Courbe maîtresse résultant de la superposition temps-température des courbes précédentes avec $T_0 = 120^\circ\text{C}$.

Les coefficients a_{T/T_0} obtenus dans la phase isotrope suivent une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 110 kJ/mol (figure 3.5).

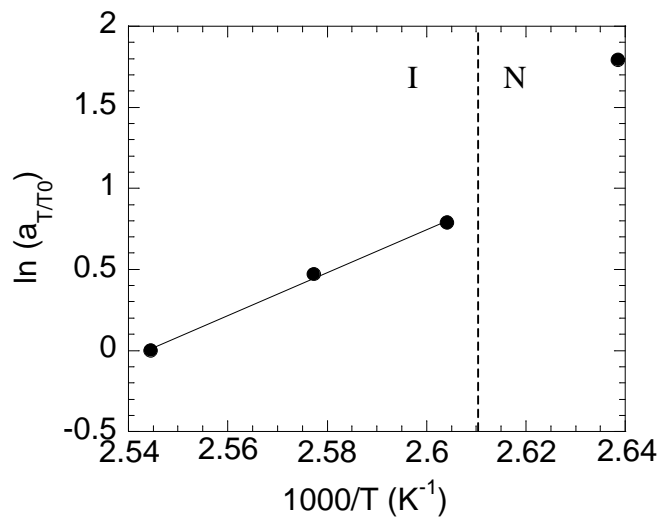


Figure 3.5. Evolution du logarithme des coefficients a_{T/T_0} avec l'inverse de la température. Dans la phase isotrope, on a $\ln a_{T/T_0} = -33.7 + 13300/T$.

Kannan et al. et Rubin et al. trouvent également une dépendance de type Arrhenius pour les coefficients a_{T/T_0} , dans la phase isotrope, avec des énergies d'activation très proches de 110 kJ/mol [7,8]. D'une manière générale, ces coefficients caractérisant la phase isotrope des PCL en peigne obéissent très souvent à une loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation de cet ordre de grandeur [5,6].

La courbe maîtresse permet de distinguer deux régimes de fréquences. La zone terminale, aux basses fréquences, où G' varie avec ω^2 et G'' avec ω , et une zone de fréquence intermédiaire où G' et G'' varient avec $\omega^{0.61}$. L'absence de plateau caoutchoutique sur cette courbe maîtresse nous indique dans une première approche qu'il n'existe pas d'enchevêtrements de nos polymères. Par contre, on ne retrouve pas dans le régime de fréquences intermédiaires l'évolution de G' et G'' en fonction de $\omega^{0.5}$ attendu pour un régime de type Rouse. Le comportement observé est par contre similaire à celui révélé par V. Fourmaux-Demange et al [6] ainsi que par Martinoty et al. [9], interprété par l'existence de liaisons réversibles entre les mésogènes au sein de l'échantillon (voir Chapitre I, Partie I).

Nous avons choisi la méthode de Cole-Davidson pour déterminer les temps terminaux du PMA-OCH₃ (voir annexe A). La courbe maîtresse à $T_0 = 120^\circ\text{C}$ est tracée sur la figure 3.6.

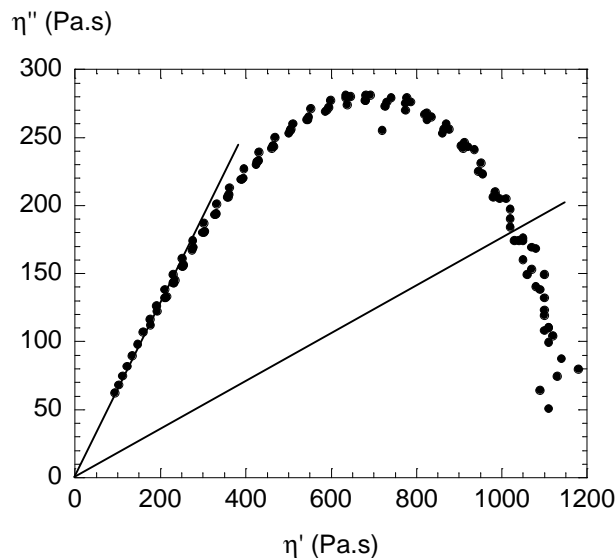


Figure 3.6. Diagramme de Cole-Davidson : η'' en fonction de η' à $T_0 = 120^\circ\text{C}$.
 $\tau_{\text{term}} = 1/\omega = 0.8\text{s}$.

Le temps terminal déterminé à $T_0 = 120^\circ\text{C}$ est de 0.8 s. Les coefficients a_{T/T_0} nous permettent d'accéder au temps terminal du PMA-OCH₃ à n'importe quelle température de la phase isotrope et ces temps sont, au voisinage de T_{NI} , de l'ordre de la seconde (par exemple, $\tau_{\text{term}} = 1.8\text{ s}$ à $T - T_{\text{NI}} = 0.5^\circ\text{C}$).

A titre de comparaison, le temps terminal caractéristique d'un polystyrène de même degré de polymérisation que le PMA-OCH₃ étudié à T-T_g = 90°C est de 10⁻³s [10]. Le temps terminal caractéristique du PMA-OCH₃ à la température étudiée est trop long pour être considéré comme un temps caractérisant une chaîne libre, ce qui devrait être le cas puisque les courbes viscoélastiques ne laissent pas apparaître de plateau caoutchoutique. Ce temps est donc révélateur de l'existence d'une structure dépassant l'échelle de longueur de la chaîne. Deux hypothèses peuvent être suggérées à ce stade pour expliquer ce temps long:

- Ce temps est caractéristique de chaînes connectées dans un milieu homogène. La présence des mésogènes permettrait ce temps long malgré l'absence d'enchevêtrements proprement dits des chaînes. On appellera ce temps, par la suite, le temps de couplage chaîne-mésogènes.
- Le fondu de polymères cristaux liquides présente des hétérogénéités dynamiques [9]. Dans cette hypothèse, les amas correspondent à des zones de dynamique lente. Le temps terminal est en principe celui de l'amas. Cependant, la taille estimée de ceux-ci (de quelques dizaines de microns) [9] semble être trop importante pour l'échelle de temps de la seconde. Il semble donc nécessaire d'envisager que le temps mesuré ici soit caractéristique de chaînes connectées dans un amas.

Ces deux hypothèses seront discutées par la suite.

Partie II. Les propriétés dynamiques du PMA-OCH₃.

II.1. Propriétés rhéo-optiques.

La cellule que j'appelle "aller et retour", grâce à sa simplicité, nous a, dans un premier temps, permis de découvrir et de commencer à observer le comportement optique des PCL en peigne sous cisaillement. On verra par la suite qu'il nous a été nécessaire d'utiliser une cellule permettant un cisaillement continu afin d'obtenir des résultats plus quantitatifs.

II.1.1 La cellule "aller et retour".

Premières observations sur le PMA-OCH₃.

Tous les résultats que je vais présenter par la suite proviennent d'une observation réalisée dans cette cellule de cisaillement. Il est très facile sous polariseurs croisés de repérer la température de transition I-N d'un PCL. Le PMA-OCH₃ présente à $T < T_{NI}$ des défauts de type Schlieren, représentatifs d'une phase nématique (voir figure 3.7.a) [11]. A une température supérieure à T_{NI} , la phase observée entre polariseurs croisés apparaît entièrement noire. Cependant lorsqu'un cisaillement suffisamment important (supérieur à quelques s^{-1}) est imposé au polymère et que la température n'est pas éloignée de plus de $10^\circ C$ de T_{NI} , il devient biréfringent. Le cisaillement a donc un effet sur la phase isotrope d'un PCL. La phase obtenue sous cisaillement est uniformément biréfringente et sans défauts. L'apparition de la biréfringence semble se produire instantanément et disparaît en moins d'une seconde à l'arrêt du cisaillement. Des photographies de la phase isotrope au repos et sous cisaillement sont présentées sur les figures 3.7.b. et c.

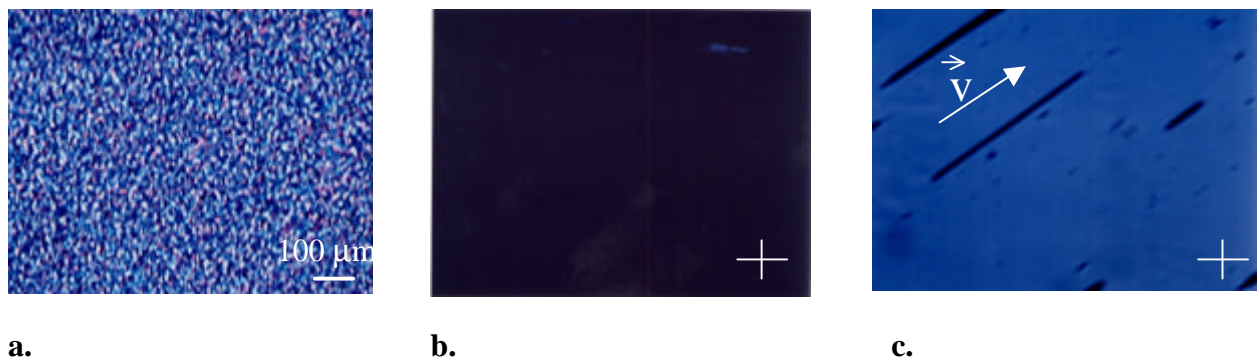


Figure 3.7. Photographies **a.** à $T < T_{NI}$, texture du PMA-OCH₃ dans la phase nématique au repos, **b.** à $T > T_{NI}$, phase isotrope au repos entre polariseurs croisés, **c.** à $T > T_{NI}$ et $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, phase isotrope sous cisaillement, l'axe des polariseurs formant un angle de 45° avec la vitesse.

Il existe une continuité entre la phase biréfringente induite, présente à $T > T_{NI}$, et la phase nématique cisailée à $T < T_{NI}$. En effet, à partir de la phase biréfringente induite obtenue à $T > T_{NI}$ et pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, en abaissant la température progressivement, on observe une phase identique, sans défauts, à une température T inférieure à T_{NI} (similaire à la figure 3.7.c). Seule la valeur de la biréfringence augmente lorsque la température diminue. Cette variation de biréfringence entre la phase nématique cisailée à $T < T_{NI}$ et celle de la phase induite reste faible. On peut donc supposer (cela sera vérifié au paragraphe II.1.2) que la biréfringence est due principalement à l'orientation des mésogènes et non à un étirement des chaînes de polymères. La continuité entre la phase isotrope cisailée et la phase nématique cisailée nous permet donc de supposer que le cisaillement induit une phase nématique au sein de la phase isotrope du PMA-OCH₃. Cette déduction est d'autant plus logique qu'une transition isotrope nématique induite sous cisaillement a été prédite dans le cadre des cristaux liquides de faible poids moléculaire [12].

L'intensité lumineuse transmise est maximale lorsque l'axe d'un des polariseurs forme un angle de 45° avec l'axe de la vitesse. En tournant les polariseurs croisés, la biréfringence diminue jusqu'à s'annuler lorsqu'un des axes des polariseurs s'aligne avec la vitesse. Le système possède donc un axe préférentiel qui est celui de la vitesse. On peut en déduire que dans le plan d'observation (vitesse, axe neutre), le directeur de la phase nématique induite par cisaillement est parallèle à la vitesse. La phase nématique induite adopte, sous cisaillement, le comportement décrit au chapitre 1, figure 1.7.3. Avec notre dispositif expérimental, seule la biréfringence apparente dans le plan (vitesse, axe neutre) est accessible. Si les mésogènes forment un angle θ avec ce plan (voir figure 1.7.3), l'intensité mesurée expérimentalement devrait être pondérée d'un facteur $\cos\theta$. Dans toutes les courbes de biréfringence présentées dans ce chapitre, l'axe d'un des polariseurs est placé à 45° de l'axe de la vitesse.

Etude de différents PCL en peigne.

A partir de cette observation, nous avons étudié le comportement sous cisaillement d'autres PCL en peigne, possédant des chaînes de type acrylate ou méthacrylate, des espaceurs à longueurs variées (allant de 4 à 6 groupements éthyle), différents types de mésogènes greffés et différentes masses molaires (de $M_w = 20\ 000$ à $600\ 000$). Pour tous les PCL testés, il est possible d'obtenir une phase biréfringente sous cisaillement dans la phase isotrope. **L'existence d'une phase biréfringente induite sous cisaillement semble donc être une propriété propre aux PCL en peigne.**

Une étude systématique a été réalisée uniquement sur deux polymères le PMA-OCH₃, sujet du présent chapitre, et le PA₄CN, objet du chapitre suivant.

Etude systématique du PMA-OCH₃.

Avant de commencer les mesures de manière systématique, il convenait de vérifier la stabilité du signal au cours des mouvements aller et retour. Nous avons vérifié que l'intensité transmise restait stable au cours du déplacement et ceci indépendamment du taux de cisaillement. La figure 3.8 représente l'intensité transmise par l'échantillon, entre polariseurs croisés, normalisée par l'intensité transmise au repos lorsque les polariseurs sont parallèles en fonction du taux de cisaillement et ceci pour trois amplitudes de déplacement différentes.

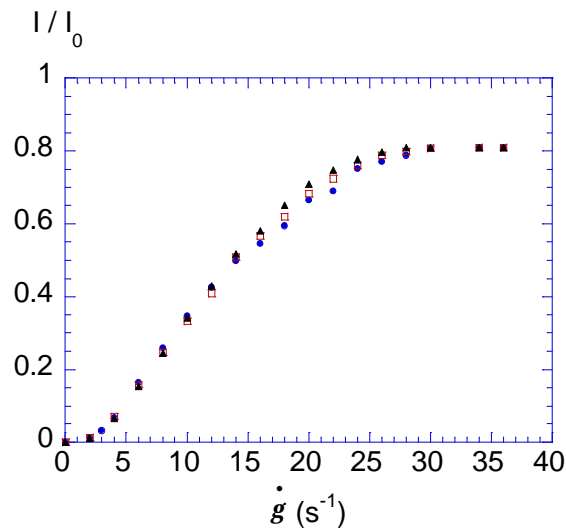


Figure 3.8. Intensité transmise (unité arbitraire) en fonction du taux de cisaillement pour une amplitude de déplacement de \square : 3 mm, \triangle : 5 mm et \circ : 8 mm.

La figure 3.8. nous révèle que les courbes d'intensité en fonction du taux de cisaillement pour trois amplitudes de déplacement différentes se superposent. Par la suite, nous avons toujours utilisé une amplitude de déplacement de 8mm.

La figure 3.9.a représente la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour de faibles taux de cisaillement (voir chapitre 2, partie I pour le calcul de la biréfringence). Pour chaque température étudiée dans la phase isotrope, la biréfringence apparaît uniquement à partir d'un taux de cisaillement critique qu'on appellera \dot{g}_{CI} . Au-delà de ce taux de cisaillement critique, la biréfringence augmente régulièrement avec le taux de cisaillement. On peut remarquer que le taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence apparaît est d'autant plus élevée qu'on s'éloigne de T_{NI} (figures 3.9.a et b).

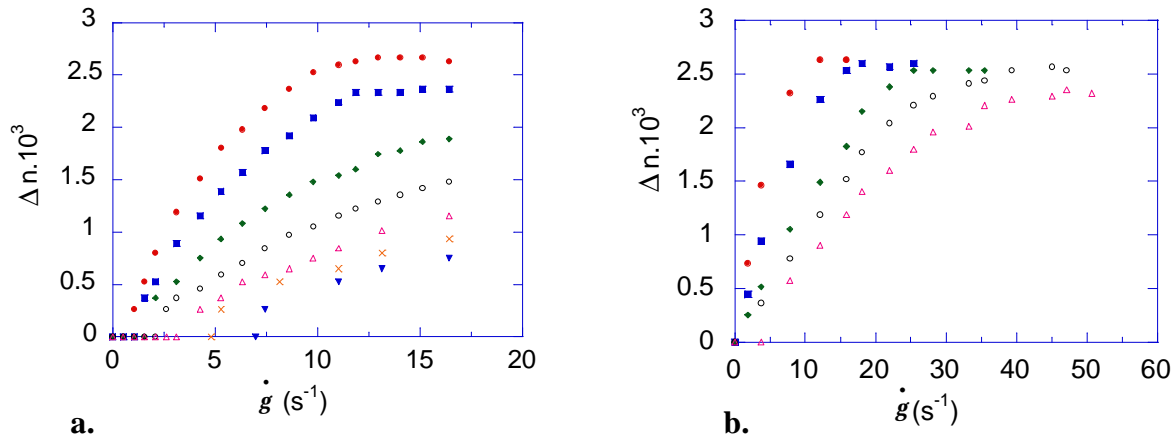


Figure 3.9. Evolution de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement **a.** pour le régime de faibles taux de cisaillement, **b.** pour le régime de hauts taux de cisaillement à ? : $\Delta T = T - T_{NI} = 0.4^\circ\text{C}$, \square : $\Delta T = 0.7^\circ\text{C}$, \circ : $\Delta T = 1.2^\circ\text{C}$, \triangle : $\Delta T = 1.7^\circ\text{C}$, \diamond : $\Delta T = 2.2^\circ\text{C}$, \times : $\Delta T = 2.7^\circ\text{C}$, ∇ : $\Delta T = 3.2^\circ\text{C}$.

La figure 3.9.b représente la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour un régime de taux de cisaillement plus élevés. On remarque sur la figure 3.9.b. que pour des températures proches de T_{NI} , il existe un deuxième taux de cisaillement critique \dot{g}_{C2} à partir duquel, apparaît une saturation de la biréfringence.

Aux températures où la transition de phase se produit, on peut distinguer trois régimes sur les courbes de biréfringence.

- Pour $\dot{g} < \dot{g}_{C1}$, on est en présence de la phase paranématique faiblement biréfringente (voir chapitre 1, partie II) qui ne se distingue pas expérimentalement ici de la phase isotrope.
- Pour $\dot{g}_{C1} < \dot{g} < \dot{g}_{C2}$, il existe deux phénomènes possibles expliquant l'augmentation de biréfringence avec le taux de cisaillement.
 - Soit on assiste à un alignement progressif des mésogènes (l'angle θ diminue) dans le volume de l'échantillon, ces mésogènes s'alignant d'autant plus que le taux de cisaillement est élevé. Ce phénomène correspondrait à une transition du second ordre. Cependant, la transition I-N à l'équilibre thermodynamique est une transition du premier ordre (voir chapitre 1, partie II). De plus, la transition isotrope-nématique hors équilibre est théoriquement décrite comme une transition du premier ordre [12]. Il est donc peu probable que la transition IN hors équilibre décrite ici soit du second ordre. De plus, une transition hors équilibre de même type, présente dans les systèmes de micelles géantes, est expérimentalement démontrée comme étant du premier ordre, faisant alors apparaître une biphas.

- Soit la transition IN hors équilibre est du premier ordre. L'augmentation de biréfringence avec le taux de cisaillement appliqué s'explique alors par l'apparition puis la croissance progressive de la phase nématique au sein de la phase paranématique. On est alors, dans ce régime de taux de cisaillement, en présence d'une biphasse, la phase nématique induite occupant un volume croissant, jusqu'à remplir tout l'espace disponible, d'où la saturation de la biréfringence à \dot{g}_{c2} .

Bien que pour l'instant, on ne puisse que le supposer, nous considérerons que la transition I-N sous cisaillement est du premier ordre et donc que la phase nématique hors équilibre est induite au sein de la phase paranématique.

- Le troisième régime $\dot{g} > \dot{g}_{c2}$, correspond alors à la phase nématique induite lorsqu'elle remplit entièrement l'entrefer de la cellule.

On peut alors construire un diagramme de phase hors équilibre, représenté sur la figure 3.10.

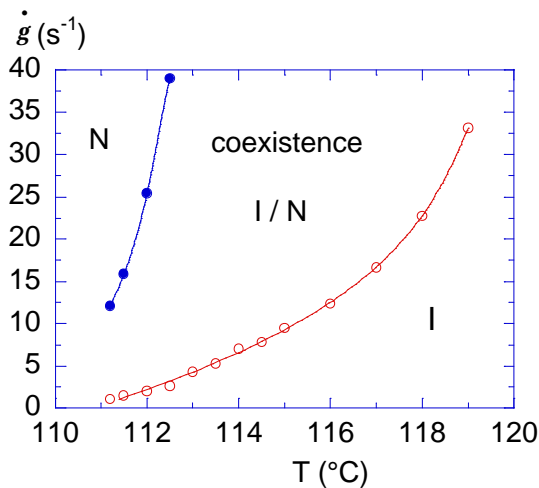


Figure 3.10. Diagramme de phase hors équilibre du PMA-OCH₃, \dot{g}_{c1} : taux de cisaillement à partir duquel la biréfringence est induite (\dot{g}_{c1}) et \dot{g}_{c2} : taux de cisaillement correspondant à la saturation de la biréfringence (\dot{g}_{c2}) en fonction de la température.

Je ne commenterai pas en détail ce diagramme de phase ni l'analyse de l'étude rhéoptique réalisée avec cette cellule car nous nous sommes aperçus par la suite, que malgré les précautions prises pour essayer de l'identifier, la phase induite apparaît avec un régime transitoire de plusieurs centaines de secondes avant qu'elle n'atteigne son état stationnaire.

Les résultats présentés précédemment ne correspondent donc pas à un état stationnaire. Mais cette cellule "aller et retour" a tout de même le mérite d'avoir révélé l'existence d'une transition isotrope-nématique hors équilibre dans les PCL en peigne.

II.1.2. Etude en cisaillement continu.

Contrairement à la cellule précédente, la cellule CSS450 vendue par "Linkam" permet un cisaillement continu. De plus, un réel contrôle de l'épaisseur de l'échantillon est possible et offre donc la possibilité d'une étude en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. On rappelle que cette cellule a été améliorée afin de pouvoir garantir une bonne homogénéité en température.

L'acquisition par ordinateur des données permet de suivre l'évolution de l'intensité en fonction du temps.

Identification d'un régime transitoire.

La figure 3.11.a. représente l'évolution de la biréfringence en fonction du temps à $T - T_{NI} = 2.5^\circ\text{C}$ pour un taux de cisaillement appliqué de 0.7 s^{-1} et une épaisseur d'échantillon de $100 \mu\text{m}$.

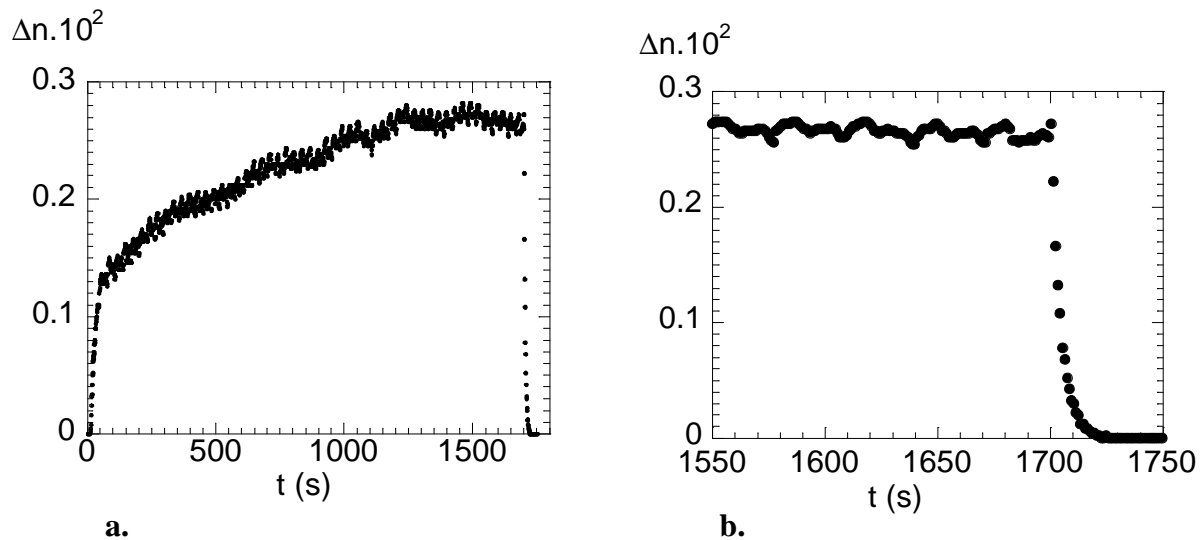


Figure 3.11. Evolution de la biréfringence en fonction du temps pour $T - T_{NI} = 2.5^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 0.7 \text{ s}^{-1}$ et $e = 100 \mu\text{m}$. **a.** identification d'un régime transitoire, **b.** relaxation de l'intensité à $t = 1700 \text{ s}$.

Lorsque le taux de cisaillement est appliqué, il se produit aux temps courts un saut brutal d'intensité. La biréfringence augmente ensuite progressivement jusqu'à atteindre sa valeur stationnaire au bout de 1000 secondes environ. Ce saut d'intensité très rapide, suivi de

l'augmentation beaucoup plus lente de l'intensité, explique pourquoi l'utilisation de la cellule précédente n'a pas permis d'identifier l'existence d'un régime transitoire lent. La figure 3.11.b montre que la biréfringence disparaît très vite à l'arrêt du cisaillement. En effet, il lui faut moins de 20 secondes pour retrouver une valeur nulle. Cependant, l'échantillon conserve en mémoire l'effet du cisaillement pendant quelques minutes (2 ou 3 min). En effet, après avoir imposé un taux de cisaillement à l'échantillon, si on ne le laisse pas relaxer plus de 3 minutes après avoir arrêté le cisaillement, et qu'on ré-applique un taux de cisaillement à l'échantillon, l'intensité atteint plus rapidement sa valeur stationnaire. Ce résultat implique qu'un phénomène de relaxation plus lent que la relaxation de l'intensité globale a lieu dans l'échantillon. Nous n'avons pas encore assez d'éléments pour tenter d'expliquer ce phénomène sur lequel nous reviendrons plus tard.

Etude de la biréfringence en régime stationnaire.

La figure 3.12 présente la variation de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire à différentes températures. L'expérience a été réalisée avec une épaisseur d'échantillon de 100 μm .

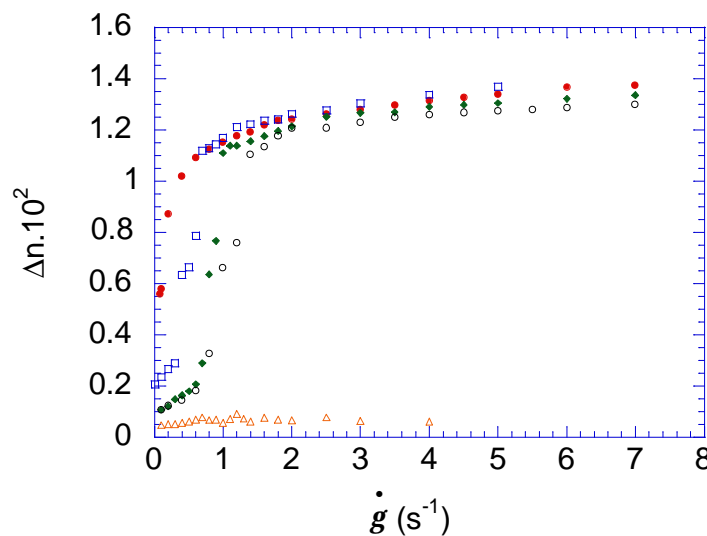


Figure 3.12. Evolution de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire à \blacktriangle : $\Delta T = T - T_{NI} = 0.5^\circ\text{C}$, \bullet : $\Delta T = 1.5^\circ\text{C}$, \square : $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$, \diamond : $\Delta T = 7.5^\circ\text{C}$, \circ : $\Delta T = 8.5^\circ\text{C}$.

Pour l'écart de température le plus faible ($\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$), aux plus bas taux de cisaillement accessibles expérimentalement à cette épaisseur, on note une significative augmentation de la biréfringence compatible avec l'apparition de la phase induite ($\Delta n = 6 \cdot 10^{-3}$).

Une augmentation du taux de cisaillement provoque une augmentation brutale de la biréfringence puis cette augmentation de biréfringence avec le taux de cisaillement devient de plus en plus faible jusqu'à saturation. Jusqu'à une température de 118°C ($\Delta T = 7.5^\circ\text{C}$), les courbes de biréfringence en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire ont la même allure que celles obtenues avec la cellule "aller et retour". On peut également définir le taux de cisaillement critique \dot{g}_{C1} en dessous duquel, la biréfringence induite (définissant la phase paranématique) reste faible et augmente légèrement avec le taux de cisaillement. La sensibilité de la photodiode utilisée avec la cellule Linkam est supérieure à celle qui avait servi dans les expériences précédentes. C'est pourquoi la biréfringence de la phase paranématique pour $\dot{g} < \dot{g}_{C1}$ n'est pas nulle ici. On peut même remarquer que plus la température est proche de T_{NI} , plus cette phase paranématique est biréfringente. Son paramètre d'ordre (bien que très faible) diminue lorsque la température augmente, comme attendu.

Au dessus de \dot{g}_{C1} , la biréfringence est fortement dépendante du taux de cisaillement, elle augmente brusquement jusqu'au deuxième taux de cisaillement critique \dot{g}_{C2} où elle sature.

Pour des températures supérieures à 118°C ($\Delta T = 7.5^\circ\text{C}$), la biréfringence reste très faible dans la gamme de taux de cisaillement appliqués à l'échantillon dans cette expérience. Pour ces températures, les taux de cisaillement accessibles n'induisent plus de phase nématique. Les fluctuations d'orientation prétransitionnelles, supposées être à l'origine de la phase induite (voir chapitre 1, partie II), sont de moins en moins importantes lorsque l'on s'éloigne de T_{NI} . Ce résultat est cohérent avec la théorie de P.D. Olmsted, qui prévoit qu'à partir d'une certaine température, la phase nématique ne puisse plus être induite.

Avant de tracer un diagramme de phase suivant la même hypothèse que la phase nématique est induite au sein de la phase isotrope, étudions plus en détails la figure 3.12. Lorsque la phase nématique est complètement induite, sa biréfringence est de l'ordre de 0.013 et ceci quelle que soit la température. La biréfringence d'un nématique classique est de l'ordre de 0.1 [11]. Pour une phase nématique induite à haute température, une valeur de biréfringence de 0.013 est donc relativement élevée et ne peut pas être confondue avec une biréfringence qui serait due à un étirement des chaînes de polymère (de l'ordre de 10^{-6}) [13]. Ce qui est plus étonnant, c'est que cette biréfringence reste constante avec la température (figure 3.12). En effet, si la transition I-N induite est uniquement due aux fluctuations d'orientation, pour la même raison que la phase nématique ne peut plus être induite à haute température, le paramètre d'ordre et donc la biréfringence de la phase induite devrait diminuer quand la température augmente. Ce résultat nous laisse supposer qu'un phénomène autre que les fluctuations prétransitionnelles intervient lors de la transition I-N induite sous écoulement.

On peut également étudier l'évolution de la biréfringence en fixant le taux de cisaillement et en faisant varier la température. Ainsi que nous l'avons précisé au début de ce chapitre, il y a continuité entre la phase nématique induite et la phase nématique cisailée à $T < T_{NI}$. La figure 3.13 représente l'évolution de la biréfringence (en régime stationnaire) du PMA-OCH₃ cisailé à 0.5 s^{-1} en fonction de la température.

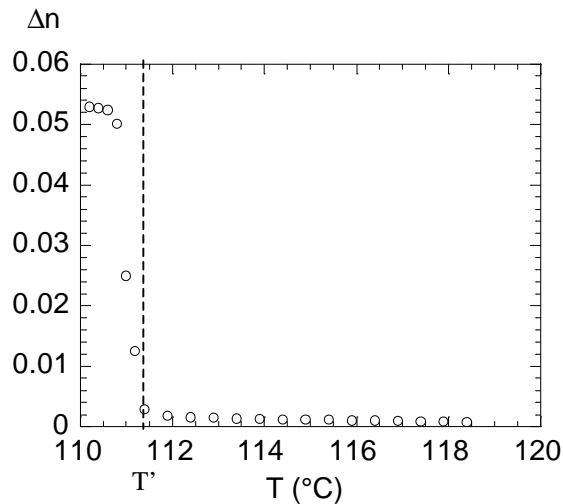


Figure 3.13. Evolution de la biréfringence d'un échantillon de PMA-OCH₃ d'une épaisseur de $60 \mu\text{m}$ cisailé à 0.5 s^{-1} en fonction de la température.

Loin de T_{NI} et à de faibles taux de cisaillement (ici 0.5 s^{-1}), la phase nématique n'est pas induite. Les valeurs de biréfringence de la figure 3.13 à $T > T'$ correspondent à celles de la phase paranématique. La figure 3.13 confirme que la biréfringence de la phase paranématique augmente légèrement quand la température diminue. A une température proche de T_{NI} , la phase nématique est induite, au moins partiellement. La biréfringence augmente alors brutalement, jusqu'à $T = T_{NI}$ où elle atteint une valeur égale à 0.052 dans la phase nématique juste en dessous de la transition. Cette valeur de biréfringence est proche de la valeur de la biréfringence caractéristique de la phase nématique induite.

Diagramme de phase hors équilibre.

Traçons maintenant le diagramme de phase en régime stationnaire du PMA-OCH₃ en reportant les deux taux de cisaillement critiques (\dot{g}_{c1} et \dot{g}_{c2}) en fonction de la température. Ce diagramme de phase est représenté sur la figure 3.14.

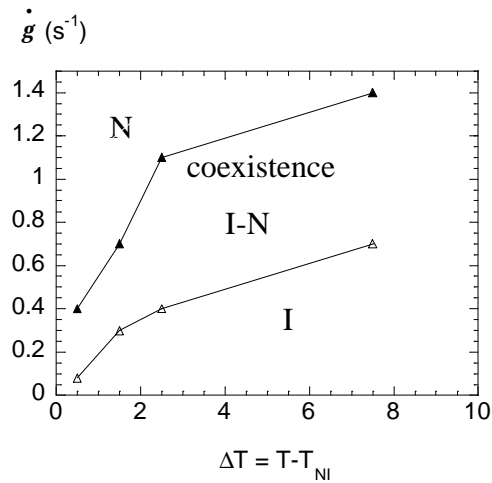


Figure 3.14. Diagramme de phase hors équilibre en régime stationnaire du PMA-OCH₃; évolution en fonction de la température de $\dot{\gamma}_{C1}$, taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence augmente brutalement et de $\dot{\gamma}_{C2}$, taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence sature.

Plus la température est élevée, plus le taux de cisaillement nécessaire pour induire la phase est grand. Ce résultat est cohérent avec l'évolution des fluctuations prétransitionnelles. Le temps caractéristique de ces fluctuations a été mesuré par Reys et al. [14] ainsi que par Eich et al. [15] pour des PCL en peigne de formules chimiques très proches du PMA-OCH₃. Des mesures de biréfringence par effet Kerr donnent accès au temps de relaxation des fluctuations d'orientation dans la phase isotrope de leurs PCL. Ces temps sont de 10^{-3} s à $\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$ et de $8 \cdot 10^{-6}$ à $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ dans le cas du PCL étudié par Reys et al [14] et du même ordre de grandeur pour le PCL étudié par Eich et al. [15]. Les temps caractéristiques de la transition de phase I-N hors équilibre sont donnés par l'inverse du taux de cisaillement nécessaire afin d'induire cette transition soit $\tau = 1/\dot{\gamma}_{C1}$. Ces temps vont approximativement de 12 à 1 secondes pour des températures de 0.5 à 7.5°C au-dessus de T_{NI} . Ces temps ne correspondent donc pas à ceux déterminés par effet Kerr caractérisant les fluctuations prétransitionnelles. On peut en déduire, comme nous l'avons déjà supposé précédemment, qu'un autre phénomène va se superposer aux fluctuations prétransitionnelles lors de la transition de phase hors équilibre. On peut par contre remarquer que les temps caractéristiques de la phase nématique induite coïncident avec ceux déterminés par rhéologie linéaire. Ceci sera discuté dans le paragraphe concernant la rhéologie.

Etude de la biréfringence pour différentes épaisseurs d'échantillon.

Les figures ci-dessous sont issues du calcul de la biréfringence donné au chapitre 2 et les valeurs absolues sont éventuellement corrigées d'un déphasage à forte épaisseur.

Figures 3.15 *a* et *b* représentent la biréfringence en fonction du taux de cisaillement, à $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$ et $\Delta T = 7.5^\circ\text{C}$ et à différentes épaisseurs de l'échantillon allant de 60 à 250 μm

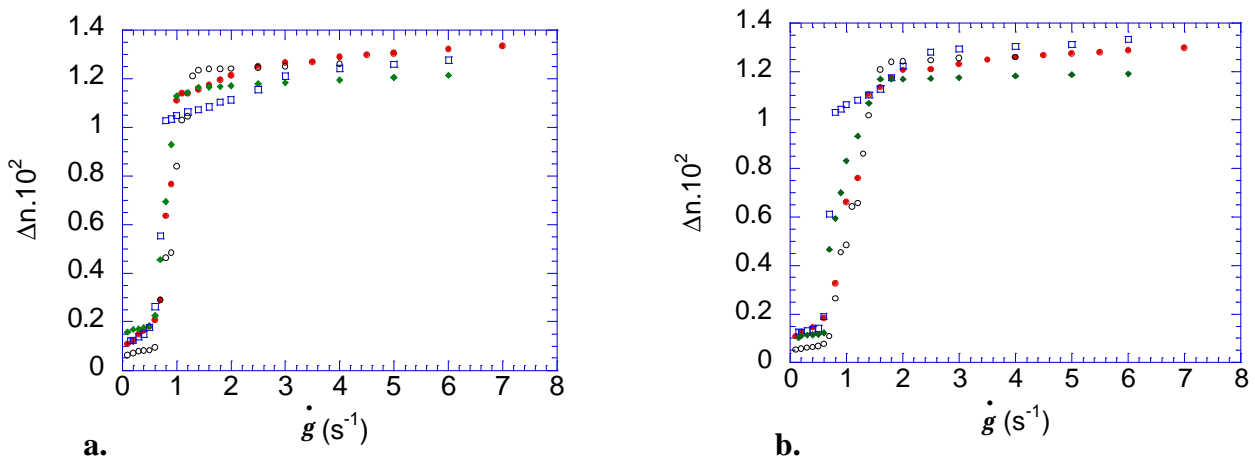


Figure 3.15. Evolution de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement **a.** à $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$, **b.** à $\Delta T = 7.5^\circ\text{C}$ pour une épaisseur d'échantillon de \square : 60 μm , \bullet : 100 μm , \blacklozenge : 200 μm , \circ : 250 μm .

L'épaisseur de l'échantillon ne semble pas avoir une influence fondamentale sur les courbes de biréfringence en fonction du taux de cisaillement. La courbe réalisée à 60 μm se distingue des autres et ce, aux deux températures étudiées. Pour ces deux températures, le deuxième taux de cisaillement critique \dot{g}_{C2} est un peu plus faible lorsque l'épaisseur de l'échantillon est de 60 μm . Si on considère l'hypothèse de l'existence d'amas au sein de l'échantillon, d'après Martinoty et al., les amas de plus grande dimension auraient une taille de l'ordre de quelques dizaines de microns [9]. Il serait possible qu'à une épaisseur d'échantillon de 60 μm , on atteigne la taille de quelques amas. Cette interprétation permet de suggérer l'hypothèse d'une transition I-N induite grâce à l'existence d'amas. Dans le cas de l'épaisseur de 60 μm , la phase nématique hors équilibre serait alors induite plus rapidement. Les courbes de la figure 3.15 ont aussi l'avantage de nous donner une idée de l'incertitude sur les mesures de biréfringence. La barre d'erreur absolue sur la biréfringence est estimée à 18%, bien que la barre d'erreur relative soit plus faible, de l'ordre de 2%.

II.2. Propriétés rhéologiques non linéaires.

Les propriétés rhéo-optiques du PMA-OCH₃ ont révélé l'existence d'une transition de phase isotrope-nématique hors équilibre. Cependant, ces expériences ne nous permettent pas d'éliminer une évolution de type second ordre au profit d'une transition du premier ordre même s'il paraît fort probable que cela soit le cas. Ainsi que nous l'avons vu au premier chapitre, des mesures de contrainte en fonction du taux de cisaillement dans le régime non linéaire du matériau étudié peuvent nous permettre de répondre à cette question. En effet, si une transition du premier ordre a lieu, elle devrait être révélée par l'existence d'un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Dans le cas d'une transition du second ordre, un changement de pente dans la courbe précédente en serait la signature.

II.2.1. Etude du régime transitoire.

Avant d'effectuer ces mesures de contrainte en fonction du taux de cisaillement, il est nécessaire de faire une étude temporelle afin de déterminer les conditions de l'état stationnaire. Cette étude est d'autant plus nécessaire que les mesures de biréfringence ont révélé un régime transitoire de plusieurs centaines de secondes. La figure 3.16.a présente l'évolution de la contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement appliqués à un échantillon de PMA-OCH₃ à $\Delta T = 6.5$ °C.

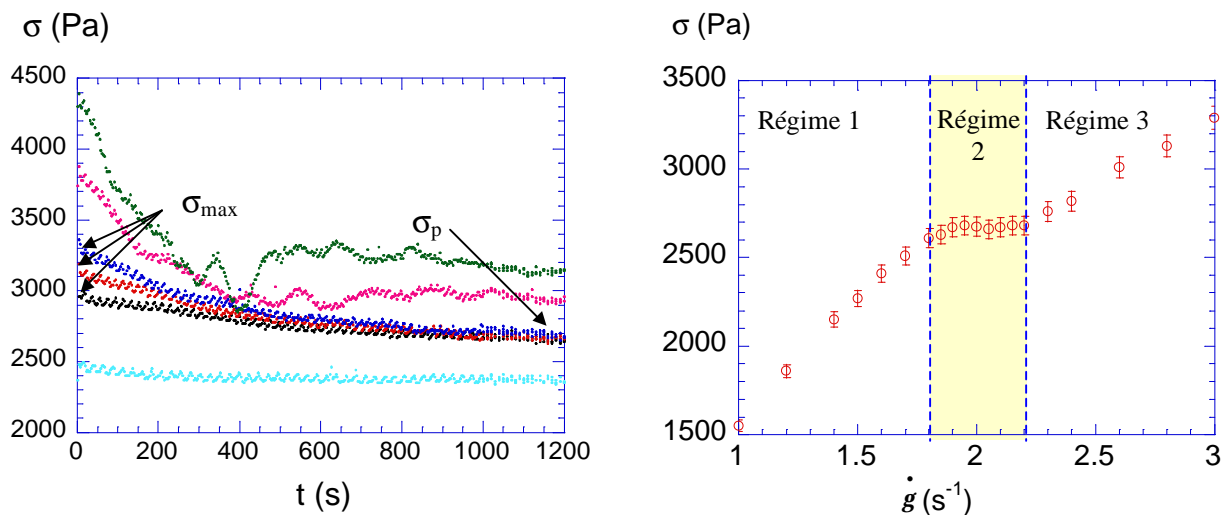


Figure 3.16.a. Evolution de la contrainte en fonction du temps à $\Delta T = 6.5$ °C pour un taux de cisaillement appliqué à l'échantillon de \cdot : $1.6s^{-1}$, \circ : $2s^{-1}$, \cdot : $2.1s^{-1}$, \bullet : $2.2s^{-1}$, \cdot : $2.6s^{-1}$, \cdot : $3s^{-1}$.

b. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire à $\Delta T = 6.5$ °C.

Etude réalisée à l'aide d'un rhéomètre RDA II à taux de cisaillement imposé.

On peut distinguer trois régimes distincts dans ces courbes de contrainte en fonction du temps.

- A cette température, pour le plus faible taux de cisaillement, de 1.6 s^{-1} , la contrainte reste constante avec le temps. La phase, isotrope à l'équilibre, ne semble pas ressentir l'action du cisaillement et reste isotrope, c'est le premier régime.
- Pour un taux de cisaillement de 2 s^{-1} , le comportement de la contrainte résultante en fonction du temps est différent. En effet, aux temps courts, la contrainte subit un léger "overshoot" puis relaxe vers une valeur stationnaire en environ 1000 secondes. Pour des taux de cisaillement légèrement supérieurs, de 2.1 et 2.2 s^{-1} , la contrainte adopte un comportement similaire à celui décrit pour un taux de cisaillement de 2 s^{-1} . L'"overshoot" est d'autant plus important que le taux de cisaillement imposé est grand. Pour ces trois taux de cisaillement, la contrainte relaxe vers la même valeur stationnaire de $\sigma_p = 2660 \text{ Pa}$. Un plateau de contrainte semble donc être présent et représente le deuxième régime.
- En réponse aux taux de cisaillement les plus élevés, ici 2.6 et 3 s^{-1} , la contrainte subit là encore un "overshoot" aux temps courts, mais plus important que précédemment, puis relaxe vers une valeur stationnaire. Cette valeur stationnaire est supérieure à la valeur atteinte pour les taux de cisaillement plus faibles. On a donc quitté le plateau de contrainte. La relaxation vers cette valeur stationnaire se fait plus rapidement que pour les taux de cisaillement du régime 2 et semble beaucoup plus instable.

La figure 3.16.b représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement à $\Delta T = 6.5^\circ\text{C}$ en régime stationnaire. Toutes les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement que je vais présenter dans cette thèse sont obtenues indépendamment des courbes de contrainte en fonction du temps. Elles sont obtenues en suivant le protocole expérimental suivant : on choisit la valeur des taux de cisaillement à appliquer, le temps (t_w) pendant lequel ils vont être appliqués avant de mesurer la contrainte et le temps de mesure de la contrainte (t_m). De plus, les taux de cisaillement sont successivement appliqués à l'échantillon sans arrêter le cisaillement entre chaque taux de cisaillement. La barre d'erreur relative entre chaque point dans ces courbes est estimée à 2%. Pour chaque point de la figure 3.16.b, le taux de cisaillement est appliqué pendant $t_w = 1000\text{s}$ puis la contrainte est mesurée par le rhéomètre pendant $t_m = 100\text{s}$. Ces temps suffisent pour obtenir une courbe représentative de l'état stationnaire. Nous avons vérifié qu'en augmentant ces temps, les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement obtenues sont superposables à celle présentée sur la figure 3.16.b. De plus, les courbes obtenues en augmentant ou en diminuant le taux de cisaillement appliqué sont aussi superposables. On en déduit qu'en régime stationnaire il n'existe pas de cycle d'hystérèse dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Sur la figure 3.16.b, on distingue à nouveau les trois régimes définis à partir de la figure 3.16.a :

- pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C1}$ la contrainte évolue linéairement avec le taux de cisaillement, c'est la branche newtonienne de la phase isotrope.
- pour $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$ la contrainte reste constante. C'est le régime du plateau. **Ce plateau indique une transition hors équilibre du premier ordre.**
- pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$ la zone de transition est finie; on peut supposer que cette branche de la courbe peut correspondre à cette phase nématique induite sous cisaillement, caractérisée par une viscosité différente.

Nous avons vu dans la partie concernant la rhéo-optique que les courbes de biréfringence en fonction du taux de cisaillement présentent elles aussi trois régimes. Le premier régime où la biréfringence reste très faible et peu dépendante des taux de cisaillement imposés. Un second régime où la biréfringence augmente fortement avec le taux de cisaillement et enfin un troisième régime où la biréfringence sature. Le régime de forte augmentation de la biréfringence coïncide avec le régime de plateau de contrainte dans les courbes rhéologiques. Le plateau indique une transition du premier ordre. L'augmentation de biréfringence pendant cette transition isotrope-nématique sous cisaillement pourrait donc être due à une croissance de la phase nématique induite au sein de la phase paranématique. Le plateau de contrainte représenterait donc la partie biphasique de la transition hors équilibre à la température étudiée.

II.2.2. Visualisation de la biphasique.

Afin de vérifier l'existence de cette biphasique, le meilleur moyen reste de la visualiser. L'observation du plan (vitesse, axe neutre) s'étant avérée peu probante, il nous faut regarder dans un autre plan. Pour cela, nous avons adapté la cellule de cisaillement conçue pour la diffusion des neutrons qui permet d'observer le plan (vitesse, gradient de vitesse). Pour des raisons expérimentales (faible quantité d'échantillon), il n'a pas été possible d'étudier le PMA-OCH₃ dans cette cellule. L'étude a donc été réalisée avec un polymère très similaire : le PMA-OC₄H₉. Le groupe méthyle final du mésogène est remplacé par un groupe butyle. La succession de mésophases caractérisant ce polymère est la même que pour le PMA-OCH₃, hormis un décalage en température. Ce polymère présente, de même que le PMA-OCH₃ l'apparition d'une phase biréfringence induite dans la phase isotrope, dans le plan (vitesse, axe neutre). La figure 3.17 présente la photographie de l'entrefer de la cellule remplie de PMA-OC₄H₉ entre polariseurs croisés, sous cisaillement et à $\Delta T = T - T_{NI} = 1^\circ\text{C}$. On voit que sous cisaillement, il se forme deux bandes distinctes. L'une, proche de la paroi fixe, est très faiblement biréfringente, l'autre, proche de la paroi mobile est fortement biréfringente. On a sur cette figure la démonstration que la phase nématique induite est créée au sein de la phase isotrope sous forme d'une bande. Il est intéressant aussi de savoir qu'il ne se forme apparemment qu'une seule bande biréfringente, accolée à la paroi mobile et non une

succession de plusieurs bandes comme c'est parfois le cas pour les systèmes de micelles géantes.

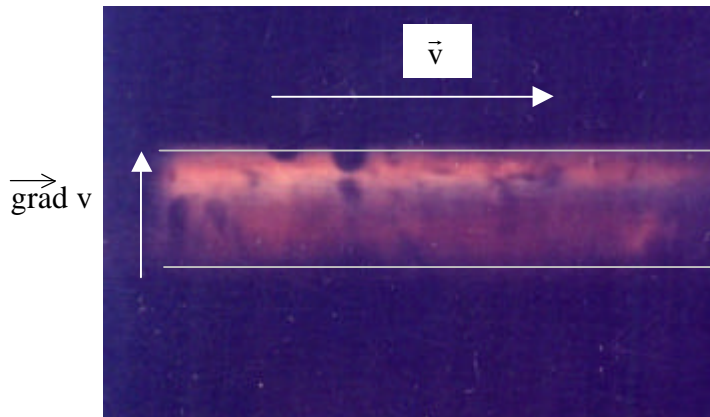


Figure 3.17. Photographie du plan (vitesse, gradient de vitesse) obtenue entre polariseurs croisés pour le fondu de PMA-OC₄H₉ à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, sous cisaillement. Les bords de la cellule de cisaillement sont visualisés en gris.

II.2.3. Etude de la relaxation de la contrainte.

Etudions maintenant la relaxation de la contrainte. Bien qu'il faille un certain temps pour que la phase induite arrive à son état stationnaire (environ 1000s), à l'arrêt du cisaillement, la contrainte relaxe en moins d'une seconde. La figure 3.18 représente la relaxation de la contrainte lorsque le cisaillement est stoppé, à partir de l'état stationnaire.

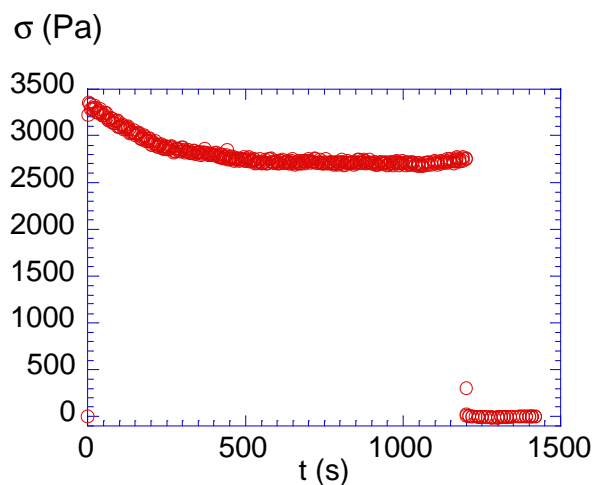


Figure 3.18. Evolution de la contrainte en fonction du temps à $\Delta T = 6.5^\circ\text{C}$ et pour $\dot{\gamma} = 2.2\text{s}^{-1}$. Après 1200s, le cisaillement est arrêté et on assiste à la relaxation de la contrainte à partir de son état stationnaire.

L'intervalle entre les points de la figure 3.18 étant fixé par le rhéomètre, il n'est pas possible d'obtenir plus de points lors de la relaxation. Cependant, on peut tout de même observer que le temps de relaxation est inférieur à 2 secondes. Les courbes de relaxation de la contrainte à différentes températures ou en réponse à d'autres taux de cisaillement ne sont pas présentées car elles sont similaires à celle de la figure 3.18. Le temps de relaxation diminue faiblement quand on augmente la température. Il évolue par contre très peu avec le taux de cisaillement et reste toujours proche de l'ordre de la seconde. Ce temps correspond au temps terminal déterminé par les mesures viscoélastiques. Il semble donc refléter la relaxation des chaînes dans les amas ou encore la relaxation de ces chaînes quand elles sont considérées à travers le couplage chaîne-mésogènes.

Identification d'un temps fantôme.

Si on fait une mesure de contrainte en fonction du temps à un taux de cisaillement donné, qu'on arrête le taux de cisaillement pendant quelques secondes puis qu'on refait la même mesure de contrainte en fonction du temps, la courbe obtenue est différente de la première. La figure 3.19 illustre ce phénomène en présentant des courbes de contrainte en fonction du temps toujours à $\Delta T = 6.5^\circ\text{C}$ pour un taux de cisaillement de 2.2 s^{-1} effectuées avec un intervalle de temps différent entre les unes et les autres, le cisaillement étant arrêté pendant cet intervalle de temps.

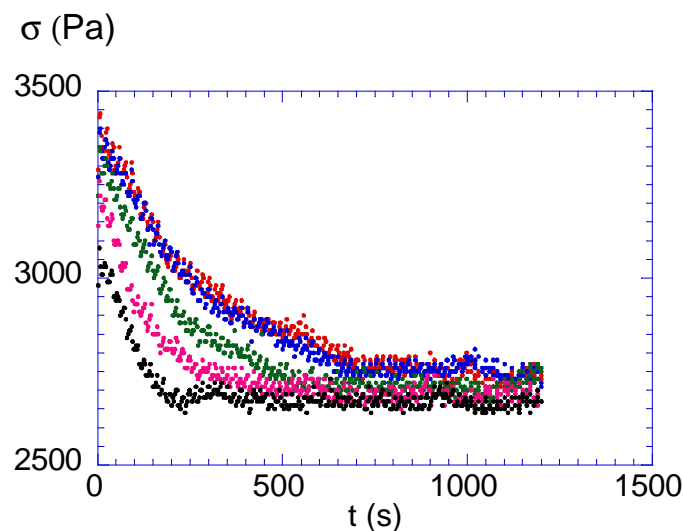


Figure 3.19. Evolution de la contrainte en fonction du temps τ : en partant de l'état initial non cisailé, τ : 5 minutes après un cisaillement de 1200s partant de l'état initial (courbe précédente), τ : 2 minutes après un cisaillement de 1200s partant de l'état initial τ : 1 minute après le même cisaillement, τ : 30s après toujours le même cisaillement.

On déduit de la figure 3.19 que si on attend plus de 2 minutes avant de réappliquer le cisaillement, les courbes de contrainte sont complètement superposables. Si on attend moins longtemps, la courbe de contrainte est différente ; elle présente un overshoot plus faible et le temps nécessaire pour atteindre sa valeur stationnaire est également plus faible. **Il existe donc un phénomène dont la contrainte ne rend pas compte (puisqu'elle relaxe en 2 secondes) et dont le temps de relaxation est de 2 minutes.** On a vu dans la partie traitant de la rhéoptique que le même phénomène pouvait être décrit en substituant la contrainte à la biréfringence. La biréfringence relaxe également très vite mais il existe aussi un autre temps de relaxation de 2 minutes. L'effet sur la biréfringence de ce phénomène, s'il n'a pas relaxé est le même que sur la contrainte : la valeur stationnaire est atteinte plus rapidement. La biréfringence caractérise principalement l'orientation des mésogènes. La contrainte reflète aussi la mésophase (le plateau de contrainte caractérise l'apparition de cette mésophase) mais surtout les propriétés mécaniques des chaînes. La contrainte et la biréfringence relaxent toutes deux en quelques secondes, montrant qu'il existe un couplage fort entre l'apparition et la disparition de la mésophase et les propriétés viscoélastiques apportées par les chaînes. Ce temps très long présent dans le système doit très certainement être lié à l'existence d'amas. En effet, si ces amas ont un temps de relaxation de 2 minutes et qu'ils conservent l'orientation nématique le temps de relaxer mais par contre qu'ils relaxent rapidement (en quelques secondes) les uns par rapport aux autres, cela permet d'expliquer les différents temps.

II.2.4. Etude du régime stationnaire.

La figure 3.20.a représente les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement à différentes températures. Ces courbes sont réalisées dans le régime stationnaire. Les courbes de contrainte en fonction du temps ont l'allure des courbes de la figure 3.16.a. Seuls les taux de cisaillement critiques changent avec la température. Cependant, les temps nécessaires pour atteindre le régime stationnaire restent toujours aux environs de 1000 secondes sur le plateau et sont un peu plus courts (300-400s) dans le régime 3 correspondant à la branche nématique induite. Toutes les courbes de la figure 3.20 ont été réalisées avec un temps d'attente de $t_w = 1000$ secondes entre le moment où le taux de cisaillement est appliqué et le moment où la contrainte est mesurée. La mesure de contrainte est elle-même effectuée pendant $t_m = 100$ secondes.

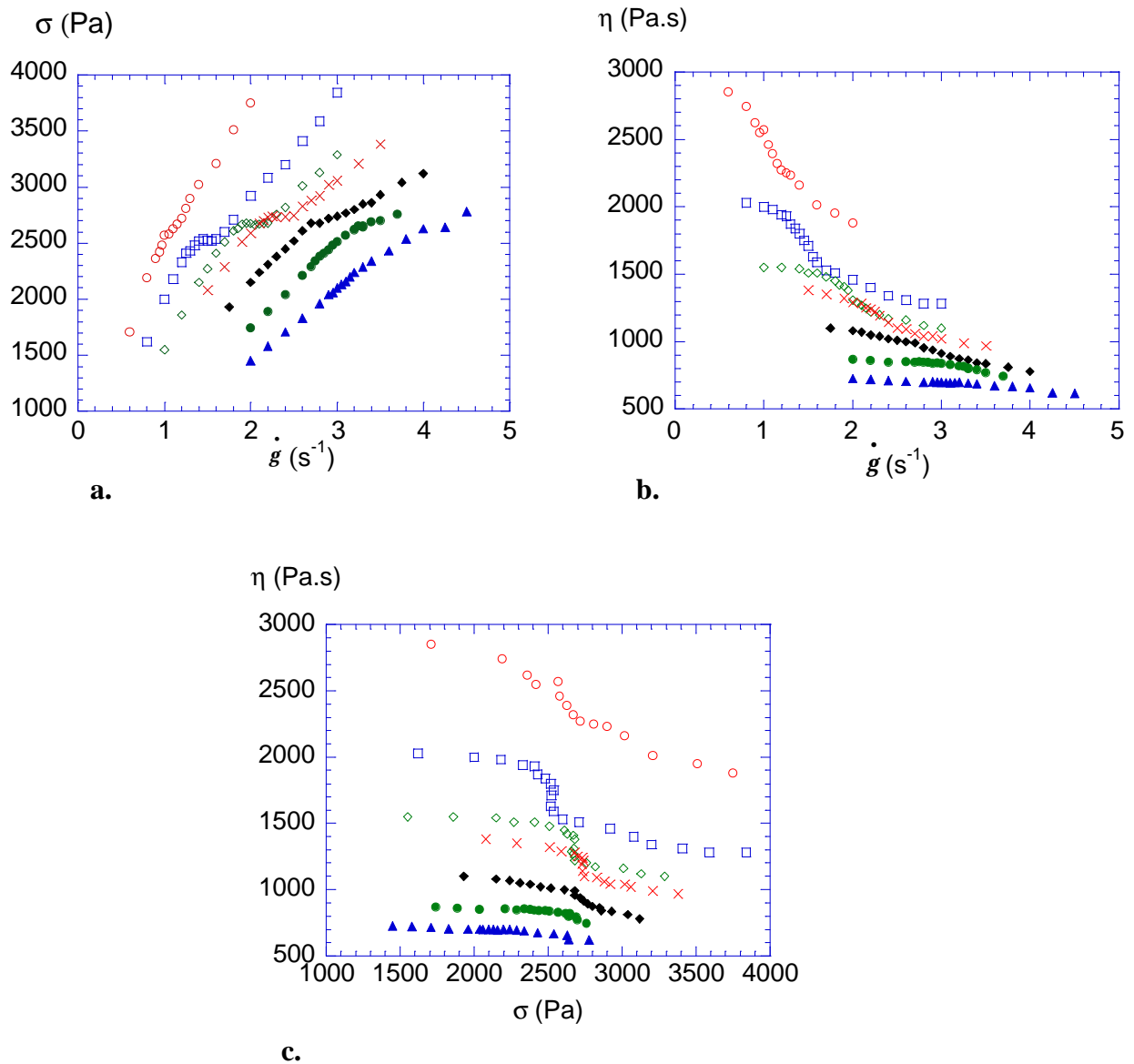


Figure 3.20. Evolution **a.** de la contrainte et **b.** de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et **c.** de la viscosité en fonction de la contrainte, en régime stationnaire à $\Delta T = 0.5^\circ C$, $\Delta T = 3.5^\circ C$, $\Delta T = 6.5^\circ C$, $\Delta T = 8.5^\circ C$, $\Delta T = 11.5^\circ C$, $\Delta T = 13.5^\circ C$, $\Delta T = 16.5^\circ C$.

Pour chaque courbe de la figure 3.20.a, les trois régimes définis précédemment sont présents. Les figures 3.20.b et c représentent la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la contrainte respectivement, aux mêmes températures que sur la figure 3.20.a. Elles nous montrent que le plateau de contrainte correspond à une rhéofluidification du système. Cette rhéofluidification est d'autant plus importante que la température est proche de T_{NI} .

Diagrammes de phase hors équilibre – comparaison des mesures de biréfringence et de contrainte.

En reportant les deux taux de cisaillement critiques \dot{g}_{C1} et \dot{g}_{C2} de début et de fin des plateaux de la figure 3.20.a, en fonction de la température, on peut tracer un diagramme de phase hors équilibre du PMA-OCH₃. Ce diagramme de phase est représenté sur la figure 3.21.a.

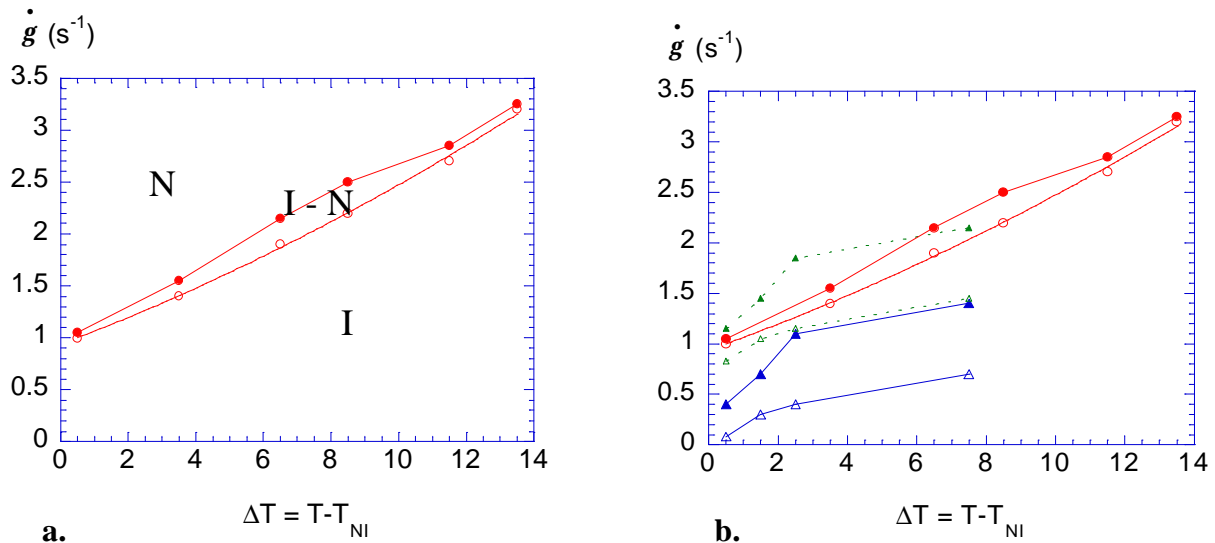


Figure 3.21.a. Diagramme de phase hors équilibre du PMA-OCH₃; évolution en fonction de la température de \dot{g}_{C1} , taux de cisaillement critique correspondant au début du plateau de contrainte, \dot{g}_{C2} , taux de cisaillement critique correspondant à la fin du plateau de contrainte, **b.** superposition du diagramme de phase précédent avec celui correspondant aux mesures rhéoptique : \dot{g}_{C1} : taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence augmente brutalement \dot{g}_{C2} : taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence sature. La courbe verte correspond à la courbe bleue décalée suivant l'axe des ordonnées de 0.7 s⁻¹.

Il convient de comparer ce diagramme de phase à celui établi par biréfringence. L'un et l'autre sont supposés décrire le même phénomène dans l'hypothèse d'une transition via l'apparition d'une biphasse sous forme de bandes. La figure 3.21b représente ce même diagramme de phase superposé à celui obtenu à partir des courbes de biréfringence (\dot{g}_{C1} correspond au premier changement de pente de la biréfringence, \dot{g}_{C2} correspond à la saturation de la biréfringence). Ces deux diagrammes de phase sont assez similaires étant donné que ces taux de cisaillement sont déterminés à partir d'expériences réalisées indépendamment l'une de l'autre et surtout, dans des cellules de cisaillement différentes. La

différence essentielle est le décalage vertical, suivant l'axe du taux de cisaillement (voir la courbe verte) sur lequel la barre d'erreur est la plus importante.

Les deux diagrammes de phase présentent des similitudes, les conclusions issues de l'analyse faite à partir des données de biréfringence semblent donc validées. Plus la température est élevée, plus \dot{g}_{C1} est élevé, résultat en accord avec la théorie de P.D. Olmsted. De même, **le temps caractéristique de la création de la phase nématique (l'inverse du taux de cisaillement critique à partir duquel la phase est créée, \dot{g}_{C1}) ne correspond pas au temps caractéristique des fluctuations prétransitionnelles (déterminé par effet Kerr [14]) mais davantage au temps terminal déterminé par rhéologie linéaire.** Nous avons là encore la preuve que bien que les fluctuations soient nécessaires à la formation de la phase nématique induite, un autre phénomène physique intervient également lors de cette transition de phase.

Il est intéressant d'étudier le comportement du temps caractérisant la transition de phase hors équilibre en fonction de la température. Etant donnée la grande barre d'erreur sur les courbes de biréfringence (30% d'erreur sur le taux de cisaillement et 18% sur la biréfringence), il n'est pas judicieux d'essayer d'ajuster ces courbes. Les ajustement qui suivent sont donc effectués à partir des courbes de rhéologie non linéaire. Dans le cas des cristaux liquides de faible poids molaire, suivant la théorie de Landau-de Gennes [11,16], le temps de relaxation des fluctuations prétransitionnelles suit une évolution avec la température du type : $\tau \propto (T-T^*)^{-1}$ où T^* est la température spinodale. Cependant, pour les PCL, une autre relation non linéaire est trouvée expérimentalement par Reys et al. [14]: $\tau \propto (T - T^*)^{-1.55}$. Cette différence d'exposant entre les CL classiques et les PCL a conduit Brand et Kawasaki à proposer un modèle couplant les fluctuations d'orientation en phase isotrope avec le réseau associé à la dynamique de la transition vitreuse du polymère [17]. Sur la figure 3.21.a, la courbe en trait plein ajustant \dot{g}_{C1} en fonction de la température correspond à l'équation suivante : $\dot{g}_{C1} = 1/\tau = A(T - T^*)^\beta$ avec $A = 0.01$, $T^* = 98 \pm 5^\circ\text{C}$ et $\beta = 1.7 \pm 0.4$. Bien que \dot{g}_{C1} soit une valeur déterminée à partir des courbes d'écoulement, on trouve un exposant β de l'ordre de 1.7 compatible avec les mesures sur les PCL [14].

Cependant, si le temps caractérisant la transition de phase ($1/\dot{g}_{C1}$) correspond au temps terminal déterminé par la rhéologie linéaire, il devrait présenter, comme ce dernier, une évolution de type Arrhenius. La figure 3.22 représente $\ln(1/\dot{g}_{C1})$ en fonction de $1/T$. On peut ainsi vérifier que **le temps caractéristique de la création de la phase induite suit une loi d'Arrhenius** avec une énergie d'activation de 110 kJ/mol et qu'**il correspond remarquablement au temps terminal déterminé par rhéologie linéaire.**

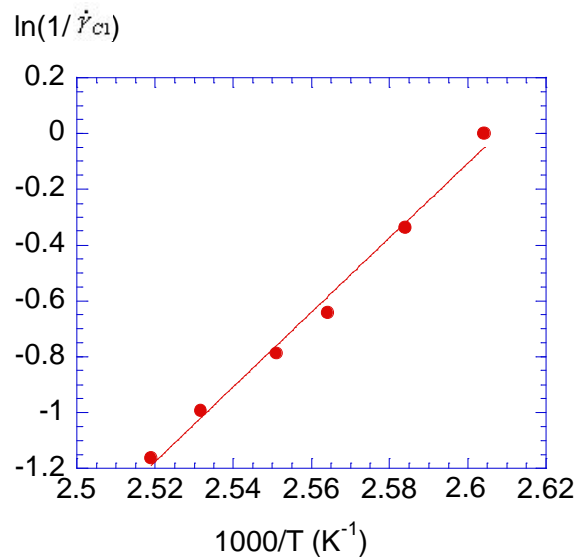


Figure 3.22. Evolution de $\ln(1/\dot{g}_{c1})$ en fonction de $1/T$ suivant la relation linéaire :
 $\ln(1/\dot{g}_{c1}) = -34.8 + 13300 / T$.

Le diagramme de phase de la figure 3.21.a présente un point critique qui n'avait pas été décelé dans le diagramme issu des mesures de biréfringence. Ce point critique était aussi prévu dans la théorie de P.D. Olmsted [12]. Quand la température devient trop élevée, les fluctuations d'orientation sont trop faibles et la phase nématique ne peut plus être induite dans la phase isotrope. A la température correspondant au point critique, il n'y a pas de distinction entre la phase paranématique et la phase nématique induite dont le paramètre d'ordre doit être très faible. Cette très faible différence de paramètre d'ordre entre la phase paranématique et la phase nématique induite pour une température proche de ce point critique explique pourquoi il n'est pas observable à partir des courbes de biréfringence.

Diagramme de phase hors équilibre contrainte-température.

A partir des courbes de la figure 3.20.a, on peut établir un second diagramme de phase en reportant la valeur de la contrainte au plateau en fonction de la température. C'est le diagramme de phase représenté sur la figure 3.23.

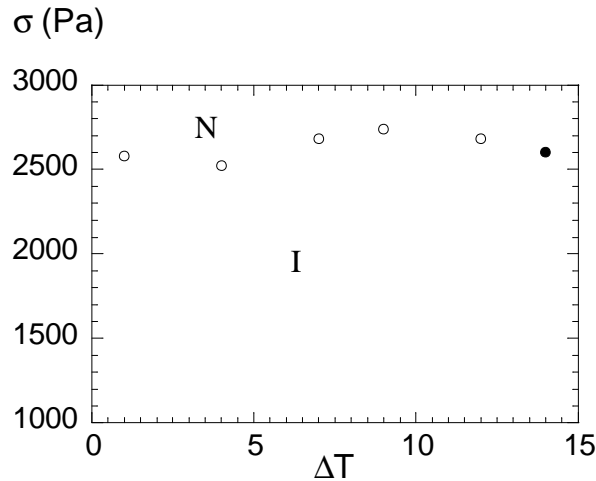


Figure 3.23. Diagramme de phase hors équilibre du PMA-OCH₃; évolution de la valeur de la contrainte au plateau en fonction de la température. Le point noir correspond au point critique.

On remarque que la valeur de la contrainte au plateau reste quasiment constante en fonction de la température. Ce diagramme de phase, contrairement au précédent va à l'encontre de la théorie de P.D. Olmsted. En effet, si les fluctuations d'orientation sont à l'origine de la transition induite, plus la température est élevée, plus la contrainte nécessaire pour former la phase induite devrait être grande. On a là encore la preuve que les fluctuations prétransitionnelles ne peuvent pas expliquer seules la transition isotrope-nématique sous cisaillement. On a vu que le temps caractéristique de la transition induite correspondait au temps déterminé par rhéologie linéaire. Or, nous avons émis deux hypothèses sur l'origine physique de ce temps. La première correspond au couplage entre la chaîne et les mésogènes. Nous étudierons plus loin cette hypothèse mais nous verrons qu'elle peut expliquer une valeur constante de contrainte au plateau dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. La seconde hypothèse correspondait à des chaînes ralenties dans un amas. Si on considère que le temps terminal (ou caractéristique de la transition) est dû aux chaînes connectées dans les amas, cela signifie que le cisaillement agit d'abord sur les amas puis sur les chaînes dans ces amas. Ces chaînes sont alors sollicitées par le cisaillement, ce qui, grâce à l'élasticité de l'amas, aligne les fluctuations d'orientation puis crée la phase nématique. La valeur de la contrainte au plateau est alors liée à l'élasticité et à la taille de l'amas. Les expériences de Martinoty et al. [9] ont montré que l'amas variait très peu avec la température, ce qui explique bien une valeur de contrainte au plateau constante. Notons que si la phase nématique est induite par l'intermédiaire d'amas élastiques, ce couplage mécano-optique est à rapprocher de celui décrit par Schatzle et al [18] pour les élastomères. Ce couplage a été

discuté de manière qualitative par de Gennes [19] et de manière plus quantitative par Jarry et Monnerie [20].

II.2.5 Comparaison avec les micelles géantes.

Essayons maintenant de comparer la transition I-N induite dans les PCL en peigne avec la transition équivalente présente dans les solutions concentrées de micelles géantes. Dans un premier temps, ces deux transitions semblent très semblables. En effet, dans les deux systèmes, la transition se produit via la formation de bandes caractérisant les deux phases [21,22,23,24,25,26]. Un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement est donc présent dans les deux cas. On peut ici remarquer que le plateau de contrainte dans le cas des micelles est très grand (plusieurs décades) alors qu'il est très étroit dans notre cas. On peut expliquer cette différence en considérant la viscosité des PCL en peigne. En effet, la viscosité d'un PCL en peigne provient principalement de la contribution de la chaîne de polymère; la phase ayant très peu d'influence sur cette viscosité. C'est d'ailleurs ce phénomène qui explique pourquoi il existe une continuité entre la viscosité de la phase nématique (au repos) et la viscosité de la phase isotrope [27]. De même, ce phénomène explique la continuité de la superposition temps-température à travers la transition I-N dans les courbes de rhéologie linéaire [5]. La viscosité étant donc très faiblement différente entre la phase paranématique et la phase nématique induite, le plateau de contrainte caractérisant cette transition est très petit. De plus, l'étroitesse de ce plateau peut être due en partie au fait que la transition I-N à l'équilibre est une transition faiblement du premier ordre [11,16]. Le paramètre d'ordre de la phase nématique à une température proche de T_{NI} est donc faible. Le paramètre d'ordre de la phase nématique induite à une température supérieure à T_{NI} sera donc probablement faible aussi. D'où une similarité d'autant plus grande entre la viscosité de la phase paranématique et de la phase nématique induite.

Une autre différence entre les deux systèmes est la valeur de la contrainte au plateau, qui, dans notre cas, reste constante, alors que dans le cas des micelles, elle diminue quand la concentration augmente [21]. Les micelles géantes étant un système lyotrope, la variable à considérer est la concentration. L'effet d'une augmentation de concentration est assimilable à une diminution de température dans le cas des thermotropes. Une augmentation de la valeur de contrainte au plateau avec une augmentation de la température correspondrait dans notre cas à une évolution similaire à celle ayant lieu dans les micelles géantes. Cette évolution serait en outre celle à laquelle on s'attendrait si notre système suivait strictement la description théorique de P.D. Olmsted. Cette valeur constante de contrainte au plateau est une caractéristique de la transition I-N induite sous cisaillement dans le PCL en peigne.

Un régime transitoire dans les courbes de contrainte en fonction du temps lors de la transition a aussi lieu dans les systèmes de micelles géantes. Berret et al. [22] ont montré, que dans le cadre des micelles géantes, pour des valeurs de taux de cisaillement situées sur le

plateau de contrainte, les courbes de contrainte en fonction du temps peuvent être ajustées par une sigmoïde : $\sigma(t) = \sigma_s + \Delta\sigma \cdot \exp[-(t/\tau_{ng})^2]$. Cette expression de la contrainte en fonction du temps est issue d'une analogie avec les processus de cristallisation. En effet, si la phase induite est créée par nucléation puis croissance unidirectionnelle de cette phase, la contrainte résultante suit une évolution temporelle de la forme d'une sigmoïde. Le temps τ_{ng} est alors le temps de nucléation et de croissance de cette phase. Expérimentalement, Berret trouve bien une décroissance sigmoïdale de la contrainte avec le temps pour des taux de cisaillement proches de \dot{g}_{c1} [23]. Pour des taux de cisaillement plus importants, des oscillations amorties de la contrainte avec le temps existent. Grand et al. ont étudié l'évolution temporelle de la contrainte pour le même système de micelles géantes mais dans le régime dilué (loin d'une transition isotrope-nématique); ils trouvent eux aussi une décroissance de la contrainte suivant une exponentielle avec un exposant entre 2 et 3 [24]. Ils analysent leurs résultats non plus en termes de nucléation et de croissance mais plutôt comme le déplacement de l'interface entre les bandes d'une position à une autre. Berret et Porte, montrent un peu plus tard que, en analogie avec une transition de phase à l'équilibre, on peut distinguer deux régimes différents le long du plateau de contrainte [25]. Lorsque $\dot{g} < \dot{g}_{max}$ le régime est dit métastable, dans ce régime, la contrainte suit une loi de type nucléation-croissance. Par contre, quand $\dot{g}_{max} < \dot{g}$, le système devient instable et la contrainte suit une loi en exponentielle simple en fonction du temps (voir figure 3.24). Ce résultat a bien été confirmé expérimentalement dans le cadre de solutions de micelles géantes [25].

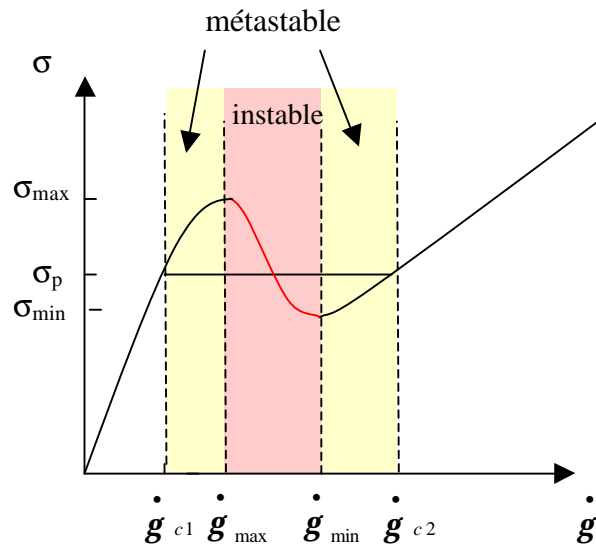


Figure 3.24. Courbe théorique de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour une transition hors équilibre du premier ordre. Les régimes instable et métastable sont spécifiés.

Afin de comparer les PCL en peigne aux micelles géantes, nous avons ajusté les courbes de contrainte en fonction du temps de la figure 3.16.a pour lesquelles les taux de cisaillement appliqués sont sur le plateau de contrainte. Ces courbes sont présentées sur la figure 3.25 et les valeurs des temps de nucléation et croissance ainsi que l'exposant de l'exponentielle (δ) sont présentés dans le tableau 3.1.

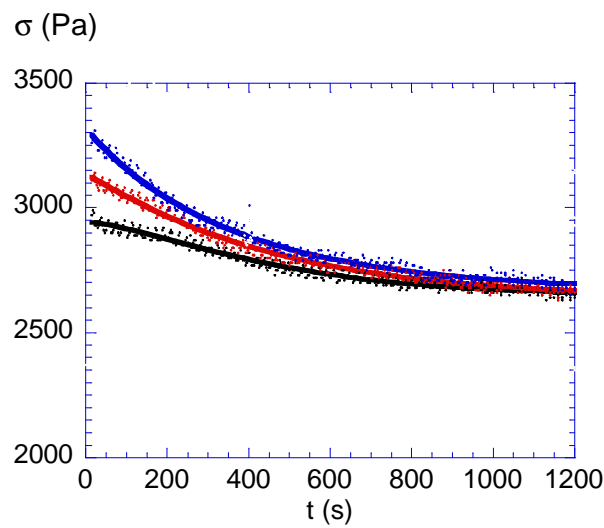


Figure 3.25. Modélisation des courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement par une équation du type $\sigma(t) = \sigma_s + \Delta\sigma \cdot \exp[-(t/\tau_{ng})^\delta]$, σ_s , $\Delta\sigma$, τ_{ng} et δ étant ajustés. Ces courbes sont déterminées à $\Delta T = 6.5^\circ\text{C}$ pour des taux de cisaillement de $\bullet : 2\text{s}^{-1}$, $\cdot : 2.1\text{s}^{-1}$, $\cdot : 2.2\text{s}^{-1}$.

	σ_s (Pa)	$\Delta\sigma$ (Pa)	τ_{ng} (s)	δ
$\dot{\gamma} = 2.2 \text{ s}^{-1}$	2652	657	362	0.94
$\dot{\gamma} = 2.1 \text{ s}^{-1}$	2641	493	452	1.07
$\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$	2665	293	504	1.4

Tableau 3.1. Paramètres de la modélisation des courbes de la figure 3.19.

Les temps de nucléation et de croissance vont de 300 à 500 secondes et sont donc relativement importants. Bien que l'on ne possède que trois points, on peut remarquer que

l'inverse de ces temps suit une loi linéaire avec le taux de cisaillement. Une telle linéarité est aussi caractéristique des valeurs déterminées par Berret et Porte pour les solutions micellaires [25]. Cependant l'extrapolation à zéro de leur droite correspondait au taux de cisaillement critique $\dot{\boldsymbol{g}}_{Cl}$. Dans notre cas, le taux de cisaillement déterminé par extrapolation de la droite à zéro est de 1.5 s^{-1} , soit un taux de cisaillement plus faible que $\dot{\boldsymbol{g}}_{Cl}$. Cela signifie que dans toute la région du plateau, les temps τ_{ng} restent finis. Les valeurs équivalentes de temps déterminées par Grand et al [24], n'évoluent pas linéairement avec le taux de cisaillement mais suivent une loi du type $\tau \propto (\dot{\boldsymbol{g}} - \dot{\boldsymbol{g}}^*)^{-p}$, p étant plus grand que 1 et $\dot{\boldsymbol{g}}^*$ étant différent de $\dot{\boldsymbol{g}}_{Cl}$. L'évolution des temps déterminés pour les PCL ne semble donc correspondre à aucun des cas trouvés dans les micelles géantes. Soulignons tout de même que nous nous basons sur l'extrapolation d'une droite formée uniquement de trois points. De plus, la discussion sur la nature du processus (décomposition spinodale ou nucléation) lors de l'apparition des bandes reste ouverte pour les systèmes micellaires.

Pour le plus faible taux de cisaillement (2 s^{-1}), l'exposant δ est de 1.4. Par contre pour les deux autres taux de cisaillement, l'exposant δ est proche de 1. Reste maintenant à déterminer dans quel régime du plateau (instable ou métastable) se situe les taux de cisaillement appliqués. Pour cela, il suffit de tracer une courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement sans respecter les conditions de stationnarité ($t_w < 1000\text{s}$). En effet, si on ne laisse pas à la contrainte le temps de relaxer vers son état stationnaire au taux de cisaillement appliqué, la contrainte va suivre la courbe théorique (figure 3.24) jusqu'à atteindre la valeur théorique σ_{max} à $\dot{\boldsymbol{g}}_{max}$ où commence le plateau de contrainte. La figure 3.26 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement hors régime stationnaire (la contrainte est mesurée pendant 5 secondes, 10 secondes après le moment où le taux de cisaillement est appliqué à l'échantillon) et en régime stationnaire à $\Delta T = 6.5^\circ\text{C}$. Les valeurs de contrainte σ_{max} et σ_p provenant des courbes transitoires de la figure 3.16.a sont aussi représentées.

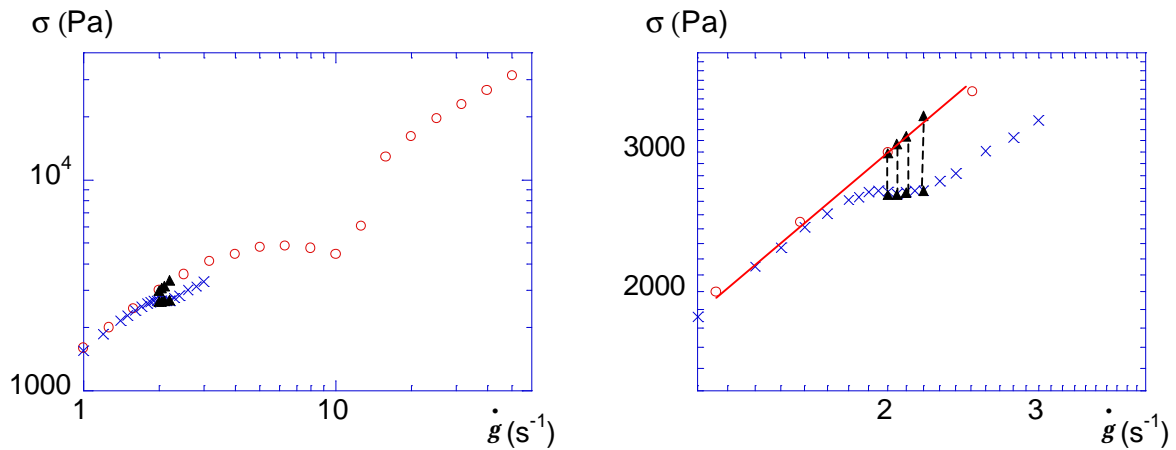


Figure 3.26. Courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement à $\Delta T = 6.5^\circ\text{C}$? : hors régime stationnaire ($t_w = 10\text{s}$, $t_m = 5\text{s}$), \times : en régime stationnaire ($t_w = 1000\text{s}$, $t_m = 100\text{s}$), ? : σ_{\max} et σ_p provenant des courbes transitoires de contrainte de la figure 3.16.a. A droite, détail de la figure de gauche

La superposition des points provenant des courbes transitoires de contrainte sur les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement nous assure la fiabilité des résultats. Le plateau de contrainte prend une valeur reproductible et bien définie en régime stationnaire. Cette valeur ne correspond pas à σ_{\max} (voir figure 3.24), comme cela a parfois été supposé [28], bien que différentes études expérimentales dans les systèmes micellaires [24,25,26] et théoriques [29] tendent maintenant à prouver que cela n'est généralement pas le cas en régime stationnaire. On voit sur la figure 3.26 que la valeur \dot{g}_{\max} est de à peu près 5 s^{-1} . Les taux de cisaillement correspondant au plateau dans le régime stationnaire sont en dessous de cette valeur. Si les PCL en peigne présentaient un même comportement transitoire que les micelles géantes, on s'attendrait à un exposant δ proche de 2. Or l'évolution temporelle de la contrainte représentée dans la figure 3.25 est plutôt celle d'une exponentielle simple. Ceci signifie que la phase nématique induite dans les PCL en peigne ne serait pas formée par nucléation puis croissance. Soulignons tout de même que Lerouge et al. ont montré par une visualisation direct de l'interstice de la cellule de cisaillement que la croissance de la phase biréfringente avait lieu après que la contrainte ait atteint sa valeur stationnaire [26]. Autrement dit, la décroissance sigmoïdale de la contrainte ne correspond pas à la croissance de la phase nématique. A la même époque, Fisher et Callaghan montrent que les bandes de cisaillement et les bandes de biréfringence semblent être distinctes [30] ce qui confirme l'inadéquation avec le modèle "nucléation et croissance".

Revenant au cas des PCL, un autre résultat semble vérifier que la nucléation et la croissance unidirectionnelle ne s'applique pas à la phase nématique induite des PCL en peigne. Lors des mesures de biréfringence, nous avons noté que le temps nécessaire pour que

la biréfringence atteint sa valeur stationnaire à $t \approx 1000$ secondes environ. Cela correspond à la même échelle de temps que celle observée en rhéologie. Cependant, les expériences de biréfringence ont été réalisées avec des épaisseurs d'échantillon beaucoup plus faibles (de 60 à 250 μm) alors que les mesures rhéologiques sont réalisées dans un cône-plan avec une épaisseur maximale de 1mm. Si la phase était créée par nucléation puis croissance, le temps de formation de la phase dépendrait de l'épaisseur de l'échantillon, ce qui ne semble pas être le cas.

II.3 Détermination de la conformation des chaînes sous cisaillement.

II.3.1 Dans la phase nématique induite.

Dans la phase nématique à l'équilibre du PMA-OCH₃, nous avons montré l'incidence de l'organisation de la phase cristal liquide sur la conformation de la chaîne du polymère cristal liquide. On rappelle que la conformation à l'équilibre à $T < T_{NI}$ du polymère étudié PMA-OCH₃ est de type N_I, c'est à dire caractérisée par une orientation perpendiculaire de la chaîne et des mésogènes (voir paragraphe I.2 de ce chapitre). Il convient maintenant de déterminer la conformation de la chaîne lors de l'apparition de la phase nématique induite en phase isotrope. L'étude hors équilibre est réalisée à l'aide du dispositif de cisaillement de type couette décrit au chapitre 2, paragraphe III.3. Cette cellule permettant l'accès au plan (vitesse, axe neutre), la DNPA permet de déterminer les rayons de giration de la chaîne principale de polymère dans les directions de la vitesse (R_v) et de l'axe neutre (R_z). La figure 3.27 représente l'évolution du rayon de giration dans ces deux directions en fonction du taux de cisaillement à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$.

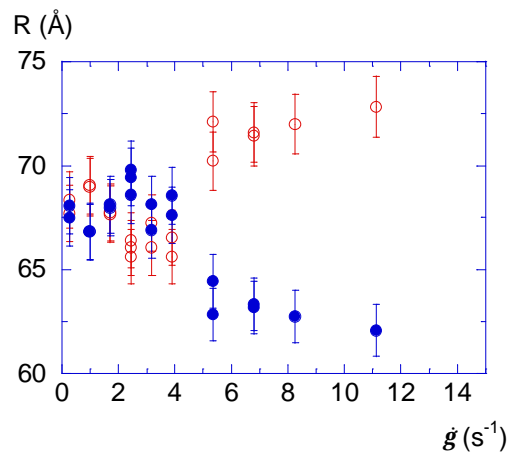


Figure 3.27. Evolution en fonction du taux de cisaillement des composantes du rayon de giration de la chaîne principale de polymère R_v : dans la direction parallèle à la vitesse (R_v), R_z : dans la direction de l'axe neutre (R_z).

Pour $\dot{\mathbf{g}} < 4 \text{ s}^{-1}$, les rayons de giration R_v et R_z sont du même ordre de grandeur. La chaîne est globalement isotrope dans le plan d'observation. Quand $\dot{\mathbf{g}}$ est supérieur à 4 s^{-1} , la chaîne de polymère devient nettement anisotrope : la valeur du rayon de giration dans la direction de la vitesse devient supérieure à celle dans la direction de l'axe neutre. A 5 s^{-1} et 7 s^{-1} , la mesure a été réitérée deux fois de suite. Le temps d'acquisition est de 1800 secondes. Pour $\dot{\mathbf{g}} = 5 \text{ s}^{-1}$, lors de la première acquisition de 1800 s, les rayons de giration correspondent aux valeurs de $R_v = 70 \text{ \AA}$ et $R_z = 64 \text{ \AA}$. Lors de la seconde acquisition de 1800 s, l'anisotropie a évolué à la fois par une augmentation de l'extension suivant la vitesse ($R_v = 72 \text{ \AA}$) et une diminution du rayon de giration suivant l'axe neutre ($R_z = 62.8 \text{ \AA}$). Cette évolution est cohérente avec le comportement attendu pour des taux de cisaillement correspondant au plateau de contrainte. On sait que sur ce plateau, la biréfringence ainsi que la contrainte suivent un régime transitoire de 1000s avant d'atteindre l'état stationnaire. La figure 3.27 révèle que ce régime transitoire est aussi suivi par la conformation de la chaîne. Il aurait été intéressant de vérifier si l'orientation de la phase a lieu après l'établissement de l'anisotropie des chaînes ou bien inversement mais les régimes transitoires des deux phénomènes sont comparables.

Pour $\dot{\mathbf{g}} = 7 \text{ s}^{-1}$, la valeur des rayons de giration n'évolue plus en fonction du temps. On sait que le plateau de contrainte de la rhéologie, représentant le lieu de coexistence de la phase paranématique et de la phase nématique induite est très petit, à peu près de 0.1 s^{-1} à cette température. On peut donc considérer que, pour $\dot{\mathbf{g}} < 5 \text{ s}^{-1}$, l'isotropie des rayons (R_v et R_z) est représentative de la phase paranématique tandis que l'anisotropie de conformation pour $\dot{\mathbf{g}} > 5 \text{ s}^{-1}$, est représentative de la phase nématique induite. **Dans la phase nématique induite, cette anisotropie de l'ordre de 15% reste constante indépendamment du taux de cisaillement imposé.**

A $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, on peut comparer les taux de cisaillement critiques déterminés par les trois techniques utilisées lors de cette étude et qui correspondent :

- à l'augmentation brusque de la biréfringence ($\dot{\mathbf{g}} = 0.3 \text{ s}^{-1}$)
- au début du plateau de contrainte dans les courbes d'écoulement ($\dot{\mathbf{g}}_{c1} = 1.1 \text{ s}^{-1}$),
- à l'apparition de l'anisotropie de conformation de la chaîne ($\dot{\mathbf{g}} = 4 \text{ s}^{-1}$)

Compte tenu du fait que les mesures sont réalisées dans des cellules de cisaillement différentes, on peut juste conclure que ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

D'après les mesures de rhéo-optique, on sait que dans la phase nématique induite, les mésogènes adoptent la direction de l'axe de la vitesse. La DNPA réalisée sous cisaillement nous montre que dans la phase nématique induite, la chaîne principale s'oriente, elle aussi,

suivant la direction de la vitesse. On peut déduire de ces résultats que dans la phase nématique induite, **la chaîne principale adopte une conformation parallèle au directeur de la phase.**

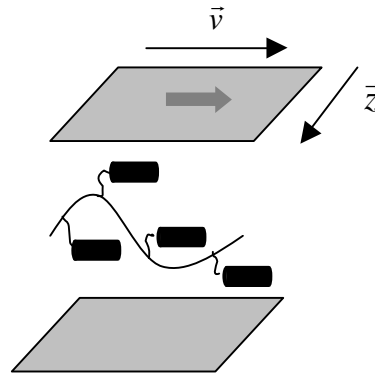


Figure 3.28. Représentation schématique de la conformation de la chaîne de polymère du PMA-OCH₃ dans la phase nématique induite sous cisaillement dans la phase isotrope.

Pour se rendre compte de l'importance de ce résultat, il faut se rappeler que le PMA-OCH₃ dans sa phase nématique à l'équilibre est défini par une conformation de sa chaîne principale de type N_I. Le cisaillement a non seulement la propriété d'induire une phase nématique en phase isotrope mais, de plus, **cette phase nématique induite est différente de la phase nématique existant à $T < T_{NI}$ à l'équilibre.** Ce résultat prouve que le cisaillement n'a pas juste un effet de décalage en température mais induit une phase nématique à symétrie propre. Ce résultat montre en outre que la nature du couplage chaîne-mésogènes d'un PCL en peigne peut être modifiée par l'action d'un champ extérieur.

Ce changement de conformation de la chaîne principale nous a permis d'élaborer une seconde hypothèse pour expliquer la constance de la valeur de la contrainte du plateau rhéologique. Avant d'expliciter cette interprétation, il est nécessaire de rappeler qu'une conformation de la chaîne principale de type perpendiculaire aux mésogènes provient de fluctuations smectiques au sein de la phase nématique. Dans la phase isotrope, il est possible que des fluctuations smectiques en plus des fluctuations d'orientation soient présentes. Ces fluctuations smectiques, de même que les fluctuations d'orientation vont s'affaiblir avec une augmentation de température. La phase nématique induite étant caractérisée par une conformation de la chaîne principale parallèle au directeur, si les fluctuations smectiques tendent à vouloir former une phase nématique avec une conformation perpendiculaire, il existerait alors une barrière de potentiel à franchir pour passer d'une conformation perpendiculaire à une conformation parallèle. Cette barrière de potentiel sera d'autant plus faible que la température sera élevée (puisque les fluctuations smectiques seront plus faibles).

Par contre, il sera d'autant plus difficile d'induire la phase nématique à haute température (puisque les fluctuations d'orientations seront plus faibles). Ces deux actions opposées pourraient être à l'origine de la contrainte constante sur le plateau rhéologique, bien qu'il paraisse étonnant qu'elles se compensent exactement. L'étude d'un polymère adoptant une conformation parallèle dans sa phase nématique à l'équilibre permettrait de vérifier cette hypothèse. En effet, pour un tel polymère, le saut de potentiel n'ayant plus lieu, la contrainte au plateau devrait augmenter avec la température.

II.3.2. Conformation de la chaîne dans la phase nématique cisailée.

La figure 3.29. représente les rayons de giration de la chaîne principale de polymère dans les directions de la vitesse et de l'axe neutre en fonction du taux de cisaillement à $\Delta T = -1^\circ\text{C}$, dans la phase nématique du PMA-OCH₃.

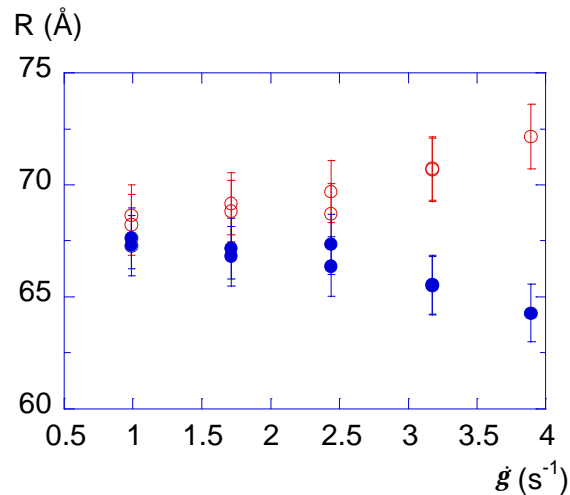


Figure 3.29. Evolution en fonction du taux de cisaillement du rayon de giration de la chaîne principale de polymère \bullet : dans la direction de la vitesse (R_v), \circ : dans la direction de l'axe neutre (R_z) à $\Delta T = -1^\circ\text{C}$.

Dans la phase nématique, la chaîne principale de polymère s'oriente parallèlement à l'axe de la vitesse, même à très faible taux de cisaillement. De plus, contrairement à ce qui se passe dans la phase nématique induite, l'anisotropie de la chaîne augmente avec le taux de cisaillement appliqué. Ce résultat montre une fois encore que les propriétés de la phase nématique induite sous écoulement sont différentes de celles de la phase nématique au repos.

De même que pour la phase nématique induite dans la phase isotrope, les mesures de biréfringence indiquent que le directeur de la phase nématique s'aligne avec la vitesse (il y a continuité entre la phase nématique induite et la phase nématique cisailée). La conformation

de la chaîne principale dans la phase nématique du PMA-OCH₃ subie une réorientation de perpendiculaire au repos à parallèle au directeur \bar{n} sous cisaillement.

Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons montré que le cisaillement pouvait induire une phase nématique au sein de la phase isotrope des PCL en peigne. Cette transition de phase a été révélée par l'émergence d'une biréfringence en phase isotrope à partir d'un taux de cisaillement critique. Elle coïncide également avec l'apparition d'un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement en phase isotrope. Nous avons mis en évidence que cette transition de phase est du premier ordre (en analogie avec l'équilibre) et que la phase nématique induite apparaît sous forme d'une bande biréfringente accolée à la paroi mobile de la cellule de cisaillement dans la phase isotrope. Le diagramme de phase (taux de cisaillement critiques en fonction de la température) contient donc une zone où les phases isotrope et nématique coexistent. Nous avons aussi révélé une propriété caractéristique de la transition I-N hors équilibre dans les PCL en peigne qui est que la valeur de la contrainte sur le plateau de contrainte ainsi que la valeur à saturation de la biréfringence sont indépendantes de la température. Enfin, la DNPA nous a permis de découvrir que dans le cas du PMA-OCH₃, la conformation de la chaîne principale de la phase nématique induite est différente de celle de la phase nématique à l'équilibre. La question principale concernant cette transition de phase hors équilibre restant sans réponse est la suivante : quel est le phénomène physique à l'origine de cette transition ? Nous avons montré que le taux de cisaillement critique correspondant à l'émergence de la biréfringence, celui caractérisant le début du plateau de contrainte dans les courbes d'écoulement et celui à partir duquel la chaîne devient anisotrope en phase isotrope se correspondent étant donné que les mesures ont été réalisées dans des cellules de cisaillement de géométries différentes. D'autre part, les mesures viscoélastiques et les courbes d'écoulement montrent sans ambiguïté (car réalisées dans la même cellule de cisaillement) que le temps terminal déterminé en régime linéaire coïncide exactement avec le temps caractéristique associé à la transition de phase hors équilibre. Cependant, ce temps n'est pas celui des fluctuations d'orientation mesuré par effet Kerr. Nous avons émis deux hypothèses pour définir ces temps terminaux. La première correspond à un temps de chaîne connectées dans des amas (dans le cas d'un système hétérogène), la seconde correspond au couplage chaîne-mésogènes (dans le cas d'un milieu homogène). Afin d'essayer de départager ces deux hypothèses, il semble intéressant d'étudier un PCL caractérisé par une conformation de type parallèle (N_{III}) dans sa phase nématique à l'équilibre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, Makromol. Chem., **179**, 273 (1978).
- [2] M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, Makromol. Chem., **183**, 2311 (1982).
A. Hassner, V. Alexaxian, Tetrahedron Lett., 4475 (1978).
- [3] P. Davidson, A.M. Levelut, Liq. Cryst., **11**, 469 (1992).
P. Davidson, L. Noirez, J.P. Cotton, P. Keller, Liq. Cryst., **10**, 111 (1991).
- [4] L. Noirez, C. Boeffel, A. Daoud-Aladine, Phys. Rev. Lett., **80**, 1453 (1998).
- [5] R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, Liq. Cryst., **13**, 233 (1993).
- [6] V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, Macromol., **31**, 7445 (1998).
- [7] S.F. Rubin, R. M. Kannan, J.A. Kornfield, Macromol., **28**, 3521 (1995).
- [8] R.M. Kannan, J. A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, Macromol., **26**, 2050 (1993).
- [9] P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui, D. Collin, Macromol., **32**, 1746 (1999).
J.L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, Phys. Rev. Lett., **72**, 2109 (1994).
- [10] Thèse de R. Muller, Université de Strasbourg (1988).
- [11] P. Oswald, P. Pieranski, "Les Cristaux Liquides" (tome 1), Gordon and Breach Science Publishers (2000).
P.G. de Gennes, J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", Oxford University Press, 1974.
- [12] P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, Phys. Rev. A., **41**, 4578 (1990).
P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, Phys. Rev. A., **46**, 4966 (1992).
- [13] J.L.S. Wales, "The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts", Delft University Press (1976).
H. Janeschitz-Kriegel, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", Springer-Verlag (1983).
- [14] V. Reys, Y. Dormoy, J. L. Gallani, and P. Martinoty, P. Le Barny and J. C. Dubois Phys. Rev. Lett., **61**, 2340 (1988).
- [15] M. Eich, K. Ullrich, J.H. Wendorff, Progr. Colloid & Polymer Sci, **69**, 94 (1984).
- [16] P.G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**, 193 (1971).
- [17] H.R. Brand, K. Kawasaki, J. Phys. II, **4**, 543 (1994).
- [18] J. Schatzle, W. Kaufhold, H. Finkelmann, Makromol. Chem., **190**, 3269 (1989).
- [19] P.G. de Gennes, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. **B28**, 101 (1975).
- [20] J.P. Jarry, L. Monnerie, Macromol., **12**, 316 (1979).
- [21] E. Cappelaere R. Cressely, J.P. Decruppe, Coll. Surf., **104**, 353 (1995);
J.F. Berret, G. Porte, J.P. Decruppe, Phys. Rev. E, **55**, 1 (1997);
E. Cappelaere, *et al.*, Phys. Rev. E, **56**, 1869 (1997).

- [22] J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, *J. Phys. II*, **4**, 1261 (1994).
- [23] J.F. Berret, *Langmuir*, **13**, 2227 (1997).
- [24] C. Grand, J. Arrault M.E. Cates, *J. Phys. II*, **7**, 1071 (1997).
- [25] J.F. Berret, G. Porte, *Phys. Rev. E*, **60**, 4268 (1999).
- [26] S. Lerouge, J.P. Decruppe, J.F. Berret, *Langmuir*, **16**, 6464 (2000).
- [27] R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.*, **187**, 1727 (1986).
- [28] N.A. Spenley, M.E. Cates, T.C.B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 939 (1993);
M.E. Cates, T.C.B. McLeish, G. Marrucci, *Europhys. Lett.*, **21**, 451 (1993).
- [29] F. Greco, R.C. Ball, *J. Non-Newtonian Fluid, Mech.*, **69**, 195 (1997);
P. Espanol, X.F. Yuan, R.C. Ball, *J. Non-Newtonian Fluid, Mech.*, **65**, 93 (1996);
J.R.A. Pearson, *J. Rheo.*, **38**, 309 (1994) ;
N.A. Spenley, X.F. Yuan, M.E. Cates, *J. Phys. II*, **6**, 551 (1996) ;
P.D. Olmsted, C.Y.D. Lu, *Phys. Rev. E*, **56**, R55 (1997).
- [30] E. Fischer, P.T.Callaghan, *Europhys. Lett.*, **50**, 803 (2000).

CHAPITRE 4 : Etude d'un polymère à couplage chaîne-mésogènes parallèle : le PA₄CN.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le cisaillement pouvait induire une phase nématique au sein de la phase isotrope des PCL en peigne et un polymère caractérisé par un couplage chaîne-mésogène perpendiculaire a été étudié de manière systématique. La DNPA nous a indiqué que la conformation de la chaîne et donc le couplage chaîne-mésogènes étaient différents dans la phase nématique à l'équilibre et dans la phase nématique induite du PMA-OCH₃. On a vu aussi que ce couplage pourrait expliquer la valeur constante de contrainte au plateau dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Il semble donc pertinent d'étudier le comportement d'un PCL dont la chaîne adopte une conformation de type parallèle dans sa phase nématique à l'équilibre. C'est l'objet de ce chapitre avec l'étude du polymère qu'on appelle PA₄CN. Dans une première partie, nous rapporterons le principe de sa synthèse organique et ses propriétés à l'équilibre (par rhéologie linéaire et par DNPA). Cinq masses molaires ayant été synthétisées, nous étudierons l'influence de la masse molaire sur la conformation des chaînes et en déduirons la statistique des chaînes en particulier en phase nématique. Dans une deuxième partie, nous étudierons deux masses molaires de ce PCL sous cisaillement. De même que dans le chapitre précédent, les propriétés hors équilibre seront étudiées par mesures de biréfringence, par rhéologie non linéaire et enfin par DNPA sous cisaillement. Une comparaison des propriétés hors équilibre du PMA-OCH₃ et du PA₄CN est donnée et nous relèverons, en particulier, la présence d'oscillations auto-entretenues de la contrainte dans le cas du PA₄CN.

Partie I. Description du PA₄CN – ses caractéristiques à l'équilibre.	89
<i>I.1. Synthèse organique.</i>	89
<i>I.2. Détermination de la conformation des chaînes par diffusion des neutrons aux petits angles.</i>	91
<i>I.3. Rhéologie linéaire.</i>	94
Partie II. Les propriétés dynamiques du PA₄CN.	98
<i>II.1. Propriétés rhéo-optiques.</i>	98
<i>II.2. Rhéologie non linéaire.</i>	100
II.2.1. Etude du régime transitoire - Identification d'un nouveau comportement non linéaire : l'oscillation entretenue.	101
II.2.2. Etude des oscillations en fonction du taux de cisaillement – identification de 2 régimes.	103
II.2.3. Analyse du plan (vitesse, gradient de vitesse).	105
II.2.4. Etude en géométrie plan-plan.	106
II.2.5. Analyse en termes d'instabilité de type "tumbling".	107
II.2.6. Confrontation avec l'instabilité oscillante lors de la transition de feuilletage.	107
II.2.7. Analyse en terme d'instabilités d'écoulement.	108

II.2.8. Etude du comportement transitoire en phase nématique ($T < T_{NI}$).	110
II.2.9. Etude du régime transitoire d'un PA ₄ CN de plus grande masse molaire.	111
II.2.10. Evolution des courbes d'écoulement en fonction de la température.	112
<i>II.3. Détermination de la conformation des chaînes sous cisaillement par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.</i>	<i>117</i>
II.3.1. Conformation de la chaîne du PA ₄ CN dans le plan (vitesse, axe neutre).	117
II.3.2 Conformation de la chaîne du PA ₄ CN dans le plan (vitesse, gradient de vitesse).	119
<u>Conclusions.</u>	121
Références bibliographiques.	123

Partie I. Description du PA₄CN – ses caractéristiques à l'équilibre.

Le polymère nommé PA₄CN appartient à la série des polymères en peigne à groupements terminaux cyano biphenyle synthétisés dès 1985 par G. Decobert et al. [1]. Ils seront ensuite systématiquement synthétisés en fonction de la longueur de l'espaceur en raison de la large variété de mésophases qu'ils présentent [2]. Le polymère possédant un espaceur de quatre méthyles (PA₄CN) ne présente qu'une phase nématique. L'étude de la conformation de la chaîne principale de ce polymère a montré qu'elle suivait une trajectoire parallèle au directeur nématique [3].

I.1. Synthèse organique.

La synthèse du monomère a été réalisée au Laboratoire Léon Brillouin et la polymérisation du monomère a ensuite été effectuée par Polymer Expert SA à Bordeaux par polymérisation radicalaire contrôlée afin d'obtenir différentes masses molaires avec un faible indice de polydispersité (I). Le polymère PA₄CN est constitué d'une chaîne principale de type polyacrylate, d'un espaceur comprenant 4 groupes méthylène et d'un mésogène de type 4-cyanodiphényl-4-oxy. La formule développée de ce polymère est représentée sur la figure 4.1.

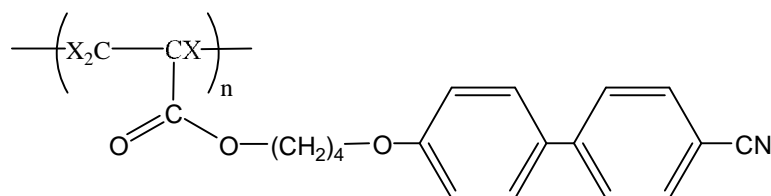
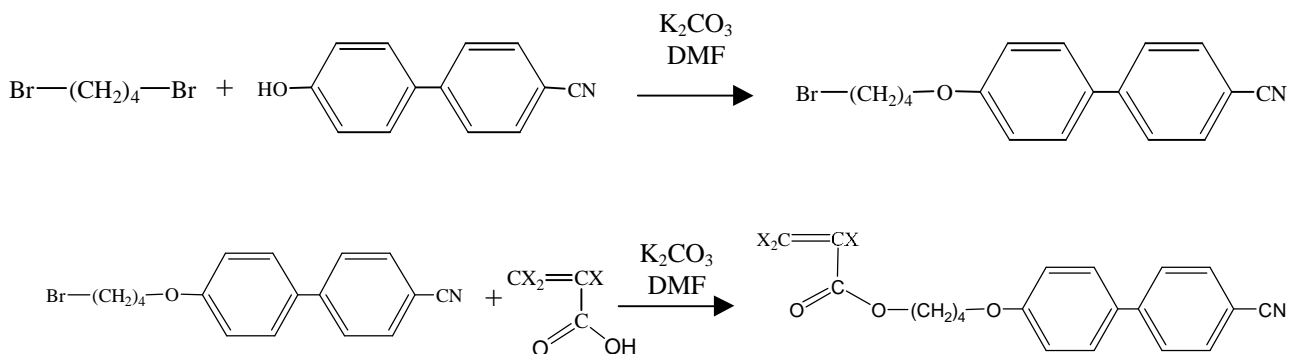


Figure 4.1. Formule développée du PA₄CN.

De même que pour le PMA-OCH₃, le X sur la chaîne principale représente soit un atome d'hydrogène soit un atome de deutérium selon les besoins de la DNPA.

Le détail de la synthèse est donné en Annexe C. Les étapes principales, identiques pour le monomère hydrogéné et deutérié, sont brièvement rappelées ici. Notons qu'il a fallu adapter la synthèse car la réaction classique d'addition avec le bromoalcool conduit à la formation de THF.

Le monomère est synthétisé suivant les deux étapes suivantes :



La première étape consiste en une substitution nucléophile du 1,4 dibromobutane qui constitue l'espaceur, sur le mésogène. Cela permet d'introduire une fonction brome dans cette molécule intermédiaire, sur laquelle on fait réagir l'acide acrylique (hydrogéné ou deutérié) générant ainsi la double liaison polymérisable.

La polymérisation radicalaire contrôlée est effectuée en masse avec un amorceur de type nitroxyle fourni par Atofina.

Cinq et six masses molaires différentes sont obtenues pour les polymères hydrogénés et deutériés respectivement. Les caractéristiques de ces différents polymères sont présentées dans les tableaux 4.1.

PA ₄ CN hydrogéné	
Mw (g/mol)	I
171 800	1.3
151 000	1.2
110 000	1.3
50 000	1.2
26 800	1.2

PA ₄ CN deutérié	
Mw (g/mol)	I
197 400	1.2
159 400	1.2
91 400	1.1
85 800	1.1
40 400	1.1
27 200	1.2

Tableau 4.1. Masse molaire moyenne en poids (Mw) et indice de polydispersité (I) des différents PA₄CN synthétisés.

Tous ces polymères présentent la même succession de mésophases suivante :

I (isotrope) – 116°C – N (nématique) – 30°C – état vitreux.

Notons enfin pour conclure cette partie que la nature des interactions locales est très différente dans le cas du PA₄CN et dans celui du PMA-OCH₃. La présence du groupement cyano qui porte un fort moment dipolaire donne une nature fortement polaire aux interactions caractérisant le PA₄CN. Au contraire, le PMA-OCH₃ ne présente que des interactions de type van der Waals et stériques.

1.2. Détermination de la conformation des chaînes par diffusion des neutrons aux petits angles.

Les expériences de DNPA ont été réalisées sur les cinq masses molaires disponibles. Le tableau 4.2 résume les fractions de polymères hydrogénés et deutériés utilisés pour les mélanges. Les indices de polydispersité étant très faibles, la masse molaire moyenne en poids du mélange est calculé suivant la formule suivante :

$$M_w = \frac{f_H M_H^2 + f_D M_D^2}{f_H M_H + f_D M_D}$$

$\langle M_w \rangle$	Φ_H	Φ_D
27 004	0.5	0.5
43 203	0.25	0.75
99 680	0.4	0.6
155 313	0.5	0.5
185 487	0.5	0.5

Tableau 4.2. Masses molaires moyennes en poids et proportions en poids des mélanges de chaînes hydrogénées et deutériées utilisées pour les expériences de DNPA.

On a vu, au chapitre 2, que l'intensité diffusée par un fondu de polymères hydrogénés et deutériés pouvait s'écrire de la manière suivante :

$$I_{HD}(q) = N\Phi_H\Phi_D(a_H - a_D)^2 P(q)$$

où N est le nombre de chaînes dans l'échantillon et où $P(q)$ est la fonction de diffusion intra-chaîne. Dans le domaine de Guinier, $P(q) = n^2(1-q^2R_g^2/3)$ avec n , le degré de polymérisation.

Lorsque $q \rightarrow 0$ on peut alors écrire l'intensité absolue diffusée par unité de volume de l'échantillon comme :

$$I_{HD}(0) = \Phi_H \Phi_D (a_H - a_D)^2 \rho_m n$$

avec $\rho_m = nN/V$ qui est le nombre de monomères par unité de volume.

On peut encore écrire que $I_{HD}(0) = (a_H - a_D)^2 \Phi_H \Phi_D \frac{\rho_{poly} N_A}{M_{mono}^2} M_w$

où M_w est la masse molaire moyenne en poids, N_A , le nombre d'Avogadro, M_{mono} , la masse molaire du monomère et ρ_{poly} , la masse volumique du polymère.

Les données de DNPA ont été traitées par le programme d'ajustement PXY (voir annexe B). La cohérence des résultats obtenus pour les différentes masses molaires est garantie par la loi de proportionnalité qui lie $I_{HD}(0)$ à $\Phi_H \Phi_D M_w$.

La figure 4.2 représente les rayons de giration des cinq masses molaires du PA₄CN dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur de la phase nématique en fonction de la température (valeurs obtenues sur des monodomains orientés sous champ magnétique).

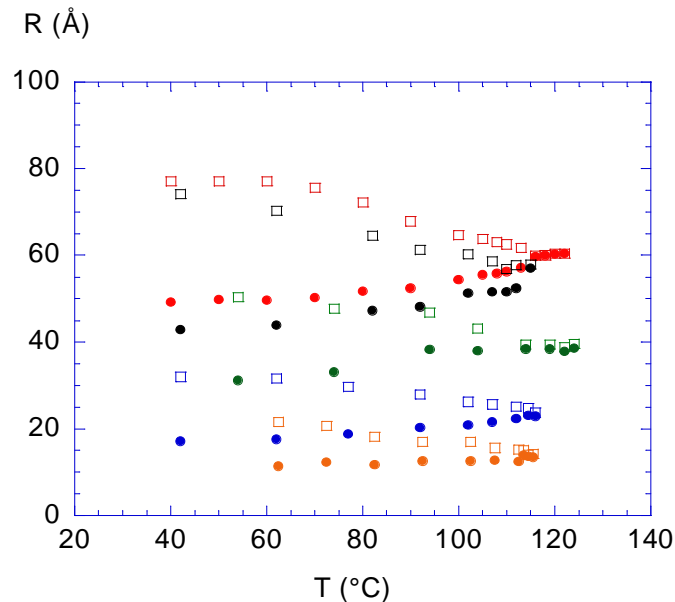


Figure 4.2. Evolution en fonction de la température des rayons de giration de la chaîne principale du PA₄CN dans la direction \parallel : parallèle (R_{\parallel}) et \perp : perpendiculaire au directeur (R_{\perp}), pour les différentes masse molaires de 185 000, 155 000, 100 000, 43 000, 27 000.

Dans la phase isotrope, les rayons de giration dans les deux directions étudiées sont confondus. La chaîne principale de polymère est globalement isotrope.

Dans la phase nématique, quelles que soient la masse molaire et la température, le rayon de giration de la chaîne principale est plus grand dans la direction parallèle au directeur \vec{n} que dans la direction perpendiculaire à \vec{n} . Le PA₄CN présente donc une conformation de type parallèle (ou N_{III}) dans sa phase nématique.

L'évolution des rayons de giration avec la masse molaire nous permet d'accéder à la statistique de la chaîne, et ce dans les deux directions parallèle et perpendiculaire au directeur.

La figure 4.3 représente l'évolution des rayons de giration dans la phase nématique (à T = 65°C) et dans la phase isotrope en fonction de la masse molaire du polymère.

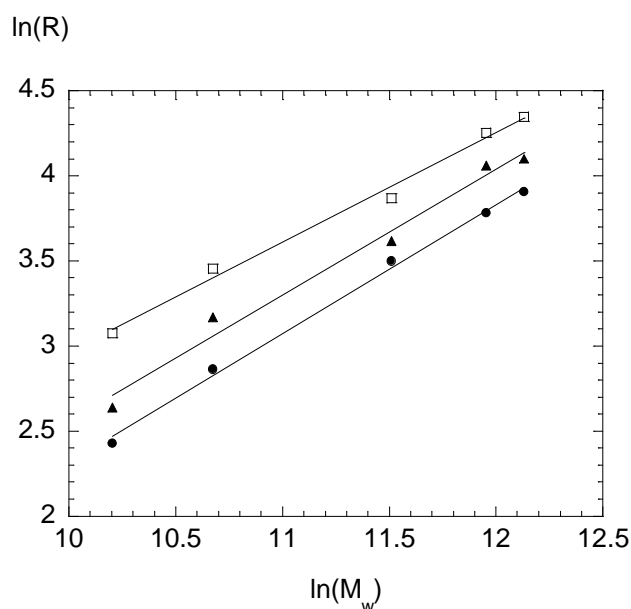


Figure 4.3. Variation des rayons de girations R_i : dans la phase isotrope et dans la phase nématique à T = 65°C, R_{\parallel} : dans la direction parallèle et R_{\perp} : perpendiculaire à \vec{n} en fonction de la masse molaire du PA₄CN.

Dans la phase isotrope, on a $R_i = 0.008M_w^{0.74 \pm 0.05}$. Cet exposant correspond à un comportement intermédiaire entre le comportement de type volume exclu (exposant 0.59) et celui de bâtonnet (exposant 1). Un comportement de type gaussien serait plutôt attendu en phase isotrope. C'est ce comportement qui a, en effet, été déterminé dans le cas d'un autre PCL ne présentant qu'une phase nématique étudié par Fourmaux-Demange et al. [4]. Une autre étude réalisée par Noirez et al. sur un polymère présentant cette fois des phases nématique et smectique (le PMA-OCH₃) révèle un exposant de 0.55 en phase isotrope, soit un comportement plus proche du volume exclu [5]. Remarquons cependant que les chaînes de

ces deux polymères possèdent une conformation de type perpendiculaire (N_I) en phase nématique. La nature des interactions locales conduisant à un couplage chaîne-mésogènes perpendiculaire ou ici parallèle a sans doute un rôle essentiel dans la statistique des chaînes. Il est donc peu fondé de tenter d'établir des lois d'échelle universelles dans le cas des PCL.

L'exposant trouvé de 0.74 avec le PA₄CN prouve que la chaîne principale de polymère n'est pas gaussienne dans la phase isotrope. Elle est au contraire, étirée dans son "halo" de mésogènes.

A 65°C, dans la phase nématique, l'évolution des rayons de giration avec la masse molaire est :

$$R_{//} = 0.03M_w^{0.64 \pm 0.03}$$

$$R_{\perp} = 0.005M_w^{0.76 \pm 0.03}$$

On retrouve, dans la phase nématique du PA₄CN, un comportement intermédiaire entre volume exclu et bâtonnet.

Dans le cas des polymères étudiés par Fourmaux-Demange et al. d'une part et par Noirez et al. d'autre part, en phase nématique, le rayon de giration dans la direction perpendiculaire à \bar{n} possède quasiment le même exposant que dans sa phase isotrope. Celui dans la direction parallèle à \bar{n} possède un exposant supérieur. Pour le PA₄CN, R_{\perp} suit approximativement la même loi de puissance avec la masse molaire que R_i . Par contre, $R_{//}$ évolue avec un exposant inférieur à celui de la phase isotrope. On a ici encore la preuve que la nature des interactions locales conduisant à un couplage chaîne-mésogènes parallèle ou perpendiculaire joue un rôle essentiel dans la statistique des chaînes.

1.3. Rhéologie linéaire.

De même qu'au chapitre précédent, il est nécessaire de déterminer les temps terminaux des polymères étudiés avant d'aborder leur comportement hors équilibre.

Toutes les mesures présentées sont réalisées dans le régime linéaire et seuls les polymères de masse molaire 85 800 et 197 400 sont étudiés. Les figures 4.4.a et b représentent les courbes maîtresses des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de la fréquence pour une déformation de 5% à la température de référence en phase isotrope de 125°C ($T-T_{NI} = \Delta T = 9^\circ\text{C}$).

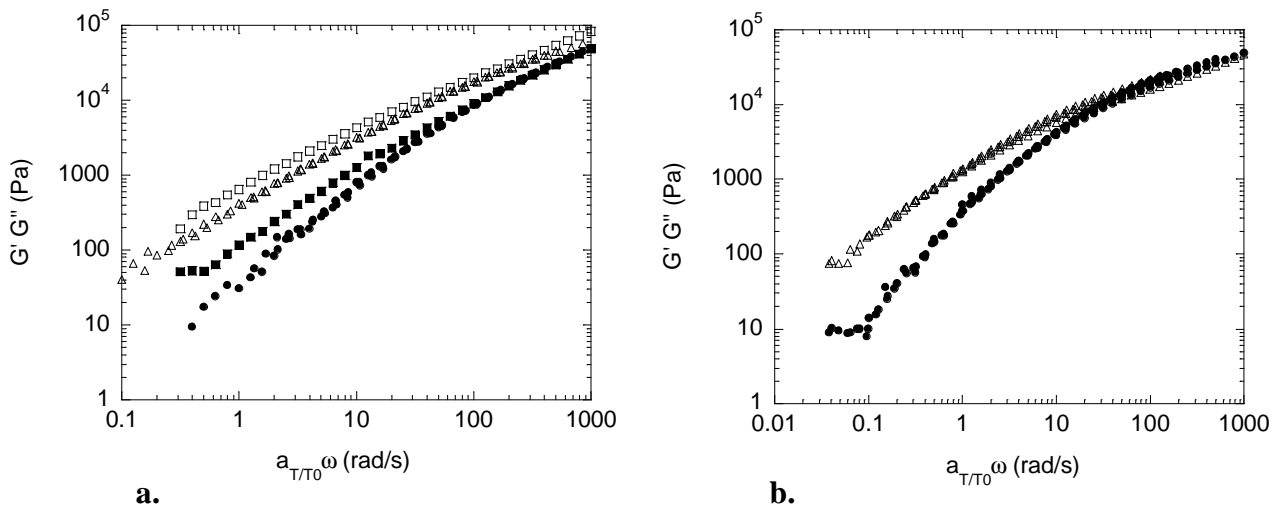


Figure 4.4. Courbes maîtresses représentant les modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de la fréquence à $T_0 = 125^\circ\text{C}$ du PA_4CN de masse molaire **a.** 85 800 g/mol et **b.** 197 400 g/mol. Sont représentés : \blacksquare : G' en phase nématique, \bullet : G'' en phase nématique, \square : G' en phase isotrope et \circ : G'' en phase isotrope.

Le PA_4CN de masse molaire 85 800 g/mol ne vérifie pas la superposition temps-température à travers la transition I-N. Le PA_4CN de masse molaire 197 400 g/mol a été étudié uniquement en phase isotrope. Les coefficients a_{T/T_0} dans la phase isotrope sont les mêmes pour les deux masses molaires étudiées. Ceci est cohérent avec le principe de cette superposition qui veut que tous les temps caractéristiques puissent être ramenés au temps élémentaire du monomère. On peut donc supposer que le PA_4CN ne respecte pas cette superposition temps-température à travers T_{NI} quelle que soit la masse molaire étudiée. Comme nous l'avons fait remarquer au chapitre précédent, certains auteurs vérifient cette superposition temps-température à travers T_{NI} [6,7] et d'autres non [8,9] sans que l'on ait bien déterminé les raisons d'un comportement ou d'un autre.

Dans la phase isotrope, les coefficients a_{T/T_0} suivent une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 138 kJ/mol comme le montre la figure 4.5. La valeur de l'énergie d'activation trouvée est très proche de celle caractérisant le PMA-OCH_3 . Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, dans tous les PCL étudiés où les coefficients a_{T/T_0} suivent une loi d'Arrhenius, les énergies d'activation sont toujours de cet ordre de grandeur [6, 7, 8, 9].

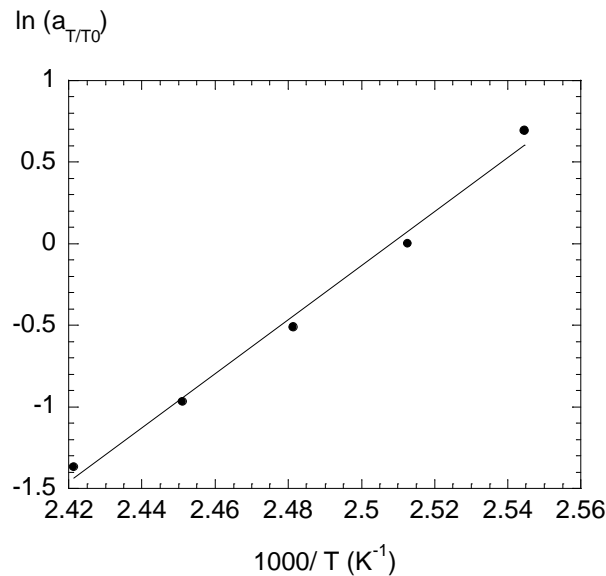


Figure 4.5. Evolution du logarithme des coefficients a_{T/T_0} en phase isotrope en fonction de l'inverse de la température. On obtient la relation linéaire suivante :
 $\ln(a_{T/T_0}) = -41.5 + 16500/T$.

Si on ne s'intéresse qu'à la courbe maîtresse caractérisant la phase isotrope (figure 4.4), on peut comme pour le PMA-OCH₃ distinguer deux régimes de fréquence. A basse fréquence, dans la zone terminale, G' varie toujours suivant ω^2 et G'' suivant ω . En zone de fréquences intermédiaires, on ne trouve toujours pas une évolution des modules suivant la racine de la fréquence mais plutôt une loi en $\omega^{0.58}$.

La méthode de Cole-Cole s'adaptant mieux à nos courbes que celle de Cole-Davidson, nous avons utilisé cette technique pour déterminer les temps terminaux des PA₄CN. La figure 4.6. représente la courbe maîtresse du diagramme de Cole-Cole du PA₄CN de masse molaire 197 400 g/mol à $T_0 = 125^\circ\text{C}$. La courbe Cole-Cole du PA₄CN de masse 85 800g/mol a une allure identique.

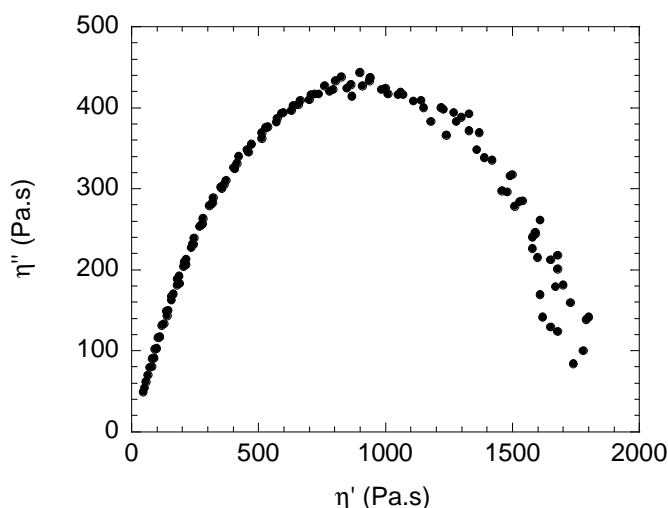


Figure 4.6. Diagramme Cole-Cole du PA₄CN de masse molaire 197 400 g/mol à T₀ = 125°C.

A 125°C, les temps terminaux déterminés par cette méthode de Cole-Cole sont très différents pour les deux masses molaires étudiées. En effet, le polymère de masse 85 800 a un temps terminal d'environ 3.10^{-2} s alors que la polymère de masse 197 400 a un temps terminal d'environ 0.3 s. Ces temps sont plus courts que ceux caractérisant le PMA-OCH₃ étudié dans le chapitre précédent. Cependant, ils sont toujours plus longs que le temps terminal attendu pour un polymère non enchevêtré, ce à quoi ils devraient correspondre puisque le PA₄CN ne présente pas de plateau caoutchoutique, même pour la plus grande masse molaire étudiée. La variation du temps terminal avec la masse molaire est de type $\tau_{\text{term}} \propto M_w^{2.76}$. Bien que cette évolution ne soit trouvée uniquement qu'à partir des deux masses étudiées, elle permet de vérifier que le comportement n'est pas celui de type Rouse.

On considérera donc, comme au chapitre 3, que ce temps peut correspondre à deux phénomènes :

- des chaînes connectées dans un amas,
- le couplage entre chaînes et mésogènes.

Partie II. Les propriétés dynamiques du PA₄CN.

II.1. Les propriétés rhéo-optiques.

L'étude rhéo-optique du PA₄CN a été réalisée dans la cellule de cisaillement Linkam. Il s'agit donc d'un cisaillement simple en géométrie plan-plan à taux de cisaillement imposé. Le plan d'observation est le plan (vitesse, axe neutre).

De même que pour le PMA-OCH₃, lorsqu'un cisaillement suffisamment important est appliqué à un échantillon de PA₄CN en phase isotrope, une biréfringence uniforme apparaît sous polariseurs croisés. L'intensité lumineuse transmise est maximale lorsqu'un des axes des polariseurs forme un angle de 45° avec la direction de la vitesse. Tout comme pour le PMA-OCH₃, la phase biréfringente obtenue sous cisaillement dans le cas du PA₄CN possède un axe préférentiel qui est celui de la vitesse. La phase biréfringente induite dans la phase isotrope du PA₄CN est identique à la phase nématique cisailée (à $T < T_{NI}$). Ce sont des phases uniformément biréfringentes et sans défauts. On peut donc, comme pour le PMA-OCH₃, déduire que le cisaillement induit, dans la phase isotrope, une phase nématique dont le directeur \bar{n} est parallèle à la vitesse.

Dans toutes les courbes présentées, l'axe d'un des polariseurs est placé à 45° de la direction de la vitesse. L'étude rhéo-optique quantitative portera essentiellement sur les propriétés non linéaires du polymère de masse molaire 85 800 et de polydispersité $I = 1.1$. La figure 4.7 représente la variation de la biréfringence en fonction du temps, en réponse à un taux de cisaillement de 30 s^{-1} à $\Delta T = 5^\circ\text{C}$.

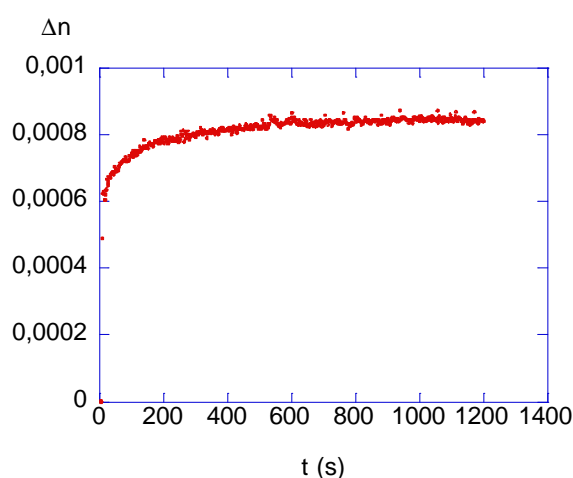


Figure 4.7. Evolution de la biréfringence en fonction du temps en réponse à un taux de cisaillement de 30 s^{-1} appliqué à un échantillon de PA₄CN de masse 85 800 à $\Delta T = 5^\circ\text{C}$.

La figure 4.7 indique la présence d'un régime transitoire de l'ordre de quelques centaines de secondes, soit un peu plus court que celui présenté par le polymère PMA-OCH₃. La relaxation de la biréfringence lorsque l'on arrête le cisaillement est très rapide, estimé à moins d'une seconde. Je ne montre pas cette courbe de relaxation qui présente peu d'intérêt dans la mesure où la résolution temporelle du programme d'acquisition est de l'ordre du temps de relaxation de la biréfringence. L'effet mémoire présenté dans le chapitre sur le PMA-OCH₃ (paragraphe II.1.2) est toujours présent et caractérisé, de même, par un temps de quelques minutes. Si un cisaillement est appliqué à un échantillon n'ayant pas eu ce temps de quelques minutes pour relaxer après un premier cisaillement, la valeur stationnaire de biréfringence (ou de contrainte) sera atteinte beaucoup plus rapidement. Nous avons conclu que ce temps correspondait à la relaxation des amas. Si les amas sont caractéristiques de tous les PCL, il n'est pas étonnant de retrouver ce temps dans le PA₄CN. Cela signifierait tout de même que le temps caractéristique des amas est peu dépendant de la nature des interactions locales puisqu'on retrouve le même ordre de grandeur pour ces temps caractérisant le PMA-OCH₃ et le PA₄CN.

La figure 4.8 présente la biréfringence en fonction du taux de cisaillement appliqué à un échantillon d'épaisseur 100 μm en régime stationnaire et à différentes températures.

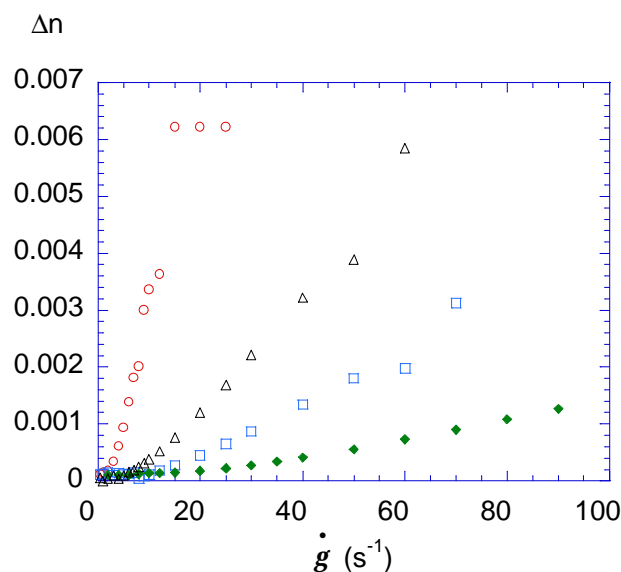


Figure 4.8. Evolution de la biréfringence d'un échantillon de PA₄CN de masse 85 800 en fonction du taux de cisaillement à \circ : $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, \triangle : $\Delta T = 3^\circ\text{C}$, \square : $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, \diamond : $\Delta T = 9^\circ\text{C}$.

A chaque température étudiée, aux faibles taux de cisaillement, la biréfringence reste à une valeur très faible proche du seuil de détection. A partir d'un taux de cisaillement critique, la biréfringence commence à croître approximativement linéairement avec le taux de cisaillement. Plus la température est élevée, plus ce taux de cisaillement critique est

important. Nous ne commenterons pas plus la dépendance de ce taux de cisaillement critique avec la température car cela sera discuté au paragraphe II.2.3 de ce chapitre. Pour la plus faible température étudiée ($\Delta T = 1^\circ\text{C}$), il existe un second taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence sature. Cette évolution correspond qualitativement aux courbes de biréfringence en fonction du taux de cisaillement, caractéristiques du PMA-OCH₃. La saturation de la biréfringence indique, en accord avec les précédentes interprétations, la conversion totale de la phase isotrope en phase nématique. Cependant, pour les autres températures ($T > T_{\text{NI}} + 1$), le second taux de cisaillement critique ne peut pas être atteint en raison des limites expérimentales imposées par la cellule de cisaillement et par le comportement du polymère qui est éjecté de la cellule à trop fort taux de cisaillement. On perçoit alors la différence du PA₄CN comparé au PMA-OCH₃, la croissance de la biréfringence avec le taux de cisaillement apparaît bien à partir d'un taux de cisaillement critique mais elle s'étend sur une gamme de taux de cisaillement beaucoup plus grands. De plus, dans le cas du PA₄CN, on remarque que plus la température est élevée, plus la croissance linéaire de la biréfringence avec le taux de cisaillement se fait avec une pente faible. Pour cette gamme de températures, la phase nématique semble ne pas parvenir à remplacer entièrement la phase isotrope d'où l'absence du deuxième taux de cisaillement critique. Cette hypothèse est facilement vérifiable en traçant les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. En effet, dans ce cas, un plateau de contrainte devrait apparaître à partir du premier taux de cisaillement critique et devrait perdurer jusqu'à des valeurs de taux de cisaillement correspondant à celles étudiées en rhéo-optique. Remarquons aussi que la valeur de la biréfringence à saturation à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ est de $6 \cdot 10^{-3}$ soit deux fois plus faible que pour le PMA-OCH₃. Cette valeur reste suffisamment élevée pour correspondre à une biréfringence de phase et non pas de chaînes étirées.

Nous avons également effectué des mesures de biréfringence en fonction du taux de cisaillement à différentes épaisseurs allant de 60 μm à 250 μm . Les courbes ne sont pas présentées car elles se superposent tout à fait, même à 60 μm . L'épaisseur ne joue donc aucun rôle (au delà de 60 μm) sur les propriétés rhéo-optiques de la transition isotrope-nématique.

II.2. Les propriétés rhéologiques non linéaires.

Les mesures de rhéologie non linéaire vont nous permettre de vérifier l'existence d'un plateau de contrainte dans les courbes d'écoulement. L'étude du régime transitoire est préalablement réalisée et montrera l'existence d'un nouveau type de comportement non linéaire : l'apparition d'oscillations temporelles entretenues de la contrainte. Nous comparerons ce régime oscillant avec diverses instabilités connues, l'influence de la température et de la masse molaire sur les paramètres caractérisant l'oscillation sera abordée

et une interprétation sera donnée. Enfin, nous analyserons l'évolution des courbes d'écoulement, dans le régime stationnaire, en fonction de la température. On rappelle que ces mesures sont réalisées en utilisant un rhéomètre à taux de cisaillement imposé.

II.2.1. Etude du régime transitoire - Identification d'un nouveau comportement non linéaire : l'oscillation entretenue.

La figure 4.9.a représente l'évolution de la contrainte avec le temps en réponse à différents taux de cisaillement appliqués à un échantillon de PA₄CN de masse 85 800, à $\Delta T = 6^\circ\text{C}$. La figure 4.9.b représente la courbe d'écoulement correspondante donnant la contrainte en fonction du taux de cisaillement dans le régime stationnaire à la même température, $\Delta T = 6^\circ\text{C}$.

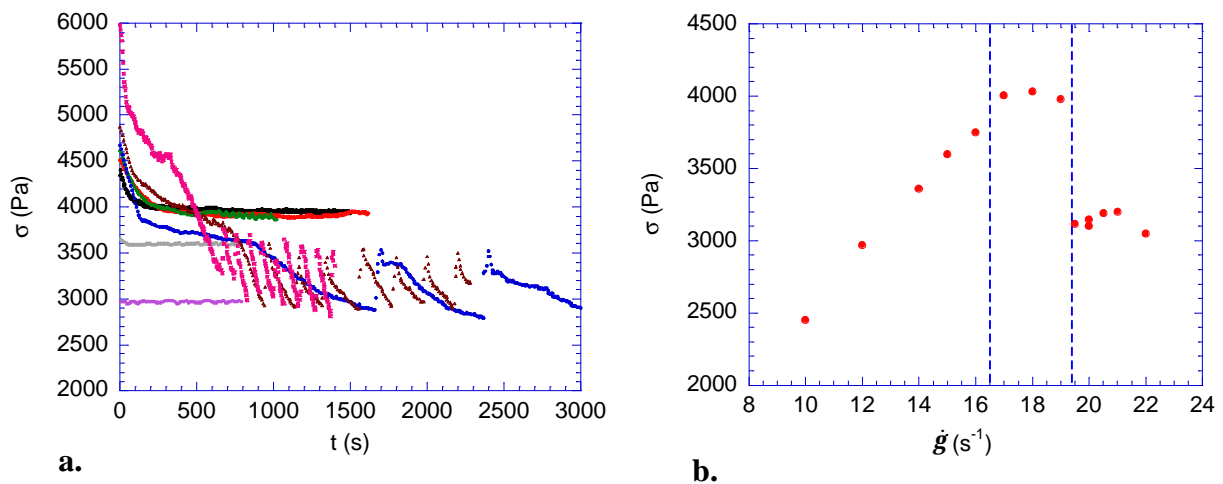


Figure 4.9.a Evolution de la contrainte en fonction du temps du PA₄CN de masse 85 800 à $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ en réponse à des taux de cisaillement de $\dot{\gamma} : 12\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 15\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 17\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 18\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 19\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 19.5\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 20\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 22\text{s}^{-1}$.
b. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement dans le régime stationnaire à la même température. Les valeurs rapportées au delà de $\dot{\gamma} = 19.5 \text{ s}^{-1}$ sont des valeurs moyennes sur l'oscillation.

Intéressons nous tout d'abord à la figure 4.9.a.

- Pour les plus faibles taux de cisaillement (12 et 15 s⁻¹), la contrainte résultante reste constante avec le temps. La phase isotrope a un comportement classique de liquide newtonien (régime I précédemment défini pour le PMA-OCH₃).
- Pour les taux de cisaillement de 17, 18, 19 s⁻¹, la contrainte présente un léger overshoot (d'autant plus important que le taux de cisaillement appliqué est élevé) puis décroît suivant

une exponentielle (en environ 500s) vers une valeur stationnaire identique pour ces trois taux de cisaillement ($\cong 4000$ Pa). Ces trois taux de cisaillement différents définissent donc un plateau de contrainte (régime II du PMA-OCH₃).

- A partir de $\dot{g} = 19.5 \text{ s}^{-1}$, le comportement de la contrainte devient très différent : l'overshoot est toujours présent, cependant, suite à celui-ci, la contrainte décroît vers une valeur inférieure à la valeur de la contrainte au plateau définie par les trois taux de cisaillement précédents. De plus, après cette décroissance, un comportement oscillant entretenu de la contrainte apparaît. On remarque que ces oscillations ne sont pas symétriques; on peut alors définir deux temps dans l'oscillation. Un temps long (τ_1) pendant lequel la contrainte décroît et un temps court (τ_2) pendant lequel la contrainte augmente. En réponse aux taux de cisaillement de 20 et 22s⁻¹, la contrainte évolue suivant la même description que précédemment. En première approximation, le temps long, τ_1 diminue quand le taux de cisaillement augmente et le temps court τ_2 semble indépendant du taux de cisaillement appliqué. Nous verrons un peu plus loin l'évolution de ces deux temps. Notons aussi que l'amplitude des oscillations reste constante dans la gamme de taux de cisaillement étudiée sur la figure 4.9.a.

Sur la figure représentant la courbe d'écoulement (4.9.b), on identifie à partir des plus faibles taux de cisaillement la branche correspondant à la phase isotrope, le plateau de contrainte puis la chute brutale de contrainte. Les valeurs de contrainte rapportées au delà de cette chute correspondent à la valeur moyenne de la contrainte sur une oscillation. Cette valeur moyenne de contrainte reste constante dans tout l'intervalle de taux de cisaillement étudié ici (comme on peut aussi le constater sur la figure 4.9.a), redessinant ainsi un nouveau plateau de contrainte.

A plus haute température, un comportement analogue est identifié, seuls les taux de cisaillement critiques et la largeur du plateau semblent évoluer. La figure 4.10.a représente la contrainte en fonction du temps en réponse à différents taux de cisaillement, pour un écart à la température de transition de: $\Delta T = 19^\circ\text{C}$. La figure 4.10.b correspond à la courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement en régime stationnaire déterminée pour ce même écart à la température de transition.

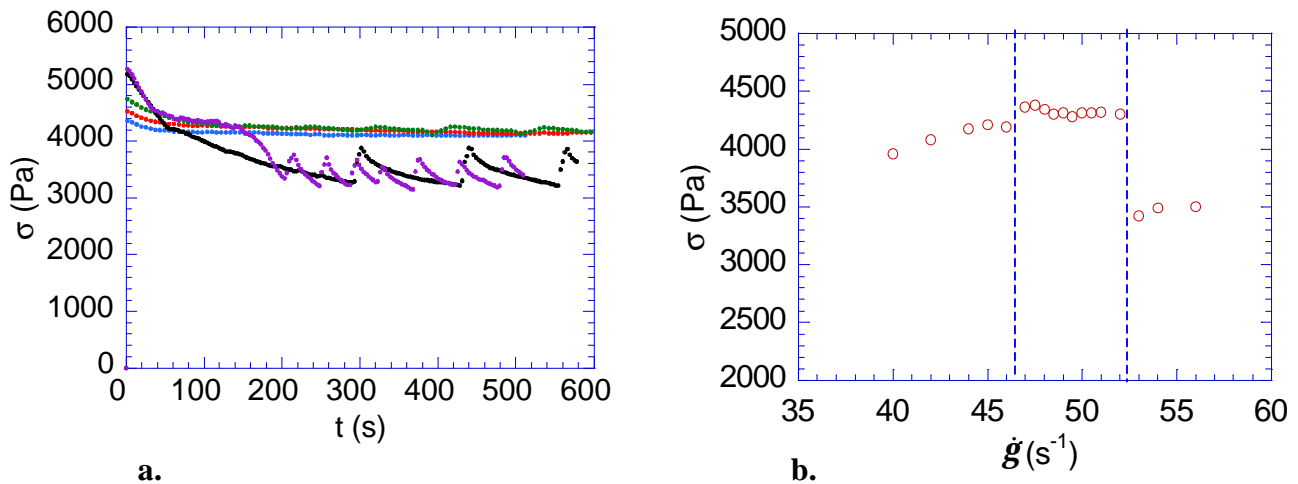


Figure 4.10.a. Evolution de la contrainte en fonction du temps à $\Delta T = 19^\circ\text{C}$ en réponse à des taux de cisaillement de $\dot{\gamma} : 46\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 48\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 50\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 53\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma} : 54\text{s}^{-1}$.
b. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement dans le régime stationnaire à la même température. Les valeurs correspondant à $\dot{\gamma} > 52 \text{ s}^{-1}$ sont moyennées sur une oscillation.

Sur ces deux figures, le comportement non linéaire apparaît à partir de 46 s^{-1} . En effet, pour des taux de cisaillement compris entre 46 et 52 s^{-1} , on distingue sur la figure 4.10.b l'existence d'un plateau de contrainte. Sur la figure 4.10.a, on vérifie que la contrainte suit l'évolution déjà observée en réponse à un taux de cisaillement situé sur le plateau : elle subit un léger overshoot puis décroît jusqu'à sa valeur stationnaire. Pour des taux de cisaillement supérieurs à 52 s^{-1} , après un overshoot suivi d'une décroissance, la contrainte oscille de manière non amortie. La forme des oscillations et la dépendance des deux temps τ_1 et τ_2 avec le taux de cisaillement sont semblables à celles trouvées à $\Delta T = 6^\circ\text{C}$.

II.2.2. Etude des oscillations en fonction du taux de cisaillement – identification de 2 régimes.

L'apparition d'oscillations non amorties est un phénomène inattendu et non explicable sur la seule base d'une transition hors équilibre du premier ordre. La stabilité de l'oscillation en température et la valeur très grande de la période devant les paramètres d'asservissement montrent qu'il ne s'agit pas d'un artefact expérimental mais bien d'un phénomène dû aux propriétés physiques de l'échantillon. Etudions l'influence du taux de cisaillement sur les caractéristiques de l'oscillation. La figure 4.11.a représente les oscillations de la contrainte en fonction du temps pour le cas du PA₄CN de masse 85 800, à $\Delta T = 6^\circ\text{C}$, pour des taux de cisaillement supérieurs à ceux correspondant à la figure 4.9.

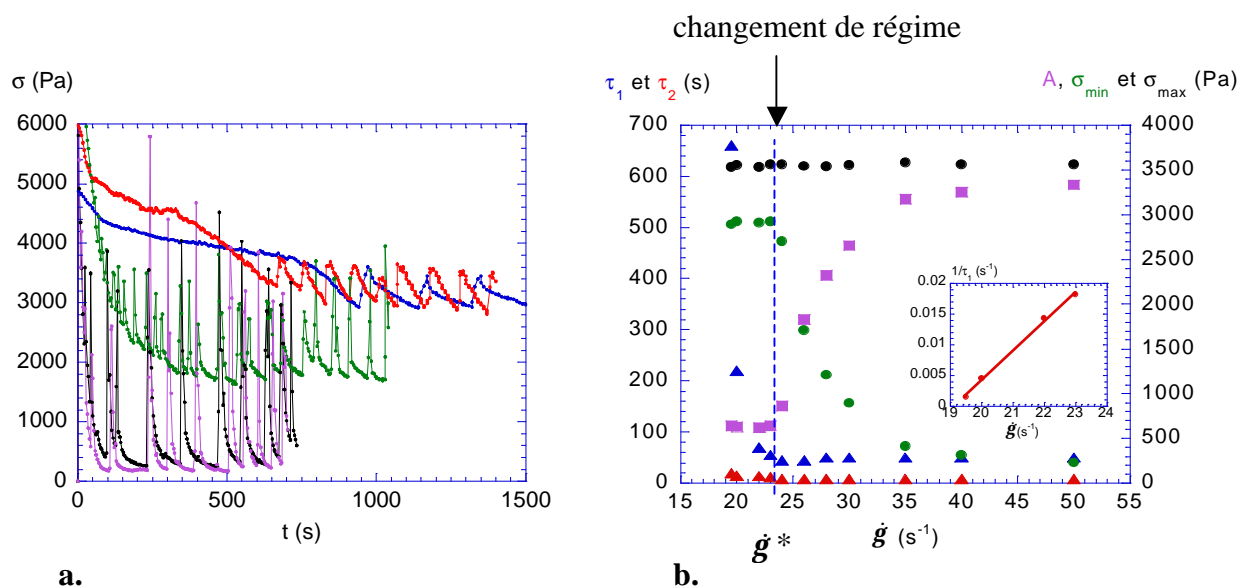


Figure 4.11.a. Evolution de la contrainte en fonction du temps en réponse à des taux de cisaillement de \bullet : 20, \bullet : 22, \bullet : 26, \bullet : 40, \bullet : 50 s^{-1} à $\Delta T = 6^\circ C$.
b. Evolution en fonction du taux de cisaillement des temps τ_1 et τ_2 , de l'amplitude A et des contraintes \bullet : maximale (σ_{max}) et \bullet : minimale (σ_{min}) définissant l'oscillation à $\Delta T = 6^\circ C$. En insert est représenté $1/\tau_1$ en fonction de \dot{g} pour un taux de cisaillement compris entre 19.5 et 23 s^{-1} .

Pour les taux de cisaillement précédemment étudiés, $19 < \dot{g} < 22 s^{-1}$ (figure 4.9.a), nous avons constaté l'invariance de l'amplitude des oscillations. Seule la période des oscillations (et plus précisément, le temps long τ_1) variait avec le taux de cisaillement. La figure 4.11.a nous indique qu'il existe un second régime en taux de cisaillement ($\dot{g} > \dot{g}^*$) pour lequel ce n'est plus la période qui varie avec le taux de cisaillement mais l'amplitude. La figure 4.11.b montre l'évolution des deux temps τ_1 et τ_2 définissant l'oscillation ainsi que l'amplitude (A) de l'oscillation et les valeurs de σ_{max} (contrainte maximale pendant l'oscillation) et σ_{min} (contrainte minimale pendant l'oscillation) en fonction du taux de cisaillement à $\Delta T = 6^\circ C$.

Dans le premier régime de taux de cisaillement ($19 < \dot{g} < 23 s^{-1}$), le temps court τ_2 , σ_{min} , σ_{max} et donc l'amplitude de l'oscillation (A) sont indépendants du taux de cisaillement. Au contraire, le temps τ_1 diminue fortement lorsque le taux de cisaillement est augmenté. Remarquons que dans ce premier régime, $1/\tau_1$ varie linéairement avec le taux de cisaillement à partir d'un nouveau taux de cisaillement critique (insert de la figure 4.11.b). Cette relation révèle le caractère "élastique" du premier régime de taux de cisaillement. En effet, si les oscillations correspondent à une succession de déformations données et de relaxations, σ_{min} et σ_{max} restent constants et seul le temps pendant lequel se fait cette déformation (τ_1) varie avec le taux de cisaillement.

Pour $\dot{\gamma} > 23 \text{ s}^{-1}$, on peut définir un second régime oscillant. Ce régime se caractérise par une conservation des temps τ_1 et τ_2 ainsi que de la valeur σ_{\max} et par une diminution de la valeur seuil de la contrainte σ_{\min} (d'où une augmentation de l'amplitude de l'oscillation).

II.2.3. Analyse du plan (vitesse, gradient de vitesse).

Avant d'essayer de comprendre à quel phénomène physique correspondent ces oscillations de contrainte, nous avons cherché à savoir si l'oscillation de contrainte pouvait correspondre à une oscillation de biréfringence. On rappelle qu'aucune variation périodique de la biréfringence n'a été observée dans le plan (vitesse, axe neutre) dans toute la gamme de taux de cisaillement étudié (paragraphe II.1). Une photographie de l'interstice de la cellule permettant l'observation du plan (vitesse, gradient de vitesse), entre polariseurs croisés, remplie de polymère PA₄CN de masse 85 800 à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ soumis à un cisaillement de 6.5 s^{-1} est donnée sur le figure 4.12.

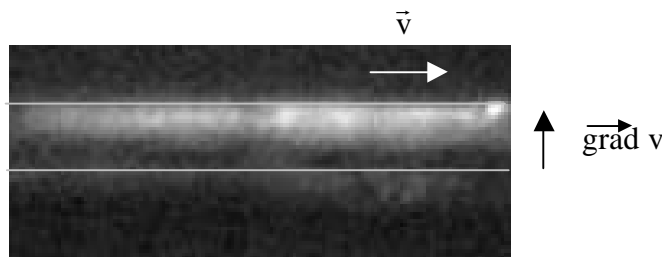


Figure 4.12. Photographie de la répartition de la biréfringence obtenue entre polariseurs croisés dans le plan (vitesse, gradient de vitesse) pour le polymère PA₄CN de masse 85 800 soumis à un cisaillement de 6.5 s^{-1} à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Les bords de la cellule de cisaillement sont visualisés en gris car ils sont difficiles à distinguer du fond noir.

Deux bandes de biréfringences différentes sont identifiables sur la figure 4.12. La bande biréfringente apparaît à partir d'un taux de cisaillement de 6 s^{-1} et remplit toute la cellule pour un taux de cisaillement de 9 s^{-1} . Aucune oscillation de la biréfringence n'est observable ni dans la zone de coexistence ni à plus haut régime. Ces taux de cisaillement montrant la coexistence des phase isotrope et nématique sont du même ordre de grandeur que ceux caractérisant le plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement du PA₄CN de masse 85 800 à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. L'apparition des bandes correspond à un intervalle de taux de cisaillement de 3 s^{-1} alors que le plateau de contrainte est plus étroit (1 s^{-1}). Compte tenu des différences entre les cellules de cisaillement utilisées dans les deux expériences, on peut associer le plateau de contrainte à l'apparition de la phase nématique induite sous forme d'une bande en phase isotrope. Les oscillations de contrainte doivent donc apparaître seulement une fois que

la phase nématique remplit entièrement la cellule. De plus, tant que la phase nématique n'est pas entièrement induite, le système est plutôt susceptible d'utiliser l'énergie fournie par le cisaillement pour achever d'induire la phase nématique avant d'induire un autre type de transition.

II.2.4. Etude en géométrie plan-plan.

Les mesures de biréfringence d'écoulement ayant été réalisées dans une cellule de type plan-plan, nous avons voulu vérifier que les oscillations de contrainte n'étaient pas dues à la géométrie cône-plan. La figure 4.13. représente la contrainte en fonction du temps en réponse à différents taux de cisaillement appliqués à un échantillon de PA₄CN de masse 85 800 à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ placé dans une cellule plan-plan de 12mm.

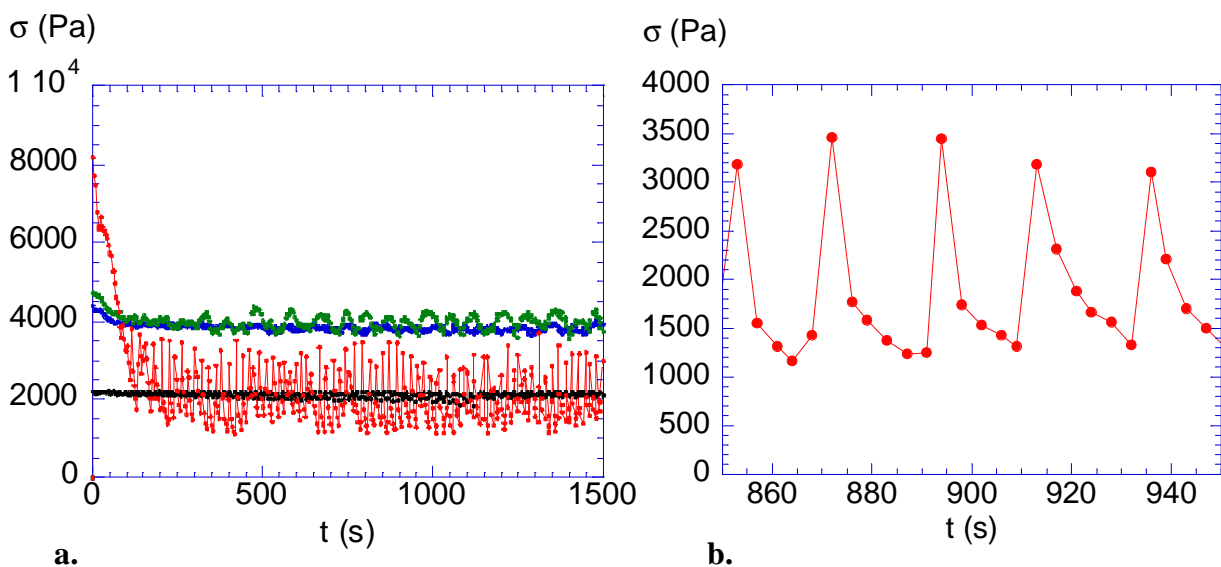


Figure 4.13.a. Evolution temporelle de la contrainte du PA₄CN de masse 85 800 à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ dans une cellule plan-plan en réponse aux taux de cisaillement de •: 10, •: 20, •: 25, •: 35 s⁻¹. **b.** agrandissement sur quelques périodes de la courbe à 35 s⁻¹.

On remarque que les oscillations sont toujours présentes à partir d'un taux de cisaillement critique dans cette géométrie. Le taux de cisaillement n'étant pas constant dans une cellule plan-plan, le comportement du système est moyenné sur l'ensemble des taux de cisaillement. Ceci explique la forme plus irrégulière et moins asymétrique des oscillations et pourquoi l'amplitude des oscillations varie continûment avec le taux de cisaillement imposé (absence du premier régime de taux de cisaillement). Nous n'irons pas plus loin dans l'étude du PA₄CN dans la cellule plan-plan. En effet, cette cellule n'est pas appropriée à l'étude de propriétés hors équilibre de part la non-uniformité du profil de vitesse au sein de la cellule. La

comparaison entre les deux géométries de cisaillement a permis de tester la stabilité du phénomène oscillatoire, nous indiquant qu'il s'agit probablement d'une profonde modification propre au comportement non-linéaire de l'échantillon et non pas d'instabilités générées par la géométrie de la cellule.

II.2.5. Analyse en termes d'instabilité de type "tumbling".

Les oscillations apparaissent après le plateau de contrainte. Elles sont donc caractéristiques de la phase nématique induite. La première idée pour expliquer ces oscillations de contrainte serait d'invoquer une phase nématique dite "tumbling". Un régime "tumbling" correspond au comportement sous cisaillement d'une phase nématique dans laquelle les mésogènes tournent autour de l'axe neutre dans le plan de l'écoulement (voir figure 1.7.1). Cependant, aussi bien théoriquement [10] qu'expérimentalement [11], un régime "tumbling" donne lieu à des oscillations amorties dans le temps. Ceci n'est pas le cas de nos oscillations qui restent stables dans le temps, au moins dans la limite de temps étudiée de 4000s.

II.2.6. Confrontation avec l'instabilité oscillante lors de la transition de feuilletage.

A.S. Wunenburger et al. [12] ont rapporté l'existence d'oscillations entretenues du taux de cisaillement en fonction du temps dans l'étude de phases lamellaires sous contrainte de cisaillement. Ces phases lyotropes peuvent évoluer sous cisaillement en vésicules multilamellaires non ordonnées puis ordonnées (transition de feuilletage). La courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement est constituée de deux branches correspondant chacune à une phase de vésicules ordonnées et désordonnées respectivement et séparées par un plateau de contrainte. Cette allure de courbe correspond tout à fait à celle que l'on a obtenue lors de l'étude du PMA-OCH₃. Cependant le plateau de contrainte n'est pas significatif de bandes de cisaillement dans le cas étudié par Wunenburger et al. mais plutôt d'une bistabilité. En effet, dans ce cas, la courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement, effectuée à contrainte imposée, révèle une hystérèse. Lorsque la contrainte appliquée à l'échantillon se situe dans la courbe d'hystérèse, le taux de cisaillement résultant oscille de manière entretenue entre les deux valeurs caractérisant les deux branches précédemment définies. Une étude de diffusion de la lumière réalisée simultanément aux mesures rhéologiques prouve que le système de vésicules multilamellaires s'oriente et se désoriente en continu avec les oscillations du taux de cisaillement.

Dans le cas du PA₄CN, nous n'avons pas pu mettre en évidence une deuxième branche dans la courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement. De plus, cette courbe est reproductible et ne présente pas de courbe d'hystérèse si elle est réalisée dans le régime stationnaire. Enfin, les deux états par lesquels passe le système lors de l'oscillation (définis

par le haut et le bas de l'oscillation de viscosité) ne sont jamais les mêmes suivant le taux de cisaillement, alors qu'ils restent à peu près constants dans le cas du système étudié par Wunenburger et al. Il semblerait donc qu'on ne puisse pas expliquer les oscillations de contrainte du PA₄CN par un phénomène de bistabilité.

II.2.7. Analyse en terme d'instabilités d'écoulement.

Des instabilités d'écoulement de natures variées peuvent survenir lors d'un cisaillement. Une revue de références est donnée par Larson, concernant les milieux viscoélastiques [13] et par Oswald et Pieranski concernant les nématiques [14]. La plupart de ces instabilités d'écoulement ont lieu au sein même du fluide. Si l'on considère que l'un de ces types d'instabilité est à l'origine des oscillations temporelles de contrainte que nous avons obtenues, on devrait s'attendre à ce que la biréfringence de l'échantillon sous cisaillement présente ces mêmes types d'oscillations. Or cela ne semble pas être le cas, la biréfringence ne présente pas d'oscillations en fonction du temps, avec le dispositif expérimental utilisé, et est homogène sur toute la fenêtre d'observation.

Larson [13] met en évidence des instabilités d'écoulement, propres à des solutions concentrées, enchevêtrées ou bien à des fondus, qui se produisent non plus en volume mais sur une surface. Ces instabilités sont les phénomènes de fractures ou de glissement-adhésion. Les fractures induites par cisaillement ont été révélées expérimentalement dans des gels [15] et plus récemment dans un système viscoélastique : les polymères téléchéliques [16]. Dans ce dernier système, le temps viscoélastique du réseau est fini, ce qui permet la cicatrisation de la fracture. Cependant, pour donner lieu à un phénomène oscillatoire, il faut que la fracture se forme et se cicatrise au cours du temps, sous cisaillement, ce qui n'est pas le cas dans les travaux précités. Le phénomène de type glissement-adhésion a été beaucoup étudié dans les milieux granulaires [17] mais est aussi caractéristique de bien d'autres milieux [18]. Sous l'action d'un cisaillement continu, le système adhère puis glisse alternativement. Il en résulte une oscillation temporelle non amortie de la contrainte. Généralement, le temps associé au processus d'adhésion est plus lent que celui de glissement. La forme des oscillations est donc bien asymétrique mais inversée par rapport aux oscillations de contrainte observées dans le cas du PA₄CN. Le mécanisme de glissement-adhésion est le plus souvent caractéristique d'interfaces solide-solide. Cependant, dans le cas du PA₄CN, l'interface est constituée d'un solide et d'un fondu de polymère. Les propriétés viscoélastiques du polymère influent sur le phénomène de glissement-adhésion pour une telle interface. L'interprétation des oscillations que nous allons donner est reliée au phénomène de glissement-adhésion d'un fondu de polymère sur une surface solide [19].

Si on considère que les oscillations de contrainte apparaissent une fois que la phase nématique est induite, le milieu doit être considéré comme un milieu homogène. Le

comportement oscillatoire de la contrainte du PA₄CN dans le premier régime de taux de cisaillement est caractéristique d'une déformation élastique du milieu homogène. Il existe donc des pseudos nœuds d'enchevêtrement dans le système pour lui conférer ce caractère élastique. Ces nœuds expliquent aussi l'ordre de grandeur des temps τ_1 et τ_2 qui sont très lents. Une interprétation possible est la suivante : **les oscillations de contrainte sont dues à une déformation progressive et finie de chaînes entre ces "nœuds" élastiques suivie d'un glissement entraînant une relaxation du milieu.** La valeur maximale de contrainte atteinte dans l'oscillation (σ_{\max}) correspond à l'état initial avant déformation. La contrainte résultante durant l'élongation diminue progressivement. Cette élongation n'est possible que jusqu'à une valeur seuil de déformation (correspondant à une certaine contrainte, σ_{\min}), à partir de laquelle les chaînes relaxent, d'où une augmentation de la contrainte. Cette hypothèse explique l'allure dissymétrique des oscillations et la présence des deux temps. Le temps court τ_2 correspond à la relaxation des chaînes connectées induisant une augmentation de la contrainte. La déformation étant constante, le temps de relaxation est indépendant du taux de cisaillement. Le temps long τ_1 , pendant lequel la contrainte diminue, correspond au temps d'étirement des chaînes connectées. On comprend ainsi le comportement élastique des oscillations dans le premier régime de taux de cisaillement. La contrainte est indépendante de la vitesse de déformation mais est directement proportionnelle à la déformation, qui reste constante dans ce premier régime, d'où l'invariance de σ_{\min} et σ_{\max} avec le taux de cisaillement. La déformation étant constante, le temps pendant lequel se fait la déformation (τ_1) est inversement proportionnelle au taux de cisaillement relatif au taux de cisaillement critique à partir duquel ce régime apparaît. L'hypothèse d'une déformation élastique du milieu semble donc valable pour expliquer les oscillations de contrainte dans le premier régime de taux de cisaillement.

Dans le second régime de taux de cisaillement, les temps τ_1 et τ_2 sont indépendants du taux de cisaillement, par contre, la contrainte σ_{\min} est d'autant plus faible que le taux de cisaillement appliqué à l'échantillon est élevé. Un phénomène autre que la déformation des chaînes connectées doit être pris en compte pour expliquer l'évolution des différents paramètres du second régime de taux de cisaillement. L'hypothèse que nous proposons dans ce second régime est l'intervention de glissement à la paroi simultanément à la déformation. Si pour $\dot{\mathbf{g}} > \dot{\mathbf{g}}^*$, on suppose qu'un glissement de l'échantillon sur la paroi de la cellule de cisaillement a lieu, le taux de cisaillement ressenti par l'échantillon est inférieur au taux de cisaillement appliqué : $\dot{\gamma}_{\text{appliqué}} = \dot{\gamma}_{\text{ressenti}} + \dot{\gamma}_{\text{glissement}}$. Si ce glissement induit que le taux de cisaillement ressenti par l'échantillon est $\dot{\mathbf{g}}^*$ et si on considère de plus que la déformation du milieu reste constante, on doit bien avoir conservation de τ_1 et une valeur σ_{\min} inférieure à

la valeur minimale de la contrainte dans le premier régime de taux de cisaillement pour prendre en compte le glissement.

Les oscillations de contrainte correspondent donc, suivant notre hypothèse, à une déformation élastique du milieu et apparition de glissement simultanément à la déformation dans le second régime de taux de cisaillement.

II.2.8. Etude du comportement transitoire en phase nématique ($T < T_{NI}$).

La figure 4.14 présente le régime transitoire de la contrainte en réponse à différents taux de cisaillement dans la phase nématique du PA₄CN de masse 85 800, à $\Delta T = -2^\circ\text{C}$.

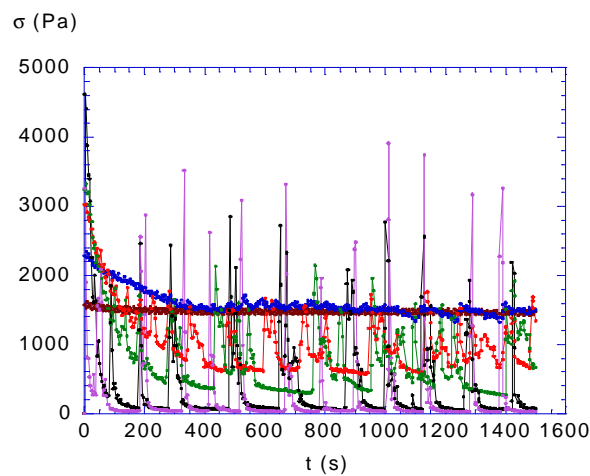


Figure 4.14. Evolution temporelle de la contrainte dans la phase nématique du PA₄CN à $\Delta T = -2^\circ\text{C}$ en réponse à des taux de cisaillement de \bullet : 4, \bullet : 6, \bullet : 8, \bullet : 10, \bullet : 20, \bullet : 30s^{-1} .

Pour des taux de cisaillement supérieurs à 5 s^{-1} , des oscillations de la contrainte avec le temps apparaissent. Ce phénomène oscillant existe donc aussi dans la phase nématique cisillée à $T < T_{NI}$, ce qui démontre bien qu'on assiste à un comportement propre à la phase nématique, induite ou réelle, et donc indépendant de la transition isotrope-nématique induite sous cisaillement. Dans la phase nématique, le comportement des oscillations est un peu différent. Le régime élastique n'existe plus, seul le second régime persiste. Les temps τ_1 et τ_2 restent constants tandis que l'amplitude des oscillations augmente avec le taux de cisaillement. Le temps τ_2 est toujours de 10 s environ alors que τ_1 correspond à 110 s, soit une valeur supérieure à celle mesurée en phase nématique induite (50s). Le glissement intervient dès que la déformation du milieu a lieu. C'est le taux de cisaillement critique à partir duquel intervient le glissement ($\dot{\mathbf{g}}^*$) qui fixe la valeur de τ_1 . Il est donc logique de retrouver un temps τ_1 différent à $T < T_{NI}$ et à $T > T_{NI}$.

On notera enfin que la valeur maximale de contrainte dans les oscillations reste constante dans la phase induite alors qu'elle augmente avec le taux de cisaillement dans la phase nématique à $T < T_{NI}$. Ceci devrait signifier que l'état initial du système, avant déformation, varie avec le taux de cisaillement dans la phase nématique à $T < T_{NI}$ alors qu'il restait constant dans la phase nématique induite. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent, grâce à la DNPA, que la chaîne de polymère s'étire de plus en plus avec le taux de cisaillement appliqué dans la phase nématique à $T < T_{NI}$. Au contraire, dans la phase nématique induite, l'anisotropie de la chaîne reste constante quelque soit le taux de cisaillement appliqué à l'échantillon. Il convient donc de vérifier si ce résultat est conservé dans le cas du PA₄CN, ce qui sera fait au paragraphe II.3. de ce chapitre.

II.2.9. Etude du régime transitoire d'un PA₄CN de plus grande masse molaire.

La figure 4.15 représente le régime transitoire de la contrainte d'un échantillon de PA₄CN de masse 197 400 à $\Delta T = 17^\circ\text{C}$.

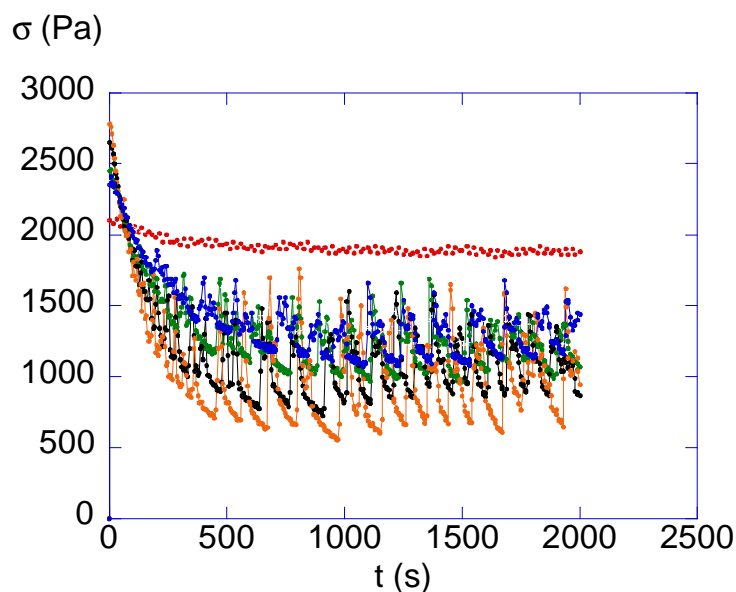


Figure 4.15. Evolution temporelle de la contrainte du PA₄CN de masse 197 400 à $\Delta T = 17^\circ\text{C}$ en réponse aux taux de cisaillement de \bullet : 4, \bullet : 4.6, \bullet : 5, \bullet : 5.5, \bullet : 6 s^{-1} .

L'évolution temporelle de la contrainte du PA₄CN de masse 197 400, dans sa phase isotrope, en réponse à différents taux de cisaillement est similaire à celui du PA₄CN de masse 85 800. Les deux régimes de taux de cisaillement sont toujours présents à $T > T_{NI}$ dans l'étude du PA₄CN de masse 197 400, bien que le premier régime soit très réduit comparé à celui du polymère de masse 85 800. Seule la valeur que prend le temps long τ_1 dans le deuxième

régime de taux de cisailment diffère. τ_1 correspond à une valeur de 80 s dans le cas du PA₄CN de plus grande masse, donc plus élevée que pour le polymère de masse 85 800 ($\tau_1 = 50$ s). La valeur de ce temps τ_1 étant fixée par la valeur de $\dot{\mathbf{g}}^*$, il est cohérent que la valeur de τ_1 soit différente pour les deux polymères. Le temps de relaxation τ_2 est par contre similaire pour les deux masses de PA₄CN étudiées, ce qui signifierait que la longueur de chaîne entre nœuds d'enchevêtrement dans la phase nématique induite (nécessaires à la déformation élastique du système) est la même pour les deux masses étudiées.

II.2.10. Evolution des courbes d'écoulement en fonction de la température.

Etudions maintenant plus en détail l'évolution des courbes d'écoulement avec la température. Les figures 4.16 a et b représentent les courbes de contrainte et de viscosité en fonction du taux de cisailment dans le régime stationnaire du PA₄CN de masse 85 800 à différentes températures.

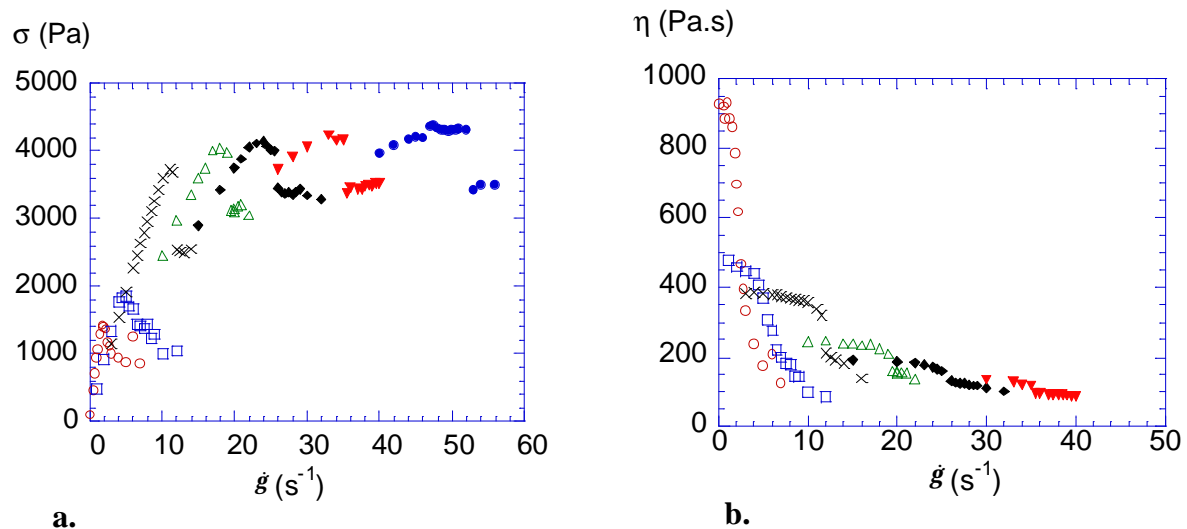


Figure 4.16. Evolution **a.** de la contrainte et **b.** de la viscosité du PA₄CN de masse 85 800 en fonction du taux de cisailment en régime stationnaire à \circ : $\Delta T = -6$, \square : $\Delta T = -1$, \times : $\Delta T = 1$, \triangle : $\Delta T = 6$, ∇ : $\Delta T = 9$, \blacktriangledown : $\Delta T = 14$ et \bullet : $\Delta T = 19^\circ\text{C}$.

Intéressons nous tout d'abord à la figure 4.16.a. Dans la phase isotrope, à chaque température étudiée, on identifie le régime newtonien à faible taux de cisailment puis un plateau de contrainte. Ce plateau est d'autant plus large que la température est élevée et caractérise l'apparition d'une phase nématique induite sous cisailment via la formation de bandes. Une brusque chute de contrainte a lieu à la fin de ce plateau de contrainte. Cette chute de contrainte est caractérisée par l'apparition d'oscillations entretenues dans les courbes de

contrainte en fonction du temps. Dans toutes les courbes de la figure 4.16, la valeur de contrainte dans le cas des oscillations est la valeur moyenne de la contrainte sur une oscillation. A $T < T_{NI}$, le plateau de contrainte n'existe plus mais la chute de contrainte est toujours présente. Comme nous l'avons dit précédemment, ce résultat est très intéressant car il confirme que les oscillations sont caractéristiques d'un comportement en phase nématique et sont donc postérieures à la transition isotrope-nématique induite sous cisaillement. La figure 4.16.b révèle une rhéofluidification du système dès le début du plateau de contrainte, due à l'apparition de la phase nématique induite. La viscosité continue de diminuer avec le taux de cisaillement après le plateau de contrainte, en accord avec la valeur de contrainte moyenne constant dans le premier régime d'oscillations. Dans la phase nématique, la chute de viscosité est aussi due au glissement.

Comparaison des courbes d'écoulement en rhéologie et en biréfringence.

Comparons le taux de cisaillement critique à partir duquel commence le plateau dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement avec celui correspondant à l'augmentation de biréfringence dans les courbes de rhéo-optique. Ces taux de cisaillements sont de 11.5, 17, 22 et 47 s^{-1} respectivement à $\Delta T = 1, 6, 9$ et $19^\circ C$ dans les courbes d'écoulement et de 3, 13, 25 et 50 s^{-1} respectivement à $\Delta T = 1, 5, 9$ et $19^\circ C$ dans les courbes de biréfringence. Compte tenu de la différence de géométrie des cellules utilisées dans les deux types d'expériences et de l'incertitude sur la détermination de ce taux de cisaillement critique, ces résultats sont cohérents. Ils correspondent aussi aux temps terminaux déterminés par les mesures viscoélastiques. Les courbes viscoélastiques vérifient la superposition temps-température dans la phase isotrope du PA₄CN, les coefficients a_{T/T_0} suivant une loi d'Arrhenius. L'inverse des taux de cisaillement critiques (correspondant au début des plateaux de contrainte) doivent donc, eux aussi, suivre une loi d'Arrhenius, ce qui est représenté sur la figure 4.17.

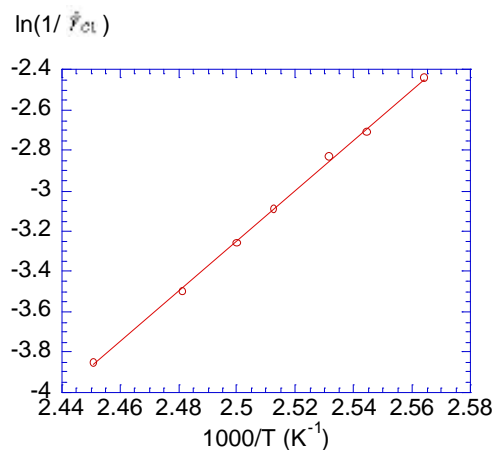


Figure 4.17. Evolution de $\ln(1/\dot{\gamma}_{c1})$ en fonction de $1/T$ suivant une relation linéaire :
 $\ln(1/\dot{\gamma}_{c1}) = -34.5 + 13500 / T$.

Le taux de cisaillement critique à partir duquel apparaît le plateau de contrainte suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 115 kJ/mol et correspond aux temps terminaux déterminés par les mesures viscoélastiques. L'origine de la création de la phase nématique induite semble donc être la même que pour le PMA-OCH₃.

Les oscillations de contrainte ayant été interprétées par l'intermédiaire d'un glissement, la surface solide utilisée va influencer sur le comportement du polymère. Ce comportement oscillant étant propre à la phase nématique induite et la surface lors des mesures de biréfringence (du verre non traité) étant différente de celle de la rhéologie (de l'aluminium), il est difficile de comparer les courbes d'écoulement issues de la rhéologie et des mesures de biréfringence au delà du premier taux de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_{c1}$). Les courbes de biréfringence (Figure 4.8) ne révèlent pas de taux de cisaillement critique correspondant à une saturation de la biréfringence, sauf pour la température la plus proche de T_{NI}. Cette évolution peut être interprétée de deux manières différentes.

- Supposons d'abord que la nature de la surface d'adhésion ne change pas le comportement du polymère. Il faut alors supposer que la déformation des chaînes connectées n'influe pas sur le paramètre d'ordre de la phase nématique induite. Lors des mesures de biréfringence, l'incrément du taux de cisaillement est assez élevée. Puisque le plateau de contrainte s'étend sur un très court intervalle de taux de cisaillement, il est possible que, dans les courbes de biréfringence, on passe directement de la phase paranématique à la phase nématique induite sans pouvoir discerner le régime de coexistence. Il semblerait alors que l'augmentation de la biréfringence du PA₄CN avec le taux de cisaillement ne soit pas due à une croissance de la phase nématique au sein de la phase isotrope mais plutôt à une

augmentation progressive du paramètre d'ordre de la phase nématique induite. Ce qui expliquerait une rhéofluidification de la phase nématique induite.

- Supposons que la phase nématique induite n'adhère pas de la même manière sur le verre et sur l'aluminium. Il se peut alors qu'un phénomène de glissement sur le verre limite l'extension de la phase nématique induite dans la phase isotrope. L'augmentation de biréfringence avec le taux de cisaillement correspond alors bien à la croissance de la phase nématique induite mais se fait sur un intervalle de taux de cisaillement beaucoup plus grand qu'en rhéologie. Des expériences de rhéologie sur des surfaces traitées pourraient permettre de distinguer ces deux comportements.

Etude d'un PA₄CN de masse molaire plus élevée - évolution de la contrainte au plateau avec la température.

La figure 4.18 représente les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement pour un échantillon de PA₄CN de masse 197 400 à différentes températures.

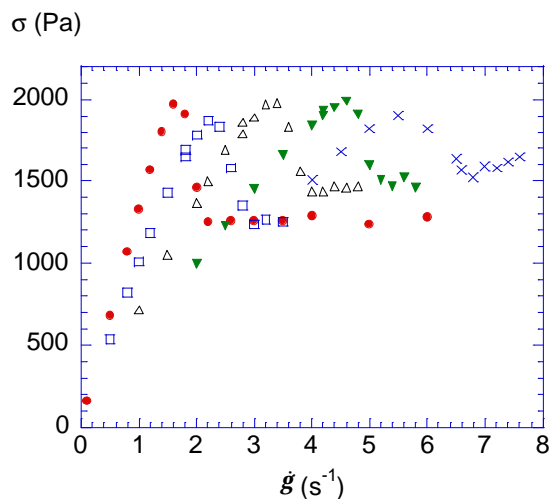


Figure 4.18. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement dans le cas du PA₄CN de masse 197 400 à ? : $\Delta T = 2^\circ\text{C}$, ? : $\Delta T = 7^\circ\text{C}$, ? : $\Delta T = 12^\circ\text{C}$, ? : $\Delta T = 17^\circ\text{C}$, x : $\Delta T = 22^\circ\text{C}$.

Ces courbes ont une allure tout à fait similaire à celle des courbes de la figure 4.16 correspondant au PA₄CN de plus faible masse. Nous ne commenterons donc pas en détail ces courbes mais ferons remarquer deux points.

Sur la courbe 4.16.a, la valeur de la contrainte au plateau, à $T > T_{NI}$, semble augmenter légèrement avec la température. Cependant, sur la figure 4.18, la valeur de contrainte au plateau reste constante avec la température. On peut extrapoler de ces courbes une barre d'erreur sur la valeur de contrainte au plateau (de 5%) et on se rend alors compte que l'augmentation de cette valeur suggérée par le figure 4.16 entre dans cette barre d'erreur.

La conformation de type parallèle adoptée par les chaînes du PA₄CN en phase nématique à l'équilibre (paragraphe I.2) est la conformation caractéristique d'une phase nématique dans laquelle les fluctuations smectiques sont absentes ou négligeables. On a montré que c'est la conformation qu'adopte, dans la phase nématique induite, les chaînes du PMA-OCH₃ (présentant une conformation N_I à l'équilibre). Nous pouvons donc supposer que les chaînes de PA₄CN conserveront la conformation N_{III} dans la phase nématique induite. Cela sera d'ailleurs vérifié dans la partie suivante. Contrairement à l'hypothèse de compensation avancée au paragraphe II.2.4 du chapitre 3, il n'est plus question de saut de potentiel à franchir pour changer de conformation lors de la transition hors équilibre du PA₄CN. Or, la valeur de contrainte au plateau reste constante avec la température pour ce polymère. On peut donc en déduire que ce n'est pas le couplage chaîne-mésogènes qui est à l'origine de la valeur constante de la contrainte au plateau. Cette valeur de contrainte au plateau pourrait plutôt être significative de la taille de l'amas qui varie très faiblement avec la température [20]. De plus, si on compare la valeur de contrainte au plateau pour les deux masses de PA₄CN étudiées, on remarque qu'elle est de 4100 Pa pour la masse de 85 800 et de 2000 Pa pour la masse de 197 400. Soit un rapport correspondant bien au rapport des masses molaires. Il est possible que la taille de l'amas soit proportionnelle à la taille du polymère, ce rapport est alors en accord avec l'hypothèse de l'existence d'amas. Cette interprétation implique que le temps terminal déterminé par les mesures viscoélastiques correspond au temps caractéristique des chaînes dans un amas et enfin, que la transition I-N est induite sous cisaillement par l'intermédiaire de la déformation d'une composante élastique (amas ?) du matériau.

Le second point que je voulais souligner est que pour le PA₄CN de masse 197 400, les taux de cisaillement critiques de début de plateau dans les courbes de la figure 4.18, correspondent bien, aussi, aux temps terminaux déterminés par les mesures viscoélastiques (voir paragraphe I.3). Si ces temps terminaux correspondent bien aux chaînes dans les amas, il est logique que ces temps soient plus longs pour une chaîne plus longue, ce qui est bien retrouvé ici.

Afin de compléter cette étude du PA₄CN hors équilibre, il est intéressant d'étudier la conformation de la chaîne principale dans la phase nématique induite.

II.3. Détermination de la conformation des chaînes sous cisaillement par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.

II.3.1. Conformation de la chaîne du PA₄CN dans le plan (vitesse, axe neutre).

La DNPA va nous permettre de déterminer la conformation de la chaîne principale de polymère. Etudions tout d'abord les propriétés de cette chaîne sous cisaillement dans la phase isotrope et dans le plan (vitesse, axe neutre). Pour cela, la cellule de cisaillement utilisée est la cellule de Couette (chapitre 2, paragraphe III.3). La figure 4.19 représente l'évolution des chaînes principales du PA₄CN de masse 100 000, sous cisaillement en phase isotrope.

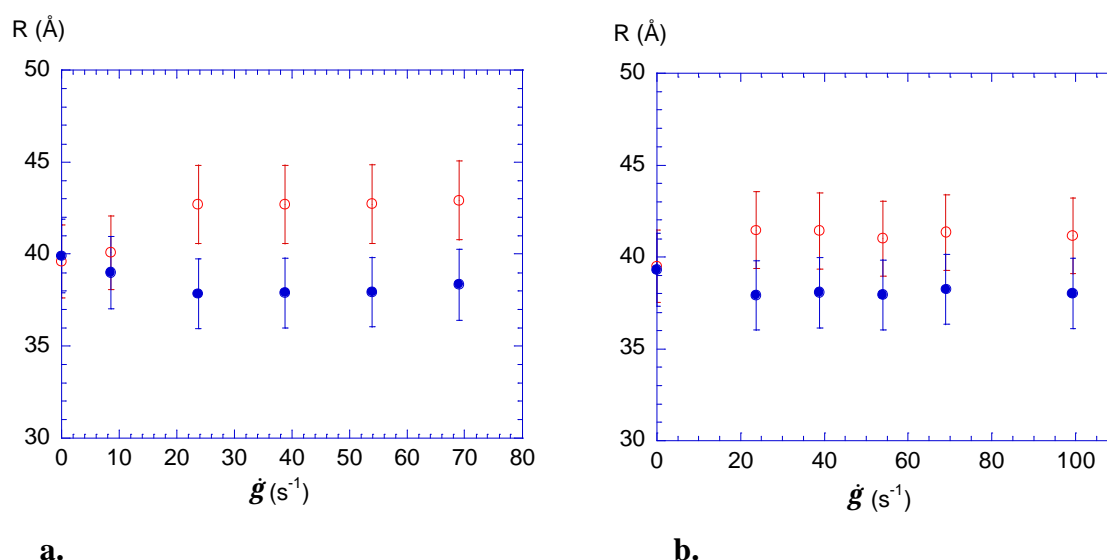


Figure 4.19. Evolution des rayons de giration de la chaîne principale du PA₄CN de masse 100 000 en fonction du taux de cisaillement imposé, dans la phase isotrope, **a.** à $\Delta T = 1^\circ C$ et **b.** à $\Delta T = 5^\circ C$, \circ : suivant la direction de la vitesse, \bullet : suivant l'axe neutre.

A $\Delta T = 1^\circ C$, la chaîne au repos est globalement isotrope. Soumise à un cisaillement de $8.5 s^{-1}$, l'extension de la chaîne devient plus importante suivant la direction de la vitesse que suivant l'axe neutre mais l'anisotropie est encore faible (de 3%). Au delà de cette valeur, il existe un taux de cisaillement critique à partir duquel la chaîne principale garde une anisotropie constante (de valeur 12%). Ce taux de cisaillement critique est compris entre $8.5 s^{-1}$ et $22 s^{-1}$. Cette gamme de taux de cisaillement correspond aux taux de cisaillement caractérisant le plateau de contrainte dans les courbes rhéologiques de contrainte en fonction du taux de cisaillement. L'anisotropie de la chaîne est donc caractéristique de la phase nématique induite. Le taux de cisaillement de $8.5 s^{-1}$ serait alors situé sur le plateau, donc dans

la partie biphasique, ce qui explique la plus faible anisotropie à ce taux de cisaillement. Il est intéressant de remarquer que l'anisotropie des chaînes reste constante avec le taux de cisaillement dans la phase nématique induite et ceci même lors de l'apparition des oscillations de contrainte. Ce résultat concorde avec l'hypothèse d'une déformation du milieu constante (indépendante du taux de cisaillement) pour expliquer les oscillations de contrainte.

On peut vérifier sur la figure 4.19.b, à une température différente, en phase isotrope, que l'anisotropie des chaînes reste constante avec le taux de cisaillement dans la phase nématique induite. Remarquons aussi que l'anisotropie (de 8%) est plus faible à $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, comparée à la valeur de 12% caractéristique de la phase nématique induite à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$.

La figure 4.20 représente l'anisotropie des chaînes principales du PA₄CN de masse 185 000, toujours dans le même plan de cisaillement, dans sa phase isotrope et dans sa phase nématique.

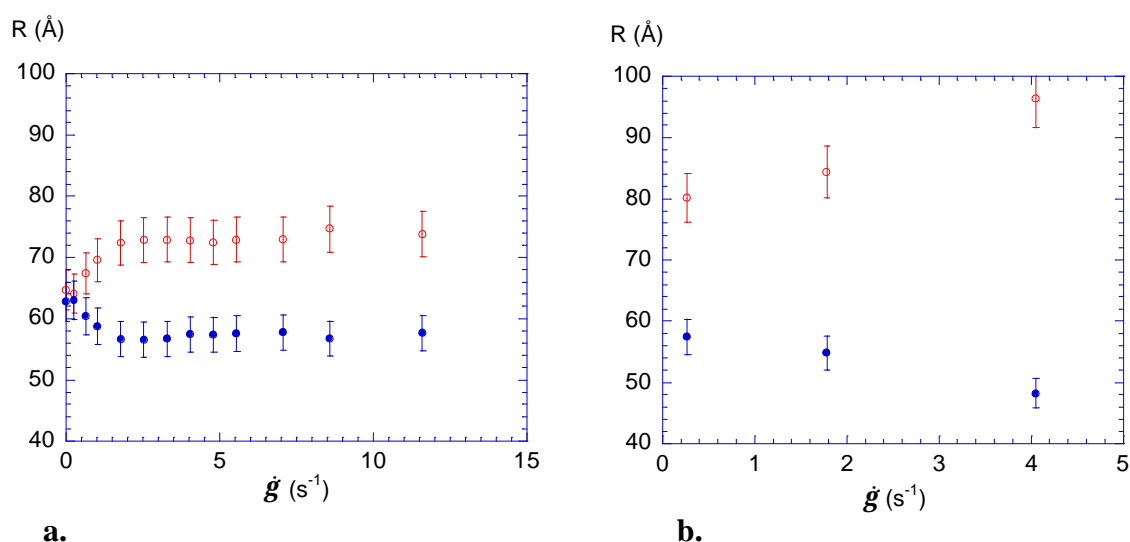


Figure 4.20. Evolution des rayons de giration de la chaîne principale du PA₄CN de masse 185 000 en fonction du taux de cisaillement, **a.** dans la phase isotrope à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ et **b.** dans la phase nématique à $\Delta T = -2^\circ\text{C}$, \circ : dans la direction de la vitesse, \bullet : dans la direction de l'axe neutre.

De même que pour le PA₄CN de masse 100 000, dans la phase isotrope, à partir d'un certain taux de cisaillement (ici 0.7 s^{-1}), la chaîne principale est davantage allongée suivant la direction de la vitesse (fig 4.20.a). A partir de 2 s^{-1} , le taux d'anisotropie caractéristique de ces chaînes garde une valeur constante de 25%. L'anisotropie du PA₄CN de masse 185 00 est plus élevée que celle caractérisant le PA₄CN de masse 100 000 à ΔT équivalent, ce qui est logique

puisque la chaîne est plus longue. Les taux de cisaillement de 0.7 et 1 s⁻¹ correspondent aux valeurs de taux de cisaillement caractérisant le plateau de contrainte dans les courbes d'écoulement. On peut alors considérer que l'anisotropie mesurée à ces taux de cisaillement ne caractérise qu'une partie de l'échantillon (la phase nématique induite au sein de la biphasé) d'où de plus faibles valeurs d'anisotropie.

Dans la phase nématique (fig. 4.20.b), il existe une anisotropie de la chaîne principale dès le plus faible taux de cisaillement imposé. Cette anisotropie augmente progressivement avec le cisaillement. On a la preuve ici que la phase nématique induite a des propriétés différentes de la phase nématique à $T < T_{NI}$, ce qui avait déjà été souligné lors de l'étude du PMA-OCH₃. Ce résultat permet peut-être aussi d'expliquer la différence de comportement entre la phase nématique et la phase nématique induite lors des oscillations. En effet, la valeur maximale atteinte par la contrainte lors des oscillations reste constante dans le cas de la phase nématique induite alors qu'elle augmente avec le taux de cisaillement imposé dans la phase nématique à $T < T_{NI}$. Ceci est certainement à rapprocher du fait que l'anisotropie des chaînes en phase nématique à $T < T_{NI}$ évolue avec le taux de cisaillement imposé, ce qui n'est pas le cas en phase nématique induite.

Dans le plan (vitesse, axe neutre), la chaîne de polymère est allongée dans le sens de la vitesse, que cela soit dans la phase nématique induite ou dans la phase nématique à $T < T_{NI}$. Les mesures de biréfringence sous cisaillement nous ont montré que le directeur de la phase nématique est orienté suivant la direction de la vitesse. La conformation de la chaîne principale dans la phase nématique induite et dans la phase nématique sous cisaillement est donc toujours de type parallèle. Ce résultat n'est pas très surprenant étant donné que la conformation de la chaîne dans la phase nématique à l'équilibre est initialement parallèle.

II.3.2. Conformation de la chaîne du PA₄CN dans le plan (vitesse, gradient de vitesse).

Essayons maintenant d'étudier le comportement de la chaîne principale dans le plan (vitesse, gradient de vitesse). Ceci est possible en utilisant la cellule de cisaillement, transparente aux neutrons, décrite au chapitre 2, paragraphe III.3. La figure 4.21 représente la variation des rayons de giration de la chaîne principale dans ce dernier plan, caractéristique du PA₄CN de masse 185 000, sous cisaillement, dans la phase isotrope et dans la phase nématique.

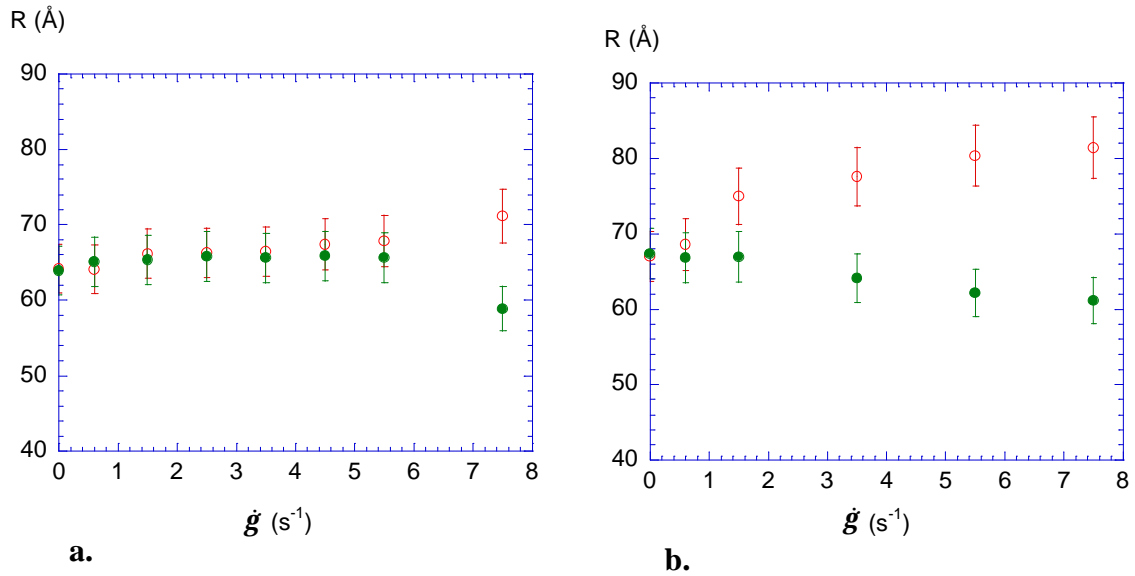


Figure 4.21. Evolution des rayons de giration de la chaîne principale du PA₄CN de masse 185 000 en fonction du taux de cisaillement imposé, **a.** en phase isotrope à $\Delta T = 5^\circ C$ et **b.** en phase nématique à $\Delta T = -2^\circ C$, \circ : dans la direction de la vitesse, \bullet : dans la direction du gradient de vitesse.

Dans la phase isotrope, la figure 4.21.a, nous indique que la chaîne principale reste globalement isotrope jusqu'à un taux de cisaillement d'au moins $3.5 s^{-1}$. Pour les taux de cisaillement supérieurs à cette valeur, une anisotropie de la chaîne apparaît. Et on remarque que dans ce plan aussi, la chaîne principale est davantage allongée suivant la direction de la vitesse.

Pour les taux de cisaillement de 4.5 et $5.5 s^{-1}$, l'anisotropie reste très faible puis devient beaucoup plus significative pour le plus haut taux de cisaillement appliqué (de $7.5 s^{-1}$). Le nombre de points expérimentaux caractéristiques de la phase nématique induite n'est malheureusement pas suffisant pour savoir si l'anisotropie reste constante dans la phase nématique induite (les deux points de faible anisotropie seraient alors sur le plateau) ou bien si cette anisotropie varie avec le taux de cisaillement imposé. La seule conclusion que nous pouvons déduire de cette courbe est qu'il existe bien une anisotropie de la chaîne dans le plan (vitesse, gradient de vitesse) en phase nématique induite. De plus, cette anisotropie possède un léger angle de tilt de l'ordre de 12° . Cet angle correspond à l'angle que prend habituellement le directeur d'une phase nématique de type "flow-aligning" sous cisaillement.

Enfin, la chaîne principale dans la phase nématique à $T < T_{NI}$, sous cisaillement, adopte le comportement attendu : une anisotropie est présente dès le plus faible cisaillement imposé et cette anisotropie augmente avec le taux de cisaillement (figure 4.20.b). L'angle de tilt est dans cette phase aussi de l'ordre de 12° .

Conclusions.

Une transition isotrope-nématique induite sous cisaillement est mise en évidence dans l'étude du PA₄CN. Cette transition hors équilibre est caractérisée par un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Ce plateau est analysé comme étant la signature d'une transition du premier ordre (en analogie avec l'équilibre) qui semble reliée à l'apparition de la phase nématique induite sous forme de bandes dans la phase isotrope. Ces bandes de biréfringences différentes ont été directement observées dans le plan (vitesse, gradient de vitesse). La transition isotrope-nématique hors équilibre observée lors de l'étude du PA₄CN possède donc les mêmes caractéristiques que celle du PMA-OCH₃. Quelle que soit la température, l'inverse du taux de cisaillement critique à partir duquel la transition s'effectue semble davantage correspondre au temps terminal déterminé par les mesures viscoélastiques qu'à des temps de vie de fluctuations prétransitionnels.

Une particularité de la transition isotrope-nématique hors équilibre des PCL est que la valeur de la contrainte au plateau dans les courbes d'écoulement est indépendante de la température. De plus, la DNPA nous a permis de vérifier que les chaînes du PA₄CN conservent, dans la phase nématique induite, la conformation de type parallèle (N_{III}) qui caractérise sa phase nématique à l'équilibre. La valeur de contrainte constante au plateau ne peut donc plus être interprétée par l'intermédiaire d'un saut de potentiel nécessaire à un changement de conformation de la chaîne entre la phase nématique à l'équilibre et la phase nématique induite. La valeur de contrainte constante au plateau est alors difficilement explicable dans l'hypothèse d'un milieu homogène. On peut donc en conclure que l'hypothèse de l'existence d'amas ou de parties élastiques est la plus probable. La valeur de contrainte au plateau est alors reliée aux caractéristique de cette composante élastique qui est apparemment très faiblement dépendante de la température dans l'intervalle de températures ici étudiées. Le temps terminal est alors analysé comme caractérisant des chaînes connectées dans cet ensemble. La phase nématique serait alors induite dans la phase isotrope via la déformation de cette élasticité et non pas par un couplage direct du cisaillement et des fluctuations d'orientation.

Nous avons aussi mis en évidence l'apparition d'oscillations temporelles entretenues de la contrainte à des taux de cisaillement pour lesquels la phase nématique induite a entièrement remplacé la phase isotrope. Ces oscillations sont caractérisées par deux temps, un temps long (τ_1) pendant lequel la contrainte décroît et un temps court (τ_2) correspondant à la remontée de la contrainte. Dans un premier régime de taux de cisaillement, les contraintes maximale et minimale lors de l'oscillation sont indépendantes du taux de cisaillement appliqué, ainsi que le temps court τ_2 . Par contre le temps long τ_1 est inversement proportionnel au taux de cisaillement (relatif au taux de cisaillement critique caractérisant le début de ce premier régime). Les oscillations, dans ce régime de taux de cisaillement, sont interprétées par une succession de déformations élastiques et de relaxations du fondu suite à

un glissement. Dans un second régime de taux de cisaillement, les temps τ_1 et τ_2 restent constants, par contre la valeur minimale de la contrainte dans les oscillations diminue quand le taux de cisaillement est augmenté. Ce résultat est interprété par l'apparition d'un glissement de l'échantillon à la paroi simultanément à la déformation précédente. Les oscillations de contrainte sont aussi expérimentalement trouvées dans la phase nématique à $T < T_{NI}$ sous cisaillement. Ce comportement est donc caractéristique de la phase nématique, aussi bien induite qu'à $T < T_{NI}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] G. Decobert, F. Soyer, J.C. Dubois, *Polymer Bulletin*, **14**, 651 (1985).
- [2] T.I. Gubina, S. Kise, S.G. Kostromin, R.V. Talroze, V.P. Shibaev, N.A. Platé, *Liq. Cryst.*, **4**, 197 (1989).
- [3] L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, *Liq. Cryst.*, **18**, 129 (1995).
- [4] V. Fourmaux-Demange, F. Boué, A. Brulet, P. Keller, J.P. Cotton, *Macromol.*, **31**, 801 (1998).
- [5] L. Noirez, C. Boeffel, A. Daoud-Aladine, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1453 (1998).
- [6] R.H. Colby, J.R. Gillmor, G. Galli, M. Laus, C.K. Ober, E. Hall, *Liquid Crystals*, **13**, 233 (1993).
- [7] V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, *Macromolecules*, **31**, 7445 (1998).
- [8] S.F. Rubin, R. M. Kannan, J.A. Kornfield, *Macromolecules*, **28**, 3521 (1995).
- [9] R.M. Kannan, J. A. Kornfield, N. Schwenk, C. Boeffel, *Macromolecules*, **26**, 2050 (1993).
- [10] G. Marrucci, *Macromol.*, **24**, 4176 (1991).
- G. Marrucci, P.L. maffettone, *J. Rheol.*, **34**, 1231 (1990).
- [11] I. Quijada-Garrido, H. Siebert, C. Friedrich, C. Schmidt, *Macromol.*, **33**, 3844 (2000).
- [12] A.S. Wunenburger, A. Colin, J. Leng, A. Arneodo, D. Roux, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1374 (2001).
- [13] R. G. Larson, *Rheol. Acta*, **31**, 213 (1992).
- [14] P. Oswald, P. Pieranski, "Les Cristaux Liquides", (tome 1), Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- P. Pieranski, E. Guyon, *Phys. Rev. A*, **9**, 404 (1974).
- [15] D. Bonn, H. Kellay, M. Prochnow, K. Ben-Djemaa, J. Meunier, *Science*, **280**, 265 (1998).
- R.D. Groot, A. Bot, W.G.M. Agterof, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9202 (1996).
- [16] J.F. Berret, Y. Serero, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 48303 (2001).
- [17] S. Nasuno, A. Kudrolli, J.P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 949 (1997).
- M. Lubert, A. de Ryck, *Phys. Rev. E*, **63**, 21502 (2001).
- [18] C.H. Scholz, *Nature*, **391**, 37 (1998).
- F. Heslot, T. Baumberger, B. Perrin, B. Caroli, C. Caroli, *Phys. Rev. E*, **49**, 4973 (1994).
- [19] P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **60**, 5030 (1974).
- F. Brochard, P.G. de Gennes, *Langmuir*, **8**, 3033 (1992).
- S.Q. Wang, P.A. Drda, *Macromol.*, **29**, 2627 (1996).
- [20] P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui, D. Collin, *Macromolecules*, **32**, 1746 (1999).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Nous avons étudié successivement deux polymères cristaux liquides en peigne se distinguant l'un de l'autre par la conformation de la chaîne principale en phase nématique.

Le premier polymère, le PMA-OCH₃, étudié par diffusion des neutrons aux petits angles en phase nématique est caractérisé par une conformation de chaîne principale de type N_I. Des mesures rhéologiques dans le domaine linéaire de ce matériau nous fournissent des indications précieuses sur ses propriétés, coïncidant le plus souvent avec les études préalablement effectuées et décrites dans la littérature. Ces résultats sont par exemple la superposition temps-température valable à travers la transition isotrope-nématique, une évolution des coefficients a_{T/T_0} suivant une loi d'Arrhenius en phase isotrope, l'absence de plateau caoutchoutique dans les courbes viscoélastiques et une évolution des modules G' et G'' suivant $\omega^{0.6}$ au-delà du régime de basse fréquence. Cette étude rhéologique nous permet aussi de déterminer les temps terminaux caractéristiques du système. Ces temps sont de l'ordre de la seconde dans la phase isotrope proche de T_{NI}. Cet ordre de grandeur étant trop élevé pour être compatible avec une dynamique de type Rouse, attendue pour des chaînes non enchevêtrées, nous avons émis deux hypothèses sur l'origine physique de ces temps : dans le cadre de l'hypothèse d'existence d'amas, ce temps serait relié aux chaînes connectées dans un amas. Dans le cas d'un milieu homogène, ce temps caractériserait l'interconnexion entre chaînes via les mésogènes, autrement dit, le couplage chaîne-mésogènes.

Des mesures de biréfringence sous écoulement indiquent la présence d'une phase fortement biréfringente dans la phase isotrope du PMA-OCH₃. La texture sans défauts de cette phase biréfringente, comparable à celle de la phase nématique sous cisaillement, nous permet de supposer que le cisaillement induit une phase nématique dans la phase isotrope de ce polymère. De plus, les courbes de biréfringence en fonction du taux de cisaillement indiquent pour chaque température étudiée un taux de cisaillement critique à partir duquel la biréfringence augmente fortement ainsi qu'un deuxième taux de cisaillement critique à partir duquel la valeur de la biréfringence sature. Notons aussi ici que cette phase biréfringente induite sous écoulement a été trouvée dans la phase isotrope de tous les polymères cristaux liquides que nous avons testés, donnant à cette propriété un caractère général dans les PCL en peigne.

Des mesures d'écoulement dans le régime non linéaire dévoilent l'existence d'un plateau de contrainte dans les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Ce plateau est interprété dans notre cas comme la signature d'une transition hors équilibre du premier ordre (en analogie avec l'équilibre thermodynamique) qui semble coïncider avec l'apparition de la phase nématique induite qui se manifeste sous forme de bandes en phase

isotrope. Ces bandes sont alors directement visualisées, sous cisaillement, sur un polymère très semblable au PMA-OCH₃.

Les deux taux de cisaillement caractérisant le début et la fin du plateau de contrainte dans les courbes d'écoulement semblent coïncider avec les deux taux de cisaillement critiques définis dans les courbes de biréfringence, d'où un accord remarquable entre les deux types d'expériences utilisées. L'inverse du taux de cisaillement critique correspondant à l'apparition de la transition hors équilibre est proche du temps terminal déterminé par les mesures viscoélastiques et suit, comme ce dernier, une loi d'Arrhenius. L'apparition de la phase nématique induite semble donc correspondre à un phénomène activé. Ce temps est de l'ordre de la seconde en phase isotrope à une température proche de T_{NI} mais ne correspond pas au temps, mesuré par effet Kerr, caractérisant les fluctuations d'orientation prétransitionnelles qui est plus faible d'un facteur mille. Un phénomène autre que les fluctuations prétransitionnelles doit donc être pris en compte pour expliquer l'origine de la transition hors équilibre. Ce résultat va à l'encontre de la théorie de P.D. Olmsted qui prédisait la transition isotrope-nématique induite par cisaillement grâce à un couplage direct du cisaillement avec les fluctuations d'orientation. Cet autre phénomène intervenant lors de la transition est caractérisé par le temps terminal issu des mesures viscoélastiques et correspond donc à l'une des deux hypothèses que nous avons émises pour interpréter ce temps.

Une transition de phase hors équilibre équivalente ayant été découverte dans les systèmes concentrés de micelles géantes, nous avons comparé ces deux types de phases nématiques induites. De grandes similitudes sont trouvées, en particulier, l'apparition de la phase induite sous forme de bandes, caractérisées par un plateau de contrainte dans les courbes d'écoulement. Cependant, des différences ressortent aussi, la plus marquante d'entre elles étant que la valeur de la contrainte sur le plateau reste constante avec la température pour les PCL en peigne, ce qui n'est pas le cas pour les solutions micellaires. Cette propriété des PCL n'était pas attendue par la théorie de P.D. Olmsted. Nous avons alors suggéré deux analyses pouvant expliquer cette valeur de contrainte constante, qui sont liées aux deux hypothèses sur le temps terminal. La première correspond à l'hypothèse de l'existence d'amas élastiques dans le milieu, le temps terminal est alors le temps caractérisant les chaînes connectées dans les amas. La valeur de la contrainte au plateau serait reliée à la dimension des amas qui évolue faiblement avec la température. La seconde hypothèse, correspondant au cas d'un milieu homogène, est avancée suite à l'étude par diffusion de neutrons de la conformation de la chaîne principale en phase nématique induite. Cette expérience, réalisée *in situ* dans une cellule de Couette, spécialement conçue pour cette étude, démontre que la conformation de la chaîne du PMA-OCH₃, initialement perpendiculaire au directeur de la phase nématique à l'équilibre, devient parallèle au directeur dans la phase nématique induite. Outre le fait que ce résultat nous prouve que le cisaillement crée une phase nématique hors équilibre qui possède sa conformation propre, il nous permet d'élaborer une hypothèse expliquant la valeur de contrainte constante au plateau. Cette interprétation est basée sur

l'existence d'un saut de potentiel à franchir lors de la formation de la phase nématique induite, pour que la chaîne adopte la conformation parallèle ad hoc de cette dernière. Ce saut de potentiel, lié à l'existence de fluctuations smectiques, est d'autant plus grand que la température est proche de T_{NI} et a donc un effet sur la contrainte opposé aux fluctuations d'orientation prétransitionnelles qui sont plus importantes proche de T_{NI} . Cette interprétation est liée à l'hypothèse pour laquelle le temps terminal correspond au couplage chaîne-mésogènes. Il est donc intéressant d'étudier un PCL dont la conformation des chaînes en phase nématique à l'équilibre est de type N_{III} .

Le second PCL en peigne étudié, le PA_4CN , ne présente qu'une phase nématique à l'équilibre, caractérisée par une chaîne principale de conformation parallèle au directeur (N_{III}). Une expérience de diffusion de neutrons réalisée sur cinq masses molaires différentes nous permet une étude de la conformation de la chaîne principale dans la phase isotrope et nématique. La chaîne n'adopte pas une statistique gaussienne en phase isotrope, comme on aurait pu s'y attendre mais plutôt un comportement intermédiaire entre volume exclu et bâtonnet ($R_i \propto M_w^{0.74 \pm 0.05}$). Ce même type de comportement est retrouvé en phase nématique dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur de la phase ($R_{//} \propto M_w^{0.64 \pm 0.03}$ et $R_{\perp} \propto M_w^{0.76 \pm 0.03}$)

La rhéologie linéaire, effectuée sur deux masses molaires de ce polymère, nous permet de déterminer les temps terminaux de ces systèmes. De même que pour le $PMA-OCH_3$, ces temps sont trop longs pour être interprétés comme des temps de chaînes libres et sont donc considérés suivant toujours les deux même hypothèses (chaînes connectées dans un amas ou couplage chaîne-mésogènes).

Les études de biréfringence sous écoulement indiquent une phase biréfringente induite dans la phase isotrope du PA_4CN , cependant les courbes de biréfringences sont un peu différentes de celles caractérisant le $PMA-OCH_3$. En effet, la saturation de la biréfringence n'est obtenue que pour la plus faible température étudiée et la biréfringence augmente beaucoup moins abruptement que dans le cas du $PMA-OCH_3$.

Les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement possèdent un plateau de contrainte mais ce plateau ne s'étend pas sur une gamme de taux de cisaillement aussi large que celle correspondant à l'augmentation de biréfringence. On ne peut donc plus directement interpréter la montée rapide de biréfringence comme étant due à la croissance de la phase nématique induite dans la phase isotrope. Par contre, les premiers taux de cisaillement critiques correspondants à l'apparition de la biréfringence et au début du plateau dans les courbes rhéologiques se coïncident et correspondent, aussi, au temps terminal déterminé par les mesures viscoélastiques. Nous avons vérifié que le plateau de contrainte correspond bien à la présence d'une biphasse, en observant l'apparition d'une bande de biréfringence dans le plan (vitesse, gradient de vitesse).

La valeur de contrainte au plateau dans les courbes d'écoulement reste constante avec la température dans le cas du PA₄CN. Or des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles nous ont permis de vérifier que les chaînes du PA₄CN conservent, dans la phase nématique induite, la conformation de type parallèle (N_{III}) qui caractérise sa phase nématique à l'équilibre. Ce résultat élimine l'hypothèse de la barrière énergétique à franchir pour changer de conformation afin d'expliquer la valeur constante de contrainte au plateau dans les courbes d'écoulement. On peut donc en déduire que ce n'est pas le couplage chaîne-mésogènes qui est à l'origine de la valeur constante de la contrainte au plateau. La contrainte au plateau serait donc plutôt significative de la taille des amas, ce qui n'est pas contredit par l'étude de deux polymères PA₄CN caractérisés par un facteur deux entre les masses molaires (ce même facteur est retrouvé dans le rapport des valeurs de contrainte au plateau caractérisant chacune des masses). Ce résultat favorise l'hypothèse de l'existence d'amas élastiques dans le milieu au dépend de celle d'un milieu homogène. Le temps terminal déterminé par les mesures viscoélastiques correspondrait donc plutôt au temps caractéristique de chaînes connectées dans les amas, ce qui nous permet de conclure que la transition isotrope-nématique hors équilibre caractérisant les PCL serait induite par l'intermédiaire de la déformation d'une composante élastique présente (ams) dans les fondus de polymère.

La courbe d'écoulement ne présente pas de branche caractérisant la phase induite à des taux de cisaillement supérieurs à celui correspondant à la fin du plateau de contrainte. Il se produit à la fin du plateau une chute de la contrainte. L'étude de l'évolution temporelle de la contrainte montre qu'à partir du taux de cisaillement correspondant à cette chute, apparaissent des oscillations auto-entretenues. Ces oscillations possèdent une forme asymétrique pouvant être caractérisée par deux temps distincts. Un temps court correspondant à la remontée de la contrainte et un temps long caractérisant la décroissance de contrainte. Le temps court semble être indépendant du taux de cisaillement. On peut distinguer deux régimes de taux de cisaillement dans lesquels les différents paramètres caractérisant ces oscillations ont une évolution différente. Dans le premier régime de taux de cisaillement, les valeurs maximales et minimales atteintes par la contrainte lors des oscillations sont indépendantes du taux de cisaillement. Le temps long est par contre inversement proportionnel au taux de cisaillement relatif. Nous avons interprété les oscillations dans ce premier régime par l'alternance d'une déformation élastique du milieu suivie d'une relaxation. Dans le second régime de taux de cisaillement, le temps long reste constant et seule la valeur minimale que prend la contrainte dans les oscillations diminue quand le taux de cisaillement est augmenté. Nous interprétons ce résultat par l'apparition d'un phénomène de glissement à la paroi simultanément à la déformation du milieu. Une étude similaire dans la phase nématique du PA₄CN démontre que des oscillations sont aussi présentes dans la phase nématique à $T < T_{NI}$ de ce polymère. Ces oscillations caractérisent donc aussi bien la phase nématique induite que la phase nématique à $T < T_{NI}$.

En résumé, nous avons mis en évidence, une transition isotrope-nématique induite sous cisaillement dans les PCL en peigne. La phase nématique est induite dans la phase isotrope sous forme d'une bande et le couplage du cisaillement avec les fluctuations d'orientation prétransitionnelles semble se faire par l'intermédiaire d'amas élastiques présents dans le fondu de polymère. Cette propriété caractérise les deux PCL étudiés. Le comportement de la phase nématique induite est par contre différent pour ces deux polymères. La phase nématique induite du PA₄CN présente des oscillations auto-entretenues de la contrainte. Une expérience cinétique de diffusion de neutrons durant une période de l'oscillation pourrait nous permettre de préciser l'hypothèse d'étirement-relaxation du milieu. Pour cela, il est nécessaire d'envisager de réaliser simultanément les mesures de rhéologie et de diffusion des neutrons. Il serait intéressant de faire une étude rhéologique à contrainte imposée. Enfin, une étude du profil de vitesse dans l'échantillon pourrait nous permettre de vérifier l'hypothèse du glissement.

ANNEXES

Annexe A. Notions de rhéologie.	135
Annexe B. Programme PXY de traitement de données DNPA.	141
Annexe C : Modes opératoires.	143

Annexe A. Notions de rhéologie

La rhéologie est l'étude du comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une déformation.

Lors d'une déformation, on peut distinguer trois directions particulières : celle de la vitesse, du gradient de vitesse et enfin de l'axe neutre.

Dans le cas simple d'une géométrie plane (figure A.1), si u est le déplacement du point de coordonnée x , la déformation (notée γ) est définie par :

$$\gamma(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx}$$

γ est sans unité.

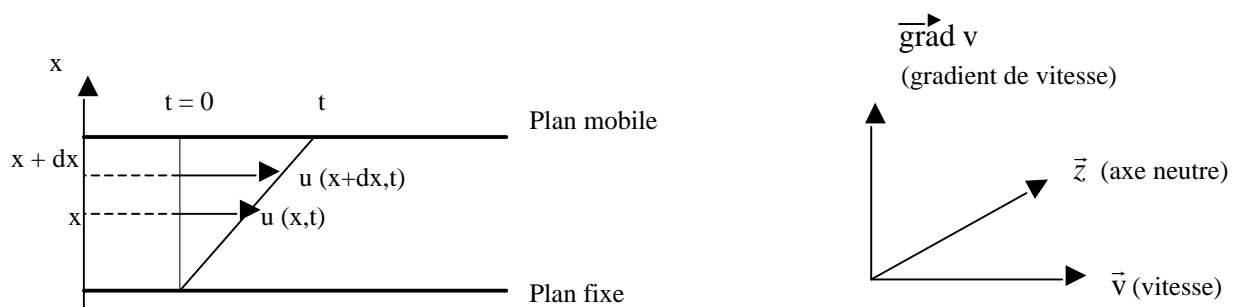


Figure A.1. cas d'une géométrie plane; déformation d'un matériau entre un plan fixe et un plan mobile.

La vitesse de déformation (notée $\dot{\gamma}$) est alors :

$$\dot{\gamma}(x, t) = \frac{d}{dt} \left(\frac{du(x, t)}{dx} \right)$$

$\dot{\gamma}$ a pour unité la s^{-1} .

En généralisant ces équations à une géométrie à trois dimensions, on définit des tenseurs symétriques de déformation et de vitesse de déformation (i et j représentent deux directions de l'espace):

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} \right) \text{ où } \dot{u}_i = \frac{\partial u_i}{\partial t}$$

On peut alors définir la contrainte qui est une grandeur dynamique (notée σ , exprimée en Pa) et qui est donné par un tenseur à 9 composant σ_{ij} (figure A.2.).

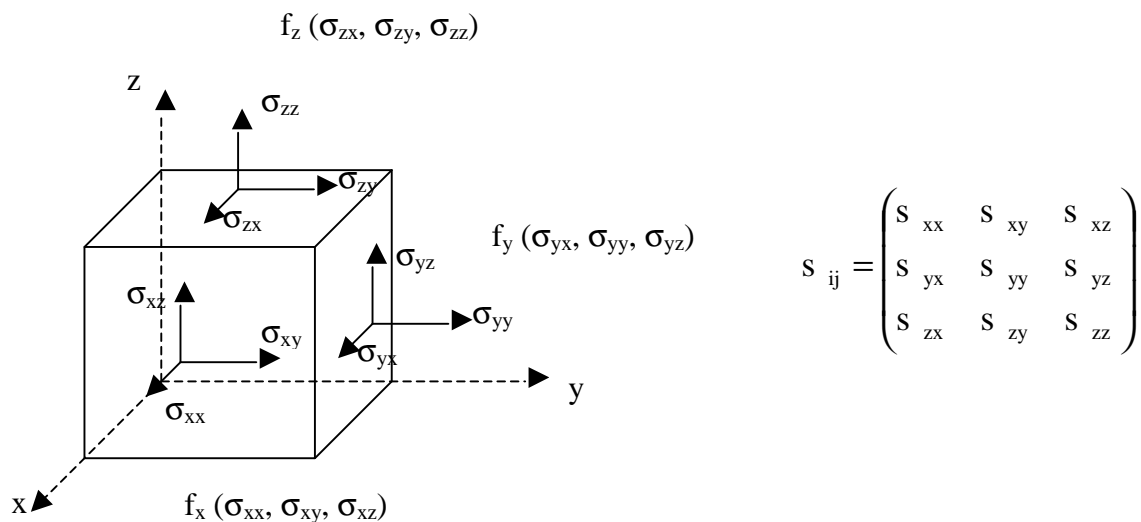


Figure A.2. expression générale du tenseur de contrainte.

La ligne i du tenseur des contraintes représente la force par unité d'aire que le milieu extérieur exerce sur une face d'un cube, perpendiculaire à l'axe de coordonnée i.

Le principe de conservation du moment angulaire implique que ce tenseur de contrainte est symétrique. Soit $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

Dans le cas de la déformation de cisaillement simple, qui est un cas de déformation très utilisé en rhéologie expérimentale, il n'y a pas de modification de volume mais une rotation et une déformation (figure A.3.).

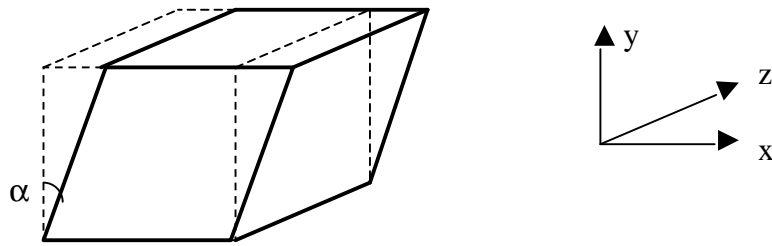


Figure A .3. cisaillement simple d'un élément cubique.

On a alors :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ et } s_{ij} = \begin{pmatrix} -P & s_{xy} & 0 \\ s_{yx} & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix}$$

Où $\gamma_{12} = \tan\alpha$, P est la pression hydrostatique et σ_{12} représente la contrainte tangentielle (ou contrainte de cisaillement).

Si on cisaille un matériau de manière **continue** avec une vitesse de déformation $\dot{\boldsymbol{g}}$ constante, alors, pour chaque $\dot{\boldsymbol{g}}$, la contrainte atteint une valeur stationnaire $\sigma_0(\dot{\boldsymbol{g}})$. On peut alors définir une viscosité $\eta(\dot{\boldsymbol{g}})$ telle que : $\eta(\dot{\boldsymbol{g}}) = \sigma_0(\dot{\boldsymbol{g}}) / \dot{\boldsymbol{g}}$.

Dans le cas particulier du fluide Newtonien, la viscosité est une constante : $\sigma_0 = \eta \dot{\boldsymbol{g}}$.

Lorsque le taux de cisaillement appliqué devient important, on peut alors sortir du régime linéaire (régime où la déformation ne modifie pas la structure du matériau).

Si la déformation imposée au système est de nature **oscillatoire**, alors la contrainte qui en résulte est elle aussi 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). Il est alors utile d'adopter un formalisme complexe :

$$\text{Si } \gamma_{ij}^*(t) = \gamma_{ij}^0 e^{j\omega t}$$

$$\text{Alors } \sigma_{ij}^*(t) = G^*(\omega)\gamma_{ij}^*(t).$$

Où G^* est le **module complexe** qui s'écrit : $G^*(\omega) = G'(\omega) + j G''(\omega)$.

G' est appelé le **module de conservation** et G'' le **module de perte**.

La **viscosité complexe** peut être définie par $\eta^*(\omega) = \frac{s^*(\omega)}{j\omega g^*(\omega)} = \frac{G^*}{j\omega} = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega)$

Et la **viscosité à fréquence nulle** par : $\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$

Il est également possible d'obtenir les **temps de relaxation** du système. Dans le cas simple d'une relaxation à temps unique, on a :

$$G(t) = G_0 \exp(-t/\tau)$$

Cependant, les modèles décrivant les fondus de polymères conduisent plutôt à une distribution continue de temps de relaxation. On peut alors accéder à des temps moyens qui correspondent à une distribution de temps empirique comme celle de Cole-Cole [1] ou celle de Cole-Davidson [2]. La première correspond à un module complexe tel que :

$$G^*(\omega) = \frac{j\omega\eta_0}{1 + (j\omega\tau)^\alpha}$$

Pour la deuxième :

$$G^*(\omega) = \frac{j\omega\eta_0}{(1 + j\omega\tau)^\alpha}$$

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. Dans le modèle Cole-Cole [1], quand il n'y a plus un seul temps mais une distribution de temps, le cercle se décentre et l'abaissement du centre de l'arc de cercle est une mesure de la largeur de distribution. La fréquence ω_m pour laquelle l'arc est à son maximum donne le temps τ : $\tau = 1/\omega_m$ et l'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des abscisses donne la viscosité à fréquence nulle, η_0 (figure A.4).

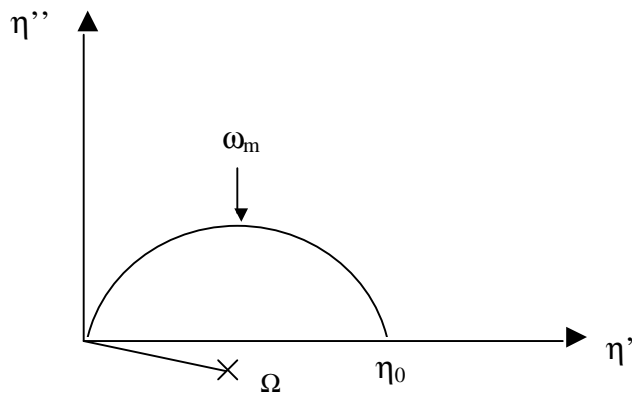


Figure A.4. diagramme de Cole-Cole.

Le modèle de Cole-Davidson [2] correspond à une courbe moins symétrique. 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 dans le centre est sur l'axe des abscisses. La figure A.5 indique la méthode permettant de déterminer la fréquence correspondant à τ .

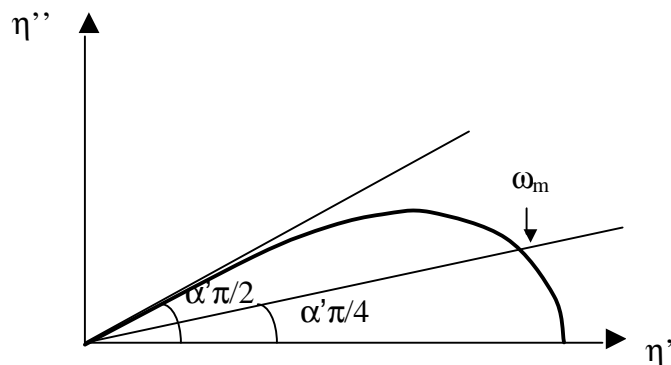


Figure A.5. diagramme de Cole-Davidson.

Enfin, une propriété très souvent vérifiée dans le cadre des polymères est la **superposition temps-température**. Le principe de cette méthode repose sur le fait que ce qu'il se passe à la température T_1 et à la fréquence ω_1 , se passe à la température T_2 telle que $\omega_1 a_{T_1/T_0} = \omega_2 a_{T_2/T_0}$. En choisissant une température de référence T_0 , il est donc possible de tracer des courbes maîtresses, les coefficients a_{T/T_0} étant les facteurs de décalage, identiques pour les fonctions

$G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Ils sont obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe des fréquences, les courbes obtenues à des températures différentes. Ces coefficients peuvent avoir deux types de dépendance en température différents :

- un comportement de type activation thermique, le mécanisme régissant l'écoulement est de type Arrhénius (une barrière de potentiel sépare une position d'équilibre d'une autre). On a alors : $a_{T/T_0} \propto \exp(\Delta H_a/RT)$. ΔH_a étant l'énergie d'activation.

- un comportement de type Williams-Landel-Ferry (WLF) qui prédit une variation de type :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad \text{où } C_1^0 \text{ et } C_2^0 \text{ varient peu d'une espèce chimique à une autre.}$$

Cette variation est issue de la théorie de volume libre (un monomère ne peut se déplacer que lorsque les monomères voisins lui ont laissé de la place). Cette variation traduit très souvent les variations expérimentales de a_{T/T_0} pour des polymères à des températures allant de T_g (température de transition vitreuse) à $T_g + 100^\circ\text{C}$.

REFERENCES

- [1] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
- [2] D.W. Davidson, R.H. Cole, J. Chem. Phys., **18**, 1417 (1950).

Annexe B. Programme PXY de traitement de données DNPA.

Le programme PXY a été élaboré par G. Pépy au Laboratoire Léon Brillouin et il permet l'ajustement des données de DNPA à deux dimensions. Cette caractéristique est très intéressante dans le cas de spectres anisotropes. Ce programme permet de modéliser les spectres par des fonctions à deux dimensions dont les paramètres sont ajustés par la méthode des moindres carrés en tenant compte d'un ensemble choisi ou de la totalité des cellules du détecteur.

Dans le cadre de l'étude de la diffusion centrale produite par un mélange de polymère hydrogénés ou deutériés, nous choisissons un ensemble de cellules qui satisfasse aux conditions de Guinier. Le bruit de fond est approché par l'intensité du polymère 100% hydrogéné qui est soustrait de l'intensité du spectre étudié. Cette différence d'intensité est ensuite corrigée en efficacité du détecteur en calibrant l'intensité par la diffusion d'un incohérent (le Plexiglas dans notre cas). On obtient finalement :

$$I(q) = \frac{\frac{I_{\text{ech}}}{T_{\text{ech}}} - \frac{I_{100\%H}}{T_{100\%H}}}{\frac{I_{\text{plexi}}}{T_{\text{plexi}}}} \quad \text{où } I \text{ désigne l'intensité et } T \text{ la transmission.}$$

Cette intensité est ensuite modélisée par une Lorentzienne anisotrope à deux dimensions qui rend compte du facteur de forme du polymère.

Il est parfois nécessaire d'ajouter à cette Lorentzienne une fonction en loi de puissance isotrope du type $1/q^{3.9}$, caractéristique d'une diffusion centrale par de très grands objets qui est due à des impuretés présentes dans le fondu de polymères étudiés. L'exposant de 3.9 a été choisi de tel sorte que les ajustements soient les meilleurs possibles. Théoriquement, cet exposant prend la valeur de 4 dans la loi de Porod obtenu pour des particules sans interaction présentant une interface franche.

Un exemple de traitement est donné sur la figure B.1.

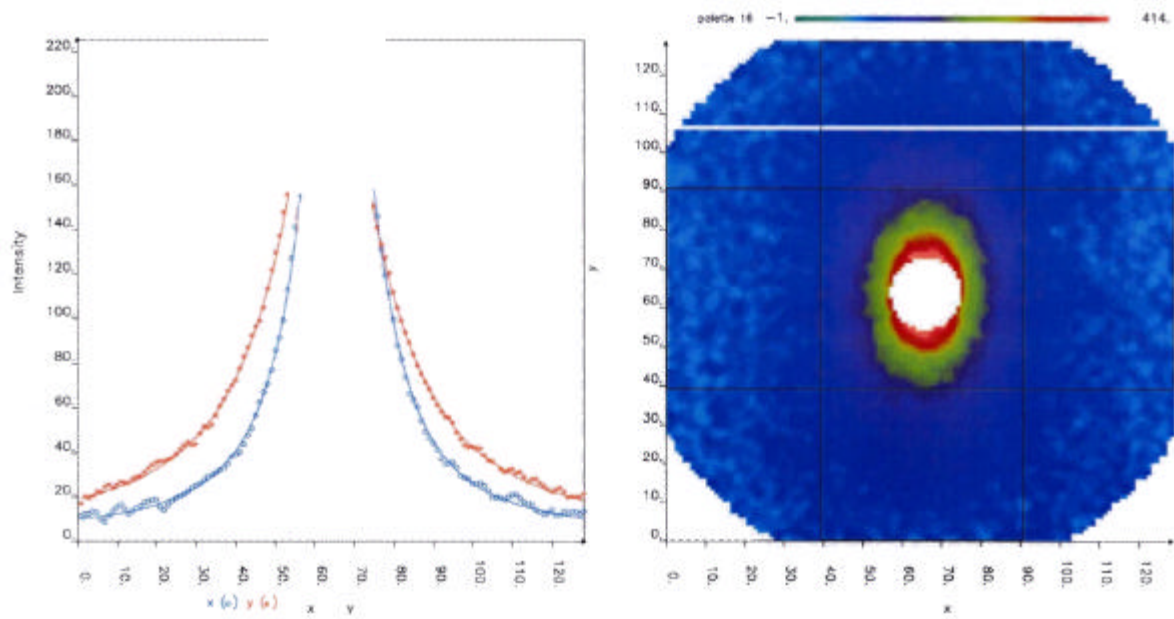
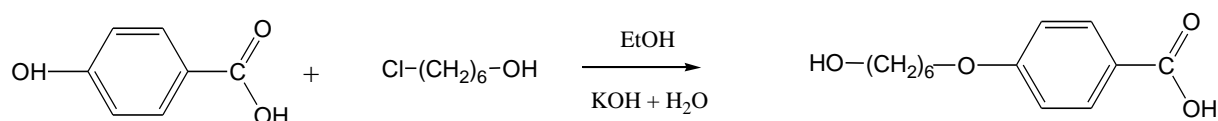


Figure B.1. Spectre de diffusion de la phase nématique du PA₄CN de masse 200 000 à 80°C et les deux coupes suivant les deux directions définissant l'anisotropie avec les ajustement correspondants.

Annexe C : Modes opératoires

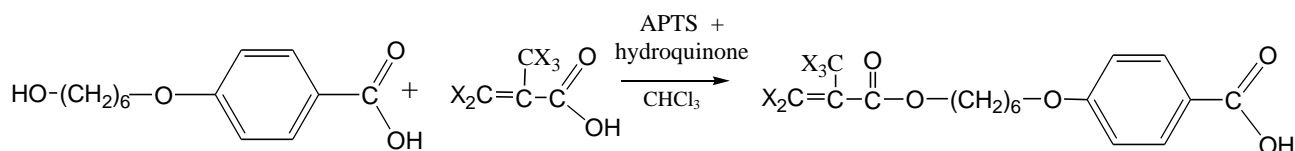
C.1. Synthèse du PMA-OCH₃.

La **première étape** de la synthèse du PMAOCH₃ consiste à greffer l'espaceur, le 6-chlorohexan-1-ol, sur l'acide 4-hydroxybenzoïque (une partie de l'espaceur). Cette étape est réalisée via une réaction de Williamson et on obtient l'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque.



Dans 150 ml d'eau, on dissout 15 g d'hydroxyde de potassium. A cette solution, on ajoute 35 ml d'éthanol et une pointe de spatule d'iodure de potassium. On dissout ensuite 13.78 g (0.1 mole) d'acide 4-hydroxybenzoïque et on porte la solution à doux reflux sous agitation. On ajoute alors goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition 14.7 ml (0.1 mole) de 6-chlorohexan-1-ol. On laisse à reflux pendant 15 heures. Après évaporation de l'éthanol, la phase aqueuse restante est extraite à l'éther pour éliminer ce qui n'a pas réagi. On acidifie la phase aqueuse obtenue avec environ 20 ml d'acide chlorhydrique concentré afin d'obtenir un précipité blanc. Ce précipité est alors filtré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'éthanol et enfin séché sous vide. Le rendement de cette réaction est de 65%.

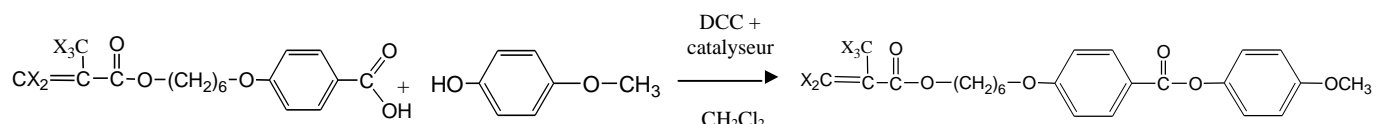
La double liaison polymérisable est introduite lors de la **deuxième étape**. Il s'agit de l'estérification de l'acide méthacrylique par l'acide précédemment obtenu pour obtenir l'acide 4-(méthylpropénoatehexyl-6-oxy)benzoïque. Cette réaction est réalisée avec l'acide méthacrylique soit hydrogéné, soit deutérié suivant le même mode opératoire.



Dans 50 ml de chloroforme, on ajoute 6 g (0.023 mol) d'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque, 10 g d'acide méthacrylique (0.116 mol si H et 0.110 mol si D), 3 g d'acide p-toluène sulfonique (APTS) et 1 g d'hydroquinone (inhibiteur de radicaux libres). Cette solution est portée à reflux pendant 12 heures dans un montage de type Dean-

Stark. Le mélange est ensuite dilué dans 3 fois son volume d'éther et lavé 6 fois à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et le solvant est évaporé. L'ester obtenu est recristallisé dans l'isopropanol. Le rendement de cette étape est de 70% pour le composé hydrogéné et de 65% pour le produit deutérié.

La **dernière étape** dans la synthèse du monomère, consiste en l'introduction du groupe terminal du mésogène par une réaction d'estérification.



Dans 100 ml de dichlorométhane sans éthanol, on dissout 4.75 g (0.015 mole) de l'acide obtenu à l'étape précédente, 2.14 g (0.017 mole) de paraméthoxyphénol (catalyseur), 0.24 g de 4-pyrrolidinopyridine et enfin, 3.6 g de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) qui sert à éliminer l'eau formée. Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 heures. L'urée formée par hydratation de la DCC est ensuite éliminée par filtration. Le filtrat est lavé à l'eau puis à l'acide acétique à 5% et rincé à nouveau à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé et le produit est recristallisé dans l'éthanol. Le rendement est de 60% pour le monomère H et de 55% pour le monomère D.

Les monomères sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne de silice avec un éluant constitué de 80% d'hexane et 20% d'acétate d'éthyle.

La polymérisation des monomères H et D s'effectue dans les deux cas par **polymérisation radicalaire**, suivant le même protocole. L'amorceur est le peroxyde de benzoyle (POB) qui se décompose sous l'action de la chaleur. A 60°C, sa durée de vie est de quelques heures.

Dans un tricol, on introduit 2.3 g de monomère (0.0053 mole) dans 30 ml de dioxane. La solution est portée à 60°C et dégazée sous atmosphère d'argon pendant ½ heure avant l'ajout du POB. Toujours sous atmosphère d'argon, le mélange est ensuite agité 24 heures à 60°C. Le polymère est alors précipité dans l'éther et séché sous vide. Les rendements sont de 70% pour le polymère H et 65% pour le polymère D.

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique couplée à de la diffusion de lumière (CES-DDL) de ces polymères a été effectuée à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg, dans le tétrahydrofurane (THF) avec un débit de 1ml/min grâce à l'aimable collaboration d'Alain Rameau.

Les caractéristiques de nos échantillons sont les suivantes :

- pour le polymère hydrogéné : $M_w = 258\ 800$ g/mol
 $I = 2.96$
- pour le polymère deutérié : $M_w = 252\ 900$ g/mol
 $I = 3.11$

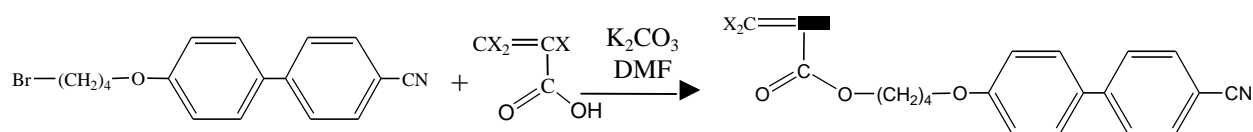
C.2. Synthèse du PA₄-CN.

La **première étape** de la synthèse du monomère PA₄CN consiste à greffer l'espaceur sur le mésogène. Ce greffage se fait via une réaction de Williamson.



Dans 100 ml de DMF sont introduit 10 g (0.05 mole) de 4-hydroxy-4'-cyanodiphényle ainsi que 14.2 g (0.1 mole) de carbonate de potassium. Cette suspension est placée sous vive agitation. On y ajoute alors 6.1 ml (0.05 mole) de dibromobutane. La suspension est laissée à température ambiante, sous vive agitation pendant 12 heures. En fin de réaction, le milieu réactionnel est filtré. Le filtrat est repris dans 200 ml de dichlorométhane, lavé deux fois à l'acide chlorhydrique 1 M, deux fois à la soude 0.1 M et enfin deux fois à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé. On obtient un liquide jaune qui ne cristallise pas. Ce liquide est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un éluant constitué de 80% d'hexane et 20% d'acétate d'éthyle. On obtient alors une poudre de 1-bromo-4-hydroxy(cyanodiphényl)butane avec un rendement de 65%.

La **seconde étape** de synthèse du monomère est l'addition du composé contenant la double liaison polymérisable sur la fonction brome générée à l'étape précédente. Cette étape est aussi une réaction de Williamson. Cette étape est réalisée avec l'acide acrylique soit hydrogéné, soit deutérié suivant le même protocole expérimental.

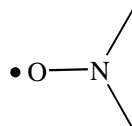


5 g (0.015 mole) du composé précédemment obtenu sont dissout dans 60 ml de DMF et 4.22 g (0.03 mole) de carbonate de potassium sont ajoutés à la solution. 1.08 ml d'acide acrylique

deutérié ou 1.04 ml d'acide hydrogéné (0.015 mole) sont ajoutés à cette suspension sous vive agitation. La réaction se fait à température ambiante pendant quatre jours. Le traitement du milieu réactif est identique à celui de l'étape précédente. On obtient une poudre blanche de monomère PA₄CN avec un rendement de 70% pour le monomère hydrogéné et de 75% pour le monomère deutérié.

Le monomère est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un éluant constitué de 80% d'hexane et 20% d'acétate d'éthyle.

La polymérisation du PA₄CN a été effectuée par Polymer Expert SA à Bordeaux. Elle est réalisée en masse en utilisant un amorceur de type nitroxyle. Cet amorceur a été fourni par Atofina et a la forme suivante :



Les radicaux nitroxyle sont des entités stables et isolables qui peuvent se recombiner avec une espèce radicalaire fugace. Ils forment ainsi des alkoxyamines thermiquement labiles après recombinaison avec le radical en croissance. L'échange constant entre espèces dormantes et espèces actives pendant la propagation, permet le contrôle de la polymérisation en diminuant les probabilités de réactions de transfert et de terminaison.

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique sur ces polymères a été effectuée à Bordeaux par Polymer Expert, dans du THF.