



**HAL**  
open science

# Auto-assemblage de copolymères à blocs acryliques en milieu apolaire: un exemple de verre colloïdal attractif

Nathalie Merlet-Lacroix

► **To cite this version:**

Nathalie Merlet-Lacroix. Auto-assemblage de copolymères à blocs acryliques en milieu apolaire: un exemple de verre colloïdal attractif. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . pastel-00005588

**HAL Id: pastel-00005588**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00005588>**

Submitted on 14 Dec 2009

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

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

# **THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Présentée pour obtenir le titre de  
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité :  
**PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX**

par

Nathalie MERLET-LACROIX

Sur le sujet :

**AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMERES A BLOCS  
ACRYLIQUES EN SOLVANT APOLAIRE :  
UN EXEMPLE DE VERRE COLLOIDAL ATTRACTIF**

Soutenue le 15 Décembre 2008

devant le jury composé de :

Madame L. RAMOS (rapporteur)  
Monsieur J.-F. TASSIN (rapporteur)  
Monsieur M. CLOITRE (directeur de thèse)  
Madame B. CHARLEUX  
Monsieur L. LEIBLER  
Monsieur D. VLASSOPOULOS

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1</b>	<b>7</b>
<b>Propriétés des copolymères en fondu</b>	<b>7</b>
<b>et mise en solvant sélectif</b>	<b>7</b>
<b>I. Synthèse des copolymères</b>	<b>7</b>
I.1 Synthèse par nitroxyde	7
I.2 Synthèse par ATRP	10
<b>II. Caractérisation moléculaire des copolymères</b>	<b>15</b>
II.1 Présentation des espèces utilisées	15
II.2 Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique	16
II.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	16
<b>III. Mise en évidence du gradient de composition</b>	<b>17</b>
III.1 Position du problème	17
III.2 Microscopie électronique à transmission (TEM) pour différents traitements	18
III.3 Propriétés thermomécaniques : mesures par DMA et DSC	25
III.4 Gradient de composition et structure	34
<b>IV. Modélisation des phases lamellaires appliquée à la caractérisation de la composition des copolymères</b>	<b>36</b>
IV.1 Description du principe	36
IV.2 Cas du PLMA-PS-PLMA	43
IV.3 Cas du PMA-PLMA 12-7K	47
<b>V. Mise en solvant sélectif des copolymères</b>	<b>49</b>
V.1 Protocole : méthode du co-solvant	49
V.2 Structures des copolymères mis en solvant sélectif et discussion	51
<b>Chapitre 2</b>	<b>55</b>
<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>55</b>
<b>I. Techniques de caractérisation moléculaire</b>	<b>55</b>
I.1 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	55
I.2 RMN	56
<b>II. Méthodes de préparation d'échantillons en fondus</b>	<b>57</b>
II.1 Extrusion	57
II.2 Pressage	58
II.3 Préparation de films minces par évaporation de solvant	58

<b>III.</b>	<b>Méthode de caractérisation des structures : mesures de rayons X</b>	<b>59</b>
III.1	Calcul des densités électroniques	59
III.2	SAXS	60
III.3	Rhéo-SAXS	60
III.4	Traitement des données	62
<b>IV.</b>	<b>Rhéologie</b>	<b>63</b>
<b>V.</b>	<b>Méthodes de caractérisation en fondu</b>	<b>64</b>
V.1	Analyse mécanique dynamique	64
V.2	Analyse enthalpique différentielle	64
V.3	Microscopie électronique à transmission	65
<b>VI.</b>	<b>Méthodes de caractérisation en solvant</b>	<b>66</b>
VI.1	Diffusion dynamique de la lumière	66
VI.2	Spectroscopie Infra-Rouge	72
<b>Chapitre 3</b>		<b>77</b>
<b>Structure et dynamique des solutions micellaires</b>		<b>77</b>
<b>au voisinage de l'équilibre</b>		<b>77</b>
<b>I.</b>	<b>Position du problème : identification des différents comportements en fonction de la concentration</b>	<b>77</b>
I.1	Viscoélasticité linéaire	77
I.2	Etude de la dynamique locale des solutions par diffusion de la lumière	80
I.3	Discussion des valeurs des bornes	83
<b>II.</b>	<b>Solutions micellaires diluées : structure et dynamique</b>	<b>84</b>
II.1	Facteur de forme des micelles	84
II.2	Facteur de structure des micelles en solution	90
II.3	Etude de la dynamique locale par diffusion de lumière	95
II.4	Rhéologie linéaire	98
II.5	Discussion	100
<b>III.</b>	<b>Etude du régime de concentrations intermédiaires</b>	<b>102</b>
III.1	Etude structurale par diffusion des rayons X	102
III.2	Etude de la dynamique locale dans le régime intermédiaire	105
III.3	Rhéologie linéaire	111
<b>IV.</b>	<b>Régime concentré</b>	<b>117</b>
IV.1	Etude structurale par diffusion des rayons X aux petits angles	117
IV.2	Etude de la dynamique locale	118
IV.3	Rhéologie linéaire	120

<b>V. Conclusions et discussions</b>	<b>122</b>
V.1 Diagramme de phase	122
V.2 Revue bibliographique	124
V.3 Origine des interactions attractives	129
<b>Chapitre 4</b>	<b>133</b>
<b><i>Temperature behaviour of colloid-like acrylic gradient copolymer micelles: swelling and rheology</i></b>	<b>133</b>
<b>I. Experimental section</b>	<b>135</b>
I.1 Materials	135
I.2 Sample preparation	136
I.3 Rheology	137
I.4 Small Angle X-Ray Scattering	137
I.5 Theoretical modeling of SAXS data	138
<b>II. Results</b>	<b>140</b>
II.1 Form factor of micelles at room temperature	140
II.2 Structure factor of solutions at room temperature	142
II.3 Role of temperature	143
II.4 Rheology	145
<b>III. Discussion</b>	<b>150</b>
III.1 Relation between micellar structure and block copolymer architecture	150
III.2 Generic description of the viscosity of PLMA-PS-PLMA micelles	153
<b>Chapitre 5</b>	<b>159</b>
<b><i>Rhéo-épaississement et gélification sous cisaillement dans le régime intermédiaire</i></b>	<b>159</b>
<b>I. Gélification par application d'un cisaillement périodique</b>	<b>159</b>
I.1 Préparation des solutions	159
I.2 Mise en évidence quantitative du phénomène de gélification sous cisaillement	163
I.3 Etude de la cinétique de gélification	166
I.4 Relaxation lente	169
<b>II. Gélification par application d'un cisaillement continu</b>	<b>170</b>
II.1 Protocole expérimental	170
II.2 Obtention d'un gel sous cisaillement continu	170
II.3 Cinétiques de gélification	173
<b>III. Suivi de la gélification par rhéo-SAXS</b>	<b>175</b>

III.1	Montage et protocole expérimental	175
III.2	Etude par rhéo-SAXS de la gélification en oscillation	176
III.3	Suivi de la gélification en rotation	179
<b>IV.</b>	<b>Caractère générique de la gélification sous cisaillement</b>	<b>182</b>
IV.1	Rôle du solvant	182
IV.2	Rôle de la nature du bloc central	183
IV.3	Rôle de l'architecture du copolymère	185
IV.4	Rôle du gradient de composition	185
<b>V.</b>	<b>Mécanisme</b>	<b>187</b>
V.1	Revue bibliographique	187
V.2	Mécanisme de gélification sous cisaillement	192
<b>Chapitre 6</b>		<b>199</b>
<b><i>Dynamiques vitreuses</i></b>		<b>199</b>
<b><i>dans les systèmes concentrés</i></b>		<b>199</b>
<b>I.</b>	<b>Existence d'un seuil d'écoulement</b>	<b>199</b>
I.1	Protocole de mesure	199
I.2	Détermination du seuil d'écoulement	200
I.3	Effet de la température	204
I.4	Effet de la fréquence	207
I.5	Effet de la concentration	209
I.6	Discussion	210
<b>II.</b>	<b>Propriétés d'écoulement</b>	<b>211</b>
II.1	Construction des courbes d'écoulement	211
II.2	Résultats	212
II.3	Discussion	215
<b>III.</b>	<b>Phénomènes de relaxation lente et contraintes internes</b>	<b>218</b>
III.1	Mise en évidence des contraintes internes	218
III.2	Evolution temporelle des modules viscoélastiques	219
III.3	Fluage	220
<b>IV.</b>	<b>Phénomènes de vieillissement étudiés en rhéologie à contrainte imposée</b>	<b>223</b>
IV.1	Fluages	223
IV.2	Description en loi d'échelle	226
<b>V.</b>	<b>Phénomènes de vieillissement étudiés en rhéologie à déformation imposée</b>	<b>230</b>
V.1	Grandes déformations	231
V.2	Petites déformations	233

<b>VI.</b>	<b>Interprétation microscopique</b>	<b>237</b>
VI.1	Propriétés génériques du vieillissement rhéologique des solutions micellaires	237
VI.2	Spécificités du vieillissement des solutions micellaires	238
VI.3	Effet mémoire	239
	<b>Conclusion générale</b>	<b>243</b>
	<b>Annexe</b>	<b>249</b>
	<b>Etude de la structuration</b>	<b>249</b>
	<b>des copolymères acryliques à blocs en fondu</b>	<b>249</b>
<b>I.</b>	<b>PLMA-PS-PLMA</b>	<b>249</b>
<b>II.</b>	<b>Structure du PLMA-PMA-PLMA</b>	<b>252</b>
<b>III.</b>	<b>Structure des copolymères de la famille PMA-PLMA</b>	<b>255</b>
III.1	Structure du PMA-PLMA 12-80 K	255
III.2	Structure du PMA-PLMA 12-20 K	256
III.3	Structure du PMA-PLMA 12-7 K	258
III.4	Structure du PMA-PLMA 12-3 K	259



## Introduction générale

Les dispersions colloïdales subissent une transition liquide-solide quand elles sont suffisamment concentrées. Cette transition peut prendre différentes formes. Lorsque les particules sont relativement monodisperses, elles cristallisent et forment des cristaux colloïdaux. Dans la plupart des systèmes réels cependant, des défauts ou l'existence d'une légère polydispersité, empêchent la cristallisation, et la phase solide obtenue s'apparente à un verre désordonné. Les phénomènes de transition vitreuse ont été identifiés il y a une vingtaine d'années dans les systèmes colloïdaux de sphères dures. La compréhension des mécanismes associés à la transition vitreuse ainsi que les propriétés mécaniques et rhéologiques des suspensions concentrées au voisinage de la transition stimulent actuellement de nombreuses études théoriques, expérimentales et numériques.

Les suspensions colloïdales de sphères dures représentent, en fait, une situation modèle assez éloignée de la réalité. En effet, la plupart des formulations complexes auxquelles nous avons à faire quotidiennement sont des milieux contenant plusieurs constituants : des particules, des polymères, des tensio-actifs. Ceci est à l'origine de phénomènes nouveaux. Par exemple, l'addition d'un polymère non absorbant à une suspension colloïdale de sphères dures peut induire des forces attractives de déplétion, ce qui modifie complètement le comportement de la suspension. Ce n'est que très récemment que le rôle de ces interactions attractives sur la transition vitreuse a été reconnu et a commencé à être étudié de façon systématique.

Une autre source de complexité réside dans le fait qu'il est aujourd'hui possible d'obtenir une grande variété de particules colloïdales. Par exemple, les progrès des techniques de synthèse permettent de fabriquer des copolymères à blocs d'architecture et de composition variées, qui s'auto-associent en micelles, en présence d'un solvant sélectif. Ces systèmes colloïdaux possèdent de très nombreuses applications dans le domaine de la formulation. Ils sont aujourd'hui utilisés comme vecteurs de substances actives insolubles. De part leurs propriétés rhéologiques originales, ils permettent aussi de contrôler les propriétés d'écoulement de fluides complexes dans de nombreuses applications.

Les micelles de copolymères à blocs sont des particules hybrides qui combinent certaines caractéristiques des polymères et des colloïdes. Cette dualité vient du fait que le cœur, constitué du ou des blocs insolubles, est impénétrable, ce qui confère aux micelles leur

caractère colloïdal. Les blocs solubles forment la couronne, à la périphérie des micelles, dont les propriétés doivent beaucoup à leur nature polymère. Ces particules sont capables de changer leur forme, leurs dimensions et leurs interactions sous l'action de stimuli extérieurs. Par exemple, une variation de température peut provoquer un gonflement/dégonflement des micelles ou modifier la nature des interactions entre micelles, à cause de l'évolution de la qualité du solvant. Ces propriétés duales colloïdes-polymères sont donc à l'origine de comportements très riches, qui restent peu explorés et mal compris, en particulier dans les phases concentrées.

Dans cette thèse, nous utilisons l'auto-assemblage de copolymères à blocs de type ABA et AB où B est un bloc soluble en milieu organique, pour développer un système micellaire original en milieu apolaire. Les copolymères synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée, possèdent une architecture particulière avec notamment un gradient de composition entre les blocs A et B. L'affinité pour le solvant du bloc A, oléo-soluble, est sensible à des variations de température ce qui permet de moduler la nature des interactions. Le système obtenu présente un scénario de transition vitreuse tout à fait original. La phase liquide et la phase solide sont séparées par une région étendue où les solutions se comportent au repos comme des liquides viscoélastiques et forment des gels sous cisaillement. En variant la température et la concentration, notre système peut donc passer de façon réversible d'une suspension colloïdale de sphères dures, à une suspension viscoélastique ou à un gel induit sous cisaillement et à un verre attractif ou répulsif.

Dans ce manuscrit, nous cherchons à répondre aux questions suivantes. Quelle est l'origine de ces différentes phases ? Pourquoi la transition vitreuse se produit-elle sur une gamme étendue de concentration ? Les phénomènes de rhéo-épaississement et de gélification sous cisaillement que nous observons se rattachent-ils à des problèmes connus ou résultent-ils du caractère colloïde-polymère des micelles ? Peut-on relier les propriétés rhéologiques macroscopiques à la structure des micelles, et donc à l'architecture des copolymères à blocs qui les constituent ?

Nous avons abordé ces différentes questions sous un angle expérimental. Les copolymères ont été synthétisés par la société Arkema qui nous les a ensuite fournis. La nécessité de disposer d'informations très fines sur la structure des micelles et leur arrangement en solution au repos et sous écoulement nous a conduits à développer une collaboration étroite avec les chercheurs de l'ESRF.

Ce mémoire de thèse est organisé en six chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude des copolymères en fondu. En croisant les résultats obtenus par les différentes

techniques d'analyses chimique, thermomécanique et structurale que nous avons à notre disposition, nous dégagons les spécificités de nos copolymères par rapport à des copolymères à blocs plus conventionnels.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales que nous avons été amenés à mettre en œuvre : diffusion des rayons X aux petits angles en statique et sous écoulement, rhéologie, et diffusion de la lumière entre autres.

Le chapitre 3 aborde le cœur de notre problématique. Nous étudions la structure et les propriétés dynamiques à l'équilibre des différentes phases rencontrées, en fonction de la concentration et de la température. Dans le régime dilué, les solutions micellaires sont assez bien décrites comme des suspensions de sphères dures sans interactions. A plus forte concentration, il apparaît des interactions à très courte portée que nous mettons en évidence et, pour lesquelles nous proposons comme origine, des effets de solubilité très subtils dus à la nature chimique du bloc oléo-soluble et de l'huile. Nous concluons en proposant un diagramme de phase qui donne l'état des solutions micellaires en fonction de la fraction volumique et de la température.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des solutions micellaires dans le régime dilué où elles présentent beaucoup d'analogies avec les suspensions de sphères dures. A cause de leur architecture particulière, les micelles gonflent lorsque la température augmente, ce qui accroît la fraction volumique effective et donc la viscosité des solutions. Nous montrons que cet effet peut être mis à profit pour contrôler la viscosité de solutions organiques. Les variations de la viscosité avec la concentration et la température sont décrites par une courbe universelle que nous comparons aux résultats connus dans la littérature tels que les solutions de polymères en étoile, les dendrimères ou les particules colloïdales chevelues.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions en détail les concentrations intermédiaires. Ce chapitre constitue la partie la plus originale de ce mémoire, puisque dans les systèmes colloïdaux classiques, la phase vitreuse est atteinte sans rencontrer ce type de régime. De plus, dans cette zone intermédiaire, les solutions micellaires qui présentent, au repos, les caractéristiques rhéologiques de liquides viscoélastiques, sont capables de gélifier lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement. Grâce à l'étude par rhéo-SAXS que nous avons menée, nous avons pu observer ce qui se produit au niveau structural, lorsque les solutions passent de l'état liquide à l'état gélifié sous cisaillement.

Enfin, dans le sixième chapitre, nous présentons les dynamiques des solutions les plus concentrées que nous ayons étudiées. Dans ce régime de concentration, les solutions présentent des dynamiques lentes et vieillissent c'est-à-dire que les solutions étant très

concentrées, elles ne sont jamais dans un état d'équilibre et évoluent tout le temps, sans atteindre un état stationnaire. Nous avons montré que ces effets sont liés à l'existence de contraintes internes emmagasinées dans le matériau et qui relaxent très lentement.





# Chapitre 1

## Propriétés des copolymères en fondu

### et mise en solvant sélectif

Dans ce chapitre nous allons présenter les copolymères que nous avons étudiés au cours de la thèse. Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse des copolymères, puis nous les caractériserons. Ensuite, nous étudierons ces polymères en fondu en utilisant différentes techniques telles que la microscopie électronique à transmission, la DSC et la DMA. Nous appliquerons sur ces résultats un modèle destiné à permettre de déterminer la composition moléculaire du polymère. Enfin, nous étudierons la mise en solvant sélectif de ces copolymères.

## I. Synthèse des copolymères

La plupart des polymères étudiés ont été synthétisés par Arkema par polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxyde. Ces copolymères ont été préparés de telle sorte qu'il existe un gradient de composition entre le bloc central et le ou les blocs latéraux. Pour avoir le même type de copolymère, mais sans le gradient, nous avons synthétisé un copolymère au laboratoire, par Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP). Nous allons dans ce paragraphe décrire plus en détail les modes opératoires utilisés dans chaque synthèse.

### I.1 Synthèse par nitroxyde

#### I.1.1 Principe de la synthèse radicalaire contrôlée par nitroxyde

Cette technique de synthèse utilise un radical libre qui permet d'initialiser le système et un nitroxyde pour contrôler la polymérisation. Dans une synthèse radicalaire contrôlée par nitroxyde, le contrôle est possible grâce à l'équilibre entre l'espèce vivante et l'espèce

protégée ou dormante qui est formée par la combinaison entre l'espèce active et le radical nitroxyde. C'est cet équilibre qui est représenté sur la figure 1.

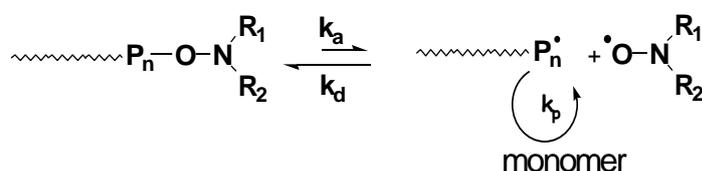


Figure 1 : Schéma de principe d'une synthèse radicalaire contrôlée par nitroxyde

A gauche de l'équilibre se situe l'espèce dormante, qui est majoritaire en solution car la constante de désactivation  $k_d$  est supérieure à la constante d'activation  $k_a$ . L'espèce active, à droite, peut réagir avec les monomères présents en solution, et donc polymériser. Les espèces actives ont une durée de vie très courte en solution (puisque l'équilibre favorise les espèces dormantes) donc, le risque de terminaison des chaînes en croissance, est diminué.

### I.1.2. Méthode expérimentale

Dans les synthèses des copolymères qui nous intéressent, le radical nitroxyde utilisé est le SG1 (figure 2). Les polymères obtenus sont soit des diblocs, soit des triblocs. Le premier bloc ou bloc central est le plus souvent du poly (méthylacrylate) (PMA). Nous avons aussi étudié un copolymère tribloc dont le bloc central est du polystyrène (PS). Les blocs latéraux ou blocs synthétisés en second sont toujours du poly (laurylméthacrylate) (PLMA). La liste des polymères et de leurs caractérisations moléculaires est présentée dans le tableau 1.

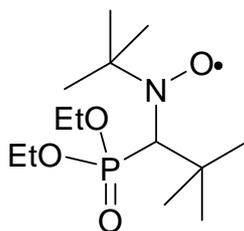


Figure 2 : Représentation du SG1 : radical nitroxyde utilisé dans les synthèses faites par Arkema

L'amorceur qui a été utilisé dans les synthèses de diblocs est celui présenté dans la figure 3. La synthèse des triblocs utilise un amorceur difonctionnel du même type.

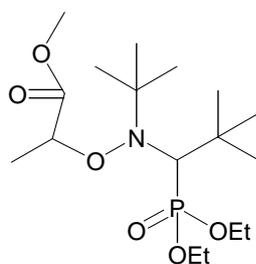


Figure 3 : Amorceur mono-alkoxiamine

La synthèse du premier bloc se fait sous azote, jusqu'à un taux de conversion de l'ordre de 50 % (mesurée par chromatographie en phase gazeuse). A ce moment là, le polymère et les monomères résiduels sont extraits du milieu réactif. Une analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) est effectuée pour connaître précisément la taille et la polydispersité du premier bloc. La synthèse du ou des seconds blocs se fait dans un réacteur de verre équipé d'un condenseur. Dans un premier temps les monomères de LMA sont chauffés à 100 °C sous azote, en agitant vigoureusement. Puis le polymère et les monomères résiduels de méthylacrylate ou de styrène sont ajoutés. La réaction est arrêtée lorsque le taux de conversion est de l'ordre de 60% (mesuré par chromatographie en phase gazeuse).

Le liquide visqueux obtenu est alors dilué en ajoutant du THF et le mélange est précipité dans le méthanol. La purification du polymère se fait en augmentant la température sous pression réduite pour éliminer les monomères résiduels et le solvant s'il en reste. Une analyse du produit final est faite par CES, pour connaître la masse molaire totale ainsi que la polydispersité du polymère synthétisé. Dans certains cas, des analyses plus poussées ont été effectuées. Plus de détails sur la méthode de synthèse sont disponibles dans la référence [1].

Il faut bien noter que le fait d'introduire les monomères qui n'ont pas réagi lors de la synthèse du premier bloc, dans les monomères du second bloc crée un gradient de composition dans le second bloc. La forme de ce gradient de composition dépend du taux de réactivité des monomères dans les conditions de la synthèse. En conséquence, la forme du gradient de composition peut être différente lorsque le premier bloc est du PS et quand le premier bloc est du PMA. Dans le paragraphe IV, nous essaierons de caractériser le profil des gradients de composition présents dans ces copolymères.

## I.2 Synthèse par ATRP

Pour connaître précisément le rôle du gradient de composition sur les propriétés des copolymères, nous avons synthétisé un polymère sans gradient de composition. Le polymère qui a été le plus étudié étant le PLMA-PS-PLMA, nous avons cherché à préparer le même polymère, mais sans le gradient.

Nous avons travaillé par ATRP, en utilisant un protocole de synthèse déjà mis au point au laboratoire <sup>[2]</sup> dont nous avons modifié certaines conditions expérimentales.

### I.2.1. Principe de la synthèse par ATRP

L'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) est une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée, dont le schéma est représenté dans la figure 4. Cette fois ci, l'agent de contrôle n'est plus un nitroxyde mais la combinaison entre un radical halogéné (RX) et un métal de transition (M) au degré d'oxydation n, qui forme un complexe avec des ligands (L). L'activation de RX est une réaction d'oxydation avec départ de l'halogène X, qui se fixe sur le métal de transition (qui passe alors au niveau d'oxydation n+1). Elle permet la formation de l'espèce radicale active R<sup>•</sup>, qui peut ensuite amorcer la polymérisation.

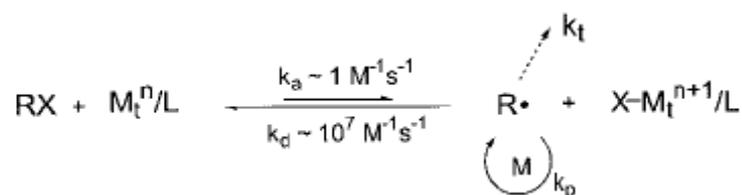


Figure 4 : Schéma de principe d'une réaction de polymérisation par ATRP

Cette réaction étant réversible, un équilibre dynamique s'établit, qui favorise les espèces dormantes. Donc comme dans le cas de la polymérisation contrôlée par nitroxyde, la faible concentration de radicaux en solution fait qu'il y a peu de terminaisons et que cette technique de synthèse ressemble beaucoup à une polymérisation vivante si les bonnes conditions expérimentales sont utilisées.

## I.2.2. Méthode expérimentale

Les monomères de styrène et de laurylméthacrylate ont été purifiés par passage sur une colonne d'alumine avant utilisation pour enlever les traces éventuelles d'inhibiteurs. Les autres produits ont été utilisés sans purification préalable. L'amorceur bifonctionnel utilisé a été synthétisé selon le protocole décrit dans la référence [2]. C'est du 1,2-bis (2'-bromo-2'-methylpropionyloxy)ethane. Cet amorceur a été synthétisé pour réagir avec des monomères acrylates mais il amorce aussi le styrène. Au cours de la synthèse, des mesures d'absorption dans l'infra rouge proche (NIR), ont été faites pour suivre le taux de conversion selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Les deux étapes de polymérisation ont été réalisées dans un réacteur Büchi BEP 280 de contenance 250mL, l'agitation magnétique étant contrôlée par un Cyclone 150. Le réacteur est équipé d'un circuit d'huile qui permet de placer l'ensemble à la température désirée pour la synthèse.

### *Synthèse du bloc central (Polystyrène)*

Le styrène (50 g, 0.48 mol), le ligand PMDETA (0.683 g, 3.93 mmol) et l'anisole (120 ml) sont placés dans le réacteur de 250 mL dont l'air est remplacé par de l'azote (trois cycles, 0.1 mbar). Puis le chlorure de cuivre (I) (0.182 g, 1,79 mmol) finement broyé dans quelques gouttes d'anisole est ajouté sous agitation forte (environ 400 tours/minutes). La température est alors fixée à 50 °C. Enfin, l'amorceur difonctionnel (0.321 g, 0.893 mmol) est introduit dans le réacteur et le suivi automatique par NIR peut commencer. Tout au long de la polymérisation, le réacteur est sous azote, et des échantillons sont prélevés pour analyser la conversion par RMN et la masse molaire par CES. La conversion est mesurée par NIR toutes les 5 minutes.

A 50 °C, le taux de conversion n'évolue pas, donc du catalyseur est ajouté dans le milieu réactionnel et la température est fixée à 70 °C, puis 120 °C. En effet, d'après Matyjazsewski, le styrène polymérise seulement au dessus de 100 °C<sup>[3]</sup>. A cette température, nous observons que le taux de conversion augmente. Lorsqu'il a atteint la valeur attendue (ici 60 %, après environ 17 h à 120 °C), la réaction est arrêtée et le mélange réactionnel est transféré dans un flacon et mis à 4 °C. En réalité, le simple fait d'ouvrir le réacteur et de laisser entrer de l'air oxyde le catalyseur et suffit à arrêter la réaction.

Pour enlever les traces d'amorceur et de cuivre, le mélange réactionnel est purifié par passage sur une colonne de silice après dilution par du THF. Comme il reste encore de la

couleur bleue typique du cuivre, cette étape est répétée en augmentant la taille de la colonne. Le liquide visqueux incolore récupéré à la sortie de la colonne est alors précipité dans du méthanol, puis filtré et séché à 80 °C pendant 12 heures.

Différentes analyses ont été effectuées sur ce polymère. Les mesures par CES de ce bloc de PS donnent une masse de 55 kg/mol et une polydispersité de 1.3. La masse molaire est un peu plus élevée que ce que nous souhaitions. La polydispersité est aussi assez élevée pour une synthèse faite par ATRP, mais la température que nous avons imposée est un peu trop élevée pour permettre un contrôle total de la synthèse et peut favoriser des réactions de terminaison.

### *Synthèse des blocs latéraux (PLMA-PS-PLMA)*

Le laurylméthacrylate (30.3 g, 0.119 mol), le ligand PMDETA (0.189 g, 1.1 mmol), le polystyrène synthétisé dans l'étape précédente (15 g, 0.27 mmol) et l'anisole (120 ml) sont placés dans le réacteur de 250 mL dont l'air est remplacé par de l'azote (trois cycles, 0.1 mbar). Une fois que toutes les espèces sont bien solubilisées dans l'anisole, le chlorure de cuivre (I) (0.054 g, 0.54 mmol) finement broyé dans quelques gouttes d'anisole est ajouté sous agitation forte. La température est alors fixée à 50 °C. Cette fois-ci, ce sont les chaînes de PS qui vont jouer le rôle d'amorceur dans la synthèse (à condition qu'elles soient toujours actives). La température est augmentée et fixée à 70 °C au bout de 3h30 car la polymérisation ne semble pas progresser. En pratique, le suivi automatique par NIR ne fonctionne pas bien pour cette synthèse, car la solution est rapidement devenue orange-rouge (figure 5) de sorte qu'elle absorbe fortement le faisceau. Il est donc difficile de connaître le taux de conversion en temps réel. Nous avons donc mesuré la conversion par RMN seulement et au vu des premiers prélèvements estimé que le taux de conversion désiré serait atteint au bout de 12 h. Pendant la nuit la température est abaissée à 40 °C. La réaction est arrêtée après 12 heures, en ouvrant le réacteur et en transférant le mélange réactionnel dans un flacon que nous avons placé à 4 °C. Pour enlever les traces d'amorceur et de cuivre, le mélange réactionnel est de nouveau purifié par passage sur une colonne de silice. Puis la solution est précipitée dans le méthanol, filtrée sur Buchner et mise à sécher à 80 °C sous vide pendant 12 heures.



Figure 5 : Photographie du réacteur dans lequel nous avons réalisé la synthèse par ATRP des blocs latéraux du PLMA-PS-PLMA sans gradient.

Nous avons fait une analyse par CES du copolymère (figure 6) qui montre qu'il y a une superposition de deux pics, là où un seul serait attendu. La position du pic secondaire est indiquée par une flèche. Ce pic correspond à du PS qui n'a pas réagi, car sa position est la même que celle du PS à la fin de la synthèse du premier bloc. Donc, certaines chaînes de PS n'étaient plus actives dans la deuxième partie de la synthèse et ces chaînes mortes se sont mélangées au copolymère synthétisé. Ceci est probablement dû à la température de synthèse du premier bloc qui était trop élevée ce qui favorise les réactions de terminaison. Pour retirer ces chaînes mortes, nous avons utilisé un bon solvant du PS qui est un mauvais solvant du tribloc : le diméthylformamide (DMF). Pendant 24 heures, le mélange est agité dans du DMF, puis il est centrifugé et le surnageant est retiré. De l'eau est alors ajoutée pour récupérer par filtration ce qui ne s'est pas dissout dans le DMF (sans cette étape, les cristaux sont trop petits pour être filtrés). Le polymère obtenu est ensuite dissous dans du THF et précipité dans le méthanol avant d'être séché sous vide à 80 °C pendant 12 heures. De nouvelles analyses du polymère ont alors été effectuées (figure 7) qui montrent que le pic correspondant au PS a disparu ; les chaînes de PS qui n'avaient pas réagi ont été retirées.

Après purification, la masse molaire du PLMA-PS-PLMA sans gradient est de 230 kg/mol (calibration universelle) au lieu des 115 kg/mol souhaités, mais la polydispersité est assez faible ( $\approx 1,3$ ). Le polymère synthétisé possède donc des chaînes de PLMA quasiment deux fois plus grandes que celles du copolymère avec gradient car presque la moitié des chaînes de PS étaient mortes, ce qui a diminué le taux d'amorçage par deux. En conséquence, le taux de conversion a atteint une valeur double par rapport à celle attendue. De plus, nous n'avons pas pu surveiller la conversion par NIR car la solution est devenue orange foncé. Donc, le polymère que nous avons synthétisé au laboratoire n'a pas les mêmes longueurs de blocs que celui fourni par Arkema, mais nous verrons dans la suite de la thèse que cette synthèse a permis malgré tout de comprendre certains mécanismes.

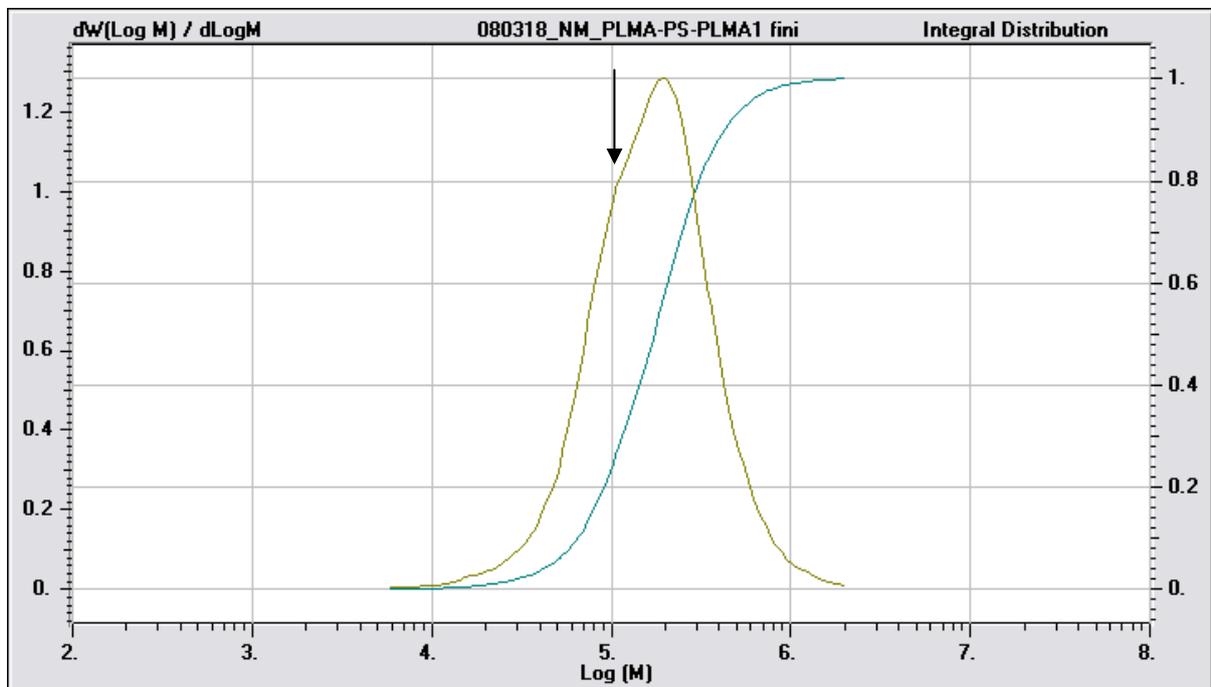


Figure 6 : Résultat d'une analyse par chromatographie d'exclusion stérique du copolymère PLMA-PS-PLMA sans gradient synthétisé par ATRP.

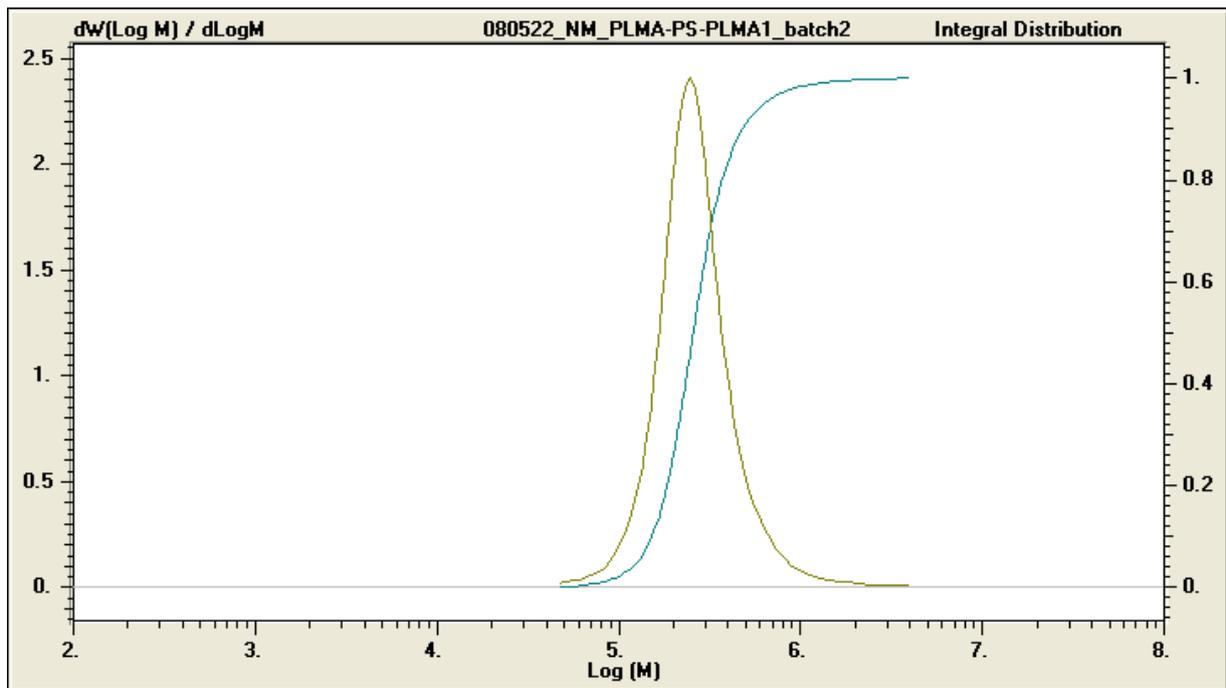


Figure 7 : Résultat d'une analyse par chromatographie d'exclusion stérique du copolymère PLMA-PS-PLMA sans gradient synthétisé par ATRP, purifié.

## II. Caractérisation moléculaire des copolymères

### II.1 Présentation des espèces utilisées

Les copolymères que nous avons étudiés sont composés de trois blocs différents : poly (laurylméthacrylate) (PLMA), poly (méthylacrylate) (PMA) et polystyrène (PS). Les noms des différents copolymères, dont les masses molaires, polydispersité et composition sont présentés dans le tableau 1 sont :

- PLMA-PS-PLMA
- PLMA-PMA-PLMA
- PMA-PLMA 12-80K
- PMA-PLMA 12-20K
- PMA-PLMA 12-7K
- PMA-PLMA 12-3K
- PLMA-PS-PLMA\* qui est celui synthétisé par ATRP et sans gradient

Notons que les copolymères de la famille PMA-PLMA 12-X K, ont été nommés ainsi en fonction de la taille théorique des blocs PMA et PLMA respectivement. Le bloc de PMA a été

synthétisé de manière à toujours avoir une masse molaire de 12 kg/mol. La taille du bloc de PLMA est variable. Cette synthèse a été réalisée par Arkema selon la méthode décrite dans le paragraphe I.1, donc il y a un gradient de composition entre les deux blocs.

Tableau 1 : Caractéristiques des différents copolymères

	M <sub>n</sub> [kg/mol]	PDI	M <sub>n</sub> PMA ou PS <b>pur</b> [kg/mol]	Wt% PMA ou PS	Wt% PMA ou PS <b>pur</b>	Wt% PLMA
PLMA-PS-PLMA	114	1.45	41	50	36	50
PLMA-PMA-PLMA	70	1.9	27	46	38	54
PMA-PLMA 12-80K	112	2.5	12	12	11	88
PMA-PLMA 12-20K	40	2.3	12	38	30	62
PMA-PLMA 12-7K	28	1.6	12	66	43	34
PMA-PLMA 12-3K	23	1.4	12	82	51	18
PLMA-PS-PLMA*	230	1.3	55	24	24	76

## II.2 Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique

Les mesures de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées au laboratoire par Michèle Milléquant. La technique expérimentale sera présentée dans le chapitre 2. Les masses molaires des différents copolymères, obtenues par CES en calibration universelle, ainsi que les polydispersités associées sont présentées dans le tableau 1. Nous pouvons constater que les polymères sont de taille assez variable. La polydispersité des chaînes varie aussi beaucoup. Elle a tendance à augmenter avec la masse molaire du PLMA car il est délicat de contrôler la synthèse des blocs méthacryliques par polymérisation contrôlée par nitroxyde. Donc, lorsque la taille du bloc PLMA augmente, la polydispersité des chaînes augmente, sauf dans le cas du PLMA-PS-PLMA\* synthétisé par ATRP.

## II.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La technique expérimentale de la RMN sera décrite dans le chapitre 2. Pour déterminer la composition moléculaire d'un copolymère à partir du spectre de RMN, il faut arriver à

distinguer les pics appartenant à chacun des blocs, puis faire le rapport des aires sous les pics des différents protons ramenées à un proton de chaque espèce. Ces données nous permettent de trouver les compositions massiques des différents copolymères portées dans le tableau 1.

Pour obtenir la fraction massique du bloc central pur, nous avons considéré que le premier bloc synthétisé constitue la phase pure. Nous avons alors déduit la fraction massique de bloc central pur en divisant la masse molaire du premier bloc (obtenue par chromatographie en phase gazeuse) par la masse molaire totale du copolymère. Dans le cas où le bloc central est du PS, nous pouvons écrire :

$$wt_{PS}^{pur} = \frac{M_n^{PS,pur}}{M_n^{copol}}$$

### III. Mise en évidence du gradient de composition

#### III.1 Position du problème

Nous étudierons, dans ce paragraphe, les caractéristiques des films minces de copolymères, dont nous avons décrit la préparation dans les paragraphes précédents. Notre objectif est de caractériser le gradient de composition qui apparaît entre le bloc central et le ou les blocs extérieurs au cours de la synthèse. Nous savons que la forme du gradient de composition dépend des réactivités des monomères. Sur la figure 8, nous présentons les deux formes extrêmes que peut prendre le gradient de composition. Le cas (1) est un copolymère dans lequel il existe un bloc central pur, et où les monomères résiduels s'incorporent progressivement et assez régulièrement dans les blocs latéraux, de façon à pratiquement former un bloc statistique. Ce type de gradient se forme lorsque les réactivités des monomères sont équivalentes. Il peut aussi exister un bloc pur aux extrémités que nous n'avons pas représenté sur le schéma. Le cas (2) est un copolymère dans lequel il existe aussi un bloc central pur. Le bloc suivant est décrit par Mok et al <sup>[4]</sup> comme un bloc « tapered » (ou bloc « charnière ») ; à proximité du bloc central, il est constitué par une majorité de monomères identiques à ceux du premier bloc, puis la concentration en ces monomères diminue de plus en plus (localisation du gradient au voisinage de l'interface). Ce type de gradient se forme lorsque la réactivité des monomères du bloc central est plus grande que celle des blocs latéraux ou bien si la concentration en ces monomères est en large excès par rapport aux autres monomères présents. Là encore, il peut y avoir des blocs purs aux extrémités, mais

nous ne les avons pas représentés sur le schéma. Le but de ce paragraphe et du suivant sera de parvenir à savoir quelle est la forme du gradient de composition dans nos copolymères ou du moins de trouver de quelle morphologie ils se rapprochent (figure 8, cas 1 ou 2).

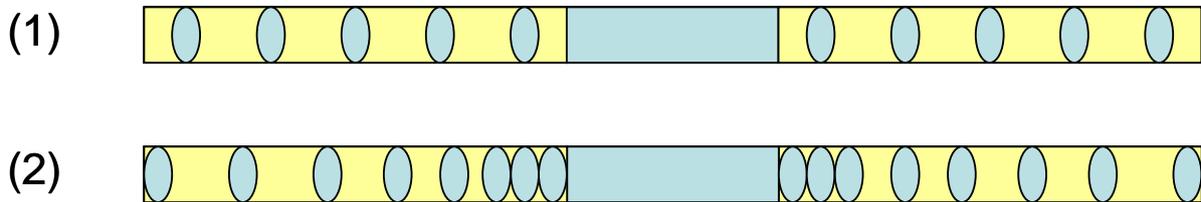


Figure 8 : Schéma de deux formes possibles pour le gradient de composition

Pour cela, dans un premier temps, nous étudierons des films de PLMA-PS-PLMA par microscopie électronique à transmission. Puis, nous analyserons les propriétés thermomécaniques (DSC et DMA) de ce copolymère. Enfin, nous étudierons les structures de tous les copolymères en fondu grâce aux mesures de rayons X. La préparation des films de ces copolymères est décrite en détail dans le chapitre 2.

### **III.2 Microscopie électronique à transmission (TEM) pour différents traitements**

Nous avons effectué des observations de microscopie électronique à transmission seulement sur le PLMA-PS-PLMA. Il aurait été intéressant d'étudier la structuration des autres copolymères par TEM mais nous n'avons pas trouvé de marquage capable de distinguer le PMA du PLMA.

Le marquage du PLMA-PS-PLMA a été réalisé suivant le protocole décrit dans le chapitre 2, avec du tétraoxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_4$ ) qui marque le polystyrène. Donc sur les photos présentées sur les figures 9 à 11, le polystyrène est noir alors que le PLMA est blanc.

### III.2.1. Effet du traitement sur les propriétés des films observés par TEM

Nous avons observé par microscopie électronique à transmission un film de PLMA-PS-PLMA après 3 traitements différents : (1) après extrusion du copolymère, puis pressage, (2) après préparation du film par évaporation du THF sans recuit, (3) après préparation du film par évaporation du THF et recuit (figures 9, 10 et 11, respectivement).

Sur la figure 9, nous pouvons observer deux images de microscopie électronique à transmission d'un film qui a été d'abord extrudé puis pressé, avant d'être marqué. Ce film n'a pas été recuit et c'est le seul qui n'a pas été préparé par évaporation lente du solvant.

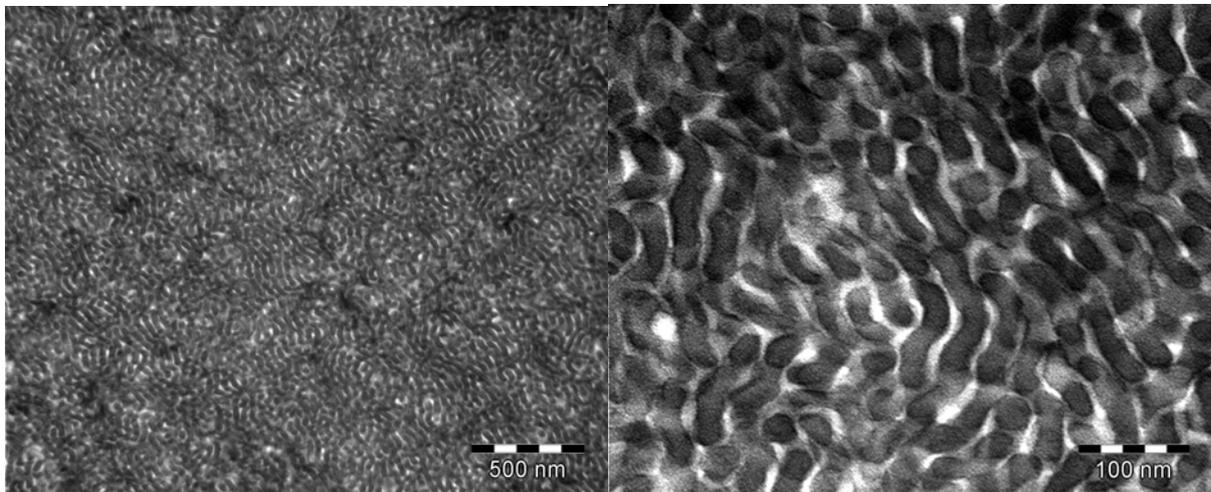


Figure 9 : Images TEM d'un film de PLMA-PS-PLMA extrudé pressé, marqué par RuO<sub>4</sub>. A gauche grossissement : 30K, à droite grossissement : 140K

Ces images de microscopie électronique à transmission montrent que l'extrusion a créé des petits domaines allongés de PS d'allure cylindrique, dans une matrice de PLMA. Ceci se voit mieux sur l'image de droite qui est prise à un plus fort grossissement que celle de gauche. Il faut noter que les domaines de PS ne sont pas continus.

La figure 10 présente deux images de microscopie électronique à transmission d'un film qui a été préparé par évaporation lente du solvant mais qui n'a pas été recuit.

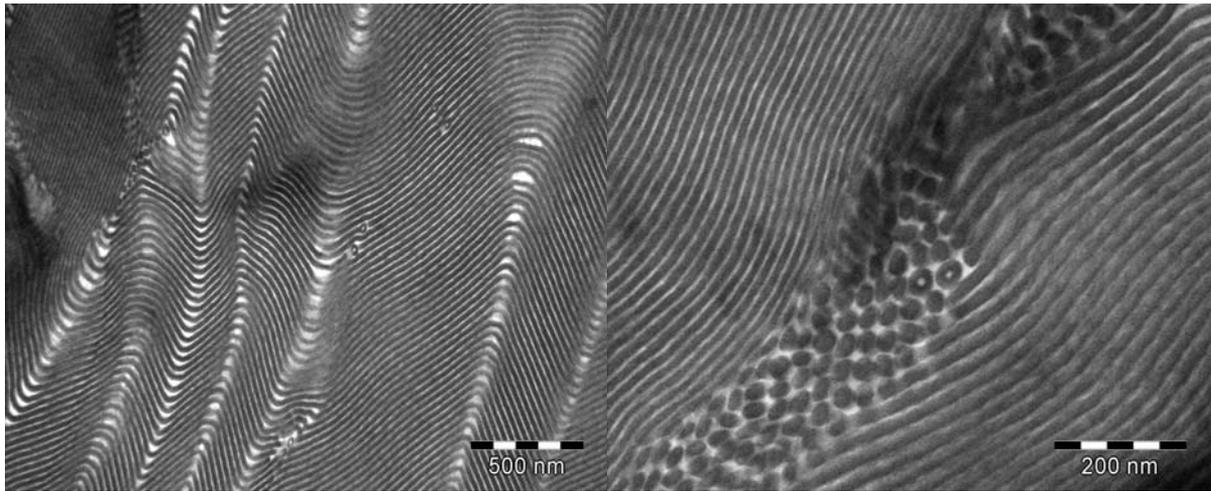


Figure 10 : Images TEM d'un film de PLMA-PS-PLMA non recuit, marqué par RuO<sub>4</sub>. A gauche grossissement : 30K, à droite grossissement : 85K

Nous pouvons observer sur la figure 10, que la morphologie est lamellaire, et les lamelles sont alignées sur d'assez grandes distances, comme nous pouvons l'observer sur la figure de gauche. Si nous regardons de plus près la morphologie (figure 10, à droite), nous observons la présence de cylindres en équilibre avec les lamelles. Il y a également quelques sphères noires avec à l'intérieur un trou blanc qui peuvent être des vésicules.

La figure 11 présente deux images de microscopie électronique à transmission d'un film qui a été préparé par évaporation lente et qui a été recuit.

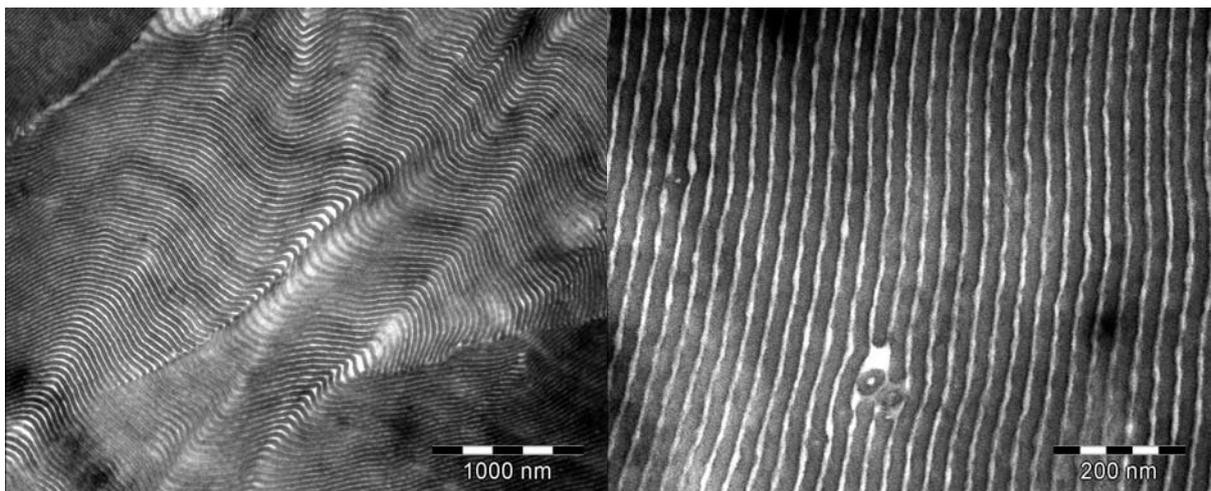


Figure 11 : Images TEM d'un film de PLMA-PS-PLMA recuit, marqué par RuO<sub>4</sub>. A gauche grossissement : 20K, à droite grossissement : 85K

Après recuit, la morphologie du film obtenu par évaporation du solvant est, d'après les images de TEM, très majoritairement lamellaire (figure 11). Il est plus difficile après recuit de

trouver des zones avec des cylindres ou des vésicules ; comme nous pouvons le voir sur la figure de droite, il n'existe plus de zone comme dans le film non recuit, même s'il reste encore quelques cylindres et quelques vésicules, mais à une proportion beaucoup plus faible.

Nous avons mesuré le pas des lamelles avec le logiciel Image J<sup>[5]</sup>. Pour minimiser l'erreur sur la mesure du pas, nous avons moyenné sur une dizaine de lamelles. Nous avons trouvé un pas de 35 nm environ. L'incertitude est, malgré cette précaution, assez élevée, de l'ordre de  $\pm 5$  nm, car la mesure est délicate puisque nous pouvons voir que les bords des lamelles sont un peu ondulés.

Nous avons donc observé qu'après recuit, le PLMA-PS-PLMA possède une morphologie lamellaire en équilibre avec quelques cylindres. Lorsque le film, n'est pas recuit, le nombre de cylindres en équilibre avec les lamelles augmente beaucoup. Après extrusion et pressage, la morphologie est loin d'être à l'équilibre mais les prémices des lamelles commencent déjà à apparaître dans l'alignement des domaines de PS, qui semblent de géométrie cylindrique.

### **III.2.2. Mise en évidence du gradient de composition**

Ce qui peut surprendre sur ces images de TEM est que la proportion de domaines noirs domine largement, alors que la composition de ce polymère est en masse de 50% en PS et en PLMA. Pour avoir une idée plus précise de la répartition blanc - noir des images de TEM, nous avons mesuré les niveaux de gris de différentes lamelles pour le film évaporé et recuit. Un exemple est présenté sur la figure 12. Nous avons marqué la fin de la lamelle par un trait vertical plein. Les traits verticaux pointillés délimitent la zone la plus foncée.

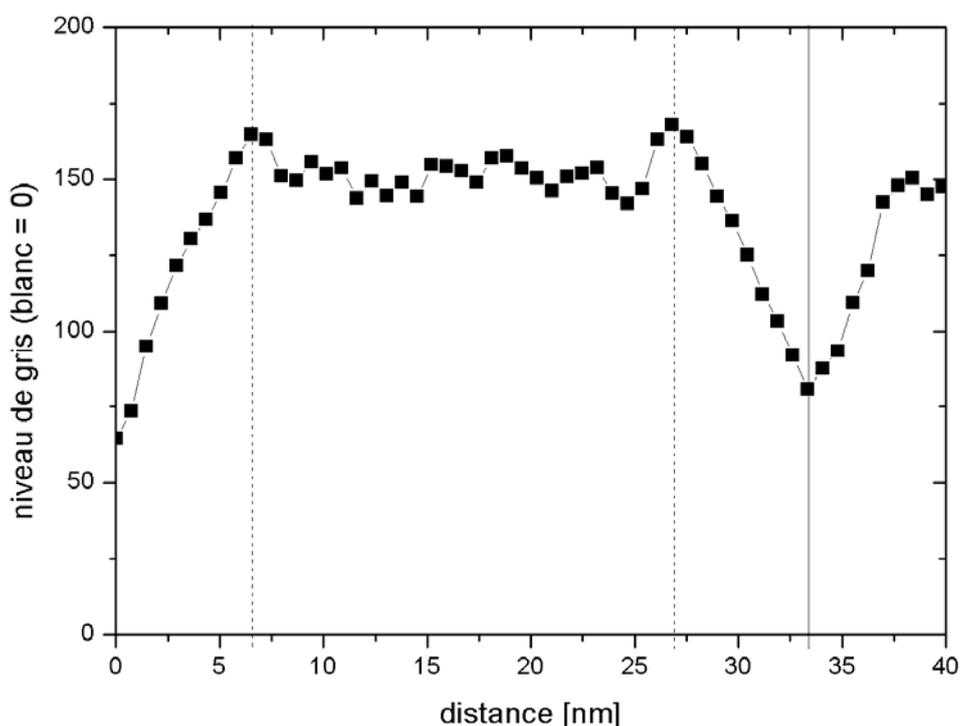


Figure 12 : Analyse des niveaux de gris en fonction de la distance du début à la fin d'une lamelle pour un film évaporé recuit de PLMA-PS-PLMA marqué par du RuO<sub>4</sub>. Les traits verticaux ont été tracés pour mieux délimiter les différentes régions : les traits pointillés délimitent la zone la plus foncée de la lamelle, alors que le trait vertical plein marque la fin de la lamelle étudiée et le début de la suivante.

Nous considérons que la zone entre les pointillés, qui est définie comme la zone la plus foncée, est constituée de PS. Nous avons assimilé les distances aux fractions massiques des espèces. Donc, en comparant la taille de la zone de PS à la taille de la lamelle, nous trouvons que la fraction massique de PS est de 0.6 au lieu de 0.5 (tableau 1).

De plus, il n'y a pas de blanc pur dans cette lamelle, le niveau de gris ne descend jamais jusqu'à 0 et il ne reste pas non plus à sa valeur minimale. Ceci est un phénomène général qui se vérifie quelle que soit la lamelle observée. Le premier effet est probablement dû au contraste que nous avons imposé lorsque la photo a été prise, donc n'a pas de signification réelle. En revanche, nous pensons que le fait que le niveau de gris réaugmente dès qu'il a atteint sa valeur minimale et que la fraction massique de PS, calculée à partir de la figure 12, soit supérieure à sa valeur théorique sont des effets qui peuvent être liés à la répartition du gradient de composition dans le copolymère. Nous savons que le tétraoxyde de ruthénium marque, non seulement le PS pur, mais aussi les monomères de styrène dans le gradient. Nous

en déduisons que le marquage au RuO<sub>4</sub> révèle le bloc central constitué de PS pur et aussi la zone où les monomères de styrène sont mélangés avec le PLMA.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait des observations de TEM sans marquage. Il peut y avoir du contraste en l'absence de marquage car le nombre d'électrons dans le PS et le PLMA est différent, ce qui n'est pas le cas pour des polymères dont les deux blocs ont une structure chimique proche tels que les PMA-PLMA. Deux images de TEM d'un film évaporé et recuit mais non marqué sont présentées dans la figure 13.

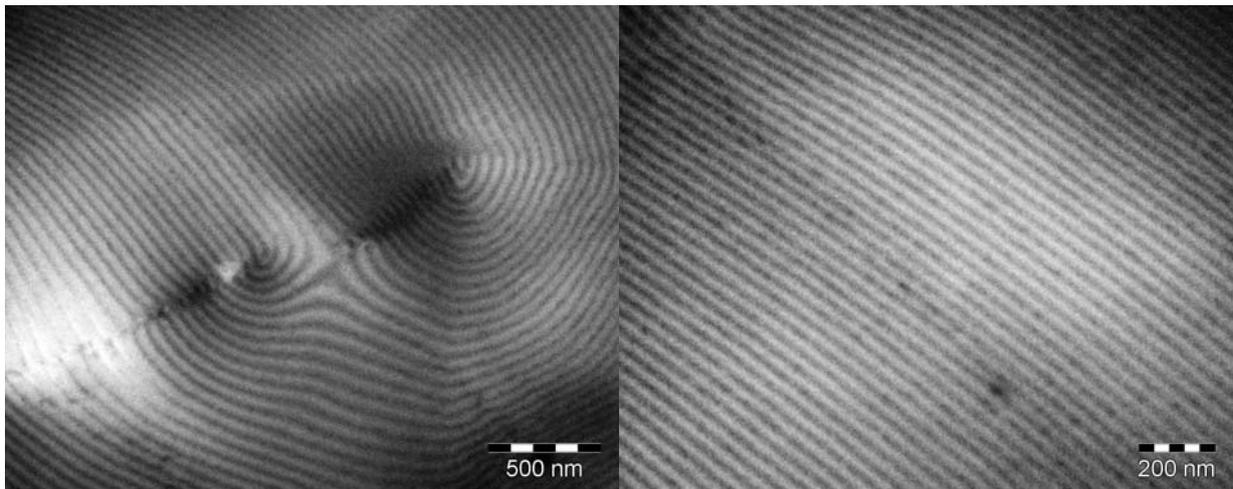


Figure 13 : Images TEM d'un film de PLMA-PS-PLMA recuit, non marqué. A gauche grossissement : 30K, à droite grossissement : 50K.

Nous observons bien une morphologie lamellaire. Le PS est encore noir car il possède plus d'électrons que le PLMA (chapitre 2). Cette fois-ci le pas des lamelles est plus facile à mesurer car les bords des lamelles sont pratiquement réguliers. Mais le contraste est faible, donc le pas des lamelles, que nous avons trouvé de 44 nm environ, reste entaché d'incertitude.

Nous avons aussi analysé les niveaux de gris sur ces images, pour voir si le rapport noir/blanc est plus proche de la valeur attendue. Un exemple est présenté sur la figure 14. De la même manière que sur la figure 12, nous avons marqué la fin de la lamelle étudiée par un trait vertical plein. La délimitation de la zone foncée est plus difficile à faire en fonction des niveaux de gris sur cet échantillon non marqué.

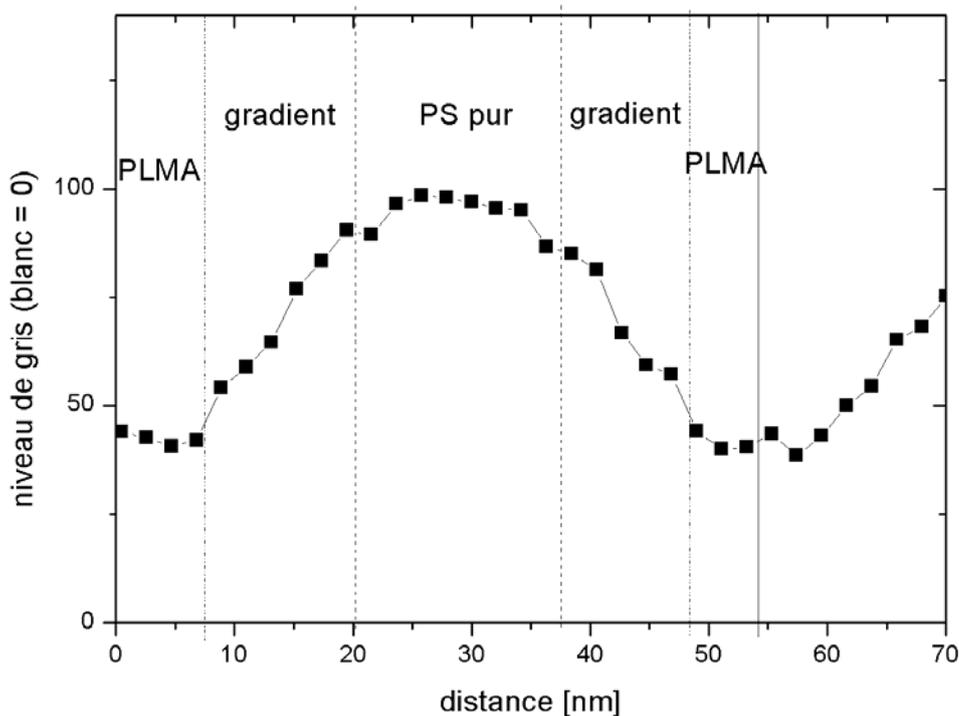


Figure 14 : Analyse des niveaux de gris en fonction de la distance du début à la fin d'une lamelle pour un film évaporé recuit de PLMA-PS-PLMA **non marqué**. Les traits verticaux ont été tracés pour mieux délimiter les différentes régions : les traits pointillés délimitent la zone la plus foncée de la lamelle et la zone plus claire de la lamelle, alors que le trait vertical plein marque la fin de la lamelle étudiée et le début de la suivante.

Nous observons que cette fois-ci, le niveau de gris reste à sa valeur minimale avant de réaugmenter, contrairement à ce que nous observions sur la figure 12, ce qui nous permet de définir en plus de la zone foncée, une zone claire. Nous considérons que la zone foncée est constituée de PS, la zone claire de PLMA et que la zone intermédiaire est le gradient comme indiqué sur la figure 14. Pour vérifier que nos hypothèses sont justes, nous assimilons les rapports des tailles des domaines, aux fractions massiques des espèces. Nous avons ainsi trouvé que la fraction massique du PS est de 31% ce qui est en proche de la fraction massique du PS pur (tableau 1). Ce résultat est donc en très bon accord avec l'attribution des domaines en fonction des niveaux de gris de la figure 14, compte tenu des incertitudes expérimentales.

Ce résultat confirme donc qu'il existe un gradient de composition, et que le tétraoxyde de ruthénium marque bien ce gradient de composition. De plus, l'allure de ce gradient semble être plutôt proche du second cas présenté dans la figure 8, puisque le marquage élargit la zone de PS. Donc, le gradient semble être localisé au voisinage de la zone de PS pur. Nous ferons

une analyse plus précise de la répartition des monomères dans le gradient de composition dans le paragraphe IV, en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles.

### III.3 Propriétés thermomécaniques : mesures par DMA et DSC

#### III.3.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La technique ainsi que les conditions expérimentales de la DMA seront présentées plus précisément dans le chapitre 2. Notons seulement que toutes nos mesures sont réalisées en tension de film c'est-à-dire que le film est placé entre deux mors et est soumis à une tension de type sinusoïdale.

Les films étudiés sont des films de PLMA-PS-PLMA dont l'histoire thermodynamique est différente. Comme dans les observations par TEM, nous avons étudié un film évaporé non recuit, un film évaporé recuit et un film extrudé pressé.

Nous rappelons dans le tableau 2, ci-dessous les températures de transitions vitreuses ( $T_g$ ) des différentes espèces pures, que nous comparerons à celles tirées des expériences de DMA.

Tableau 2 : Température de transition vitreuse des différentes espèces étudiées

	PS	PLMA	PMA
$T_g$ [°C]	105	-65	10

#### *Analyse par DMA du film de PLMA-PS-PLMA évaporé non recuit*

La figure 15, présente l'évolution des modules de conservation et de perte (et du rapport des modules,  $\tan\delta$ ) mesurés par DMA pour un film de PLMA-PS-PLMA obtenu par évaporation lente du solvant, sans recuit. Nous pouvons observer que le module élastique chute une première fois vers  $-13^\circ\text{C}$ , puis de nouveau vers  $100^\circ\text{C}$ . Le film casse vers  $\approx 130-140^\circ\text{C}$ . A cette température le matériau peut couler puisque nous sommes au dessus de la température de transition vitreuse la plus élevée du matériau. Les deux chutes de module élastique correspondent à deux pics sur la courbe  $\tan\delta = f(T)$ , et sont liées aux transitions vitreuses du matériau. Puisque nous observons deux transitions vitreuses, nous pouvons en déduire qu'il existe deux phases microséparées dans le matériau, correspondant à une phase riche en PLMA et une phase riche en PS, ce qui est en accord avec nos observations de TEM.

La première  $T_g$ , vers  $-13\text{ °C}$ , est associée à la zone riche en PLMA, car elle est plus proche de la température de transition vitreuse théorique du PLMA ( $-65\text{ °C}$ ), alors que la seconde vers  $100\text{ °C}$  correspond à la zone riche en PS.

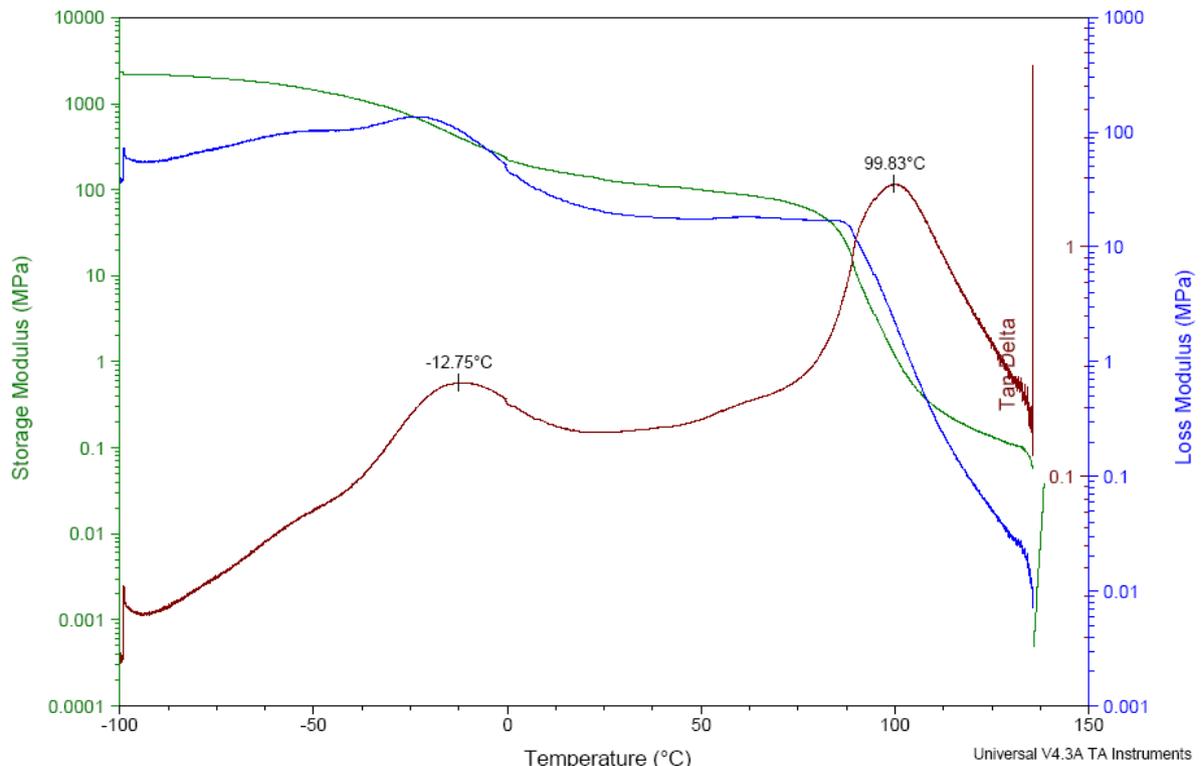


Figure 15 : Analyse par DMA d'un film de PLMA-PS-PLMA évaporé non recuit

La température de transition vitreuse la plus élevée est proche de la  $T_g$  théorique du PS, en revanche, celle trouvée pour le PLMA est beaucoup plus élevée qu'en théorie. Ainsi, nous déduisons que la température de transition vitreuse du PS est très peu affectée par le gradient de composition alors que celle du PLMA est décalée de  $40\text{ °C}$  environ. Or la valeur des températures de transition vitreuse des blocs par rapport au composé pur, nous renseigne sur l'état du mélange des monomères. Puisque la température de transition vitreuse du PS est un peu abaissée par rapport à sa valeur théorique, nous supposons que quelques monomères de laurylméthacrylate sont incorporés dans le bloc de PS. De même, puisque la température de transition vitreuse du PLMA est plus haute qu'en théorie, cela implique que des monomères de styrène sont incorporés dans le bloc PLMA. L'écart étant plus important pour le PLMA, nous supposons qu'il y a plus de monomères de styrène incorporés dans le PLMA que l'inverse.

Analyse par DMA du film de PLMA-PS-PLMA évaporé recuit

La figure 16, présente l'évolution des modules (et de  $\tan\delta$ ) mesurés par DMA pour un film de PLMA-PS-PLMA obtenu par évaporation lente après recuit. Cette fois-ci, les  $T_g$  mesurées sont de  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , pour la zone riche en PLMA, et de  $108\text{ }^\circ\text{C}$  pour celle riche en PS.

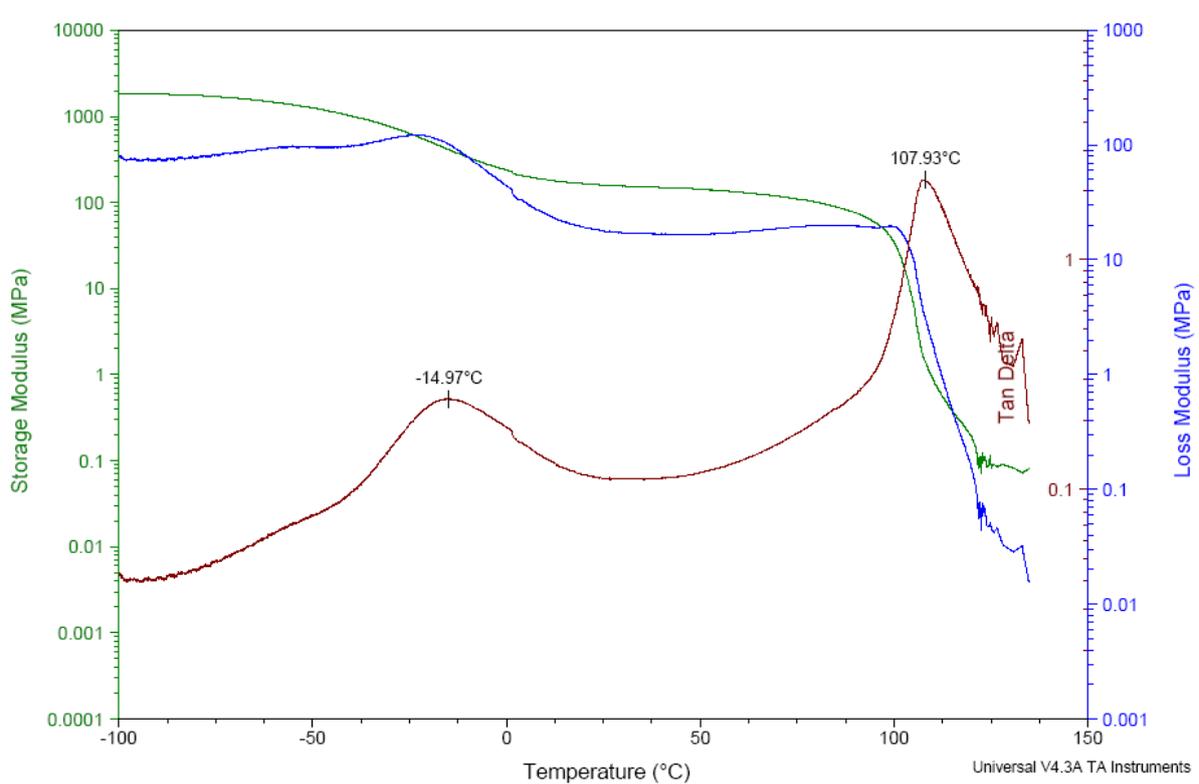


Figure 16 : Analyse par DMA d'un film de PLMA-PS-PLMA évaporé recuit pendant 24 h à  $180\text{ }^\circ\text{C}$

La température de transition vitreuse la plus élevée, que nous attribuons au PS, s'est décalée vers les plus hautes températures et s'est très fortement rapprochée de sa valeur théorique. En revanche, celle du PLMA est toujours beaucoup plus élevée qu'en théorie et n'a pratiquement pas évolué au cours du recuit. La  $T_g$  du PLMA est donc toujours affectée par l'existence du gradient de composition même après recuit, donc il y a toujours des monomères de styrène dans le bloc PLMA qui perturbent la mobilité locale et élèvent la température de transition vitreuse. En revanche, au cours du recuit la distribution relative des chaînes dans le mélange est modifiée pour la zone riche en PS, pratiquement jusqu'à ne plus contenir de monomères de laurylméthacrylate, puisque, après recuit, la  $T_g$  du PS est de  $108\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Analyse par DMA du film de PLMA-PS-PLMA extrudé pressé

La figure 17 présente l'évolution des modules (et de  $\tan\delta$ ) mesurés par DMA pour un film de PLMA-PS-PLMA obtenu par extrusion et pressage. Cette fois-ci, les températures de transition vitreuse mesurées sont de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pour la zone riche en PLMA, et de  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour celle riche en PS.

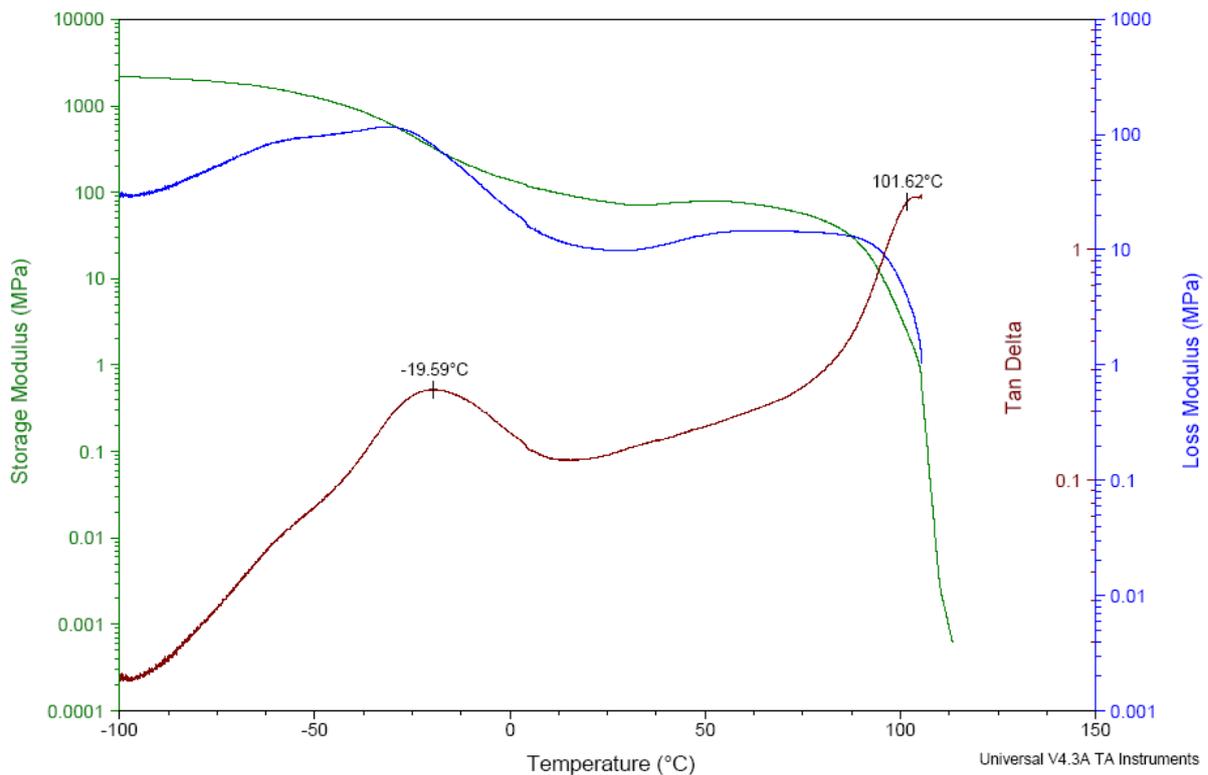


Figure 17 : Analyse par DMA d'un film de PLMA-PS-PLMA extrudé pressé

Nous pouvons observer que pour le film extrudé pressé, les deux températures de transition vitreuse se sont déplacées vers les faibles températures, comme observé par Jouenne et al dans [6]. En effet, un film qui a été extrudé et pressé n'a pas eu le temps de se réorganiser, contrairement à un film recuit, et donc nous retrouvons les phénomènes observés pour le film évaporé non recuit : la température de transition vitreuse du PS est abaissée par la présence d'unités de laurylméthacrylate et celle du PLMA est augmentée par la présence de monomères de styrène.

Nous pouvons aussi noter que ce film présente les sauts de  $T_g$  les plus larges. Ceci n'est pas étonnant car l'extrusion revient à mélanger les espèces, donc elle augmente le désordre (comme nous l'avons vu en TEM, figure 9) et le pressage est très court donc les copolymères n'ont pas le temps de se réorganiser.

En conclusion, dans les trois cas que nous venons d'étudier, le gradient de composition affecte beaucoup plus la température de transition vitreuse du PLMA que celle du PS. Nous pensons que cela signifie que, au niveau microscopique, les domaines de PS doivent être pratiquement purs alors qu'il doit y avoir des monomères de PS incorporés dans les blocs PLMA, qui modifient la mobilité locale et donc élèvent la  $T_g$ .

Nous pouvons aussi noter que le recuit semble encore purifier les domaines de PS, puisque la  $T_g$  du PS se rapproche de sa valeur théorique. En revanche, la  $T_g$  du PLMA reste toujours éloignée de la valeur attendue quelle que soit le traitement thermique subi. Donc, apparemment, les domaines de PLMA ne sont jamais purs. Il sera intéressant de comparer ces résultats à ceux de DSC dans le paragraphe suivant.

### **III.3.2. Analyse par DSC**

La technique expérimentale sera présentée dans le chapitre 2. Les mesures ont été réalisées sur du PLMA-PS-PLMA sous forme de poudre et de films obtenus par évaporation de solvant avec ou sans recuit. De manière à mieux observer les transitions vitreuses de ces copolymères, nous avons fait de la modulation d'amplitude. Les conditions expérimentales précises sont décrites dans le chapitre 2.

Sur la figure 18 est présenté le flux de chaleur mesuré par DSC pour du PLMA-PS-PLMA sous forme de poudre. Le premier cycle, qui commence à 25 °C et va jusqu'à 150 °C, permet d'éliminer l'eau des produits. Ici, nous ne voyons pas de signal de l'eau, ce qui n'est pas surprenant car ce copolymère est hydrophobe. Ensuite, la température descend à -150 °C. Nous pouvons observer un petit saut du flux de chaleur vers -50 °C et un autre encore plus faible vers 100 °C, que nous retrouvons dans le troisième cycle où la température passe de -150 °C à 150 °C.

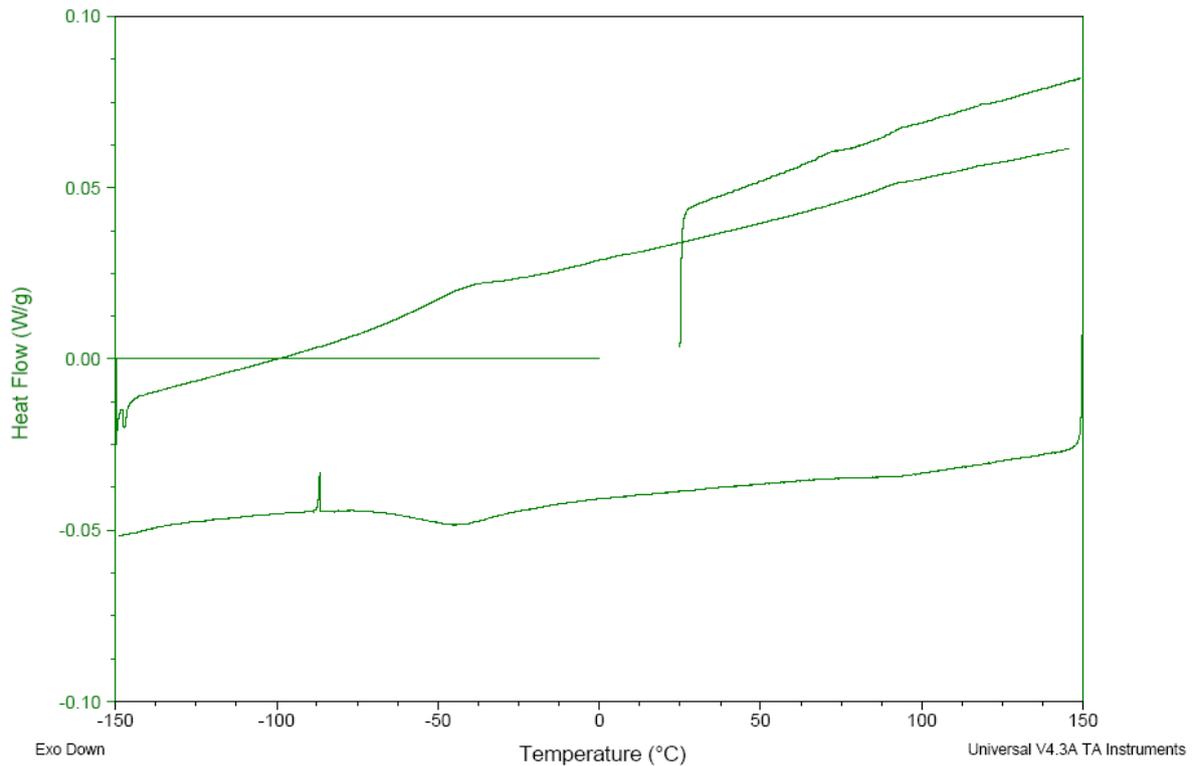


Figure 18 : Spectre de DSC pour du PLMA-PS-PLMA sous forme de poudre

Pour mieux distinguer la position des transitions vitreuses, nous avons représenté dans le graphique suivant (figure 19) uniquement les données du troisième cycle qui est modulé. Nous avons superposé le flux de chaleur total (vert) avec le flux de chaleur réversible (bleu) et la différence entre les deux qui est le flux de chaleur irréversible (marron). Le flux de chaleur réversible permet d'identifier les transitions vitreuses. Nous avons trouvé deux températures de transition vitreuses, une à  $-52^{\circ}\text{C}$  que nous attribuons au PLMA et la seconde à  $93^{\circ}\text{C}$  que nous attribuons au PS. Le fait qu'il y ait deux transitions vitreuses est cohérent avec les résultats de DMA et de TEM : il existe deux phases microséparées. Mais, les valeurs des températures de transition vitreuses obtenues sont assez différentes de celles trouvées par DMA surtout en ce qui concerne la  $T_g$  de la partie molle.

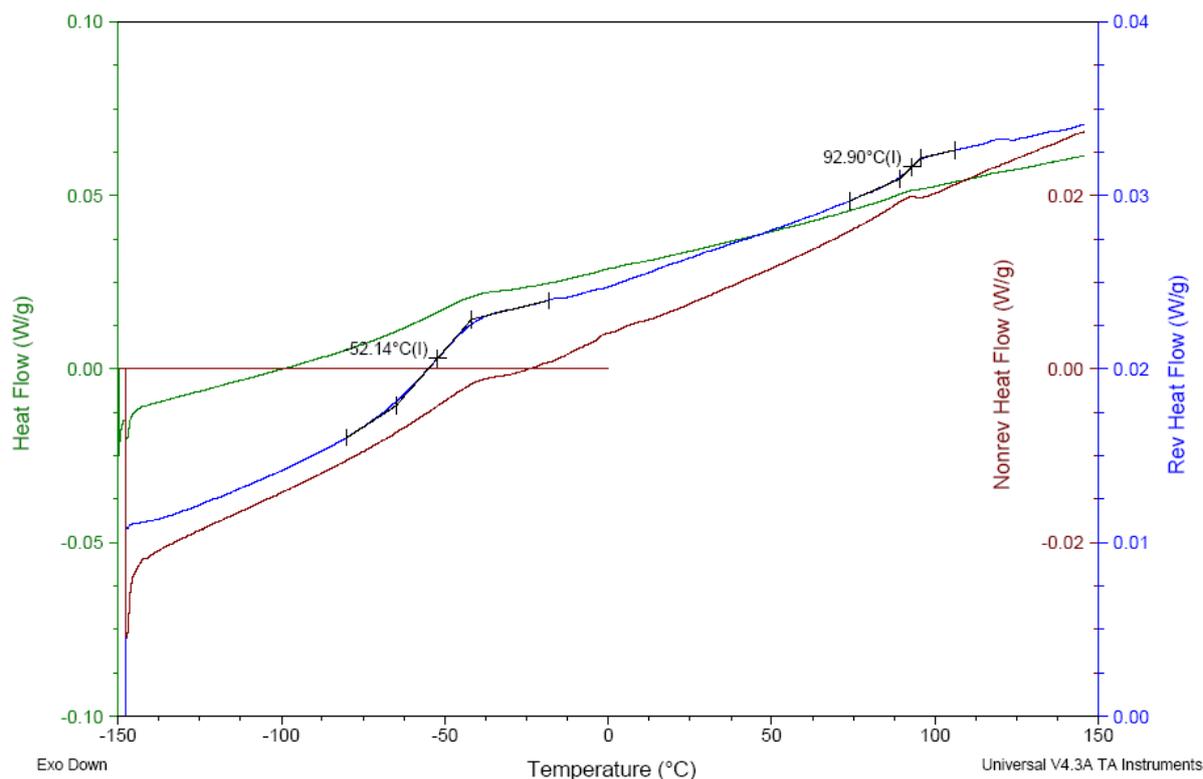


Figure 19 : Spectre de DSC modulé pour du PLMA-PS-PLMA sous forme de poudre

Nous avons aussi analysé par DSC les flux de chaleur pour des films évaporés recuits et non recuits. Nous avons superposé sur la figure 20, les flux de chaleur réversibles pour ces deux films ainsi que pour le PLMA-PS-PLMA en poudre que nous avons étudié précédemment.

Les principales informations que nous pouvons extraire de ces spectres sont les températures de transition vitreuse des deux phases. Les valeurs des  $T_g$  que nous avons mesurées par DSC sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des températures de transition vitreuse des zones riches en PS et en PLMA respectivement, pour différents traitements thermiques.

	poudre	Film évaporé non recuit	Film évaporé recuit
$T_g^{PS}$	93°C	93°C	102°C
$T_g^{PLMA}$	-52°C	-50.8°C	-49°C

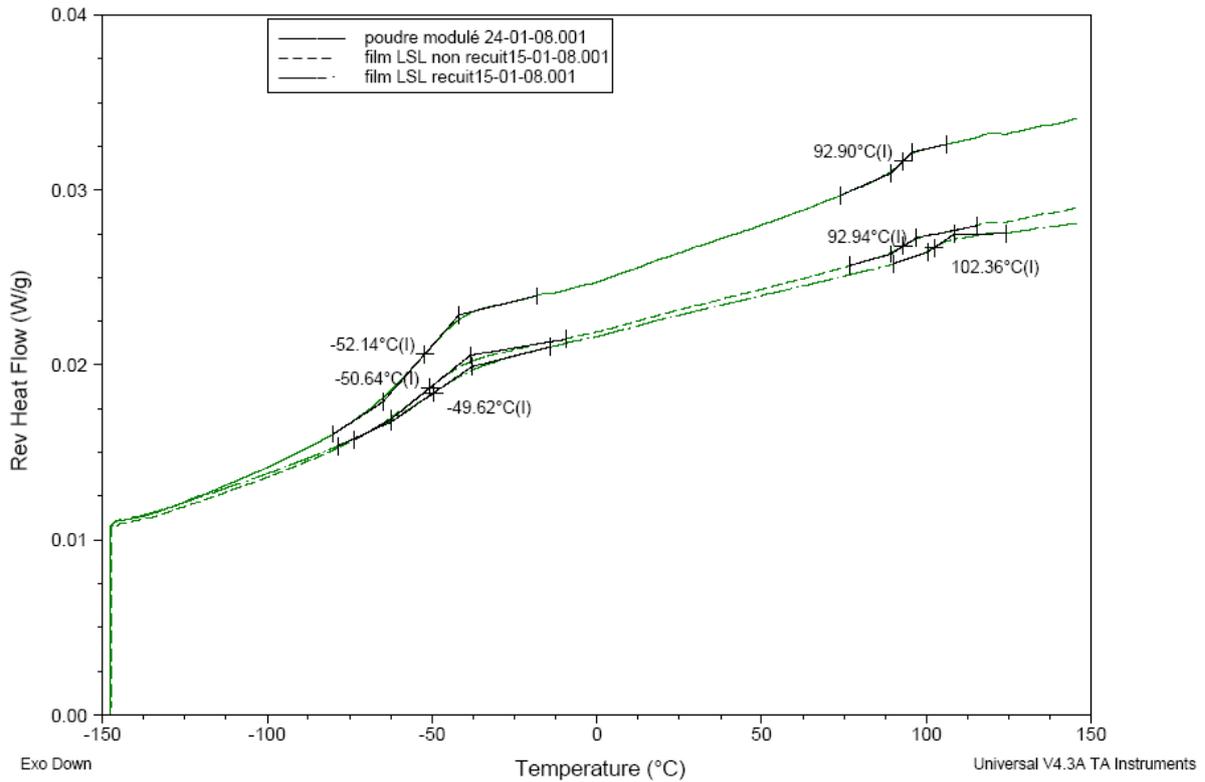


Figure 20 : Comparaison des flux de chaleur réversibles pour le PLMA-PS-PLMA sous forme de poudre, de film évaporé non recuit et de film évaporé recuit.

Nous observons que :

- la température de transition vitreuse du PLMA est toujours proche de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et est plus basse, de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  environ, que la valeur trouvée par DMA
- Le film non recuit et la poudre ont à peu près les mêmes valeurs de  $T_g$  pour le PS et pour le PLMA
- La température de transition vitreuse du PS dans le film recuit est plus élevée que celles mesurées pour le film non recuit et pour la poudre. En revanche, la  $T_g$  du PLMA varie peu au cours du recuit.

Nous pouvons conclure de ces observations que le PS, et le PLMA sont légèrement affectés par la présence du gradient. L'écart entre la température de transition vitreuse théorique du PLMA et celle que nous trouvons ici est de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , alors que pour le PS il est d'environ  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (sauf après recuit). Donc, de nouveau, nous supposons que des monomères de styrène sont incorporés dans le PLMA et que des monomères de laurylméthacrylate sont incorporés dans le PS et modifient les mobilités locales des sorte que les températures de transition vitreuses sont différentes de celles des espèces pures. De même, le recuit semble avoir plus d'effet sur la  $T_g$  du PS ; le domaine de PS semble être devenu plus pur au cours du

recuit. Donc, pour le film évaporé après recuit, le gradient affecte essentiellement le domaine de PLMA même si en DSC la signature est moins nette qu'en DMA.

### III.3.3. Discussion

Dans le tableau 4 sont récapitulées les valeurs des températures de transition vitreuses issues des mesures de DMA et de DSC.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des  $T_g$  des espèces obtenues par DSC et par DMA.

	Film extrudé pressé	Poudre	Film évaporé non recuit		Film évaporé recuit	
Technique utilisée	DMA	DSC	DMA	DSC	DMA	DSC
$T_g^{PS}$	101°C	93°C	100°C	93°C	108°C	102°C
$T_g^{PLMA}$	-20°C	-52°C	-13°C	-50.8°C	-15°C	-49°C

La différence essentielle qui ressort de ce tableau, que nous avons déjà soulignée, est le grand écart sur la température de transition vitreuse du PLMA selon la technique utilisée. La température de transition vitreuse issue des mesures de DMA est de l'ordre de  $-15\text{ °C}$  alors que, dans les mesures de DSC cette  $T_g$  est proche de  $-50\text{ °C}$ . Bien que la température de transition vitreuse issue des mesures de DSC soit plus proche de la  $T_g$  du PLMA pur ( $-65\text{ °C}$ ), l'écart par rapport à cette valeur reste de  $15\text{ °C}$ . Donc, les résultats des deux techniques de mesure sont en accord ; la zone riche en PLMA est plus affectée par le gradient que la zone riche en PS, dont la  $T_g$  est quasiment égale à sa valeur théorique. Cela signifie que des monomères de styrène sont incorporés dans le domaine de PLMA.

Notons qu'il n'est pas étonnant que l'effet du gradient soit différent dans les deux techniques de mesure, car la DSC permet de connaître la mobilité des segments alors que la DMA sonde plutôt les propriétés mécaniques globales du matériau.

Enfin, nous pouvons conclure de cette analyse des propriétés thermomécaniques, que les deux techniques que nous avons utilisées s'accordent à dire que la mobilité de la zone gradient dépend des conditions de mise en œuvre, puisque les températures de transition vitreuse dépendent de l'histoire du matériau.

### III.4 Gradient de composition et structure

#### III.4.1. Détermination des morphologies

Nous avons voulu étudier l'effet du gradient sur les morphologies. Pour cela, nous avons analysé les structures des différentes espèces en fondu par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Ces mesures ont été effectuées à l'ESRF (Grenoble) sur la ligne de lumière ID02. Les films ont tous été analysés en transmission. Et nous avons comparé les morphologies observées avec celles attendues <sup>[7]</sup> au vu des fractions volumiques des différentes espèces.

Tableau 5 : Fractions volumiques et morphologies attendues pour les différents copolymères

	$\phi$ PMA ou PS pur	$\phi$ PMA ou PS total	$\phi$ PLMA	Morphologie attendue		Morphologie observée
				Cas 1	Cas 2	
PLMA-PS-PLMA (avec gradient)	0.33	0.49	0.51	Cylindres	Lamelles	Lamelles
PLMA-PMA- PLMA	0.34	0.40	0.60	Cylindres	Lamelles	Lamelles et cylindres
PMA-PLMA 12-80K	0.09	0.10	0.90	Sphères	Sphères	Sphères
PMA-PLMA 12-20K	0.26	0.31	0.69	Cylindres	Cylindres	Cylindres
PMA-PLMA 12-7K	0.39	0.59	0.41	Cylindres	Lamelles	Lamelles
PMA-PLMA 12-3K	0.49	0.79	0.21	Lamelles	Cylindres	Cylindres

L'analyse des films des copolymères, que nous avons étudiés, est présentée en annexe. Pour déterminer les structures des différentes espèces, nous avons noté les positions des pics de Bragg observés par rayons X. Le rapport entre les positions des pics secondaires avec celle du pic principal, nous permet de déduire la symétrie de la structure. Les résultats sont présentés dans le tableau 5. Ce tableau présente aussi les morphologies du diagramme de phase théorique <sup>[7]</sup> dans le cas où les copolymères n'ont pas de gradient de composition. En effet, les copolymères que nous étudions sont soit des diblocs, soit des triblocs symétriques, donc les calculs faits par Leibler et al sont valides et permettent d'estimer les structures en fondu. Dans le tableau, nous avons considéré deux situations extrêmes : le cas 1, où nous considérons que la phase de PMA ou de PS dans la micro-structuration est seulement constituée de PMA ou de PS pur ; et le cas 2 où nous considérons que c'est la fraction volumique totale de PMA ou de PS qu'il faut prendre en compte pour comprendre la structuration.

#### **III.4.2. Discussion : influence du gradient sur les morphologies en fondu**

Nous observons que la morphologie prédite en considérant la fraction volumique pure de PMA ou du PS (cas 1) ne correspond pas à la morphologie observée, sauf lorsque la proportion du gradient est faible (cas des copolymères PMA-PLMA 12-80 K et 12-20 K). Pour que la morphologie observée corresponde à celle attendue, il faut considérer les fractions volumiques totales. Ceci est en accord avec les résultats de Jouenne et al <sup>[6]</sup> qui montrent que la morphologie d'un copolymère avec gradient est déductible des fractions volumiques totales des différents blocs.

Pour certains copolymères, le spectre de rayons X nous apporte d'autres informations. En particulier, pour le PLMA-PS-PLMA et le PMA-PLMA 12-7 K, les ordres pairs sont absents des spectres de rayons X, ce qui signifie que les copolymères sont symétriques, alors que les fractions volumiques ne sont pas exactement égales surtout dans le cas du PMA-PLMA 12-7 K. Donc, le gradient joue un rôle sur la structuration des copolymères, et nous allons étudier ce phénomène plus en détail dans le paragraphe suivant en modélisant les spectres de rayons X à l'aide d'un modèle prenant en compte le gradient de composition.

## IV. Modélisation des phases lamellaires appliquée à la caractérisation de la composition des copolymères

### IV.1 Description du principe

Dans ce paragraphe, nous souhaitons modéliser l'intensité diffusée en SAXS, par des lamelles, de façon à avoir une idée plus précise de la forme du gradient. Nous savons que l'intensité s'écrit comme le carré de la transformée de Fourier (notée TF) du profil de densité électronique :

$$I(q) = |TF(\rho(z))|^2$$

La densité électronique est la répétition d'un motif élémentaire donnant la densité électronique d'une lamelle ( $\rho_0(z)$ ) sur un réseau régulier périodique (figure 21) et s'écrit :

$$\rho(z) = \rho_0(z) \otimes \sum_{n=1}^N \delta(z - np)$$

Où  $\otimes$  symbolise un produit de convolution et  $\delta(z)$  est une fonction de Dirac (soit une fonction non nulle seulement lorsque  $z = 0$ )

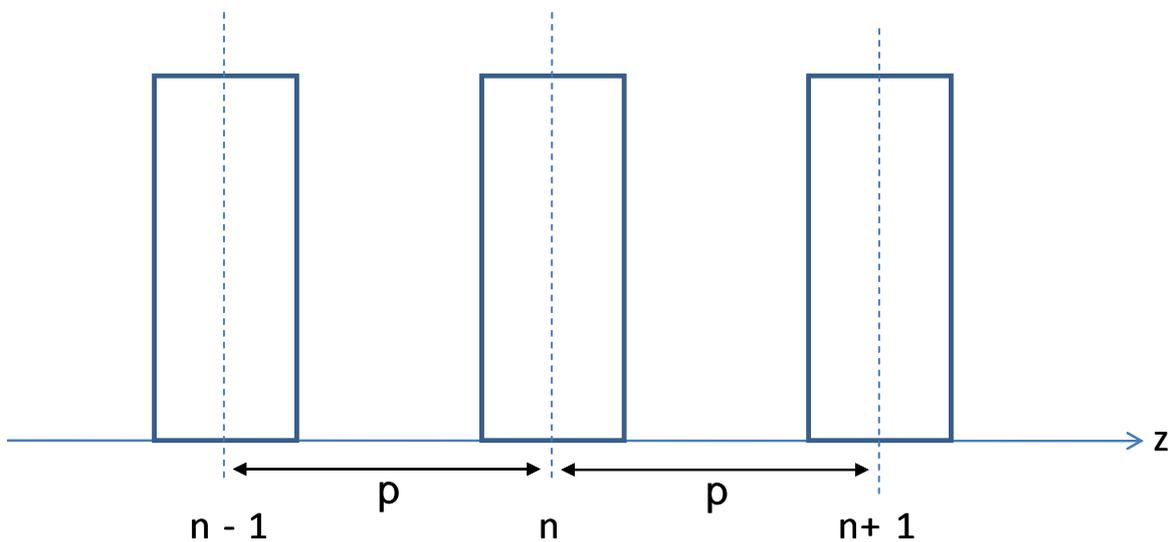


Figure 21 : Schéma du motif de répétition des lamelles

Sur la figure 21, le motif représenté est celui d'une zone à densité électronique constante et interfaces franches correspondant à un bloc pur, mais d'autres motifs seront considérés dans la suite pour essayer de prendre en compte la présence du gradient.

Nous pouvons développer l'expression de l'intensité diffusée :

$$I(q) = |TF(\rho(z))|^2 = \left| TF(\rho_0(z) \otimes \sum_{n=1}^N \delta(z - np)) \right|^2 = |TF(\rho_0(z))|^2 \left| TF\left(\sum_{n=1}^N \delta(z - np)\right) \right|^2$$

Nous observons que l'intensité est le produit de deux termes, le premier correspondant au facteur de forme et le second au facteur de structure.

### *Facteur de structure*

Le facteur de structure,  $S(q)$ , qui dépend de l'organisation des motifs les uns par rapport aux autres, mais est indépendant de la forme du gradient, s'écrit :

$$S(q) = \left| TF\left(\sum_{n=1}^N \delta(z - np)\right) \right|^2 = 1 + 2 \sum_{n=1}^N \left(1 - \frac{n}{N}\right) \cos(nqp)$$

Sous cette forme, il ne prend pas en compte la résolution expérimentale. En effet, toute expérience de diffraction est limitée par la résolution de l'instrument utilisé. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé l'approche mise en place par Nallet et al <sup>[8]</sup>, c'est-à-dire que nous avons écrit l'intensité détectée comme le produit de convolution de l'intensité diffusée par la fonction de résolution de l'appareil ( $R(q)$ ) :

$$I(q) = \int I_d(q') R(q - q') d^3 q'$$

Où  $R(q)$  est une fonction gaussienne de largeur  $\Delta q$  (limite de résolution expérimentale de l'instrument) et qui s'écrit :

$$R(q) = (2\pi\Delta q^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{q^2}{2\Delta q^2}\right)$$

Comme le facteur de forme varie plus lentement que le facteur de structure, Nallet et al proposent une convolution par la résolution de l'appareil, seulement sur le facteur de structure, ce qui donne :

$$S(q) = 1 + 2 \sum_{n=1}^N \left(1 - \frac{n}{N}\right) \cos(nqp) \exp\left(-\frac{\Delta q^2 p^2 n^2}{2}\right)$$

### *Facteur de forme*

Le facteur de forme  $F(q)$  qui est le carré de la transformée de Fourier de  $\rho_0(z)$ , est déterminé en considérant un copolymère de type BAB, où la densité électronique du bloc A est choisie comme étant la plus élevée (donc le bloc A est soit le PS, soit le PMA, et le bloc B est le PLMA). La densité électronique du bloc A pur est représentée par une fonction porte de largeur la taille du microdomaine A ; la densité électronique du domaine B pur est aussi une fonction porte de largeur fixée par la quantité de B pur. Comme la forme du gradient est assez importante, nous avons testé différents modèles de manière à voir lequel correspond le mieux à chaque copolymère étudié.

Les hypothèses qui sont utilisées dans cette modélisation (quelle que soit la forme du gradient considéré) sont :

- La longueur des micro-domaines est proportionnelle à la fraction volumique du polymère dans le micro-domaine
- Le réseau est périodique (période  $p$ ), sans défaut et centro-symétrique

### *Intensité diffusée*

Il ne reste plus qu'à moyenniser l'intensité diffusée sur toutes les orientations, car la distribution de grains à l'intérieur desquels les lamelles sont orientées est aléatoire.

Alors nous obtenons :

$$I(q) = \frac{N}{q^2} F(q) S(q)$$

où nous retrouvons le facteur de Lorentz  $1/q^2$  qui résulte de l'intégration de l'intensité diffractée sur toutes les orientations des grains.

A partir des éléments que nous avons définis et en se basant sur ces hypothèses, nous allons maintenant décrire le modèle plus précisément, pour les deux formes de gradients présentées dans la figure 8.

#### IV.1.1. Modèle carré

Nous allons présenter la modélisation plus en détail en nous appuyant sur le modèle de gradient rectangulaire (figure 22). Si le gradient a une forme carrée (cas (1) figure 8), cela signifie que tant qu'il y a des 2 monomères dans le milieu réactionnel, leur réactivité est la même ; le bloc gradient est donc un bloc statistique mélange de A et de B. L'axe vertical représente la différence entre la densité électronique du bloc A et celle du PLMA (bloc B) qui est prise comme référence. Pour simplifier les calculs, nous avons normalisé par la densité électronique de A. Ainsi la hauteur de la fonction porte au niveau du A pur est de 1. Pour le bloc gradient, la hauteur de la fonction porte est notée  $x$  ;  $x$  est proportionnel à la quantité de A dans le bloc gradient.

Différentes notations sont introduites dans ce modèle :

- $p$  est le pas des lamelles ;  $c$  est une valeur fixée par les mesures de SAXS
- $\delta$  est la demi distance lamellaire ( $\delta=p/2$ )
- $\delta_A$  est la taille du micro-domaine de A pur ;  $\delta_B$  est la taille du micro-domaine de B pur
- $\delta_{A/B}$  est la taille du gradient

Par définition,  $\delta_A + \delta_B + \delta_{A/B} = \delta = p/2$ .

La fraction volumique de A pur est liée à la taille du micro-domaine de A pur ( $\delta_A$ ) et s'écrit  $\phi_A^0 = \frac{\delta_A}{\delta}$  ; de même la fraction volumique de B pur est  $\phi_B^0 = \frac{\delta_B}{\delta}$  et la quantité de A dans le gradient s'écrit  $\phi_A - \phi_A^0 = \frac{x\delta_{A/B}}{\delta}$  (de même la quantité de B dans le gradient s'écrit :

$$\phi_B - \phi_B^0 = \frac{(1-x)\delta_{A/B}}{\delta}.$$

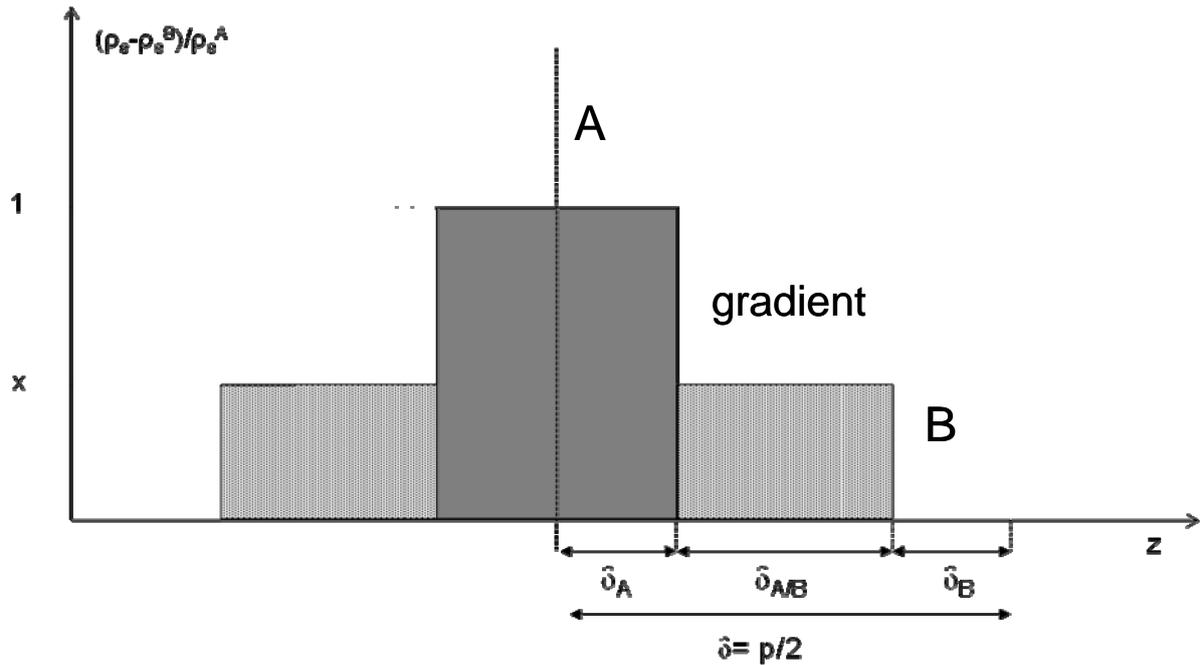


Figure 22 : Représentation schématique de la densité électronique normalisée par celle du bloc A et prenant comme référence celle du bloc B, pour un copolymère BAB organisé sous forme de lamelles. Le gradient est de forme carré dans ce modèle.

Pour une lamelle, la densité électronique normalisée par la densité électronique du PS s'écrit en fonction de  $z$  :

$$\begin{aligned} \rho_0(z) &= 1 \text{ quand } -\delta_A < z < \delta_A \\ &x \text{ quand } \delta_A < z < \delta_A + \delta_{A/B} \text{ et } -\delta_A - \delta_{A/B} < z < -\delta_A \\ &0 \text{ ailleurs} \end{aligned}$$

Après calcul nous trouvons que :

$$F(q) = |TF(\rho_0(z))|^2 = \left[ \frac{2}{q} (\sin(q\delta_A) + 2z \sin(q\delta_{A/B}) \cos(q(\delta_A + \delta_{A/B}))) \right]^2$$

Quelques précisions peuvent encore être apportées :

- Nous avons choisi dans notre modèle un nombre de lamelles par grains  $N=20$ , car les images de microscopie électronique à transmission montrent que les domaines lamellaires sont assez grands.
- L'intensité portée dans les modélisations est toujours  $q^2 I(q)$ , c'est donc simplement le produit du facteur de forme, par le facteur de structure. Une constante  $K$  est utilisée pour ajuster la hauteur du premier pic du modèle à celle du spectre expérimental.

- Les paramètres ajustables de ce modèle sont la fraction volumique de A pure  $\varphi_A^0$  (liée à  $\delta_A$ ) et la valeur de  $x$ , quantité de A dans le gradient. Toutes les autres quantités sont soit imposées ( $\varphi_A$ ,  $p$ ,  $\Delta q$ ), soit déduites par calcul ( $\varphi_B$ ,  $\varphi_B^0$ ,  $\delta_A$ ,  $\delta_B$  et  $\delta_{A/B}$ ). Au cours de la modélisation, il faut vérifier que les valeurs calculées ont un sens, sinon la modélisation n'est pas valable.
- Dans cette modélisation, le désordre n'a pas été pris en compte. Notamment, nous n'avons pas considéré les fluctuations du pas des lamelles  $p$  [9], ni les fluctuations autour des positions d'équilibres [8], qui peuvent être considérées dans le modèle mais ajoutent des paramètres supplémentaires, ce que nous souhaitons éviter. Les effets principaux du désordre sont : l'élargissement des pics et la diminution des intensités des pics d'ordre supérieur.

#### IV.1.2. Modèle triangulaire

Lorsque la réactivité des monomères A et B en solution n'est pas comparable, un des deux monomères polymérise plus rapidement que l'autre. Le gradient de composition associé à ce cas de figure devrait alors avoir une forme triangulaire proche de ce que nous avons représenté dans la figure I-23 (cas (2), figure 8).

Nous pouvons noter pour ce modèle que les expressions des fractions volumiques sont les mêmes que dans le modèle carré. En revanche, la densité électronique d'une lamelle change. Dans le modèle triangulaire, la densité électronique pour une lamelle est alors :

$$\rho_0(z) = \begin{cases} 1 & \text{quand } -\delta_A < z < \delta_A \\ x(1-z/\delta_{A/B}) & \text{quand } \delta_A < z < \delta_A + \delta_{A/B} \\ x(1+z/\delta_{A/B}) & \text{quand } -\delta_A - \delta_{A/B} < z < -\delta_A \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

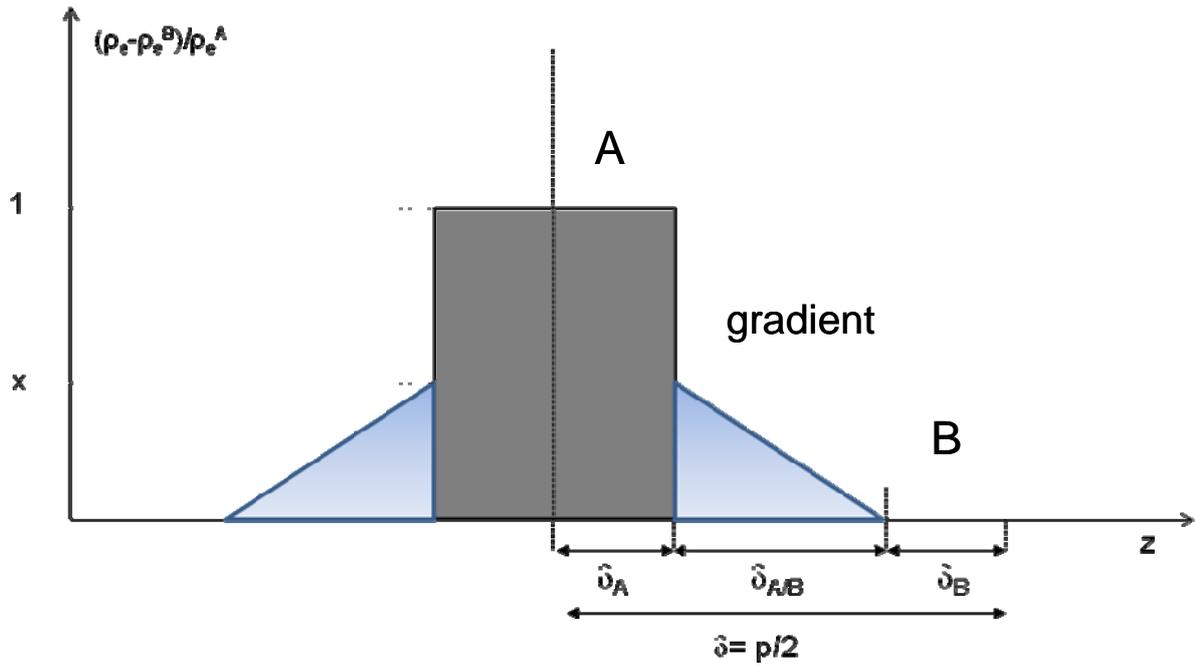


Figure 23 : Représentation schématique de la densité électronique normalisée par celle du bloc A et prenant comme référence celle du bloc B, pour un copolymère BAB organisé sous forme de lamelles. Le gradient est de forme triangulaire dans ce modèle.

Le facteur de structure ne change pas ; pour avoir l'intensité diffusée, il suffit de faire la transformée de Fourier de la densité électronique et d'élever son module au carré.

Le facteur de forme est donc :

$$F(q) = \left[ \frac{2}{q} \left( \sin(q\delta_A) + x \left\{ \frac{\cos(q\delta_A)}{q\delta_{A/B}} - \frac{\cos(q(\delta_A + \delta_{A/B}))}{q\delta_{A/B}} - \sin(q\delta_A) \right\} \right) \right]^2$$

Nous allons maintenant comparer la modélisation aux spectres expérimentaux de deux copolymères de structure lamellaire : le PLMA-PS-PLMA, et le PMA-PLMA 12-7K.

## IV.2 Cas du PLMA-PS-PLMA

Dans ce copolymère, le bloc A est du PS. Les fractions volumiques totales en PS et en PLMA sont de 49 et 51 % respectivement (tableau 1). La fraction de polystyrène pur est  $\varphi_{PS}^0 \approx 33\%$ . Le pas des lamelles, qui est aussi une valeur à prendre en compte est de 44 nm (d'après les mesures de SAXS). Nous avons pris  $\Delta q = 0.0035$  au vu de la largeur des pics.

### IV.2.1. Modèle carré sans gradient

Nous allons commencer par observer le spectre modélisé en faisant l'hypothèse que tout le PS est pur, ce qui revient à dire qu'il n'y a pas de bloc gradient. Pour cela nous avons imposé  $\varphi_{PS}^0 = \varphi_{PS} = 49\%$ , dans le modèle carré. Les spectres expérimentaux et modélisés sont représentés sur la figure 24.

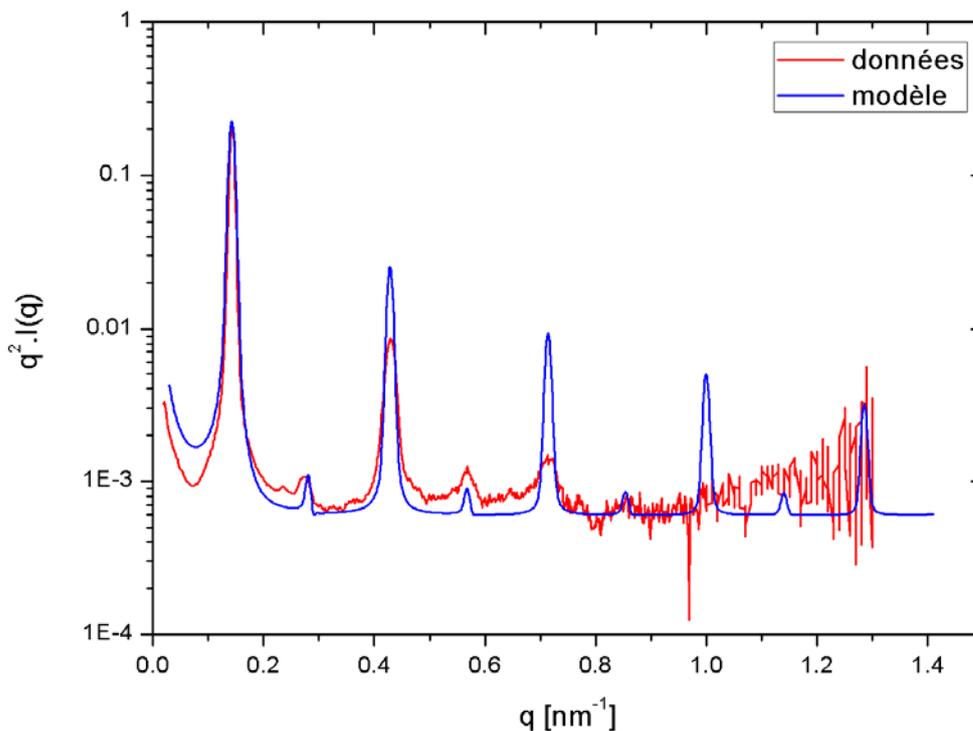


Figure 24 : Superposition du spectre expérimental d'un copolymère de PLMA-PS-PLMA en fondu et du spectre modélisé (modèle carré) avec  $\varphi_A^0 = \varphi_A$ .

Cette figure permet de bien se rendre compte de l'effet du gradient sur les spectres de SAXS. En effet, nous voyons que les intensités des pics de Bragg, d'ordre supérieur diminuent beaucoup moins vite lorsqu'il n'y a pas de gradient. Cet effet va en s'intensifiant lorsque le vecteur d'onde augmente et est dû au désordre amené par le gradient. Même si des défauts peuvent aussi introduire du désordre et diminuer l'intensité des pics d'ordres supérieurs, un effet aussi dramatique que celui-ci ne peut qu'être lié au gradient de composition. Nous allons le vérifier immédiatement en ajoutant un gradient de composition entre le bloc PS et le bloc PLMA. Nous pouvons aussi noter que malgré l'absence du gradient, les pics d'ordre pair sont assez bien représentés par le modèle.

#### IV.2.2. Modèle carré avec gradient

La meilleure modélisation, avec le modèle de gradient carré, est superposée avec le spectre expérimental sur la figure 25. Elle est obtenue pour  $x = 0.41$  et  $\varphi_A^0 = 0.40$ .

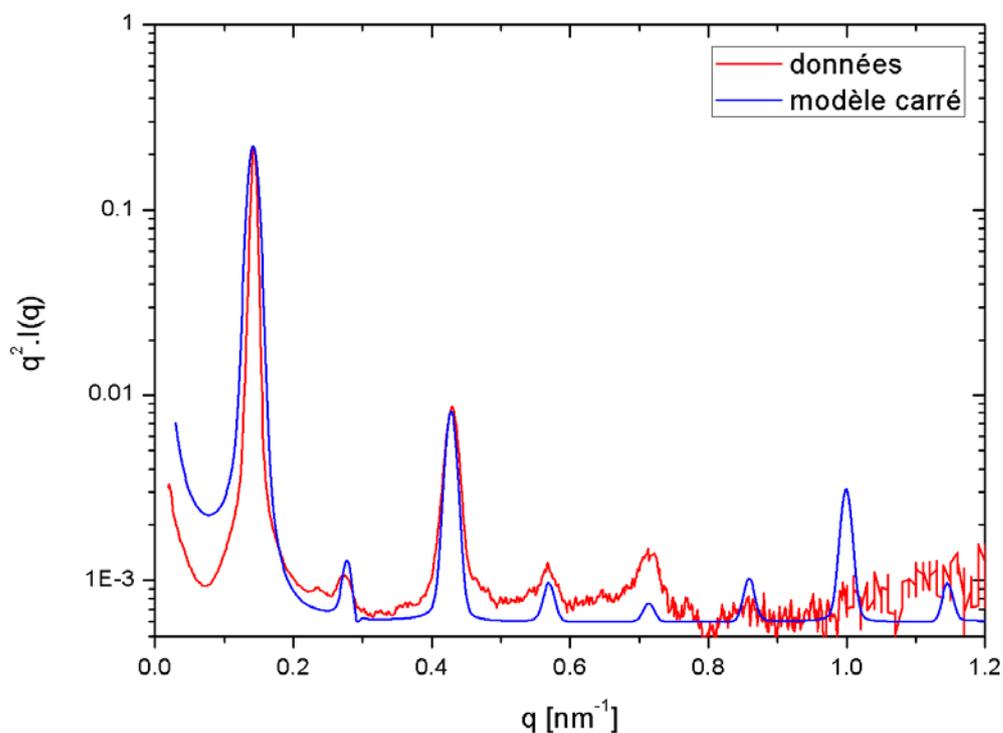


Figure 25 : Superposition du spectre expérimental d'un copolymère de PLMA-PS-PLMA en fondu et du spectre modélisé avec le modèle carré (avec  $\varphi_A^0 = 40\%$  et  $x = 0.41$ ).

Ce modèle carré représente assez bien les données. C'est donc bien la présence du gradient de composition qui est responsable de la diminution des intensités des pics de Bragg d'ordre supérieur à 1, comme nous l'avions supposé dans le paragraphe précédent. Cet effet est dû au désordre introduit par le gradient. Mais, nous notons cependant que l'intensité du pic d'ordre 5 est plus élevée dans le spectre expérimental que dans la modélisation, alors que, inversement, celle du pic d'ordre 7 est beaucoup plus élevée dans la modélisation que dans le spectre expérimental.

Donc malgré l'effet du gradient, qui globalement rapproche les intensités des pics du modèle aux intensités expérimentales, ce modèle carré ne permet pas de modéliser parfaitement le spectre diffusé par SAXS pour ce copolymère.

#### **IV.2.3. Modèle triangulaire avec gradient**

La modélisation qui représente le mieux le spectre diffusé par rayon X de ce copolymère est celle réalisée avec le modèle triangulaire. Nous avons fait varier les deux paramètres ajustables ( $\varphi_A^0$  et  $x$ ) de manière à obtenir la meilleure modélisation possible. C'est elle que nous avons superposée avec le spectre expérimental sur la figure 26 ; les valeurs utilisées sont  $x = 0.7$  et  $\varphi_A^0 = 0.40$ .

Ce modèle où la densité électronique entre le PS et le PLMA décroît de manière linéaire représente bien les données expérimentales. En effet, les hauteurs de tous les pics sont respectées. Le seul défaut du modèle est que la hauteur du 3<sup>ème</sup> pic est plus haute dans le modèle que sur le spectre expérimental. Cependant, le pic expérimental est légèrement plus large que le pic de la modélisation, donc l'aire totale de ce pic est probablement proche dans la modélisation et en théorie.

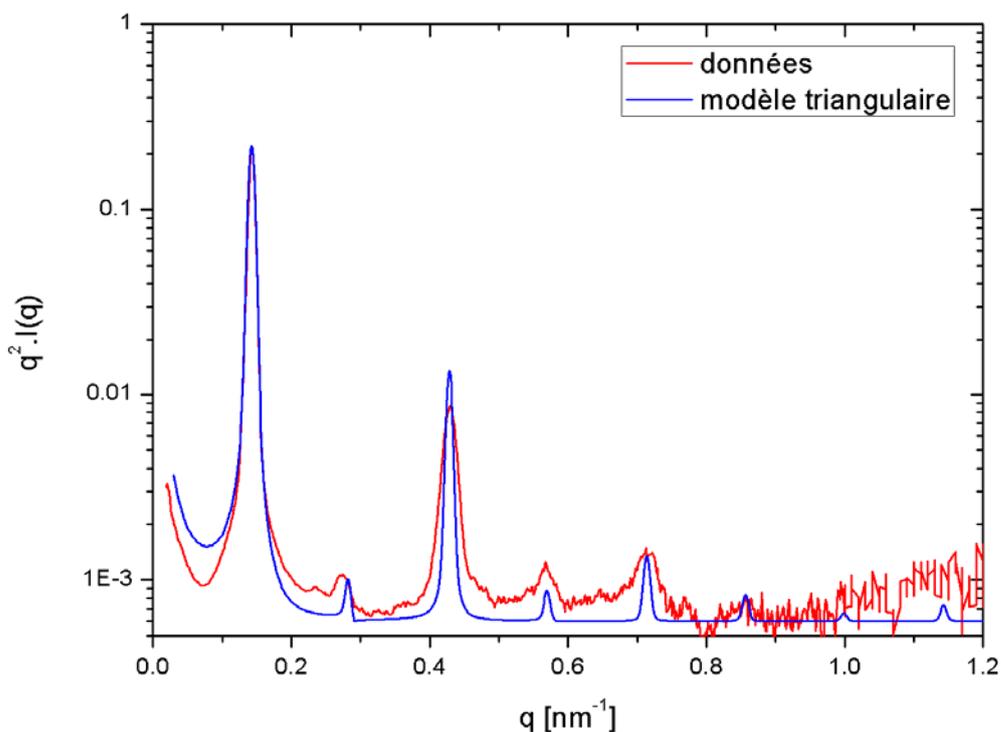


Figure 26 : superposition du spectre expérimental d'un copolymère de PLMA-PS-PLMA en fondu et du spectre modélisé avec un modèle triangulaire ( $\phi_A^0 = 40\%$  et  $x = 0.7$ ).

Cette modélisation nous donne donc une idée assez précise de la composition du PLMA-PS-PLMA (figure 27). En effet, le fait que la fraction volumique de PS pur soit de 40 % (au lieu de 33 %) permet de dire que le PS est élargi par la présence d'une partie du gradient très riche en PS et considérée par les rayons X comme du PS pur. Puis la fraction en styrène dans le gradient diminue comme schématisé sur la figure 27, et la concentration en PLMA augmente. Cela signifierait donc que la réactivité du styrène dans les conditions de synthèse étudiées est plus grande que celle du laurylméthacrylate. Ceci est en accord avec la forme triangulaire du gradient puisque la réactivité d'une espèce est modulée par sa concentration. Donc, plus la concentration en styrène diminue, plus sa réactivité diminue.

Cette modélisation nous donne donc des informations sur la morphologie du gradient de composition dans le copolymère en fondu, mais elle ne permet pas de savoir si les blocs qui sont censés être purs le sont vraiment. Pour cela, il est intéressant d'utiliser les autres mesures que nous avons effectuées sur ce copolymère. En particulier, les analyses par DSC et DMA montrent que le PS semble être pur contrairement au PLMA dont la température de transition vitreuse est assez différente de sa valeur théorique. Donc, ce qui est dans cette modélisation

appelé bloc PLMA ou bloc B possède certainement quelques monomères de styrène incorporés par endroits contrairement au bloc de PS, qui lui est pur.

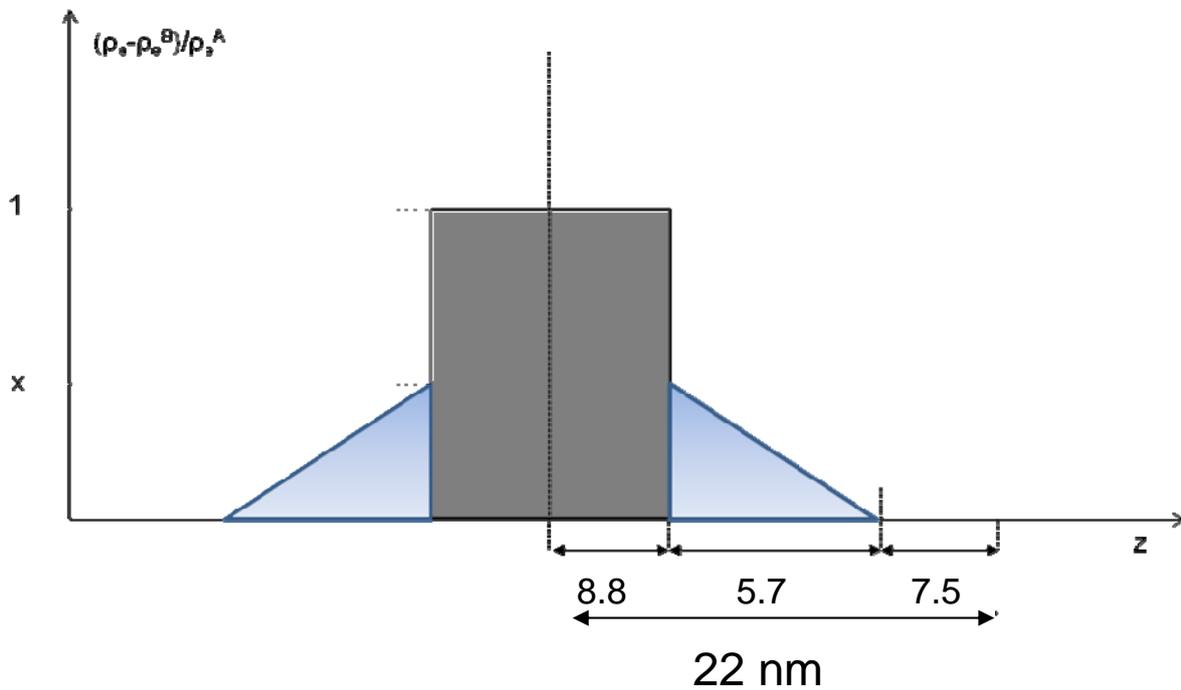


Figure 27 : Résultat de la modélisation pour le PLMA-PS-PLMA avec le modèle de gradient à interface triangulaire

### IV.3 Cas du PMA-PLMA 12-7K

Dans le cas du PMA-PLMA 12-7 K, nous avons observé que les pics d'ordre pairs sont totalement absents du spectre de rayons X de ce copolymère, ce qui signifie que ce copolymère est symétrique alors que d'après les calculs que nous avons faits, la fraction volumique du PMA est de 59 %, celle du PLMA de 41 %, et la fraction volumique de PMA pur vaut 39 %. Le pas des lamelles est de 31.7 nm d'après les rayons X (annexe).

Nous avons testé les deux modèles et le spectre qui est le plus proche des données expérimentales est celui qui est présenté dans la figure 28, et qui a été fait avec le modèle carré. Nous avons imposé que la fraction volumique de PMA pur soit de 50 %, ce qui est la seule façon de faire disparaître totalement les ordres pairs. Nous avons alors fait varier  $x$  pour obtenir les hauteurs de pics les plus semblables à celles du spectre expérimental. Nous avons trouvé  $x = 0.18$ , ce qui impose que la fraction volumique de PLMA pur est nulle.

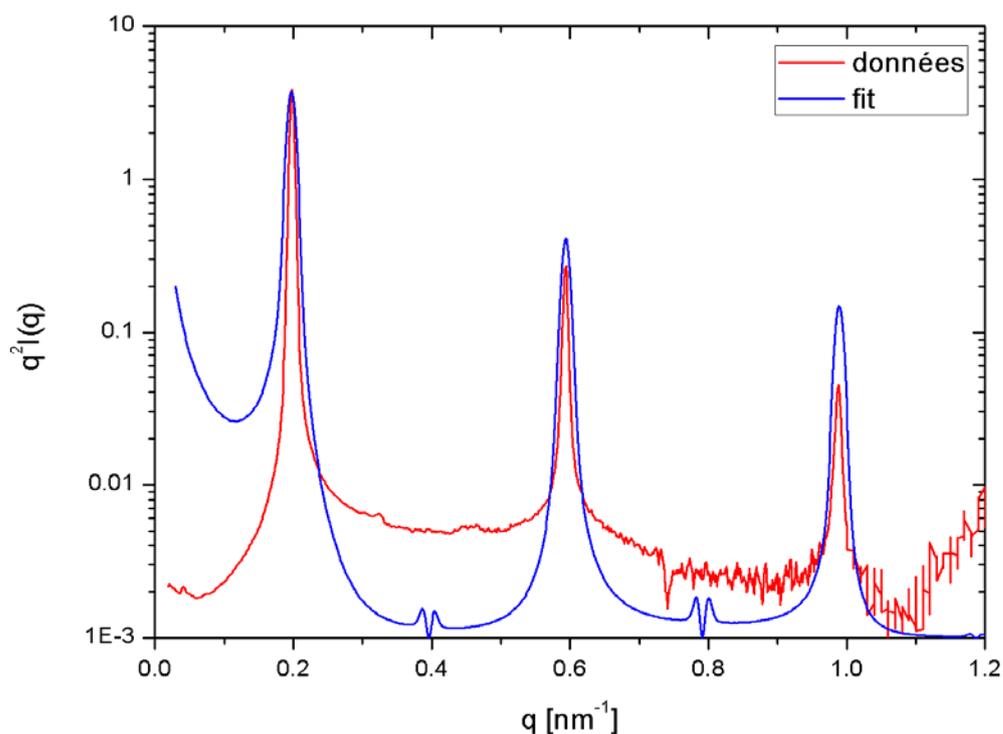


Figure 28 : Superposition du spectre expérimental d'un copolymère de PLMA-PMA-PLMA en fondu et du spectre modélisé avec un modèle carré ( $\phi_A^0 = 50\%$ ,  $x=0.18$ ).

Nous pouvons vérifier sur la figure 28 que cette modélisation correspond effectivement assez bien au spectre expérimental du PMA-PLMA 12-7 K. Donc, la morphologie de ce copolymère est assez originale : il est constitué d'un bloc de PMA pur et d'un bloc composé d'un mélange représenté par une densité électronique constante de PMA et de PLMA (figure 29). Dans le bloc mélange le PLMA est majoritaire ; il n'y a que 15 % de PMA. Et, la fraction volumique du PMA pur que nous avons imposée est supérieure à la fraction volumique pure théorique, ce qui signifierait que pour ce copolymère aussi, il y a une première partie du gradient qui est très riche en PMA. Ainsi, nous supposons que, au début de la synthèse du second bloc, le PMA est beaucoup plus réactif et s'incorpore seul sur la chaîne, puis lorsque la concentration en PMA dans le réacteur diminue, et le PMA s'incorpore de façon statistique pour que la densité électronique reste pratiquement constante. Nous ne savons pas si ce type d'évolution de la réactivité est possible, mais d'après notre modélisation c'est la seule qui puisse expliquer le spectre de rayons X au vu des fractions volumiques.

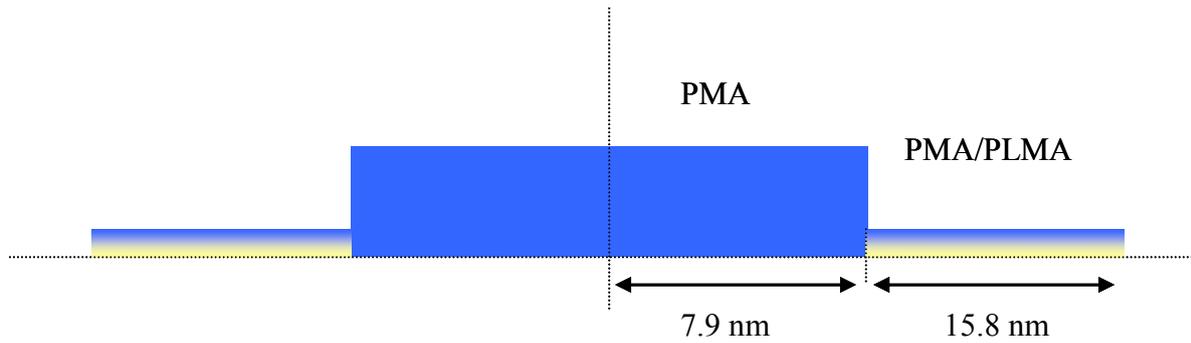


Figure 29 : Représentation de la densité électronique du copolymère PMA-PLMA 12-7 K d'après la modélisation des rayons X.

Donc, pour ce copolymère, le gradient de composition joue un rôle très important sur la morphologie car il devrait y avoir des ordres pairs et ils n'existent pas. Nous pouvons malgré tout faire quelques remarques sur la modélisation :

- Un défaut du modèle est observable au niveau des positions des pics d'ordre pair car avec une composition de 50/50, l'intensité à ces positions devrait être nulle.
- Les hauteurs des pics ne sont pas exactement les mêmes dans l'expérience et dans le modèle. Nous supposons que cela est dû au fait que les chaînes sont assez polydisperses, ce qui ajoute du désordre et peut faire diminuer les hauteurs des pics.

En conclusion, les modèles que nous avons développés nous ont permis de déterminer les structures des gradients de composition à partir des mesures des rayons X des copolymères en fondu. D'autres analyses peuvent cependant être utiles pour préciser la morphologie trouvée, sauf dans quelques cas spécifiques.

## V. Mise en solvant sélectif des copolymères

### V.1 Protocole : méthode du co-solvant

Le solvant sélectif que nous avons utilisé est une huile commercialisée par Exxon Mobil sous le nom de Plastol 355, et qui est composée essentiellement de chaînes hydrocarbures saturées ( $C_nH_{2n+2}$ ), avec  $n$  variant entre 26 et 42.

Les valeurs des paramètres de solubilité des différentes espèces sont présentées dans le tableau 6. Pour le calcul de la valeur du paramètre de solubilité de l'huile nous avons moyenné les paramètres de solubilité de chaînes linéaires de 26 et de 42 carbones en

supposant que la répartition des chaînes permet de moyenniser. Les autres espèces présentes dans l'huile à des proportions très faibles (< 1 %), sont négligées.

Tableau 6 : Paramètres de solubilité des différentes espèces étudiées

	PS	PLMA	PMA	Huile
Paramètres de solubilité <sup>[10]</sup> [J <sup>1/2</sup> /cm <sup>3/2</sup> ]	18.2	17.2	20.5	16.6

Il est intéressant de noter que d'après les paramètres de solubilité, l'huile est un bon solvant pour le PLMA, alors que c'est un assez mauvais solvant pour le PS et un encore plus mauvais solvant pour le PMA. En conséquence, l'huile que nous avons utilisée est un solvant sélectif pour le PLMA, pour tous les copolymères que nous avons étudiés. Nous pouvons aussi remarquer que les copolymères qui contiennent du PMA seront plus incompatibles avec le solvant, que ceux pour lesquels le bloc central est du PS.

Les solutions dans l'huile, sont préparées à l'aide d'un co-solvant car une mise en solution directe dans le solvant sélectif ne permet pas d'obtenir des solutions homogènes. Le co-solvant que nous avons utilisé est le THF, car c'est un bon solvant de tous les copolymères que nous avons étudiés qui est aussi assez volatil. Nous avons donc, dans un premier temps, préparé des solutions dans le THF. Après une journée d'agitation, les solutions sont filtrées et leurs concentrations estimées à l'aide d'un dessiccateur. Cela nous permet de déterminer la quantité de solution dans le THF et la quantité d'huile à mélanger pour obtenir la solution de concentration désirée dans l'huile. Les solutions ont alors été homogénéisées rapidement par simple agitation du ballon, dans lequel la solution est préparée, car le THF et l'huile sont bien solubles.

Nous avons utilisé deux protocoles différents pour évaporer le co-solvant. Pour les solutions les plus diluées, nous avons mis les solutions à évaporer sur l'évaporateur rotatif sous vide. L'évaporation totale du THF est contrôlée par des pesées répétées jusqu'à ce que le poids théorique, après évaporation totale du THF, soit atteint.

Pour les solutions les plus concentrées, l'évaporation sous vide est trop rapide ; elle fait gélifier les solutions. Nous avons donc, après homogénéisation des solutions (éventuellement sur l'évaporateur rotatif, mais sans vide), laissé les solutions sous la hotte, sans allumer l'aspiration, pour que l'évaporation soit la plus lente possible et que les solutions obtenues soient à l'équilibre thermodynamique. Les solutions sont laissées pendant au moins un mois sous la hotte avant d'être étudiées et là encore l'évaporation totale du THF est vérifiée par

pesées. Nous verrons dans le chapitre 3, que le protocole expérimental suivi pour évaporer le co-solvant influence la morphologie des solutions.

## V.2 Structures des copolymères mis en solvant sélectif et discussion

Des mesures de rayons X nous ont permis d'avoir accès aux morphologies des solutions dans l'huile. Nous avons trouvé les résultats suivants, résumés dans le tableau 7 :

Tableau 7 : Morphologies des copolymères en solvant sélectif

	$\Phi$ PMA ou PS pur	$\Phi$ PMA ou PS total	$\phi$ PLMA	Morphologie observée
PLMA-PS-PLMA	0.33	0.49	0.51	Micelles sphériques
PLMA-PMA-PLMA	0.34	0.40	0.60	Micelles sphériques
PMA-PLMA 12-80K	0.09	0.10	0.90	Micelles sphériques
PMA-PLMA 12-20K	0.26	0.31	0.69	Micelles cylindriques
PMA-PLMA 12-7K	0.39	0.59	0.41	Micelles cylindriques
PMA-PLMA 12-3K	0.49	0.79	0.21	Vésicules
PLMA-PS-PLMA*	0.22	0.22	0.78	Micelles sphériques

Les solutions de PMA-PLMA 12-3 K et 12-7 K dans l'huile ne sont pas homogènes : deux phases coexistent. Ainsi, les morphologies déterminées par rayons X de ces solutions n'ont pas forcément de sens. Ceci est dû à la trop faible longueur du bloc de PLMA qui est la phase soluble dans l'huile, donc ces copolymères ne sont pas très solubles dans l'huile.

A l'exception de ces deux copolymères, nous pouvons remarquer un phénomène global qui se produit lors de la mise en solvant sélectif : le PLMA qui est en bon solvant, a tendance à gonfler alors que le bloc insoluble, lui, se contracte. Donc les morphologies ne peuvent plus être simplement déduites des valeurs des fractions volumiques.

Lodge et al <sup>[11]</sup> ont introduit la notion de fraction volumique effective lorsque le solvant se localise préférentiellement au voisinage d'un des blocs d'un copolymère. Dans ces cas là, le copolymère est dit gonflé sélectivement. Nous pouvons prendre comme exemple le PLMA-PS-PLMA qui a une morphologie lamellaire en fondu. Lorsque ce copolymère est mis en solvant sélectif, la fraction volumique effective du PLMA augmente (car il est entouré de solvant) alors que celle du PS diminue, donc la morphologie devient micellaire avec une interface très courbée puisque les micelles sont sphériques. Ce type de comportement se retrouve pour tous les copolymères sauf ceux qui étaient déjà très asymétriques et pour lesquels, l'augmentation de la fraction volumique qui était déjà largement majoritaire, ne modifie pas la morphologie (par exemple le PMA-PLMA 12-80 K).

Dans les chapitres suivants, nous modéliserons les spectres de rayons X des copolymères qui nous intéressent plus particulièrement de manière à connaître précisément la taille du cœur et de la couronne dans le cas de micelles sphériques par exemple.

## **Conclusion du chapitre 1**

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse des copolymères que nous avons étudiés, puis leurs propriétés structurales et nous avons analysé leurs propriétés et leurs structures en fondu grâce à différentes techniques expérimentales. Nous avons ainsi mis en évidence la présence d'un gradient de composition entre le bloc central et le ou les blocs extérieurs, que nous avons modélisés à l'aide d'un modèle basé sur l'analyse des spectres de rayons X. Nous avons vu qu'en fonction du copolymère étudié, les rapports de réactivité au cours de la synthèse sont différents et donc la composition le long de la chaîne polymère varie aussi, ce qui correspond à différentes formes de gradients. Enfin, nous avons étudié la mise en solvant sélectif de ces copolymères et observé, par rayons X, les morphologies obtenues. Nous avons observé qu'un large éventail de morphologies est accessible en modifiant simplement les compositions des copolymères mais sans varier la nature des blocs. Dans les chapitres suivants, nous nous concentrerons sur le PLMA-PS-PLMA, et nous utiliserons les autres copolymères seulement pour étudier l'effet d'un changement de bloc central ou du gradient et pour comparer avec les résultats obtenus.

## Références du chapitre 1

- [1] P. Calais, et al, 2004 *SAE International*, 04FFL-54
- [2] Thèse Séverin Dronet, en cours.
- [3] T.E. Patten et K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, No. 12
- [4] M. Mok et al, *Macromolecules*, 41, 15, 2008, 5818-5829
- [5] Logiciel gratuit, disponible à l'adresse suivante : <http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>
- [6] Thèse Stéphane Jouenne , Structuration et renforcement du polystyrène par des copolymères styrène/butadiène à gradient de composition, soutenue le 20/10/2005.
- [7] L. Leibler , *Macromolecules*, 13, **1980**, 1602
- [8] F. Nallet, R. laversanne, D. Roux, *J. Phys II France* 3, 1993, 487-502
- [9] M. Shibayama et T. Hashimoto, *Macromolecules*, 19, 1986, 740-749
- [10] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*; Elsevier; Amsterdam; 1997
- [11] T. Lodge et al, *Macromolecules*, 30, 1997, 6139-6149



## Chapitre 2

### Méthodes expérimentales

#### I. Techniques de caractérisation moléculaire

##### I.1 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée afin de connaître les masses molaires des copolymères ainsi que leur polydispersité (PDI). Toutes les mesures ont été réalisées au sein du laboratoire sur un appareil constitué d'une pompe Waters 590 et d'un injecteur automatique Waters 717, associés à trois colonnes à base de copolymères styrène-divinylbenzène réticulés Waters Styragel couvrant un domaine de masse de  $10^3$  à  $10^7$  g/mol. La détection se fait à l'aide d'un spectromètre UV, d'un viscosimètre différentiel prototype et d'un réfractomètre Waters R410 (sensibilité fixée à 8). L'ensemble des appareils est thermostaté à 40 °C. L'éluant est le THF et il est aussi utilisé comme solvant pour la mise en solution des polymères. Les concentrations des solutions sont de l'ordre de 0.001 g/g. Le débit est fixé à 1 mL/min. Avant l'injection, les solutions restent à agiter pendant 24 heures à température ambiante pour que les copolymères soient totalement dissous, même si les chaînes sont longues, puis les solutions sont filtrées sur filtres anatop HV 0.2  $\mu\text{m}$ .

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés au moyen d'un logiciel SEC multidétecteur mis au point par James Lesec. Des échantillons de polystyrène (PS TSK) de masse moléculaire variant entre 16 kg/mol et 715 kg/mol ont été utilisés ce qui permet d'obtenir un étalonnage universel <sup>[1]</sup>.

## I.2 RMN

Les compositions des copolymères sont déterminées par Résonance Magnétique Nucléaire du proton ( $^1\text{H}$  RMN) dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) sur un spectromètre Bruker (400 MHz). Cette technique nous permet de calculer les rapports molaires, puis massiques entre les espèces présentes dans les copolymères. Les échantillons sont préparés par dissolution de 10 mg de produit dans 1 ml de  $\text{CDCl}_3$  environ.

Le spectre RMN du PLMA-PS-PLMA avec gradient est présenté sur la figure 1, ci-dessous. Les protons entourés sont ceux qui nous permettent de calculer la composition en PS et en PLMA de ce copolymère.

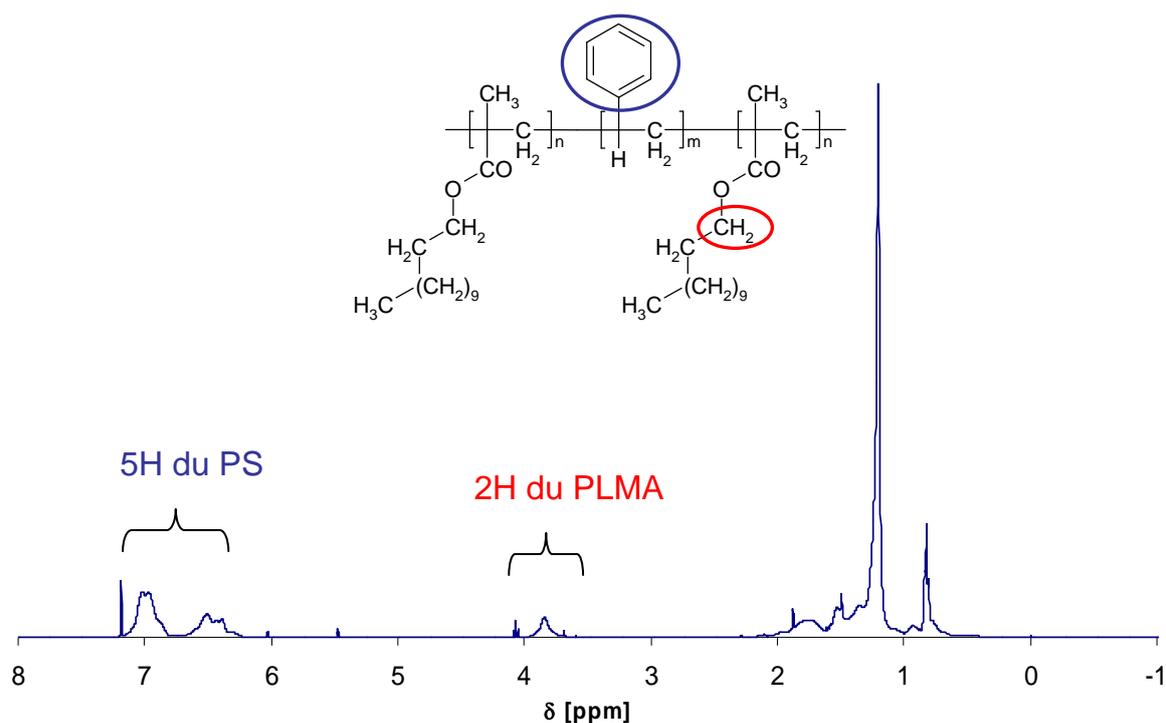


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère de PLMA-PS-PLMA dans le  $\text{CDCl}_3$ .

Nous pouvons noter que les protons aromatiques du PS n'ont pas tous le même déplacement chimique : en effet, nous observons que les protons en position ortho sont plus déplacés vers les champs forts que les protons en positions méta et para. Ceci est dû à un effet de courant de cycle des unités styrène voisines.

## II. Méthodes de préparation d'échantillons en fondus

### II.1 Extrusion

Nous avons voulu étudier la structuration du PLMA-PS-PLMA dans un état qui ne soit pas l'équilibre. Nous avons pour cela extrudé ce copolymère à l'aide d'une micro-extrudeuse de laboratoire bi-vis co-rotatives. L'appareil que nous avons utilisé est une extrudeuse DACA de capacité 5 cm<sup>3</sup> qui permet d'obtenir environ 1.7 g de produit sous la forme d'un jonc de 2 mm de diamètre.

Environ 3 g de PLMA-PS-PLMA, sous forme de poudre, sont introduits dans l'extrudeuse préchauffée à 180 °C. L'injection du produit est très rapide, puis grâce au canal de recirculation un temps de mélangeage de 2 min est imposé au bout duquel la vanne de sortie est ouverte. Le polymère est alors récupéré. La rotation imposée pendant le mélangeage est de 60 tours/min ; et la température est abaissée à 160 °C pour augmenter le cisaillement, car le couple est un peu faible au cours de l'injection. Un flux d'azote évite la dégradation du produit.

Une photo de l'extrudeuse DACA, est présentée sur la figure 2 afin de mieux comprendre le principe de la recirculation au cours du mélangeage.

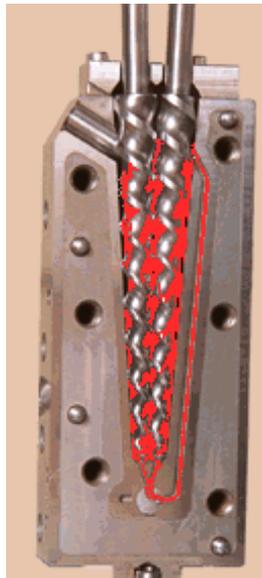


Figure 2 : Photo du fourreau et des vis co-rotatives de l'extrudeuse DACA. Le trajet du polymère au cours de la recirculation est indiqué en rouge.

## **II.2 Pressage**

Le jonc extrudé par la mini extrudeuse DACA est disposé entre deux calles d'aluminium de 0.3 mm d'épaisseur et entre deux plaques métalliques dans une presse Carver préchauffée à  $T = 130\text{ °C}$ . Pendant 30 s, les plaques sont simplement mises en contact, ce qui correspond à une pression de 0.2 tonne. Puis la pression est augmentée pendant 5 s et est relâchée aussitôt. Les films sont immédiatement mis à refroidir à l'air libre mais toujours entre les deux plaques métalliques et en ajoutant un poids dessus pour éviter que le matériau ne se déforme et pour maintenir également l'épaisseur désirée.

## **II.3 Préparation de films minces par évaporation de solvant**

Le protocole de préparation des films minces par évaporation de solvant est le même pour tous les copolymères : le polymère est dissout dans un bon solvant pour les deux blocs (qui est le THF pour nos copolymères). Pour cela, la bonne quantité de copolymère est mélangée avec le solvant de manière à obtenir une solution de concentration proche de 5 % en masse. Après 24 heures d'agitation environ, la solution est filtrée (filtres PTFE millipores de diamètre  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ). La solution est alors versée dans un moule placé sous la hotte sous un cristalliseur renversé, mais sans allumer l'aspiration, pour que l'évaporation soit la plus lente possible. Les moules sont laissés entre une semaine et un mois sous la hotte pour que le solvant s'évapore totalement.

Le THF étant très volatil, l'évaporation est malgré tout rapide. Nous avons donc fait des recuits des films en les plaçant dans une étuve sous vide. Pour les films de copolymères contenant du PS, le recuit se fait à  $180\text{ °C}$  pendant 24 h ; pour les films contenant du PMA, le recuit se fait à  $100\text{ °C}$  pendant 24 h également. Les films après recuit sont supposés être à l'équilibre thermodynamique.

### III. Méthode de caractérisation des structures : mesures de rayons X

#### III.1 Calcul des densités électroniques

La diffraction des rayons X repose sur le contraste dû à la différence de densité électronique entre les différents composants. La densité électronique ( $\rho_e$ ) d'une espèce chimique donnée se calcule en utilisant la formule suivante :

$$\rho_e = \frac{n_e \rho N_A}{M}$$

où  $n_e$  est le nombre d'électrons de l'espèce en question,  $\rho$  sa masse volumique,  $M$  sa masse molaire et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Les valeurs que nous avons calculées pour le nombre d'électrons ainsi que pour les densités électroniques sont reportées dans le tableau 1.

Les valeurs que nous avons calculées pour le nombre d'électrons ainsi que pour les densités électroniques sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Nombre d'électrons et densités électroniques des différentes espèces

	PS	PLMA	PMA	Huile
$n_e$	56	142	46	$210 < n_e < 338$
Densité électronique ( $e^-/\text{nm}^3$ )	340	313	377	297

Nous avons vérifié que la densité électronique que nous avons calculée pour le PS est bien la même que dans la littérature [2]. Nous savons d'après l'analyse élémentaire que l'huile est constituée de chaînes linéaires de type  $C_nH_{2n+2}$  avec  $n$  compris entre 26 et 42, donc nous avons moyenné les densités électroniques de chaînes linéaires de 26 et de 42 carbones en supposant que la répartition des chaînes permet de moyennner. Les autres espèces présentes dans l'huile à des proportions très faibles, sont négligées.

## III.2 SAXS

Toutes les mesures de rayons X ont été effectuées sur la ligne de lumière ID02 (high brilliance) de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble (France). La ligne fournit un flux intense de photons monochromatiques qui traversent l'échantillon. Le montage optique est optimisé pour une longueur d'onde ( $\lambda$ ) de 0.1 nm. Un schéma général de la ligne peut être trouvé dans [2] et ou [4]. Le détecteur est placé à 1 ou 10 m de l'échantillon de manière à explorer une plus grande gamme de vecteurs d'onde  $q$  ( $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ , où  $\theta$  est l'angle de diffusion,  $n$  l'indice de réfraction du milieu ( $n \approx 1$ , dans l'air)). Le détecteur est une fibre optique de très grande sensibilité couplée à une caméra CCD. Les intensités incidentes et transmises sont enregistrées simultanément. La résolution spatiale des mesures est de  $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ , c'est cette valeur qui fixe la largeur minimale des pics.

Différents types de mesures ont été effectués. Les mesures sur des films de copolymères en fondu ont été réalisées en intercalant le film sur le chemin du faisceau, en faisant attention à ce que le film soit bien perpendiculaire au faisceau. Les solutions les plus diluées ont été mesurées dans un capillaire de type « flow through » qui permet de bien soustraire le signal du solvant puisque le solvant et la solution sont mesurés dans les mêmes conditions. Les solutions un peu moins diluées mais à des concentrations où elles peuvent encore s'écouler, sont introduites dans des capillaires de 1.5 mm de diamètre scellés à la flamme et placés dans une plaque chauffante Mettler Toledo (FP 85). Les solutions les plus concentrées et qui ne s'écoulent pas, sont placées dans des cellules circulaires constituées de fenêtres de mica, d'une épaisseur de 1.5 mm. La solution est déposée sur une lame, puis recouverte de la seconde lame délicatement de façon à minimiser les écoulements. Ces solutions ne sont étudiées qu'à température ambiante.

## III.3 Rhéo-SAXS

Les expériences de rhéo-SAXS consistent à étudier la structure de la solution sous écoulement par diffusion des rayons X tout en mesurant les propriétés rhéologiques. Le rhéomètre utilisé est un Haake CS-RS300 (figure 3). Les solutions sont placées dans une cellule de Couette en polycarbonate de 1 mm d'entrefer (figure 4). Le stator et le rotor sont

équipés d'une fenêtre d'observation où l'épaisseur de la paroi est réduite à  $100\ \mu\text{m}$ , qui est repérable sur les photographies par le fait que la transparence y est plus grande.

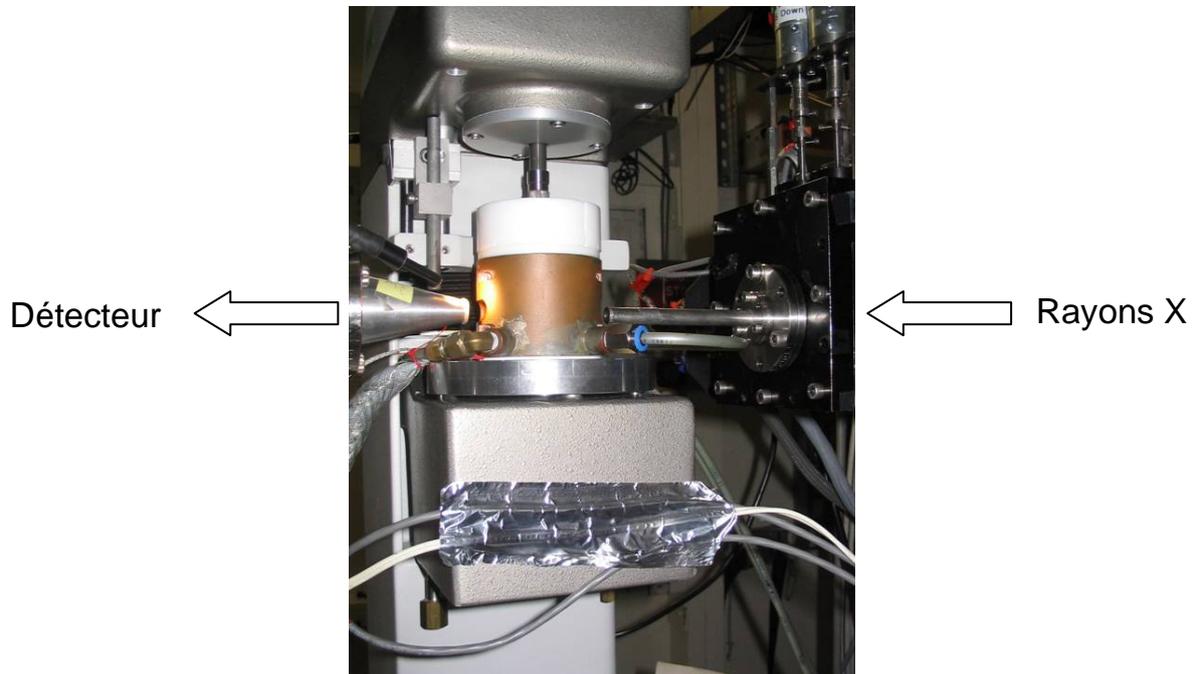


Figure 3 : Photographie du montage de rhéo-SAXS.

Cette cellule est fixée à l'intérieur d'un four dont la température est régulée par un bain thermostaté et l'ensemble est placé entre la sortie du faisceau de rayons X et l'entrée du collecteur menant au détecteur (figure 3). Les pertes thermiques sont minimisées grâce à l'utilisation d'un couvercle (qui est blanc sur la photographie) qui recouvre la géométrie. Les mesures se font dans une géométrie Couette de manière à avoir une épaisseur d'échantillon traversée raisonnable (1 mm), ce qui est un bon compromis entre absorption et diffusion. Le détecteur d'électrons est placé à une distance de 10 m pour avoir accès aux petits vecteurs d'onde ( $q$ ). La limite supérieure des températures est imposée par la cellule en polycarbonate qui ne supporte pas les températures de plus de  $80\ ^\circ\text{C}$ , du fait de la fenêtre de très faible épaisseur qui fragilise l'ensemble. Nous avons donc fait des mesures entre  $20$  et  $80\ ^\circ\text{C}$ . Nous n'avons travaillé qu'en transmission radiale car les images 2D étaient toutes isotropes, comme nous le vérifierons dans le chapitre 5.

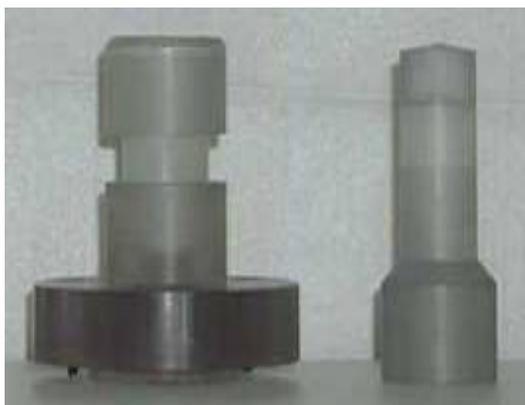


Figure 4 : Photographie de la cellule de couette en polycarbonate utilisée pour les mesures de rhéo-SAXS. L'entrefer est de 1 mm et la hauteur de 3 cm.

### III.4 Traitement des données

Les spectres  $I(q)$  présentés dans ce mémoire sont des résultats corrigés par rapport aux données brutes mesurées par la caméra CCD. La correction est effectuée de la façon suivante :

- Les images sont tout d'abord comparées à une image calibrée en intensité de lupolen (polyéthylène industriel), afin d'obtenir des intensités absolues
- Ensuite l'intensité du solvant mesurée dans les mêmes conditions (de température, ou de cisaillement en rhéo-SAXS) est soustraite à l'intensité diffusée par la solution
- Les intensités sont normalisées par l'épaisseur traversée par le faisceau, qui est de 1.5 mm dans le cas des capillaires de quartz et des cellules de mica et de 2 mm dans le cas de la cellule « flow through ». Dans le cas des mesures de rhéo-SAXS, l'épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau est de 2 mm aussi. Pour les films, l'épaisseur est mesurée avant de faire la mesure.

Signalons encore que les spectres  $I=f(q)$  sont obtenus en moyennant l'intensité sur toutes les valeurs de  $\phi$  (regroupement azimutal). Nos spectres étant toujours isotropes comme nous le montrerons par la suite nous avons seulement travaillé en intensité radiale.

## IV. Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des solutions ont été étudiées avec un rhéomètre MCR 501 à contrainte imposée (Anton Paar). La plupart des expériences ont été faites avec une géométrie cône-plan (diamètre : 25 mm, angle : 2 °). Pour les solutions les plus diluées, une sensibilité plus importante est nécessaire, donc les mesures sont faites dans une cellule de Couette à double entrefer (diamètre extérieur : 26.7 mm). Ces deux géométries sont équipées d'un système « true gap », qui permet d'avoir un contrôle direct de la taille de l'entrefer en fonction de la température. La température varie de 0 à 120 °C, à l'aide d'un système de régulation de type Peltier.

Les solutions les plus concentrées ont été préparées dans des cellules d'aluminium et mises en place sur un four électrique grâce à un adaptateur prévu à cet effet. Le système « true gap » ne fonctionne pas avec le four électrique mais nous n'avons pas observé d'artefact de mesure.

Dans tous les cas, nous avons effectué des tests dynamiques et continus. Dans la plupart des cas (sauf pour les solutions les plus diluées), le régime viscoélastique linéaire est identifié par un balayage en déformation à une fréquence de 6.28 rad/s. Généralement, en dessous d'une déformation de 100 %, la réponse du système est linéaire. Nous avons alors fait des balayages en fréquence dans le régime linéaire en faisant varier la fréquence de la déformation appliquée de 100 à  $10^{-3}$  Hz. Pour les concentrations les plus faibles des mesures de la viscosité en continu ont aussi été faites en appliquant une contrainte constante et en mesurant le taux de cisaillement associé au cours de temps jusqu'à ce qu'une valeur constante soit atteinte. Les protocoles mis en place pour avoir des mesures reproductibles ainsi que les conditions de mesures spécifiques seront détaillées dans les différents chapitres.

Signalons encore que toutes les mesures qui ont été faites sont parfaitement reproductibles sur des périodes de plusieurs jours, quel que soit le traitement subi ; aucun problème lié à l'évaporation du solvant n'a été observé même lorsque les solutions sont maintenues à haute température pendant plusieurs jours.

## **V. Méthodes de caractérisation en fondu**

### **V.1 Analyse mécanique dynamique**

L'Analyse Mécanique Dynamique (DMA), est une technique qui permet de localiser les températures de transition vitreuses d'un échantillon solide, et de suivre l'évolution de la rigidité en fonction de la température. L'analyse est dite dynamique car l'échantillon est sollicité de manière périodique.

Nos tests ont tous été réalisés en tension de film sur un appareil TA Instrument modèle 2980. Cette méthode consiste à imposer à l'échantillon une déformation élongationnelle sinusoïdale  $\varepsilon$  de faible amplitude ( $\varepsilon_0$ ) à une fréquence  $\omega$ . La fréquence de la déformation sinusoïdale appliquée est de 1 Hz et l'amplitude de la déformation est de 15  $\mu\text{m}$ . Cette déformation est faible de manière à être dans le domaine linéaire du matériau quelle que soit la température. Le protocole expérimental est le suivant : la rampe en température commence à  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , après 2 minutes de stabilisation, la température augmente de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sauf si le film casse avant.

Les films étudiés font tous 5 mm d'épaisseur car ils sont découpés avec un emporte pièce rectangulaire de largeur 5 mm. L'épaisseur du film varie selon l'échantillon étudié mais elle est mesurée avant de commencer la mesure. La longueur de film entre les 2 mors est ajustée pour qu'elle soit toujours au moins de 10 - 12 mm.

### **V.2 Analyse enthalpique différentielle**

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet d'observer les changements de capacité calorifique des matériaux tels que les transitions vitreuses ainsi que les transformations exothermes ou endothermes (fusion, cristallisation). Les mesures ont été réalisées sur un appareil TA instrument Q1000 sous atmosphère inerte d'hélium. Le principe de la mesure est de mesurer la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir une capsule contenant l'échantillon à la même température qu'une capsule vide en aluminium, pendant une rampe en température.

Nous avons fait nos mesures dans des capsules de liquides (capsules hermétiques résistant aux hautes pressions (30 bars) de volume 110  $\mu\text{L}$ ), car une partie de nos expériences de DSC

était destinée à observer les températures de transition vitreuse des copolymères en solvant sélectif. Donc, pour être toujours dans les mêmes conditions et pouvoir comparer les essais entre eux, nous avons analysé les solides dans les mêmes capsules et selon le même protocole.

La masse de produit analysé est comprise entre 40 et 50 mg. Le protocole exact des mesures est :

- Montée de 25 à 150 °C à 2° C/min
- Isotherme à 150° C pendant 5 minutes
- Descente de 150 à - 150 °C à 2° C/min
- Isotherme à - 150 °C pendant 5 minutes
- Montée de - 150 à 150 °C à 2° C/min avec modulation de la température ( $\pm 1.27$  °C/min toutes les 60 s)

Les paramètres de la modulation ont été calculés pour optimiser la visualisation des températures de transition vitreuse. Notons aussi que les vitesses de chauffage et de refroidissement des premiers et deuxièmes cycles sont aussi lentes que lorsque la température est modulée. Ceci est dû au fait que nous avons souhaité utiliser le même protocole expérimental pour les solides et pour les solutions, et notre solvant étant une huile de conductivité thermique faible, nous ne pouvions pas chauffer ni refroidir à une vitesse plus rapide.

### **V.3 Microscopie électronique à transmission**

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique souvent utilisée pour étudier les copolymères à blocs car elle permet d'avoir accès à des tailles nanométriques et donc d'observer directement les structures des copolymères. Cette technique consiste à placer une coupe très fine de l'échantillon (placée sur une grille de cuivre) sous un faisceau d'électrons et de récupérer l'image transmise à travers l'échantillon. Pour que les différents domaines puissent être distingués, il faut qu'il y ait du contraste entre les blocs. Le contraste vient des différences de densité électronique entre les domaines. Si le contraste naturel est trop faible l'échantillon est marqué, c'est-à-dire que des atomes de forte densité électronique sont fixés sélectivement sur un des domaines ou bien sur les joints de grain. Typiquement, ce sont des métaux lourds qui sont utilisés tels que le tétraoxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ) ou de ruthénium ( $\text{RuO}_4$ ).

Nous n'avons étudié par microscopie électronique à transmission que le PLMA-PS-PLMA. La présence du PLMA rend le matériau trop souple pour le couper à température ambiante. Les coupes ont donc été réalisées à froid (- 180 °C) avec l'aide d'Anne-Carine Brosse sur un ultracryomicrotome Leica, muni d'un couteau de diamant. Les coupes, d'épaisseur environ 60 nm, ont été réalisées perpendiculairement à la surface des films obtenus par évaporation ou bien par extrusion et pressage.

Le marquage a été fait par mise en contact de la grille avec les vapeurs de tétraoxyde de ruthénium (RuO<sub>4</sub>) pour marquer sélectivement le polystyrène. La méthode de marquage est la suivante : les grilles sont maintenues pendant 90 s au dessus d'une solution aqueuse de RuO<sub>4</sub> à 2 % en masse.

Les observations de TEM ont été réalisées avec Sylvie Tencé-Girault sur un microscope CEM 902 Zeiss (80 kV).

## **VI. Méthodes de caractérisation en solvant**

### **VI.1 Diffusion dynamique de la lumière**

Le principe de la diffusion de la lumière est d'éclairer une solution par un faisceau de lumière cohérent et d'analyser l'intensité diffusée à un angle donné (figure 5). L'approximation de diffusion simple suppose que les solutions soient suffisamment diluées pour que les photons ne subissent qu'un seul élément diffusif avant d'être détectés. Nous utilisons ici un laser Ar de puissance 1 W à une longueur d'onde  $\lambda$  de 514.5 nm. L'angle de détection  $\theta$  peut varier de 30 à 150 °. La lumière est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur EMI en mode comptage de photons et est analysée par un corrélateur Brookhaven BI 9000 (25 ns-1000 s).

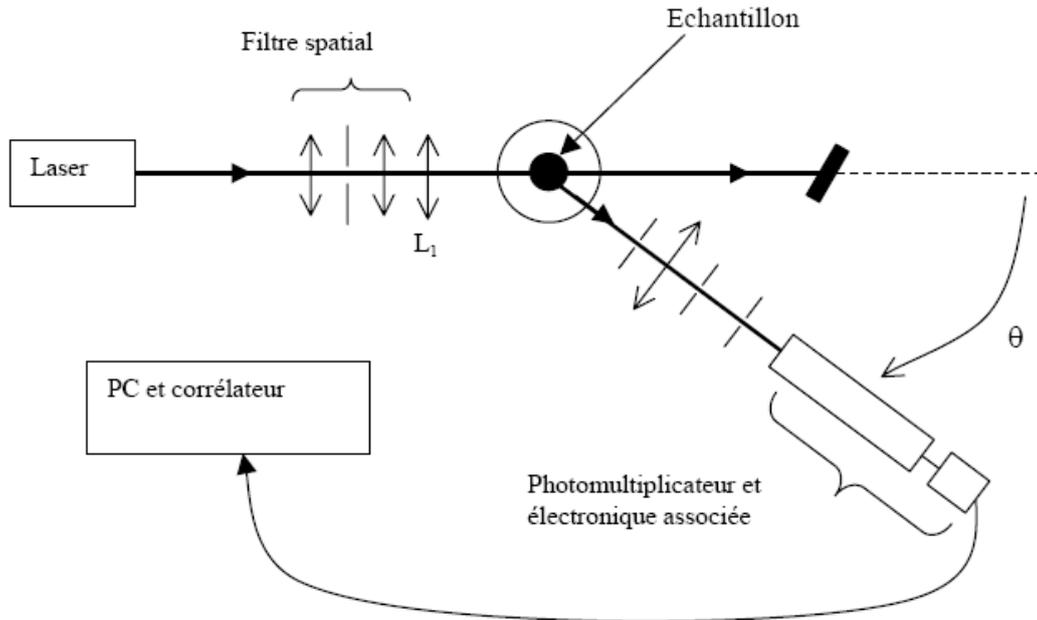


Figure 5 : Schéma de montage classique d'une expérience de diffusion de la lumière simple où le détecteur peut explorer différents angles d'observation.

La diffusion dynamique (ou Spectroscopie par Corrélation de Photons) consiste à analyser les fluctuations temporelles de la lumière diffusée à différents angles. Le signal est détecté par un photomultiplicateur rapide travaillant en mode comptage de photons. Nous avons mesuré la fonction de corrélation du champ électrique (aussi appelée facteur de structure dynamique), en fonction de l'angle de diffusion qui est définie comme :

$$f^2(q,t) = \frac{\langle I(q,t)I(q,0) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} - 1 \quad \text{ou} \quad f^2(q,t) = \frac{g^2(q,t) - 1}{\beta^2}$$

Où  $\langle \rangle_T$  sont des moyennes en temps,  $I(q, 0)$  l'intensité au temps  $t=0$ s et  $I(q, t)$  l'intensité à un temps  $t$  ;  $g^{(2)}(q,t)$  est la fonction de corrélation de l'intensité donnée par le corrélateur et  $\beta$  le facteur de cohérence qui dépend du montage.

La décroissance de la fonction de corrélation donne accès à la dynamique des fluctuations de concentration dans le milieu étudié, donc à un temps caractéristique.

### VI.1.1. Mise en place des solutions dans les cellules de DDL

Les solutions les plus diluées et qui coulent sous l'effet de la gravité ont été mises dans les cellules de diffusion de lumière en versant simplement la solution dans la cellule. Lorsque des bulles se forment, nous avons attendu quelques heures qu'elles remontent à la surface avant de commencer les mesures.

Pour les solutions qui ne coulent pas, ou très lentement, nous avons préparé les solutions in-situ par la méthode du co-solvant. C'est-à-dire que du THF qui est un bon solvant pour les différentes espèces a été mélangé aux solutions à étudier par diffusion de la lumière dans les proportions (2/1). Le mélange solution dans l'huile/THF est agité pendant 24 h, puis versé dans les cellules de diffusion, sous la hotte à température ambiante. Au bout de 1 à 2 semaines, les solutions ne contiennent plus de THF et peuvent être analysées par diffusion de la lumière. Nous avons vérifié qu'un recuit de plusieurs heures à 100 °C ne modifie pas les fonctions de corrélation mesurées, ni les temps caractéristiques associés.

Le contraste en diffusion de lumière dépend de la différence d'indices optiques entre les différentes espèces et le solvant. Les indices optiques sont répertoriés dans le tableau 2. Dans l'huile, le copolymère qui a le plus de contraste est le PLMA-PS-PLMA d'après les valeurs des indices optiques. C'est pour cela que c'est ce copolymère que nous avons principalement étudié en diffusion de la lumière.

Tableau 2 : Indices optiques des différentes espèces

Espèces	Huile	PS	PMA	PLMA
Indice n	1.48	1.59	1.40	1.45

### VI.1.2. Solutions non ergodiques

Le cas du traitement des intensités diffusées par des solutions ergodiques est bien connu. Pour des concentrations plus élevées, nous observons que les solutions sont non – ergodiques, c'est-à-dire qu'elles ne relaxent pas jusqu'à la ligne de base dans l'intervalle de temps étudié. Un exemple de fonction d'auto-corrélation non ergodique sera présenté dans le chapitre 3.

Obtenir une fonction de corrélation lorsque le milieu est non ergodique n'est pas simple. En effet, la fonction que nous avons utilisée jusque là  $f^2(q,t)$  ne s'exprime plus sous sa forme habituelle, car les particules diffusantes ne peuvent plus effectuer que des mouvements browniens limités autour d'une position d'équilibre. Ce problème a été largement abordé dans le cas de la diffusion simple de la lumière <sup>[5][6][7]</sup>. Notamment, Pusey et Van Megen <sup>[8]</sup> ont proposé une méthode d'analyse qui permet d'obtenir la fonction de corrélation d'ensemble d'un milieu non ergodique à partir de la fonction de corrélation temporelle en un point. Cette méthode d'analyse, que nous avons utilisée pour les solutions les plus concentrées, consiste à décomposer l'intensité diffusée en une partie fluctuante  $I_f(t)$  et une partie constante  $I_c(t)$ .

$$I(t) = I_f(t) + I_c(t)$$

La partie fluctuante,  $I_f(t)$ , rend compte de l'existence de mouvements rapides des particules qui permet la décroissance de  $f^2(q,t)$  aux temps courts. La partie constante de l'intensité,  $I_c(t)$ , traduit le fait qu'à temps long les mouvements des particules sont bloqués. Le problème consiste alors à reconstruire la fonction d'auto-corrélation en prenant en compte la partie fluctuante de l'intensité et la partie constante.

Pour cela, deux fonctions sont introduites :

- $g^{(2)}_T(q,t)$  : fonction de corrélation de l'intensité temporelle mesurée en un point, et
- $g^{(2)}_E(q,t)$  : moyenne d'ensemble de la fonction de corrélation de l'intensité temporelle

Notre but est, à l'aide de l'analyse de Pusey et Van Megen, d'arriver à obtenir  $g^{(2)}_E(q,t)$  en fonction des  $f^2_T(q,t)$  mesurées. Tout d'abord, nous avons défini  $f(q,\infty)$ , valeur de la fonction  $f(q,t)$  lorsque  $t \rightarrow \infty$

$$f(q,\infty) = 1 - \frac{\langle I_f(t) \rangle_E}{\langle I(t) \rangle_E},$$

que nous pouvons relier à  $g^{(2)}_E(q,\infty)$  puisque :

$$g^{(2)}_E(q,\infty) = 1 + \beta^2 f^2(q,\infty)$$

et qui détermine la valeur constante à temps long de la fonction de corrélation d'ensemble. Nous pouvons remarquer que lorsque le milieu est ergodique, nous retrouvons bien que  $f(q,\infty) = 0$ , donc  $g^{(2)}_E(q,\infty) = g^{(2)}_T(q,\infty) = 1$ .

Nous allons maintenant nous intéresser à l'expression de la fonction de corrélation temporelle dans le cas d'un milieu non ergodique lorsque  $\beta=1$ . Pusey et Van Megen <sup>[8]</sup> ont établi que :

$$g^{(2)T}(q,t) = 1 + Y^2 [f^2(q,t) - f^2(q,\infty)] + 2Y(1-Y)[f(q,t) - f(q,\infty)] \text{ avec } Y = \frac{\langle I(t) \rangle_E}{\langle I(t) \rangle_T}$$

Nous pouvons en déduire l'expression de  $f(q,t)$  et de  $g^2_E(q,t)$  :

$$f(q,t) = \frac{Y-1}{Y} + \frac{1}{Y} [g^{(2)T}(q,t) - \sigma^2_I]^{1/2} \text{ avec } \sigma^2_I = \frac{\langle I^2(t) \rangle_T}{\langle I(t) \rangle_T^2} - 1$$

Donc  $f^2(q,t) = g^2_E(q,t) - 1$  est accessible. Pour cela, il suffit de connaître :

- $g^{(2)T}(q,t)$ , fonction de corrélation temporelle mesurée en un point
- $\langle I(t) \rangle_T$ , moyenne temporelle de l'intensité détectée en un point (mesurée)
- $\langle I(t) \rangle_E$ , moyenne d'ensemble de l'intensité totale
- $\langle I_f(t) \rangle_E$ , moyenne d'ensemble de la partie fluctuante de l'intensité

Les deux premières grandeurs sont des données expérimentales. En ce qui concerne  $\langle I(t) \rangle_E$  et  $\langle I_f(t) \rangle_E$ , nous les avons déterminées selon les protocoles décrits ci-dessous.

*Mesure de l'intensité moyenne d'ensemble :  $\langle I(t) \rangle_E$*

Pour obtenir l'intensité moyenne d'ensemble, nous avons fait une mesure de la fonction de corrélation de l'échantillon en faisant tourner la cellule de manière à peu près continue pendant toute la durée de la mesure. En réalité, ce qui nous intéresse dans cette mesure est l'intensité moyenne, c'est-à-dire le nombre total de photons vus par le détecteur ( $A_t$ ) divisé par la durée de la mesure ( $T$ ) :

$$\langle I(t) \rangle_E = \frac{A_t}{T}$$

*Mesure de l'intensité fluctuante d'ensemble :  $\langle I_f(t) \rangle_E$*

La détermination de l'intensité fluctuante est donnée par l'analyse de Pusey et Van Megen. La relation suivante est utilisée :

$$(g^{(2)T}(0,t) - 1) \langle I(t) \rangle_T^2 = -\langle I_f(t) \rangle_E^2 + 2 \langle I(t) \rangle_T \langle I_f(t) \rangle_E$$

Il faut alors tracer  $(g^{(2)}_T(0,t)-1)\langle I(t) \rangle_T^2$  en fonction de  $\langle I(t) \rangle_T$ . La pente est  $2 \langle I_f(t) \rangle_E$  et l'ordonnée à l'origine  $-\langle I_f(t) \rangle_E^2$ . La figure 6 présente des résultats obtenus de 100 fonctions de corrélation, chacun des points correspondant à une position différente de la cellule, pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.25$  g/g dans l'huile.

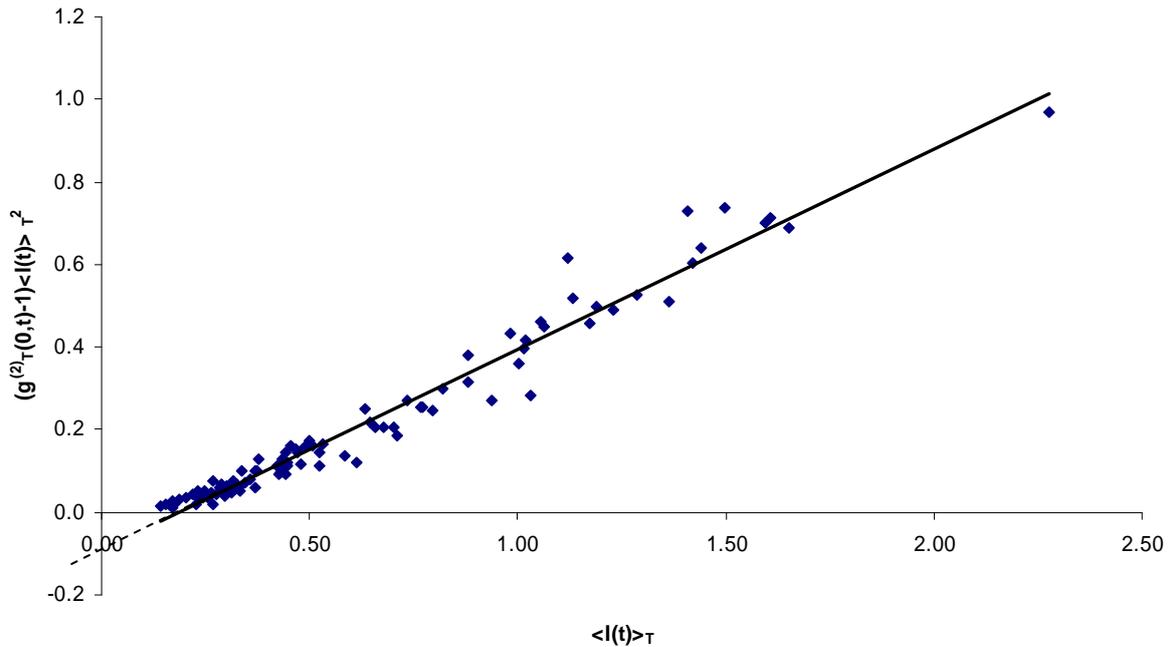


Figure 6 : Détermination graphique de l'intensité fluctuante pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.25$  g/g dans l'huile.

Nous avons trouvé une pente de 0.4844 et une ordonnée à l'origine de  $8.84 \cdot 10^{-2}$ , donc la valeur moyenne de l'intensité fluctuante est de 0.27. Avec ces éléments, il est possible de recalculer la fonction de corrélation « vraie » pour les solutions non ergodiques à la seule condition de faire 100 mesures différentes (en déplaçant la cellule entre chaque mesure). Le problème dans notre cas est que le facteur de cohérence  $\beta$  est différent de 1. Les formules sont alors un peu modifiées par rapport à celles que nous avons présentées ici. Signalons aussi que nos mesures ont été faites avec des fonctions de corrélation de 10 s ou 100 s chacune et que les points de mesure sont toujours espacés d'au moins  $10 \mu\text{m}$ .

## VI.2 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra Rouge (IR) nous a permis de mesurer les taux de conversion in situ lors de la synthèse du copolymère PLMA-PS-PLMA\* par ATRP. En effet, la synthèse se fait avec une sonde IR immergée dans le milieu réactionnel et qui est reliée à un spectromètre Brücker sensor 37. Chaque spectre est l'accumulation de 32 scans ayant une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Lors de la synthèse du bloc central PS, nous avons observé l'évolution du pic situé à  $6140 \text{ cm}^{-1}$  qui est la première harmonique des vibrations de la liaison C-H de la liaison vinylique du styrène (figure 7). La hauteur du pic est proportionnelle à la concentration en monomères styrène dans le milieu réactionnel, donc elle peut être reliée au taux de conversion. Nous avons ainsi pu suivre l'avancement de la réaction en mesurant au cours du temps l'aire sous ce pic, qui est représentative de la hauteur du pic puisque le pic est gaussien. Pour calculer un taux de conversion plus réaliste, il faut corriger en intégrant aussi un pic du solvant (ici pic de l'anisole à  $5965 \text{ cm}^{-1}$ ). La formule permettant d'avoir accès au taux de conversion est alors <sup>[9]</sup> :

$$\text{Conversion corrigée}(t) = 1 - \frac{H_S(t) / H_A(t)}{H_S(t=0) / H_A(t=0)} \quad \text{où } H_S(t) \text{ est la hauteur du pic du styrène à}$$

l'instant t,  $H_A(t)$  est la hauteur du pic de l'anisole à l'instant t,  $H_S(t=0)$  est la hauteur du pic du styrène à l'instant t=0 (où l'amorceur est mis dans le milieu réactionnel),  $H_A(t)$  est la hauteur du pic de l'anisole à l'instant t=0. Des spectres d'infrarouge au cours de la synthèse (rouge et rose) ainsi que le spectre du solvant (anisole, vert) sont représentés sur la figure 7.

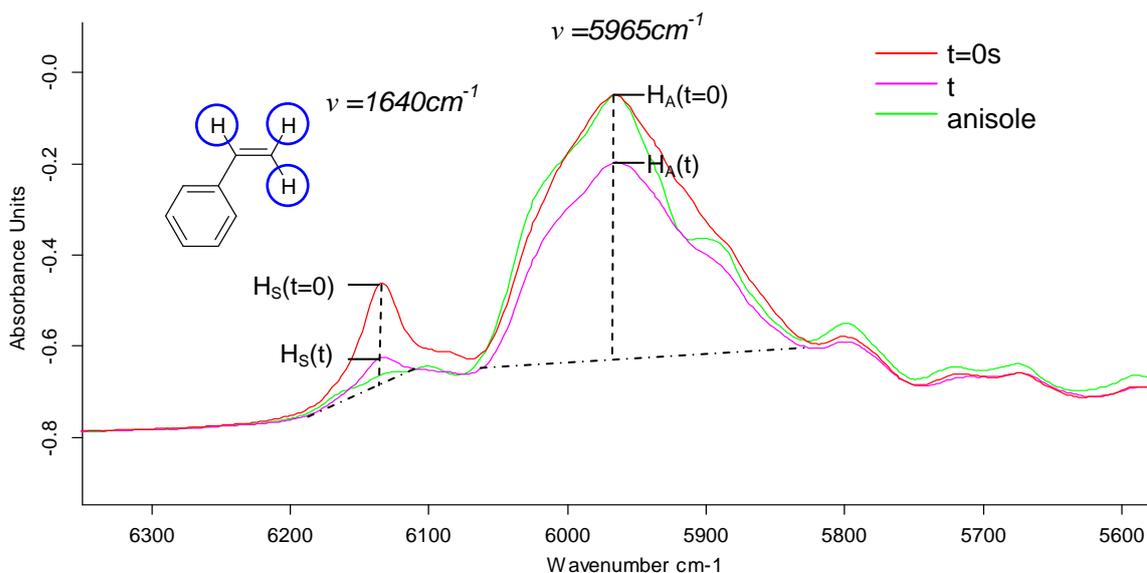


Figure 7 : Suivi de la synthèse du bloc PS par IR. En rouge est tracé le spectre au temps  $t = 0$  s, en rose celui à un temps  $t$  proche de la fin de la synthèse et en vert le pic de l'anisole seul.

Nous avons représenté le spectre de l'anisole en vert sur la figure 7, pour bien montrer où se situait le pic principal de l'anisole et que ce pic ne perturbe pas la mesure de la hauteur du pic du styrène à  $6140\text{cm}^{-1}$ . En effet, l'intégration des aires sous les pics se fait avec une ligne de base en triangle proche de celle représentée en pointillée et qui est donc à peu près au niveau du solvant. Pour avoir un taux de conversion plus juste, nous avons normalisé par les hauteurs des pics de l'anisole à  $t = 0$  s et à un instant  $t$ , que nous avons présentées sur le graphique.

Pour la synthèse des blocs PLMA, nous avons utilisé la même technique mais en se basant sur un pic du LMA n'apparaissant pas dans le PLMA. Nous avons choisi le pic à  $6160\text{nm}^{-1}$ . Mais le milieu réactionnel est rapidement devenu orange foncé ce qui a perturbé les mesures de la conversion par IR.

## Références chapitre 2

- [1] J. Lescq, Les techniques de l'ingénieur, 1465, 1994
- [2] D. Yamaguchi et al, *Macromolecules* 2005, 38, 7798-7806
- [3] Thèse Carine Fleury : Structuration et rhéologie des solutions de copolymères triblocs SBM : smectiques frustrés d'intérêt industriel, soutenue le 26/11/2001.
- [4] M. Sztucki et T. Narayanan, *J. Appl. Cryst.* (2007). 40, s459-s462
- [5] J.-Z. Xue et al, *Phys. Rev.A* 46, 6550-6563 (1992)
- [6] J.G.H. Joosten et al, *Phys Rev. A*, 42 ; 2161-2175 (1990)
- [7] G. Nisato et P. Hébraud, *Phys. Rev. E*, 61, 3 (2000)
- [8] P.N. Pusey et W. Van Megen, *Physica A* 157 (1989) 705-741
- [9] Thèse Séverin Dronet, en cours.





## Chapitre 3

### Structure et dynamique des solutions micellaires au voisinage de l'équilibre

Dans ce chapitre nous allons montrer que les solutions micellaires de copolymères à blocs acryliques PLMA-PS-PLMA et leurs homologues, présentent en solvant sélectif, une transition liquide solide originale.

Nous étudierons de façon approfondie les propriétés structurales, la dynamique locale et les propriétés rhéologiques au voisinage de l'équilibre en fonction de la température et de la concentration.

L'interprétation des résultats nous conduira à établir un lien entre le comportement de nos solutions et celui des verres colloïdaux en présence d'interactions attractives.

#### **I. Position du problème : identification des différents comportements en fonction de la concentration**

L'évolution des propriétés viscoélastiques et de la dynamique locale avec la concentration en copolymère permettent de distinguer trois types de comportements différents.

##### **I.1 Viscoélasticité linéaire**

La figure 1 présente les variations en fonction de la fréquence  $\omega$ , du module de conservation ou module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  de trois solutions micellaires de concentrations croissantes. La déformation appliquée est petite de sorte que nous sommes toujours dans le régime linéaire. Pour les concentrations les plus faibles (figure 1, à gauche), le module de conservation ou module élastique  $G'$  est nettement plus faible que le module de perte  $G''$  : la solution se comporte comme un liquide visqueux. Pour les concentrations plus

élevées (figure 1, au centre) les modules sont plus proches bien que  $G''$  soit toujours supérieur à  $G'$ : la solution est viscoélastique. A plus grande concentration (figure 1, à droite)  $G'$  est devenu supérieur à  $G''$  dans tout le domaine de fréquences accessibles : la solution est un solide élastique.

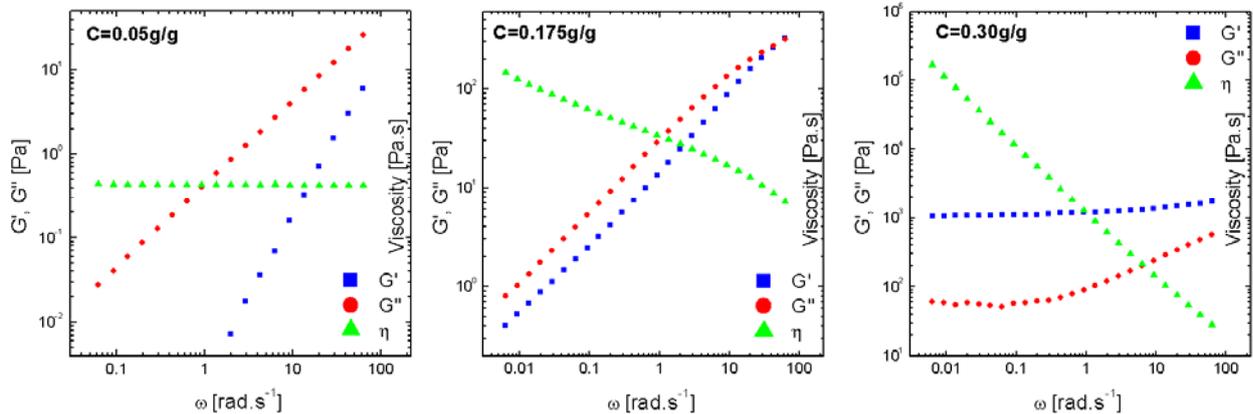


Figure 1 : Balayages en fréquence pour différentes solutions de PLMA-PS-PLMA de concentrations croissantes.

Nous allons distinguer trois régimes de concentration : le régime dilué, le régime des concentrations intermédiaires ou régime viscoélastique et le régime concentré.

Dans le régime dilué, le comportement rhéologique des solutions est caractérisé par l'existence d'un régime terminal à basse fréquence. Dans ce régime terminal,  $G'$  et  $G''$  varient respectivement comme  $\omega^2$  et  $\omega$ , avec  $G''$  très grand devant  $G'$ , de sorte qu'il est possible de définir une viscosité newtonienne à bas gradient :  $\eta_0$ . Nous étudierons et nous modéliserons les variations de la viscosité  $\eta_0$ , en fonction de la concentration et de la température, dans le chapitre 4. A mesure que la concentration augmente, le régime terminal est atteint à des fréquences de plus en plus basses, jusqu'à disparaître de la fenêtre de fréquences accessibles. Ceci marque la fin du régime dilué.

Dans le régime intermédiaire, les modules  $G'$  et  $G''$  sont très proches et quasiment parallèles sur un grand domaine de fréquences. A très basse fréquence, le module  $G'$  s'incurve pour se rapprocher de  $G''$ . Nous verrons que cette caractéristique est encore plus marquée lorsque la concentration augmente et qu'il s'agit là d'une propriété essentielle de ce régime de concentration. Une conséquence importante est qu'il est impossible de définir une viscosité newtonienne constante à basse fréquence.

Dans le régime concentré,  $G'$  est supérieur à  $G''$  sur toute la gamme de fréquences étudiées. Le module élastique est quasiment indépendant de la fréquence et présente un

plateau à basse fréquence. De même, le module de perte se comporte comme dans un système vitreux.

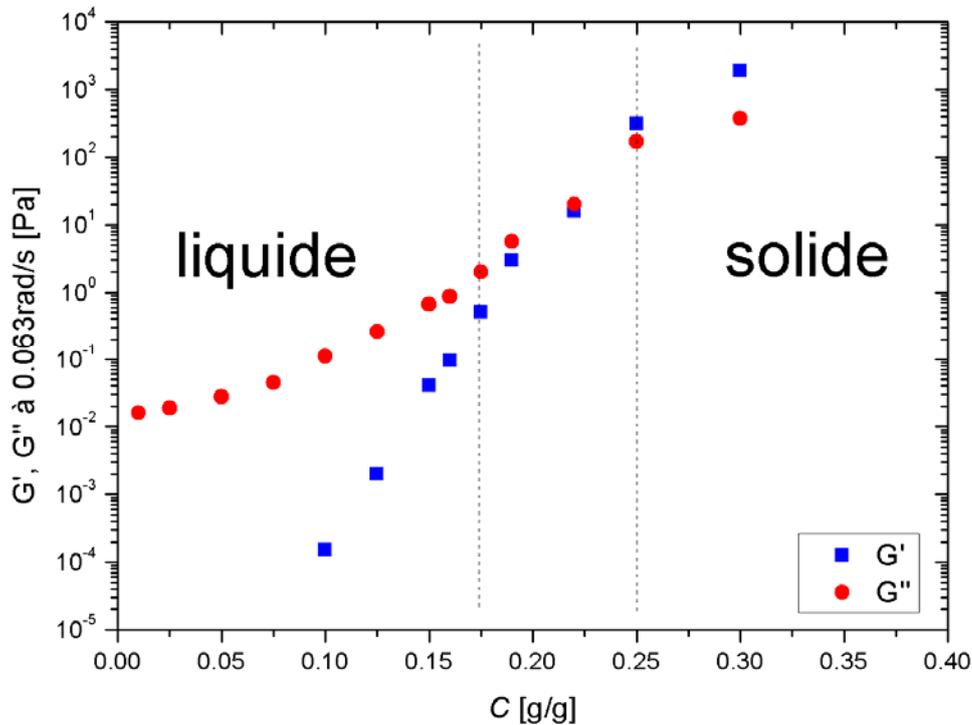


Figure 2 : Valeur des modules ( $\omega = 0.063 \text{ rad/s}$ ) en fonction de la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile. Les traits verticaux pointillés délimitent les différents régimes de concentration.

Pour rationaliser ces observations de façon quantitative, nous avons reporté sur la figure 2, les variations des modules élastique et de perte à basse fréquence ( $\omega = 0.063 \text{ rad.s}^{-1}$ ) en fonction de la concentration. Ce type de représentation fait bien apparaître les différents régimes que nous venons de discuter : dilué ( $G' < G''$ ), intermédiaire ( $G' \approx G''$ ) et concentré ( $G' > G''$ ). Ce graphique nous aide aussi à fixer les limites des différents régimes observés. Nous appelons  $C_m$  la concentration qui marque le début du régime intermédiaire. D'après la figure 2, nous pouvons estimer que  $G'$  et  $G''$  deviennent du même ordre de grandeur pour  $C_m = 0.175 \text{ g/g}$ . Il est intéressant de remarquer que cette valeur correspond à la concentration à partir de laquelle les modules ne suivent plus un comportement terminal à basse fréquence. La valeur de la concentration qui marque le début du régime concentré est notée  $C_g$ . D'après la figure 2, nous attribuons à  $C_g$  la valeur  $C_g = 0.25 \text{ g/g}$ . Cette valeur correspond bien à l'apparition d'un module élastique à basse fréquence dans les données rhéologiques linéaires.

Il faut bien noter que les valeurs  $C_m$  et  $C_g$  sont affectées d'une incertitude expérimentale que nous estimons à  $\pm 0.01$  g/g.

## I.2 Etude de la dynamique locale des solutions par diffusion de la lumière

Nous avons étudié par diffusion de lumière la dynamique locale des solutions en fonction de la concentration. Pour cela nous avons mesuré la fonction de corrélation de l'intensité diffusée par les solutions, en fonction de l'angle de diffusion, selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2. La figure 3 présente les fonctions de corrélation, obtenues à un angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ , pour des solutions micellaires de concentrations croissantes. Nous rappelons que :

$$f^2(q,t) = \frac{\langle I(q,t)I(q,0) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} - 1$$

La fonction  $f(q,t)$  représente la fonction de corrélation du champ électrique et est aussi appelée facteur de structure dynamique. Les courbes présentées dans la figure 3 permettent d'identifier à nouveau trois types de comportements différents.

Pour les solutions les plus diluées, les fonctions de corrélation  $f^2(q,t)$  présentent une relaxation unique qui est très bien décrite par une fonction exponentielle avec un seul temps de décorrélation.

Pour les concentrations plus élevées, il apparaît une seconde relaxation, dont le temps caractéristique est plus long. Cependant, la fonction d'auto-corrélation rejoint bien la ligne de base indiquant que la solution reste ergodique. Ces fonctions d'auto corrélation à deux temps de relaxation sont très bien modélisées par la somme de deux exponentielles, comme nous le voyons sur la figure 3 pour les concentrations 0.125 et 0.175 g/g.

Pour les concentrations les plus élevées, nous avons trouvé que la fonction de corrélation dépend du volume diffusant choisi dans la cellule. Ceci indique que les solutions concentrées sont non ergodiques. Pour les étudier, nous avons utilisé le protocole décrit dans le chapitre 2, qui permet d'obtenir des moyennes d'ensemble des fonctions de corrélation à partir de cent fonctions de corrélations mesurées à des positions différentes dans la solution.

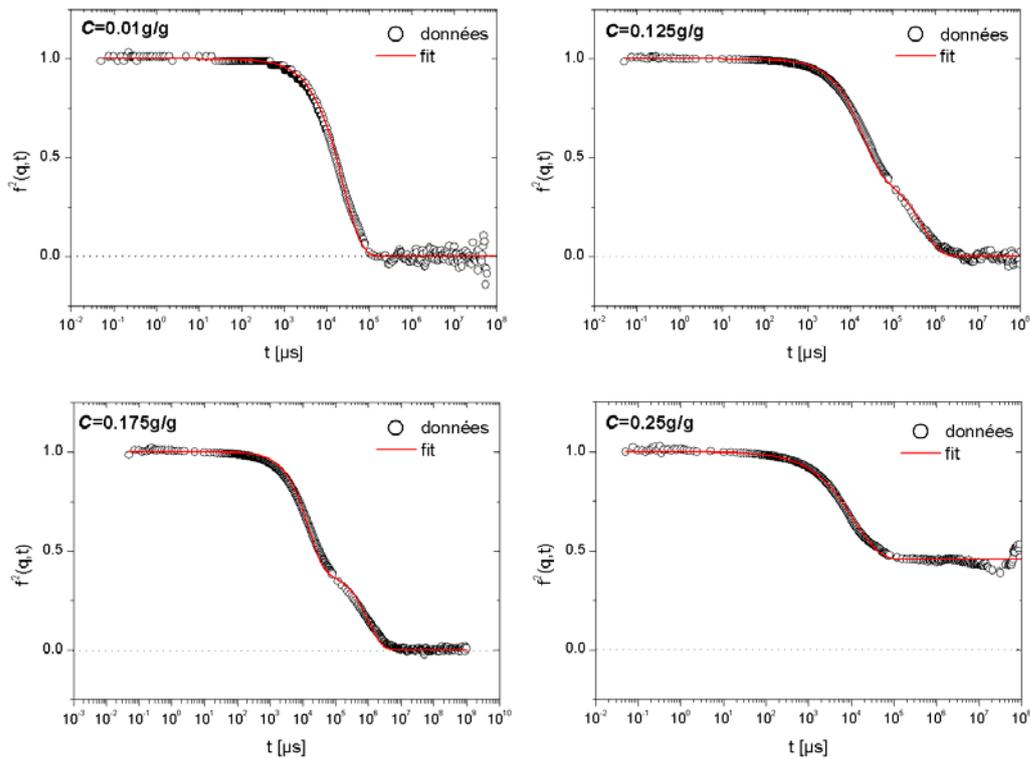


Figure 3 : Fonctions d'auto-corrélation à  $90^\circ$  pour  $C = 0.05 \text{ g/g}$ ,  $0.125 \text{ g/g}$ ,  $0.175 \text{ g/g}$  et  $0.25 \text{ g/g}$  de gauche à droite et de haut en bas.

La fonction de corrélation pour  $C = 0.25 \text{ g/g}$  présente un seul mode de relaxation mais il faut noter qu'elle atteint ensuite une valeur plateau non nulle et donc ne rejoint pas la ligne de base, même à des temps très longs. La modélisation se fait avec une exponentielle étirée et une ligne de base décalée vers le haut, ce qui est caractéristique d'un système vitreux.

Les résultats de diffusion de lumière sont donc en bon accord avec les conclusions que nous avons tirées du comportement rhéologique des solutions.

Pour délimiter plus précisément les bornes des régimes de concentration, nous avons tracé l'évolution, en fonction de la concentration, du temps pour lequel la fonction  $f^2(q,t)$  est égale à 0.2 (valeur choisie arbitrairement). Ce temps est noté  $\tau_{0,2}$ . Les résultats sont représentés sur la figure 4.

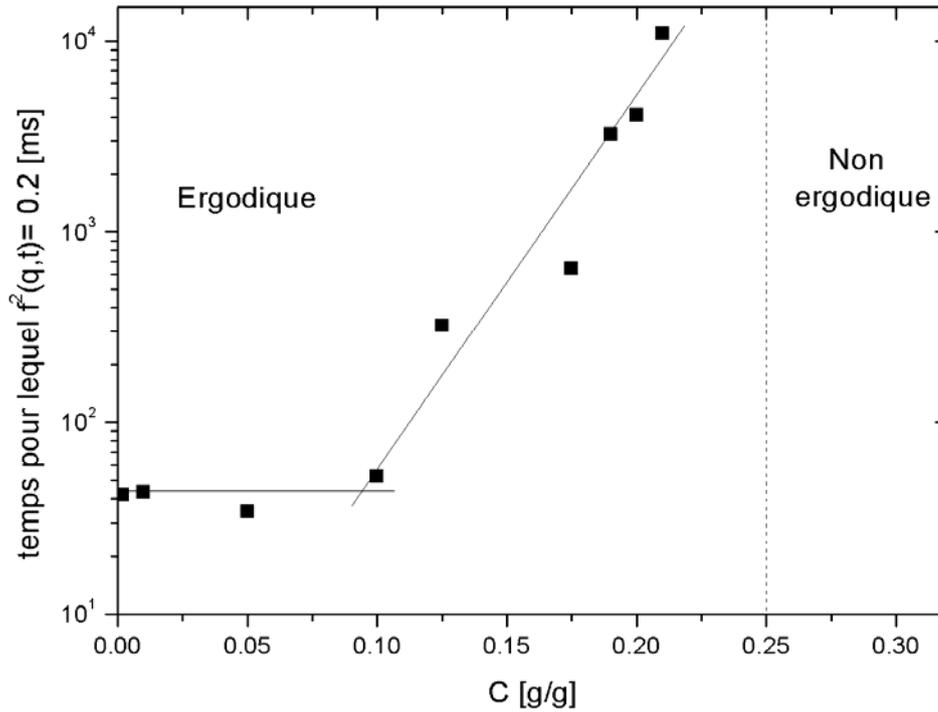


Figure 4 : Temps auquel la fonction  $f^2(q,t)$  vaut 0.2 en fonction de la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile

Les trois régimes de concentration apparaissent de nouveau sur cette figure. Pour les faibles concentrations, jusqu'à  $C = 0.10$  g/g, le temps  $\tau_{0.2}$  n'évolue quasiment pas. A partir de  $C = 0.125$  g/g,  $\tau_{0.2}$  augmente avec la concentration. Puis, pour  $C \geq 0.25$  g/g,  $\tau_{0.2}$  n'est plus mesurable, ce qui est cohérent avec le fait que les solutions sont non ergodiques. Cette figure donne des estimations des limites des différents régimes de concentration,  $C_m$  et  $C_g$ . Nous définissons le début du régime intermédiaire comme la concentration où la pente change sur la figure 4 (ce qui correspond à l'apparition d'une relaxation lente). Nous trouvons  $C_m \approx 0.10$  g/g. Nous définissons  $C_g$  comme la concentration la plus faible pour laquelle les solutions deviennent non ergodiques :  $C_g \approx 0.25$  g/g.

### I.3 Discussion des valeurs des bornes

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons délimité trois régimes de concentration bien distincts ayant des propriétés rhéologiques et dynamiques différentes, comme résumé sur la figure 5.

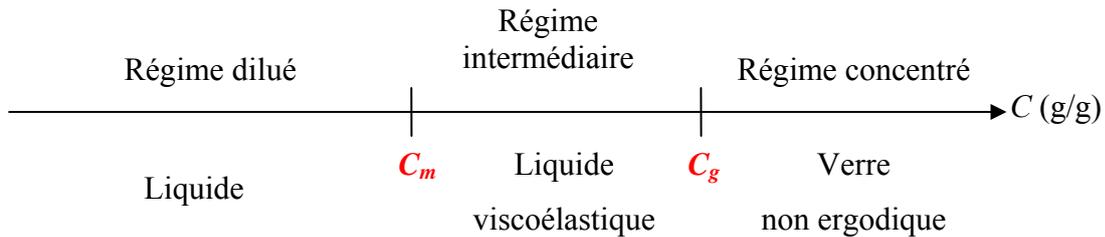


Figure 5 : Schéma des régimes de concentration à 20 °C

La concentration  $C_m$  qui définit la limite du régime dilué et le début du régime viscoélastique est d'après les expériences de rhéologie proche de 0.175 g/g et d'après la diffusion de la lumière de l'ordre de 0.10 g/g. La valeur de cette borne dépend donc de la technique utilisée. Il peut paraître surprenant qu'il y ait un tel écart. Cependant, le critère pour déterminer la valeur de cette borne est différent dans les deux cas. Nous pensons que la disparition du régime terminal correspond mieux à notre définition du régime intermédiaire, donc nous avons choisi une valeur de  $C_m$  de 0.17 g/g. Les observations de diffusion de la lumière suggèrent que les phénomènes observés dans le régime intermédiaire (relaxation plus lente) apparaissent dès  $C = 0.125$  g/g, mais qu'ils n'affectent pas la rhéologie linéaire avant  $C = 0.175$  g/g.

Pour la concentration  $C_g$  qui définit le début du régime concentré nous avons trouvé avec les deux techniques une valeur de l'ordre de 0.25 g/g.

Nous estimons que la précision sur ces valeurs est d'environ  $\pm 0.01$  g/g. En effet, dans les 2 expériences, nous avons délimité les régimes de concentration par des intersections de droites, ou par des changements de pente, ce qui est assez qualitatif. De plus, les concentrations des solutions que nous avons préparées sont aussi entachées d'une incertitude d'environ  $\pm 0.01$  g/g, et donc les limites des différentes zones ne peuvent pas être plus précises que les concentrations des solutions.

## II. Solutions micellaires diluées : structure et dynamique

### II.1 Facteur de forme des micelles

#### II.1.1. Détermination

Les mesures de rayons X aux petits angles ont été effectuées à l'ESRF à Grenoble (France) sur la ligne de lumière ID02, en utilisant le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2. La figure 6 représente les variations de l'intensité diffusée par une solution très diluée ( $C = 0.005\text{g/g}$ ) en fonction du vecteur d'onde spatial  $q$ . La courbe obtenue a une forme caractéristique, bien connue pour des solutions de micelles sphériques à structure cœur couronne sans interactions. L'intensité décroît de façon monotone, passe par un minimum, puis par un second maximum moins marqué, avant de décroître selon la loi de puissance  $I(q) \sim q^{-1.7}$ . La décroissance initiale et le second maximum reflètent la géométrie des micelles constituées d'un cœur de PS et d'une couronne de PLMA. En revanche, la décroissance en loi de puissance observée aux grands vecteurs d'onde diffère totalement de la variation attendue pour des particules sphériques homogènes rigides ( $I(q) \sim q^{-4}$ ). Ce résultat ( $I(q) \sim q^{-1.7}$ ) est bien connu dans la littérature <sup>[1] [2]</sup>. L'intensité diffusée aux grands vecteurs d'onde est due aux fluctuations locales des chaînes polymères de PLMA dans la couronne de la micelle. Pour des chaînes polymères, en bon solvant, nous attendons  $I(q) \sim q^{-5/3}$  ; la variation obtenue ici est très proche.

L'insert de la figure 6 représente l'intensité diffusée dans le système de coordonnées ( $q, q^4 I(q)$ ). Dans cette représentation, nous observons l'existence d'une gamme de vecteur d'onde où l'intensité diffusée est telle que  $q^4 I(q)$  est constant, soit  $I(q) \sim q^{-4}$ . C'est-à-dire que l'intensité suit la variation de Porod attendue pour des sphères à structure cœur-couronne homogène à interface nette. Ce résultat suggère que l'interface entre le cœur et la couronne peut être décrite en première approximation comme une interface franche.

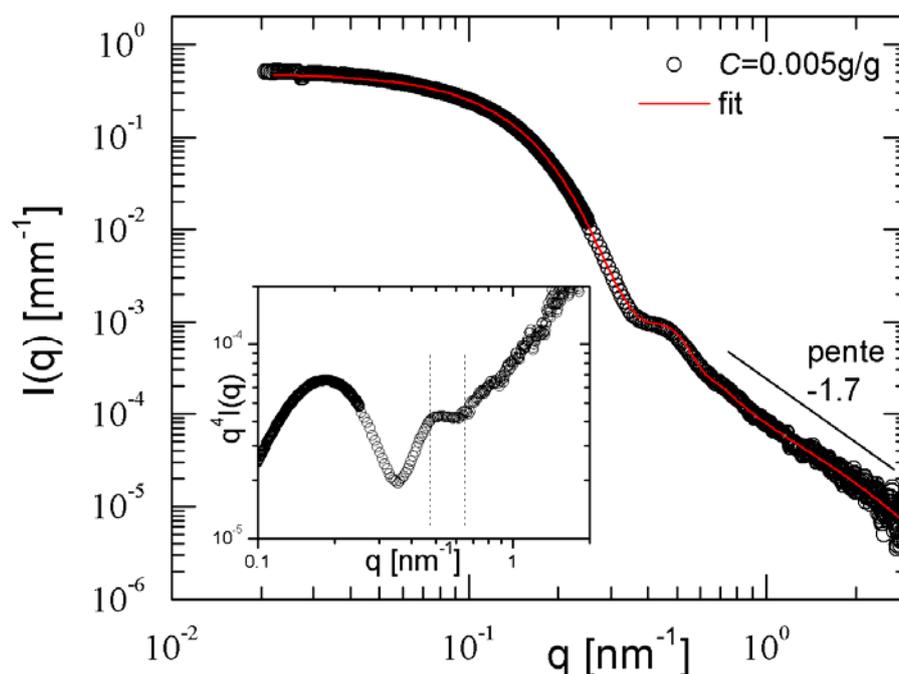


Figure 6 : Intensité diffusée par une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.005 \text{ g/g}$  dans l'huile (ronds vides) et fit des données (trait rouge). Insert : représentation de l'intensité diffusée multipliée par le vecteur d'onde à la puissance 4, zoomée sur les vecteurs d'onde compris entre  $0.1$  et  $2 \text{ nm}^{-1}$ . Les traits verticaux pointillés délimitent la zone où  $q^4 I(q)$  est constant.

### II.1.2. Modélisation

Dans cette section, nous allons utiliser un modèle simple de micelles cœur – couronne pour représenter les variations expérimentales du facteur de forme et en extraire les principaux paramètres géométriques.

Dans notre modèle, nous supposons que la micelle est constituée d'un cœur rigide de polystyrène, dont la densité électronique est constante et égale à celle du polystyrène, et d'une couronne également de densité électronique uniforme. Ce modèle est très simplifié à plusieurs égards :

- Il suppose que le cœur de polystyrène n'est pas plastifié par le solvant. En pratique, nous avons pu vérifier grâce à des mesures de DSC sur des échantillons macroscopiques que la température de transition vitreuse n'est pas modifiée en présence de l'huile même après un traitement thermique à 150 °C, ce qui suggère que l'effet de plastification est négligeable.
- Ce modèle suppose aussi qu'il existe une interface franche entre le cœur et la couronne. La validité de cette hypothèse est en partie assurée par la présence d'un régime de Porod.
- Enfin, ce modèle suppose que la densité électronique dans la couronne est constante. Cette hypothèse n'est certainement pas correcte dans le cas général et des modèles appropriés existent dans la littérature <sup>[3]</sup>. Dans notre cas, il est intéressant de remarquer que la densité électronique de l'huile est proche de celle du PLMA de sorte que l'essentiel de l'intensité diffusée est dû au cœur des micelles. Ceci nous a conduit à conserver ce modèle simplifié car il permet d'utiliser un nombre minimum de paramètres.

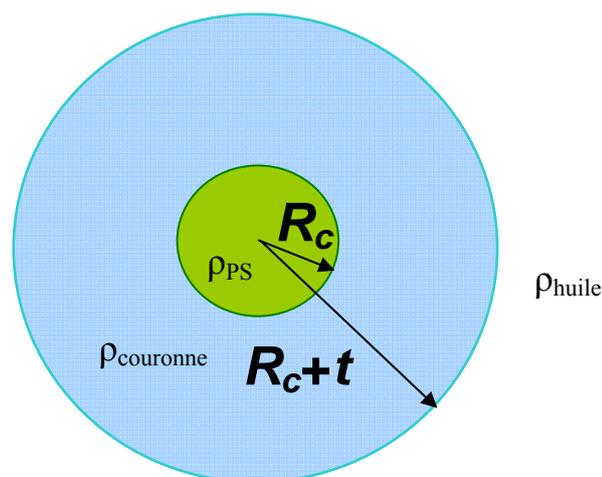


Figure 7 : Modèle schématique utilisé pour l'analyse des facteurs de forme d'une micelle constituée d'un cœur de polystyrène de rayon  $R_c$  et d'une couronne de PLMA dans l'huile d'épaisseur  $t$ .

Pour des objets sphériques de type cœur-couronne, le facteur de forme  $P(q)$  s'exprime alors en terme d'amplitude diffusée par 2 sphères de rayons  $(R_c)$  et  $(R_c+t)$  <sup>[4]</sup> (figure 7):

$$P(q, R_c, t) = (16\pi^2 / 9) \left\{ (\rho_{\text{solvant}} - \rho_{\text{couronne}})(R_c + t)^3 - F_0(q(R_c + t))(\rho_{\text{cœur}} - \rho_{\text{couronne}})R_c^3 F_0(qR_c) \right\}^2 \quad (4)$$

Où  $R_c$  est le rayon du cœur,  $t$  l'épaisseur de la couronne,  $\rho_i$  est la densité électronique des différentes espèces présentes en solution (cœur, couronne et solvant, respectivement) et  $F_0(qR_i)$  est l'amplitude diffusée par un objet sphérique de rayon  $R_i$  <sup>[5]</sup> :

$$F_0(qR_i) = [3(\sin(qR_i) - qR_i \cos(qR_i)) / (qR_i)^3] \quad (5)$$

Tableau 1 : Densités électroniques théoriques (calculées dans le chapitre 2) et trouvées dans la modélisation, pour les différentes espèces

Densités électroniques [e/nm <sup>3</sup> ]	PS	PLMA	huile
Valeurs théoriques	344	313	295
Valeurs obtenues dans les modélisations	343	279	285

De la polydispersité sur la taille des micelles a été introduite sur le rayon du cœur. Pour cela, nous avons utilisé une fonction de distribution de Schulz  $f(R)$  <sup>[6]</sup>:

$$f(R) = \left( \frac{Z+1}{R_m} \right)^{Z+1} \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} \exp\left(-\frac{Z+1}{R_m} R\right) \quad (6)$$

Avec  $Z=1/(1-p^2)$ ,  $p$  étant la polydispersité et  $R_m$  la taille moyenne. Les données que nous présentons sur la figure 6 ont une polydispersité  $p$  de l'ordre de 15 %.

Un terme supplémentaire de type Ornstein-Zernike a été ajouté au modèle de manière à décrire la décroissance de l'intensité aux grands vecteurs d'onde <sup>[7]</sup>. Ce terme décrit en réalité les corrélations de densité à l'intérieur de la couronne des micelles. L'intensité résultante peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$I(q) = P(q) + \frac{I_o}{(1+q^2\zeta^2)^d} \quad (7)$$

Où  $\zeta$  est la longueur des fluctuations de densité des chaînes dans la couronne, et  $d$  est la dimension fractale des blobs de PLMA dans la couronne. Cette modélisation de la diffusion par la couronne en bon solvant est un peu simplifiée. Il existe d'autres méthodes plus rigoureuses. Elles utilisent la fonction de Beaucage<sup>[1]</sup> en particulier, et elles introduisent plus de paramètres dans la modélisation, que la fonction (7) que nous avons choisie. Nous avons donc opté pour ce modèle plus simple même s'il est un peu moins physique.

### II.1.3. Résultats de la modélisation

Les modélisations ont été réalisées en utilisant le logiciel « BHplot »<sup>[8]</sup>. Les paramètres qui varient sont la taille du cœur ( $R_c$ ), l'épaisseur de la couronne ( $t$ ), ainsi que la polydispersité du cœur. Les paramètres fixes sont les densités électroniques du cœur, de la couronne et de l'huile. Cependant, de manière à améliorer la qualité de la modélisation, nous avons aussi fait varier les densités électroniques lorsque le fit était déjà presque ajusté. Lorsque le terme de type Ornstein-Zernlike est pris en compte, trois paramètres supplémentaires sont introduits dans la modélisation. Mais ceux-ci sont presque toujours identiques quelque soient les polymères étudiés, et ils influencent peu la modélisation globale<sup>[1]</sup>.

Les résultats des modélisations sont en très bon accord avec les données expérimentales (figure 6). Les paramètres obtenus sont résumés dans les tableaux 1 et 2. Nous avons trouvé que le rayon du cœur  $R_c$  est égal à 11.9 nm, l'épaisseur de la couronne  $t$  est proche de 10.1 nm et la polydispersité du cœur de l'ordre de 15 %. Les densités électroniques sont un peu différentes des valeurs théoriques (tableau 1), mais elles restent dans l'erreur expérimentale. L'incertitude la plus grande est sur la taille de la couronne puisque le PLMA est très peu contrasté par rapport à l'huile. La taille totale des micelles d'après les rayons X est de 22 nm environ.

Tableau 2 : Valeur des différents paramètres obtenus d'après la modélisation

	$R_c$ [nm]	$t$ [nm]	$R_m = R_c + t$ [nm]
LSL 0.005 g/g	11.9	10.1	22.0

#### II.1.4. Influence du mode de préparation

Un point important qu'il faut souligner est que le mode de préparation des solutions peut influencer sur la structure des micelles. Nous avons utilisé deux protocoles de préparation des solutions. Pour les solutions les plus diluées, nous avons évaporé le co-solvant directement avec un évaporateur rotatif sous vide. Pour les solutions les plus concentrées et certaines des solutions préparées après, le co-solvant a été évaporé lentement sous la hotte, pour éviter la gélification des solutions au cours de l'évaporation. Les facteurs de forme obtenus dans les 2 cas pour une solution de concentration 0.01 g/g sont reportés dans la figure 8. Nous constatons que les micelles évaporées lentement ont une morphologie légèrement différente de celle des micelles évaporées rapidement. Cela se voit sur la figure 8 en particulier au niveau des positions du minimum et du maximum secondaire.

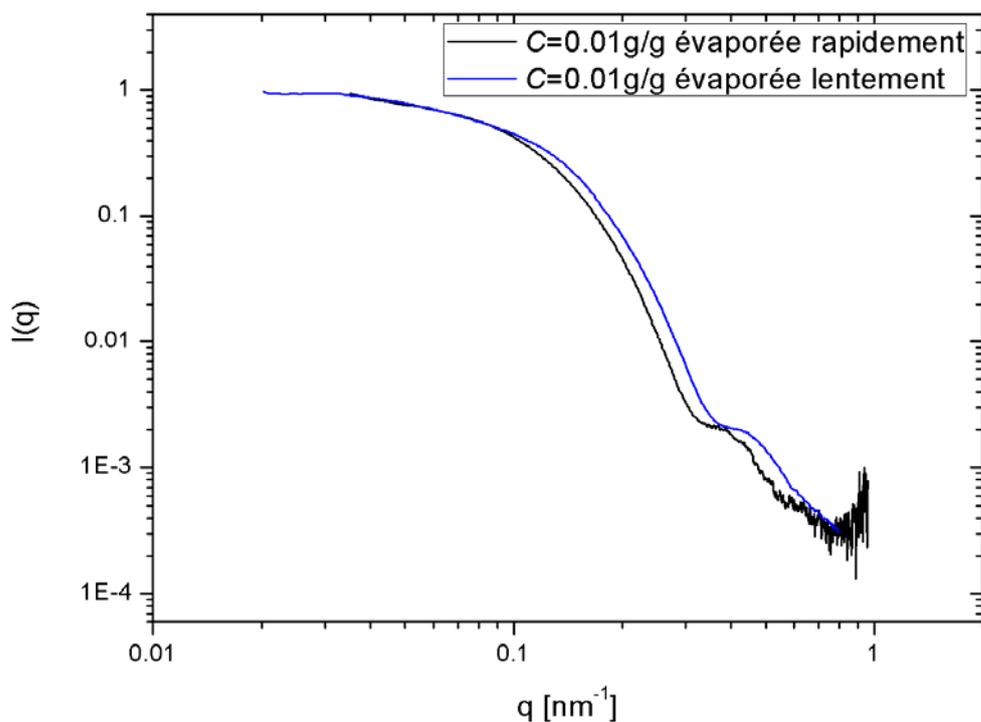


Figure 8 : Intensité diffusée par deux solutions de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.01 \text{ g/g}$  dans l'huile préparées par évaporation rapide (bleu) et lente (noir).

Nous avons trouvé en modélisant les données expérimentales que pour les micelles évaporées lentement  $R_c$  est égal à 13.0 nm et  $t$  de l'ordre de 11.2 nm au lieu de 11.9 et 10.1 nm. La taille des micelles évaporées lentement est donc plus grande que celle des micelles évaporées rapidement (24.2 nm au lieu de 22.0 nm), mais la différence est faible. Dans la suite de ce chapitre, quand nous étudierons les facteurs de structure des solutions, nous ferons toujours attention à diviser par le facteur de forme associé à la bonne famille de solutions.

Notons que la solution présentée dans la figure 6 fait partie des solutions évaporées rapidement. Son spectre de rayons X est donc superposable avec celui de la solution de concentration 0.01 g/g présentée sur la figure 8 en noir. En outre, nous avons vérifié que la taille des micelles préparées selon un protocole ne varie pas lorsqu'elle est diluée. Ceci est certainement lié au fait que le cœur des micelles est vitreux et que donc, il faut dépenser beaucoup d'énergie pour changer la morphologie.

## **II.2 Facteur de structure des micelles en solution**

### **II.2.1. Détermination du facteur de structure en fonction de la concentration**

Lorsque la concentration augmente, il apparaît des interactions entre les micelles, ce qui modifie les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles. Nous avons représenté dans la figure 9 les intensités diffusées par différentes solutions de concentrations croissantes.

Cette figure montre que les spectres diffusés par les solutions présentent la même forme caractéristique qu'à faible concentration (figure 6). La différence principale est qu'un pic, lié aux interactions entre les micelles, apparaît de plus en plus nettement au fur et à mesure que la concentration augmente. Pour modéliser le spectre diffusé par ces solutions, il faut alors prendre en compte la forme des micelles ainsi que le facteur de structure lié aux interactions entre micelles

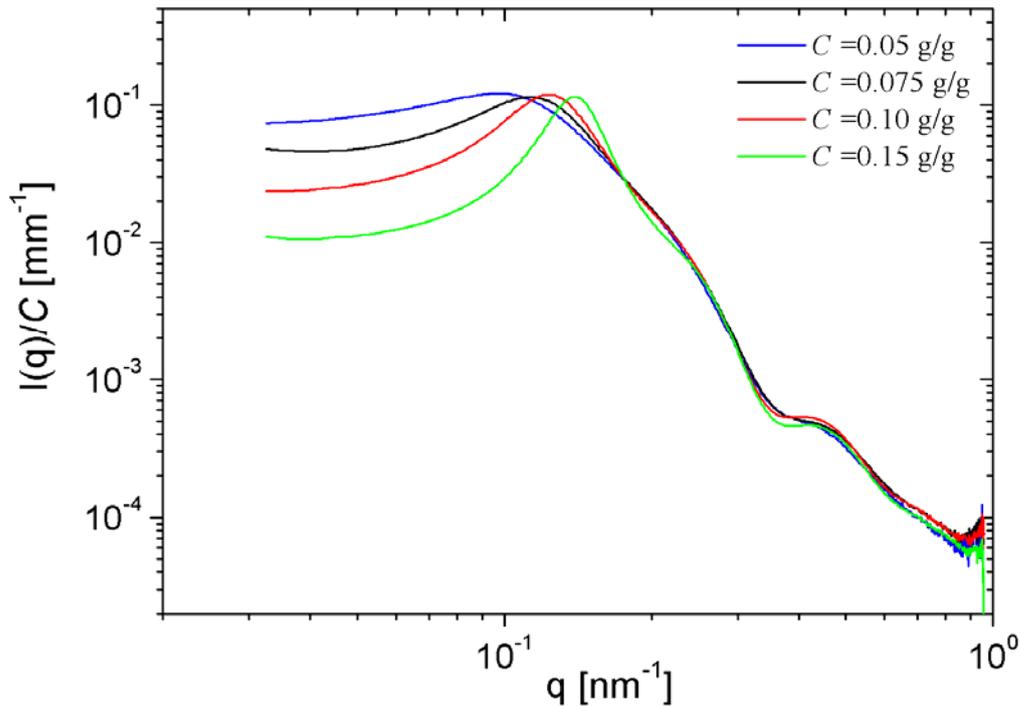


Figure 9 : Intensités diffusées aux petits angles normalisées par la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA de concentrations  $C = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$  g/g dans l'huile

Pour analyser la structure des solutions, nous allons calculer le facteur de structure qui est obtenu en divisant l'intensité, après normalisation par la concentration, par le facteur de forme qui vient d'être déterminé. La figure 10 présente les facteurs de structure de solutions micellaires obtenus pour différentes concentrations de valeurs croissantes. Les différentes courbes présentent toutes la même forme caractéristique : le facteur de structure augmente en partant des petits angles, passe par un maximum pour  $q = q^*$ , puis présente une succession d'oscillations de maxima  $2q^*$  et  $3q^*$ ... autour de la valeur 1. Cette allure rappelle le facteur de structure de fluides amorphes ou de suspensions de particules colloïdales <sup>[9]</sup>. La valeur de  $q^*$  est liée à l'inverse de la distance moyenne entre micelles :  $q^* = 2\pi/d$ . Lorsque la concentration augmente, le maximum des pics situés à  $q^*$ ,  $2q^*$ ,  $3q^*$  croît et simultanément leur largeur diminue. Ceci traduit le fait qu'il y a de plus en plus de corrélations entre les micelles. Il est intéressant de noter cependant que l'allure des différents pics traduisant les corrélations entre micelles est typique d'un ordre liquide et qu'il n'y a jamais de cristallisation : les pics, même s'ils s'affinent, restent assez larges et les spectres 2D sont toujours isotropes.

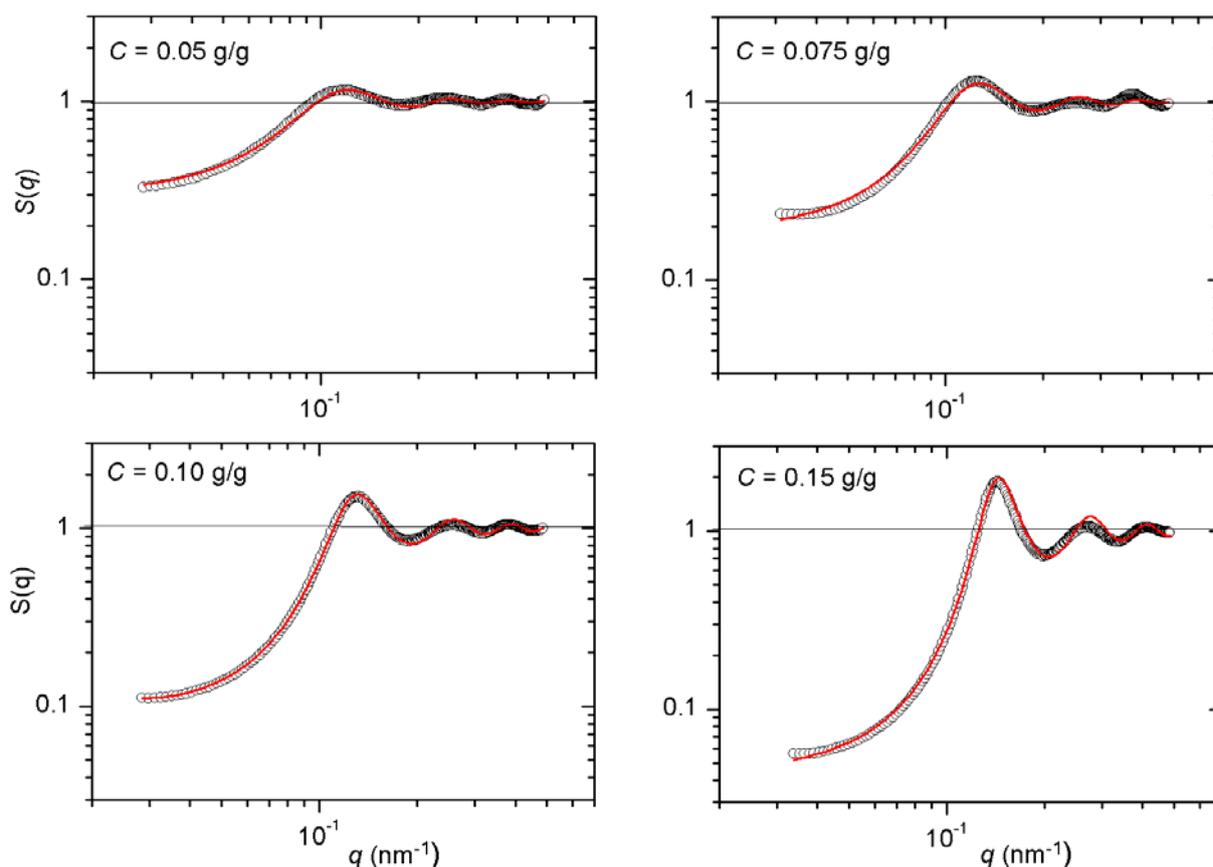


Figure 10 : Facteurs de structure de différentes solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile à température ambiante. Les modélisations par un facteur de structure de sphères dures (PY) sont superposées (trait rouge) aux facteurs de structures expérimentaux (ronds noirs).

## II.2.2. Modélisation du facteur de structure

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la nature des micelles, nous avons modélisé les facteurs de structure de la figure 10 en utilisant différentes expressions théoriques connues dans la littérature. Dans un premier temps, motivés par l'analogie de structure entre les copolymères à blocs et les polymères en étoile, nous avons cherché à décrire les facteurs de structure expérimentaux par le facteur de structure proposé par Likos<sup>[10]</sup> pour des colloïdes mous. Cette description est connue pour décrire les polymères en étoile ou certaines micelles de copolymères à blocs<sup>[1][11]</sup>. Nous avons trouvé que ce potentiel ne permet pas de décrire les facteurs de structure de nos systèmes présentés sur la figure 10<sup>[12]</sup>.

Nous avons ensuite modélisé nos résultats par le facteur de structure de sphères dures dont le potentiel est de la forme :  $V(r)=\infty$  pour  $r<2R$

$$V(r)=0 \text{ pour } r>2R$$

L'expression correspondant du facteur de structure est dans l'approximation de Percus-Yevick<sup>[13]</sup> :

$$\frac{1}{S(q)} = 1 + \frac{24\varphi}{u^3} \left[ a(\sin u - u \cos u) + b \left[ \left( \frac{2}{u^2} - 1 \right) u \cos u + 2 \sin u - \frac{2}{u} \right] \right. \\ \left. + \frac{\varphi\alpha}{2} \left[ \frac{24}{u^3} + 4 \left( 1 - \frac{6}{u^2} \right) \sin u - \left( 1 - \frac{12}{u^2} + \frac{24}{u^4} \right) u \cos u \right] \right]$$

$$\text{Où } u = 2qR, \quad a = (1 + 2\varphi)^2 (1 - \varphi)^{-4} \text{ et } b = -\frac{3}{2} \varphi (\varphi + 2)^2 (1 - \varphi)^{-4}$$

Les courbes théoriques représentées sur la figure 10 décrivent parfaitement les facteurs de structure trouvés expérimentalement. Nous pouvons extraire de la modélisation deux paramètres importants : la fraction volumique effective ou encore fraction volumique de sphères dures, que nous noterons  $\Phi_{HS}$ , et la valeur du vecteur d'onde correspondant au premier pic du facteur de structure :  $q^*$ .

La variation de  $\Phi_{HS}$  en fonction de la concentration en polymère est représentée sur la figure 11. Nous trouvons que pour les concentrations les plus faibles, la relation  $\Phi_{HS} = f(C)$  est bien décrite par une relation de la forme  $\Phi_{HS} = kC$  avec un coefficient de proportionnalité  $k$  égal à 3.1. Les points correspondant aux concentrations les plus élevées dévient de cette loi ce qui suggère un changement de comportement, marquant la fin du régime dilué. Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude des interactions attractives.

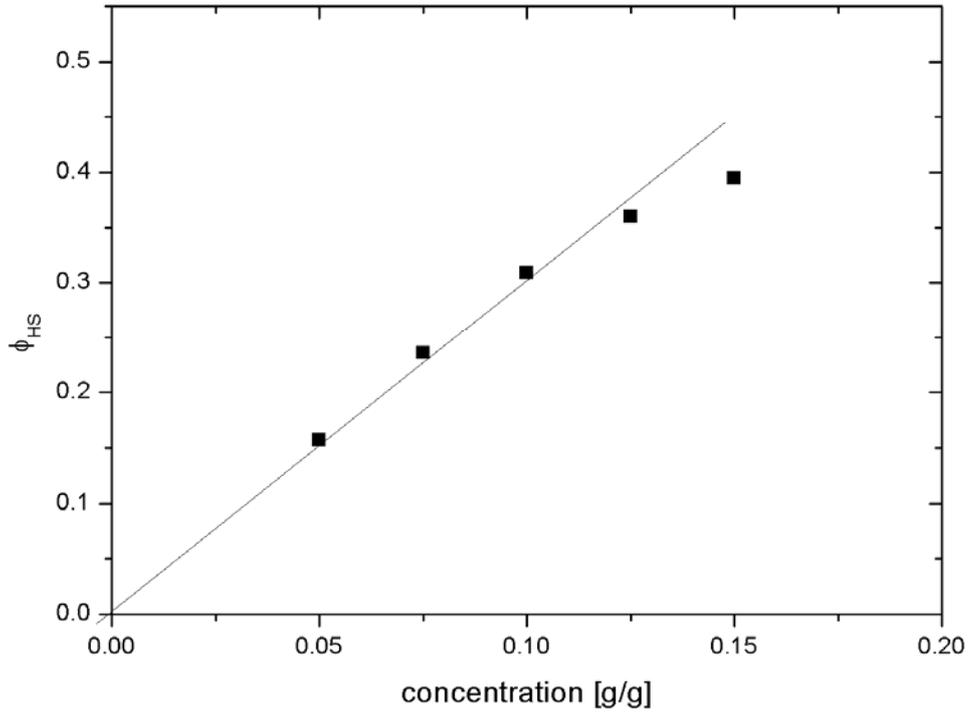


Figure 11 : Evolution de la fraction volumique issue du modèle de Percus-Yevick en fonction de la concentration, pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile.

Sur la figure 12, nous avons porté les variations de  $q^*$  en fonction de la concentration en échelle log-log. Nous trouvons que  $q^*$  suit une loi de la forme  $q^* \sim C^{1/3}$ . Ce résultat montre que la structure des micelles ne change pas avec la concentration et il suggère de plus l'absence d'interactions autres que les interactions de sphères dures dans ce régime.

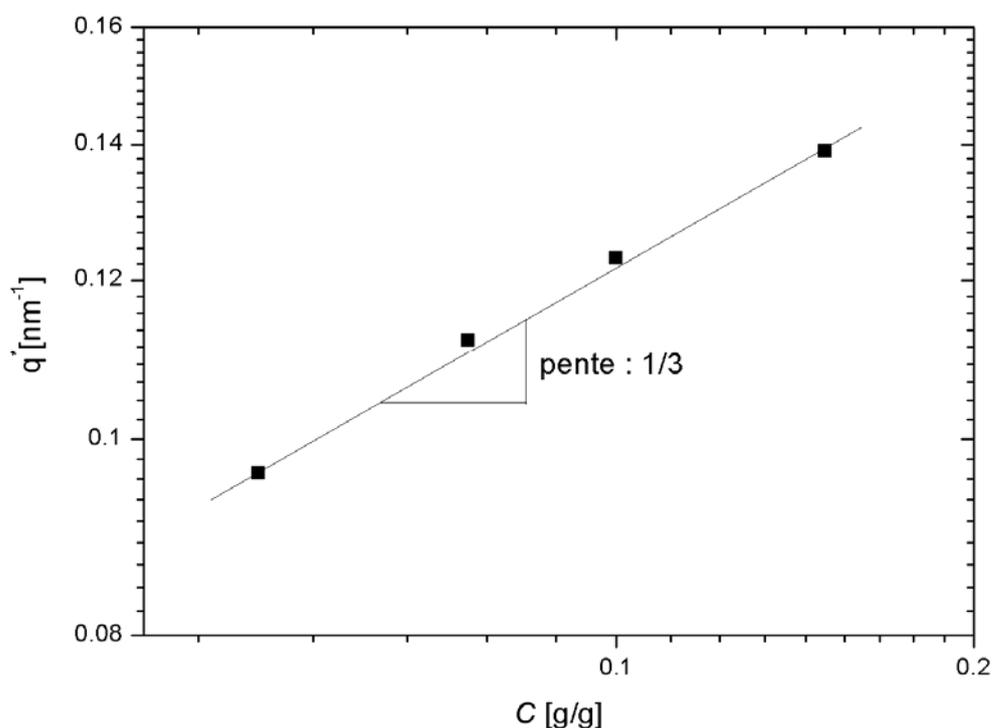


Figure 12 : Evolution de la position du maximum de l'intensité ( $q^*$ ) en fonction de la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile.

## II.3 Etude de la dynamique locale par diffusion de lumière

### II.3.1. Détermination des fonctions de corrélation

La figure 13 montre les fonctions de corrélation de solutions de concentration croissante (de 0.002 g/g jusqu'à 0.10 g/g) de PLMA-PS-PLMA dans l'huile à un angle de 90 °.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le chapitre 2, nous portons  $f^2(q,t)$  en fonction du temps. Pour ces concentrations, nous observons une seule décorrélation associée à un temps caractéristique. C'est-à-dire que ces solutions ont un seul temps de relaxation, comme la solution de concentration  $C = 0.01$  g/g dans la figure 3. Là encore, les fonctions de corrélation diminuent toutes jusqu'à 0, donc les solutions sont bien ergodiques. Il faut noter cependant pour  $C = 0.10$  g/g, l'apparition d'un second temps de relaxation mais de très faible intensité. Nous observons en effet que  $f^2(q,t)$  s'écarte légèrement vers les temps longs juste avant d'atteindre la ligne de base. Cette tendance va nettement s'amplifier pour les solutions plus concentrées. Nous discuterons ce point dans le paragraphe III.

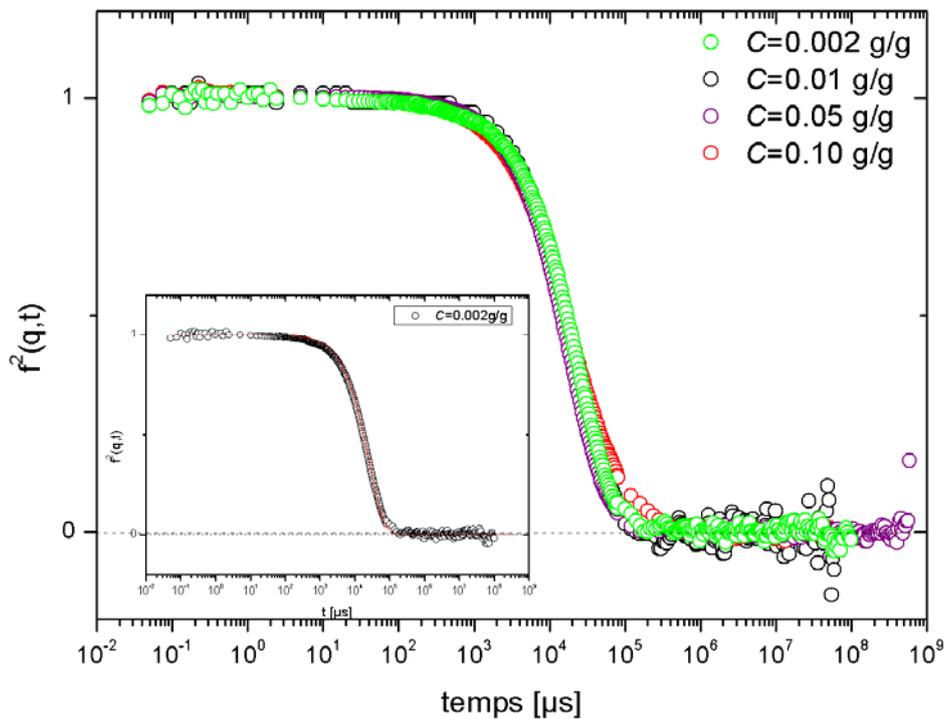


Figure 13 : fonctions d'auto-corrélation de l'intensité diffusées à un angle de  $90^\circ$  pour des solutions de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.002, 0.01, 0.05$  et  $0.10$  g/g. Insert : fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle de  $90^\circ$  pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.002$  g/g et fit de l'intensité avec une fonction de type exponentielle simple.

### II.3.2. Analyse

Deux méthodes d'analyse ont été utilisées pour déterminer le temps caractéristique associé à la relaxation de la fonction de corrélation et vérifier l'unicité de ce temps. La première est la modélisation par une fonction exponentielle simple du type :  $f(t) = \beta_1 \exp(-t/\tau)$ . Dans l'insert de la figure 13, nous avons présenté la fonction de corrélation de la solution de concentration la plus faible que nous avons étudiée et la modélisation de la fonction de corrélation. Le résultat, en rouge sur la figure 13, représente bien les données. La valeur du temps caractéristique  $\tau$  peut alors être déduite. Pour cette solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.002$  g/g dans l'huile, nous avons trouvé  $\tau \approx 51$  ms. Ce temps de relaxation est associé à la diffusion des micelles car les solutions sont diluées et donc les mouvements

possibles sont essentiellement liés à l'agitation thermique. Pour vérifier que ce temps de relaxation est bien diffusif, nous avons effectué des mesures à différents angles et nous avons tracé l'inverse du temps caractéristique  $\tau$  en fonction de  $q^2$  (figure 14). Nous obtenons une droite, ce qui prouve que ce temps varie comme  $\tau = \frac{1}{Dq^2}$ . Ce résultat confirme la nature diffusives de la relaxation observée. La pente de cette droite donne directement accès au coefficient de diffusion des micelles en solution. Ici, il s'agit du coefficient de self-diffusion des micelles, car la solution étudiée est très diluée. Nous avons trouvé  $D \approx 3.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette valeur varie peu avec la concentration tant que les solutions restent suffisamment diluées.

La seconde méthode que nous avons utilisée pour déterminer le temps de relaxation est l'analyse en « cumulants ». Les résultats obtenus avec les deux méthode sont comparables.

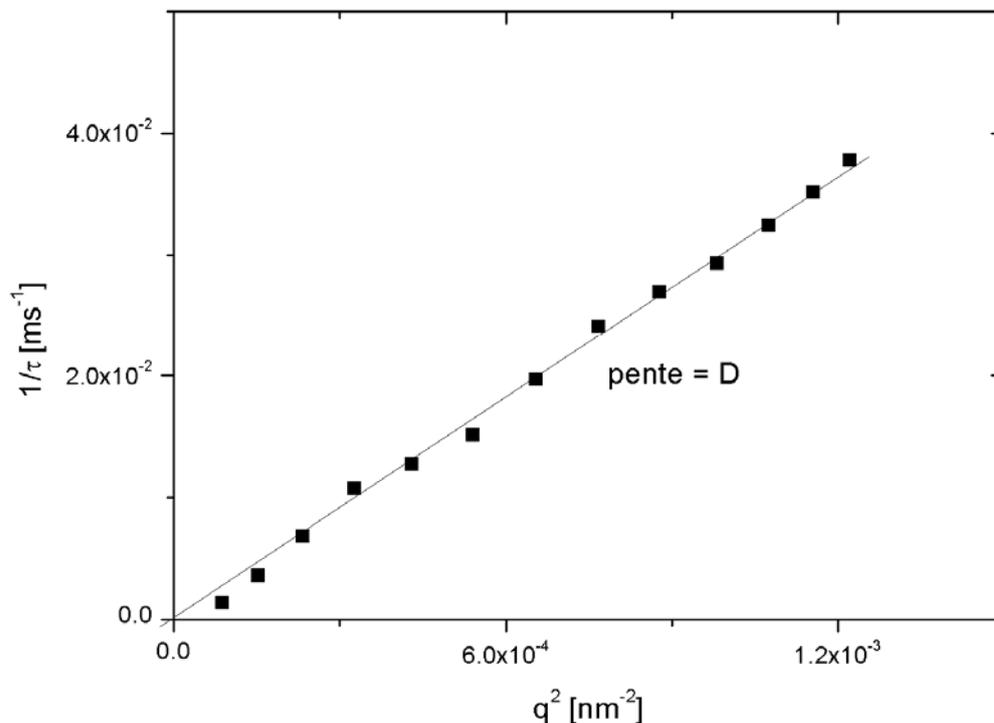


Figure 14 : Evolution de l'inverse du temps caractéristique en fonction du vecteur d'onde au carré pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.002 \text{ g/g}$  dans l'huile à température ambiante.

La formule de Stokes permet de relier le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique des particules :  $D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$  où  $T$  est la température en Kelvin,  $\eta$  la viscosité

du solvant et  $R_H$  le rayon hydrodynamique des particules. Pour  $C = 0.002$  g/g, nous avons trouvé un rayon hydrodynamique de  $28 \pm 2$  nm. Des mesures faites à d'autres concentrations plus élevées mais encore dans le régime où les micelles n'ont que peu d'interactions entre elles (0.01 g/g et 0.05 g/g) ont permis de confirmer que le rayon hydrodynamique des micelles de PLMA-PS-PLMA dans l'huile est de 28 nm.

## II.4 Rhéologie linéaire

### II.4.1. Effet de la concentration

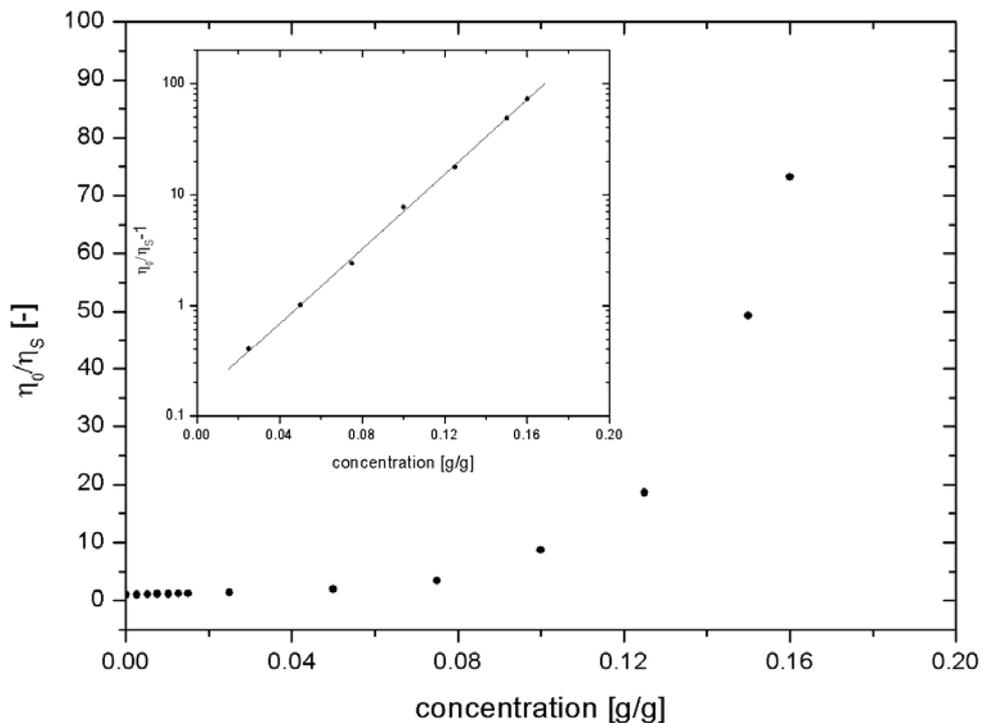


Figure 15 : Evolution de la viscosité relative ( $\eta_0/\eta_s$ ) en fonction de la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile à température ambiante. Insert : Evolution de la viscosité spécifique ( $\eta_0/\eta_s - 1$ ) en fonction de la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile à température ambiante en échelle log-lin.

Une des caractéristiques principales du régime dilué, d'après la rhéologie, est la présence d'un régime terminal dans lequel une viscosité à basse fréquence ou newtonienne ( $\eta_0$ ) peut

être mesurée. Sur la figure 15, nous avons porté les variations de la viscosité relative  $\eta_r = \frac{\eta_0}{\eta_s}$

où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant, en fonction de la concentration.

Qualitativement, l'allure de la courbe obtenue rappelle celle qui décrit la viscosité des suspensions colloïdales en fonction de la fraction volumique. Pour les suspensions colloïdales, la viscosité relative augmente d'abord faiblement puis plus rapidement avant de diverger au voisinage d'une fraction volumique  $\Phi_m$ , avec une loi de la forme <sup>[14]</sup>:

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2}$$

Pour tester cette correspondance, nous avons porté dans l'insert de la figure 15 les variations du logarithme de la viscosité spécifique  $\frac{\eta_0}{\eta_s} - 1$  en fonction de la concentration. Nous trouvons

que la viscosité spécifique est décrite par une loi exponentielle de la forme  $\frac{\eta_0}{\eta_s} - 1 \propto \exp(\alpha C)$ .

Ceci montre que la viscosité des solutions micellaires ne diverge pas au voisinage de  $C_m$  à la différence de ce qui est observé de façon classique dans les suspensions colloïdales. De plus, au-delà de  $C_m$ , les solutions restent des liquides viscoélastiques, même s'il n'est plus possible d'atteindre le régime newtonien. La nature du changement de régime qui s'opère à  $C_m$  est donc différente de la transition qui serait observée dans une suspension colloïdale classique.

#### II.4.2. Détermination de la fraction volumique hydrodynamique

Nous avons étudié des concentrations très faibles ( $< 0.0015$  g/g) dans le but d'établir une relation entre la fraction volumique et la concentration. En effet, pour de très faibles concentrations, la fraction volumique et la concentration sont liées par la relation d'Einstein :

$$\frac{\eta_0}{\eta_s} = 1 + \frac{5}{2}\Phi + \gamma\Phi^2.$$

Nous avons tracé sur la figure 16,  $\frac{\eta_0}{\eta_s} - 1 = f(C)$ . Une régression polynomiale d'ordre 2 nous

a permis d'obtenir une relation entre la viscosité spécifique et la concentration :

$$\frac{\eta_0}{\eta_s} = 1 + \alpha C + \beta C^2, \text{ avec à température ambiante } \alpha \approx 12 \text{ et } \beta \approx 35.$$

Nous avons déduit des deux relations précédentes, que  $\Phi = kC$  avec  $k = \frac{2}{5}\alpha$  et  $\gamma = \left(\frac{2}{5}\right)^2 \beta$ .

Donc, à 20 °C, nous avons obtenu les valeurs suivantes :  $k = 4.8 \pm 0.1$  et  $\gamma = 5.6 \pm 0.5$ . La valeur trouvée pour  $\gamma$  est assez proche de celle de sphères dures browniennes sans interactions entre elles qui est de 6.2 <sup>[15]</sup>. Cela signifie qu'aux très faibles concentrations étudiées ici, les micelles n'ont pas d'interactions entre elles, autres que les interactions de sphères dures, ou bien que ces interactions ne sont pas détectables. Cette procédure sera généralisée en fonction de la température dans le chapitre 4.

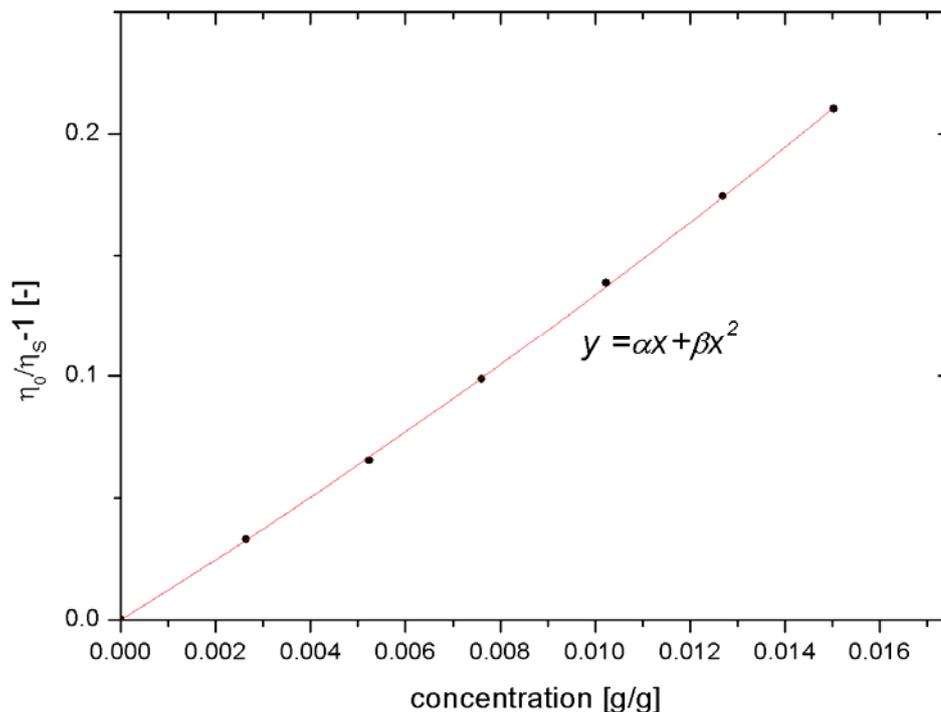


Figure 16 : Evolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration pour des solutions très diluées de PLMA-PS-PLMA dans l'huile.

La fraction volumique déduite de ce calcul sera notée par la suite  $\Phi_h$  car elle est liée au rayon hydrodynamique des particules.

## II.5 Discussion

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie montre que les solutions de micelles de PLMA-PS-PLMA en solvant sélectif présentent de fortes analogies avec les suspensions

colloïdales de sphères dures sans interactions. Cette correspondance repose sur l'analogie des facteurs de structure qui sont bien décrits par l'expression analytique dans l'approximation de Percus-Yevick. La fraction volumique effective de sphères dures est proportionnelle à la concentration. Toutefois, la nature de la transition au voisinage de  $C_m$  semble différente de la transition vitreuse qui se produit dans les systèmes colloïdaux. Enfin, plusieurs résultats nous indiquent l'absence d'interactions attractives tout au moins dans le régime dilué.

En ce qui concerne les structures des micelles, les rayons X nous ont permis de déterminer le rayon du cœur des micelles ( $\approx 12$  nm) et le rayon total des micelles ( $\approx 22$  nm). La vitesse d'évaporation modifie légèrement la taille du cœur et la taille totale, mais les écarts sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale ( $\approx 5-10$  %). Nous pouvons simplement remarquer que lorsque la vitesse d'évaporation est plus lente, la taille du cœur des micelles est légèrement plus grande.

La diffusion de la lumière permet d'accéder au rayon hydrodynamique des micelles. Nous avons trouvé à  $20$  °C,  $R_h \approx 28 \pm 2$  nm. Le rayon hydrodynamique est donc plus grand que le rayon des micelles déduit des mesures de rayons X. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet écart. Celui-ci peut être dû à la faible différence de densité électronique entre la couronne et le solvant, ce qui augmente l'incertitude sur le rayon total des micelles issu des mesures de rayons X. Mais il peut aussi s'expliquer par la polydispersité sur la taille des chaînes de polymères, qui peut faire augmenter le rayon hydrodynamique des micelles. Enfin, il faut garder en mémoire que nos particules ne sont pas des sphères dures et donc le rayon hydrodynamique des particules n'est pas forcément égal au rayon des micelles. Ceci est d'autant plus vrai que les chaînes de PLMA sont très rigides et peuvent donc entraîner avec elles du solvant, ce qui pourrait expliquer que le rayon hydrodynamique soit supérieur au rayon des micelles.

A l'aide du rayon du cœur des micelles, nous avons calculé le nombre d'agrégation c'est-à-dire le nombre de chaînes de polymère par micelles. Les hypothèses que nous avons utilisées sont :

- Le cœur des micelles est constitué de PS pur
- La masse de PS pur est mesurée à la fin de la synthèse du premier bloc

L'expression qui permet de calculer le nombre d'agrégation est :

$$N_{agg} = \frac{4\pi}{3} (R_c)^3 \cdot N_a \cdot \rho_{PS}}{M_{PS}^{cœur}}$$

Avec  $R_c$  le rayon du cœur déduit des mesures de rayons X,  $\rho_{PS}$  la masse volumique du PS,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $M_{PS}^{cœur}$  la masse molaire de PS pur.

Nous avons trouvé que le nombre d'agrégation est de  $110 \pm 20$  chaînes par micelles. La vitesse d'évaporation des solutions joue un rôle important sur la valeur du nombre de chaînes par micelles, car ce paramètre dépend fortement de la valeur du rayon de cœur.

Les différentes mesures dans le régime dilué nous ont aussi permis de définir deux fractions volumiques différentes : celle issue de la modélisation des sphères dures ( $\Phi_{HS}$ ) et celle déduite des mesures à faibles concentrations ( $\Phi_h$ ). Ces deux fractions volumiques sont reliées à la concentration :  $\Phi = kC$  mais le coefficient de proportionnalité n'est pas le même. En pratique, le rapport  $\Phi_h/\Phi_{HS} = 1.5$ . Donc, nous nous attendons à ce que  $(R_h/R_m) \approx (\Phi_h/\Phi_{HS})^{1/3} \approx 1.14$ , ce qui est en bon accord avec ce qu'il est possible de calculer à partir du rayon hydrodynamique mesuré par diffusion de la lumière et du rayon des micelles déduit du facteur de forme.

### III. Etude du régime de concentrations intermédiaires

#### III.1 Etude structurale par diffusion des rayons X

Sur la figure 17 sont portées les intensités diffusées par rayons X de solutions du régime de concentration intermédiaire. Toutes ces solutions appartiennent à la famille évaporée lentement car aux concentrations les plus élevées, il n'est plus possible de préparer les solutions par évaporation rapide. Ces spectres ressemblent fortement à ceux du régime dilué

(figure 9). Donc, nous en déduisons qu'il n'y a pas de changement du facteur de structure ou du facteur de forme lorsque la concentration augmente alors que les solutions passent d'un état liquide visqueux à un état liquide viscoélastique. Comme dans le régime dilué, nous observons, lorsque la concentration augmente, que le pic principal est de plus en plus déplacé vers les grands vecteurs d'onde (donc vers les petites distances). Ceci est dû au rapprochement des micelles lorsque la fraction volumique augmente. De même, l'intensité maximale augmente avec la concentration, ce qui indique une augmentation du nombre de plus proches voisins. Néanmoins, il n'apparaît jamais de pics de Bragg caractéristiques de la formation de phases organisées.

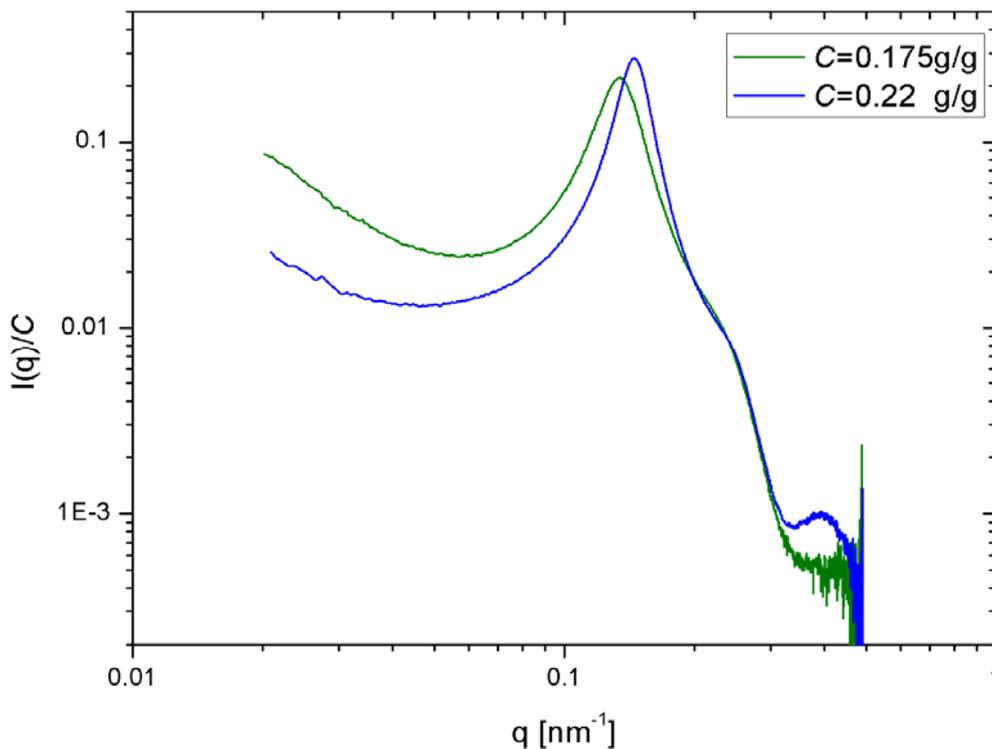


Figure 17 : Intensités diffusées par des solutions de PLMA-PS-PLMA de concentrations  $C = 0.175$ , et  $0.22$  g/g dans l'huile, préparées par évaporation lente.

Une différence notable entre ces spectres de rayons X et ceux obtenus à plus faible concentration est la remontée, aux petits angles, de l'intensité diffusée. Cette remontée est caractéristique de la présence de gros objets en solution donc d'interactions attractives entre les particules. Aux faibles concentrations, d'après l'analyse structurale (figure 12) et rhéologique (figure 16), nous n'avons pas détecté d'interactions entre les particules. Donc,

puisque ces interactions attractives ne sont observables qu'à des concentrations relativement élevées, elles doivent être à courte portée.

L'étude structurale nous apporte d'autres preuves de l'existence d'interactions attractives entre les micelles.

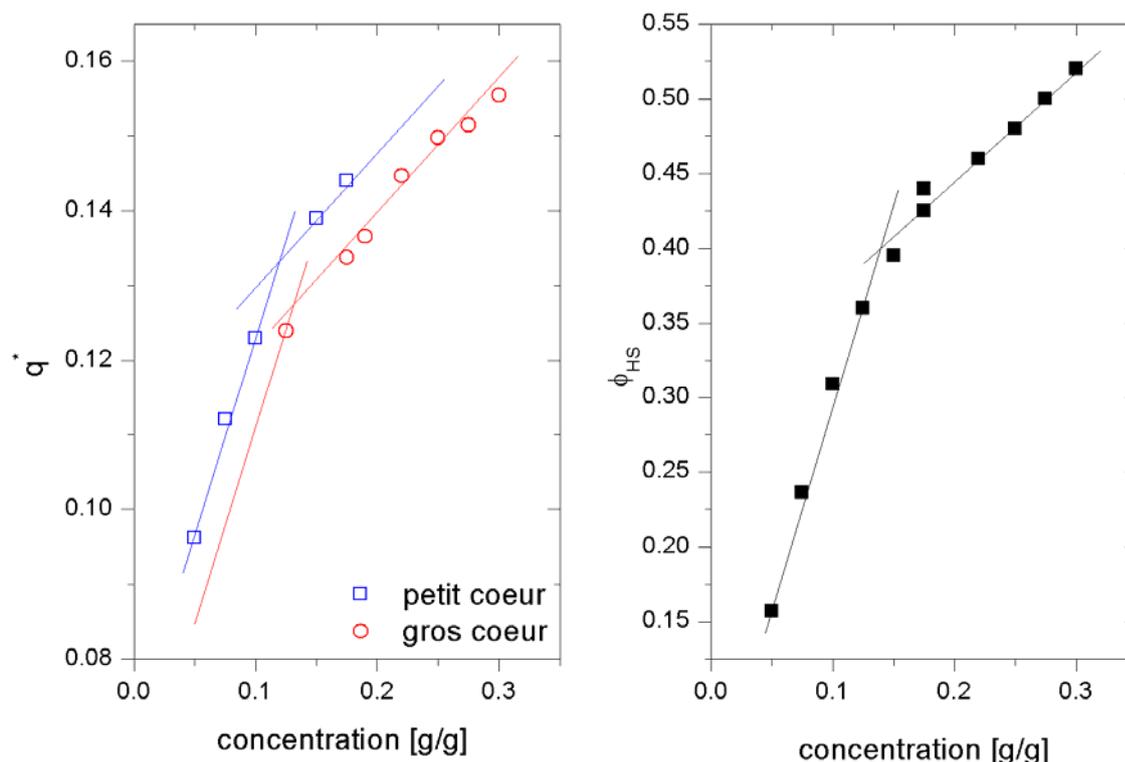


Figure 18 : A gauche : Evolution de la position du maximum ( $q^*$ ) avec la concentration pour différentes solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile. Les carrés bleus représentent les solutions évaporées rapidement ( $R_c \approx 12$  nm) et les ronds rouges les solutions évaporées lentement ( $R_c \approx 13$  nm). Les traits rouges et bleus sont des guides pour les yeux ; ils n'ont pas de signification réelle. Le décalage entre les deux courbes correspond à la différence dans la taille des micelles en fonction du protocole de préparation. A droite : Evolution de la fraction volumique tirée de la modélisation de Percus-Yevick avec la concentration pour différentes solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile appartenant aux familles évaporées lentement et rapidement.

La figure 18, à gauche représente l'évolution de la position du premier pic de corrélation avec la concentration. Nous avons ajouté aux valeurs déjà présentées pour le régime dilué (figure 12), les valeurs obtenues dans le régime intermédiaire (et aussi celles du régime concentré, que nous étudierons dans le paragraphe IV). Alors que dans le régime dilué, la position de  $q^*$  varie comme  $C^{1/3}$ , en accord avec une interprétation en terme de sphères dures,

dans le régime intermédiaire, à partir de  $C_m$ , la variation est beaucoup plus lente et tend presque vers un plateau.

De même, dans la figure 18, à droite, la fraction volumique de sphères dures augmente fortement aux faibles concentrations comme nous l'avons déjà observé dans la figure 11, et varie beaucoup plus lentement aux concentrations plus élevées. Les concentrations 0.125 et 0.15 g/g réalisent une transition entre les deux régimes.

Ces résultats montrent que les caractéristiques structurales apparentes des micelles dans le régime intermédiaire (et concentré) évoluent très lentement avec la concentration. Ce phénomène a déjà été observé et discuté dans le cas de sphères rigides en présence d'interactions attractives. Le fait que les caractéristiques structurales ne semblent plus évoluer à partir d'une concentration est considéré comme la signature d'interactions attractives [28].

## **III.2 Etude de la dynamique locale dans le régime intermédiaire**

Nous allons maintenant de nouveau étudier la dynamique des solutions par diffusion de la lumière mais en nous concentrant sur le régime intermédiaire.

### **III.2.1. Fonctions de corrélation de l'intensité**

La figure 19 présente les fonctions de corrélation de solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentrations 0.175, 0.20, 0.21, 0.22 g/g. Nous pouvons observer que les fonctions de corrélation de ces solutions ont toutes deux temps de relaxation qui sont à peu près d'égale amplitude. En réalité, nous avons vu que le second temps de relaxation commence à apparaître dès que la concentration est de l'ordre de 0.10 g/g, mais les intensités relatives des deux temps de relaxation ne sont équivalentes que dans le régime intermédiaire. La figure 19 montre clairement que lorsque la concentration augmente, le second temps de relaxation se décale vers les temps longs. L'amplitude associée à cette seconde relaxation varie peu avec la concentration.

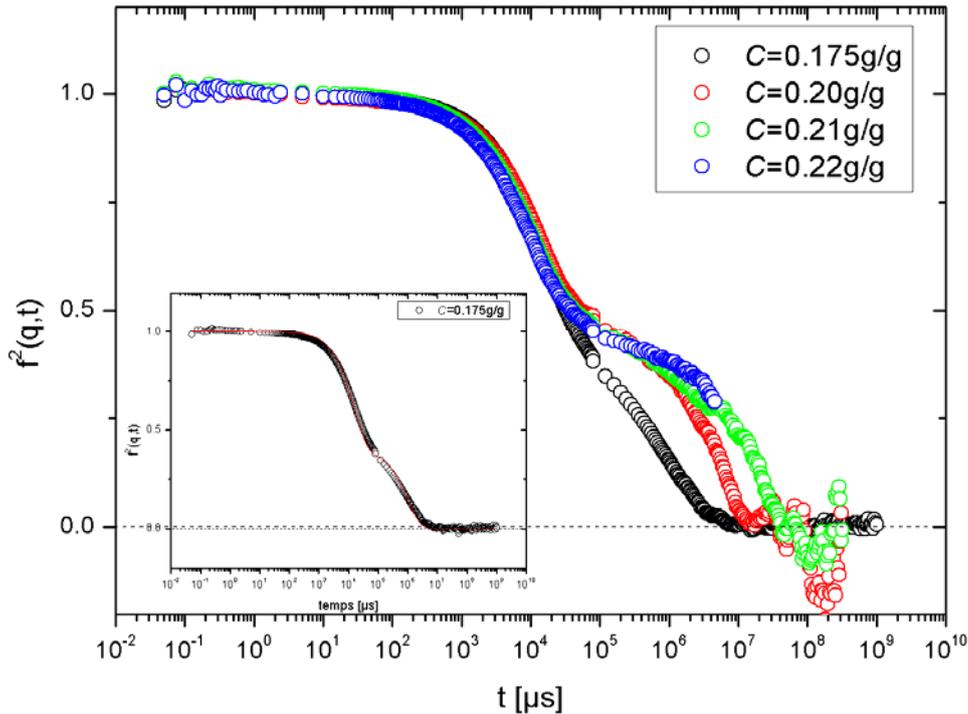


Figure 19 : Fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle de  $90^\circ$  pour des solutions de PLMA-PS-PLMA de concentrations  $C = 0.175, 0.20, 0.21, 0.22$  g/g. Insert : fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle de  $90^\circ$  pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.175$  g/g et modélisation par une fonction de type double exponentielle.

### III.2.2. Modélisation par une fonction double exponentielle

Pour ces solutions, la modélisation la plus adaptée est la somme de deux exponentielles :  $f^2(q,t) = \beta_1 \exp(-2t/\tau_1) + \beta_2 \exp(-2t/\tau_2)$ , qui permet de déduire les valeurs des temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Dans l'insert de la figure 19, est portée la fonction de corrélation d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $0.175$  g/g ainsi que la modélisation avec la fonction décrite précédemment. Nous pouvons observer que le modèle, représenté par un trait rouge, suit la forme de la courbe même si l'accord n'est pas parfait. Nous pouvons donc en déduire les valeurs des deux temps de relaxation.

### III.2.3. Analyse de la relaxation à temps court

Sur la figure 20, nous avons représenté les variations de l'inverse du premier temps caractéristique,  $1/\tau_1$ , en fonction de  $q^2$ . De nouveau, nous obtenons une variation linéaire qui est caractéristique d'un mécanisme de relaxation diffusif. La pente de la droite permet de déterminer le coefficient de diffusion associé. Cette analyse a été effectuée pour plusieurs concentrations dans le régime intermédiaire mais nous ne présentons ici que le résultat à une concentration de 0.175 g/g.

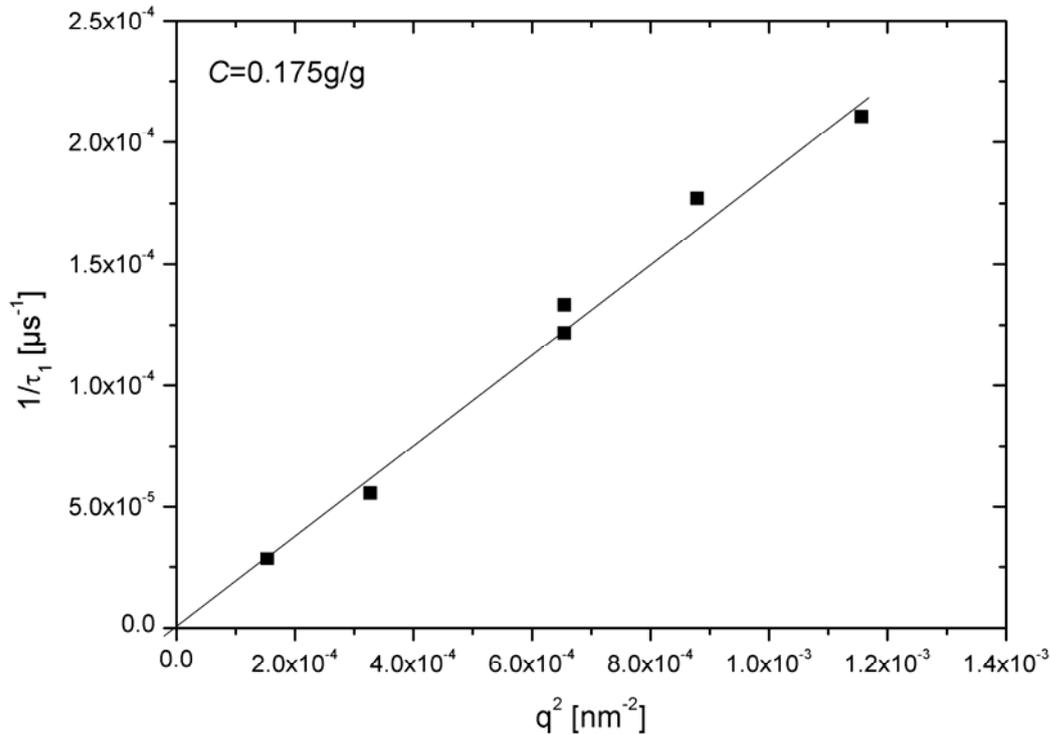


Figure 20 : Evolution de l'inverse du premier temps caractéristique ( $\tau_1$ ) en fonction du vecteur d'onde au carré pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.175$  g/g dans l'huile, à température ambiante.

La figure 21 montre les variations du coefficient de diffusion du mode de relaxation rapide en fonction de la concentration. Nous avons normalisé les coefficients de diffusion par la valeur obtenue à grande dilution dans le paragraphe précédent. Nous rappelons que  $D_0$  représente le coefficient de self-diffusion des micelles. Nous trouvons que le coefficient de

diffusion associé au mode rapide est pratiquement constant, à la précision des mesures expérimentales près, jusqu'à une valeur correspondant approximativement à la limite du régime dilué,  $C_m$ . Il augmente ensuite significativement avec la concentration, ce qui indique une plus grande mobilité locale. Le fait que  $D$  varie peu avec la concentration dans le régime dilué est à mettre en relation avec la faible dépendance du coefficient de diffusion avec la fraction volumique dans les suspensions colloïdales diluées <sup>[16]</sup>. Par contre, l'augmentation du coefficient de diffusion dans le régime intermédiaire est a priori un résultat surprenant qui ne peut être compris sur la seule base du caractère colloïdal des micelles. Nous proposerons au paragraphe III.2.5, une interprétation qui prend en compte le caractère mixte polymère/colloïde de nos suspensions.

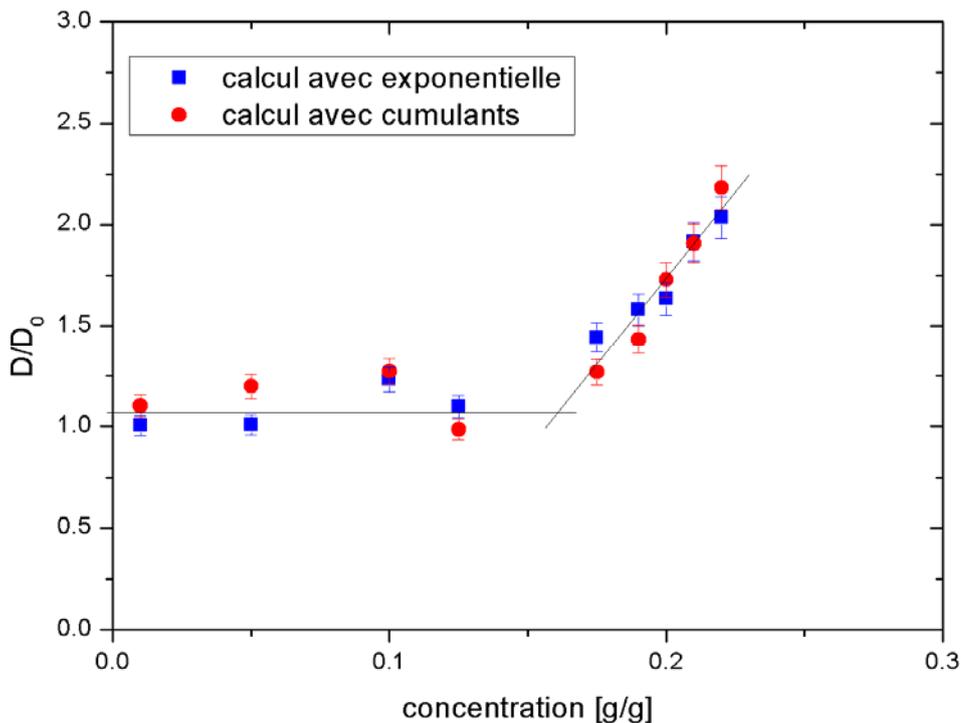


Figure 21 : Evolution du coefficient de diffusion normalisé par celui à 0.002 g/g en fonction de la concentration pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile à température ambiante ( $\theta = 90^\circ$ )

### III.2.4. Etude des relaxations lentes

L'analyse du mode lent est plus délicate car notre procédure d'analyse par double exponentielle conduit à des incertitudes expérimentales assez importantes liées en particulier à la définition de la ligne de base. Pour tester le caractère diffusif du mode lent observé dans les fonctions de corrélation, nous avons porté les fonctions de corrélation mesurées à différents angles en fonction de  $q^2t$  pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.175 g/g. Nous observons que les fonctions de corrélation se superposent parfaitement, y compris dans le domaine des relaxations lentes, tant que l'angle de diffusion (c'est-à-dire le vecteur d'onde de diffusion  $q$ ) est grand. Pour des angles plus petits, (i.e. des petits vecteurs d'onde) les fonctions de corrélation se décalent progressivement aux temps longs et ceci d'autant plus que l'angle de diffusion est faible. Ce résultat suggère la présence d'un ou de plusieurs modes éventuellement non diffusifs. Nous allons revenir sur ce point dans le paragraphe suivant.

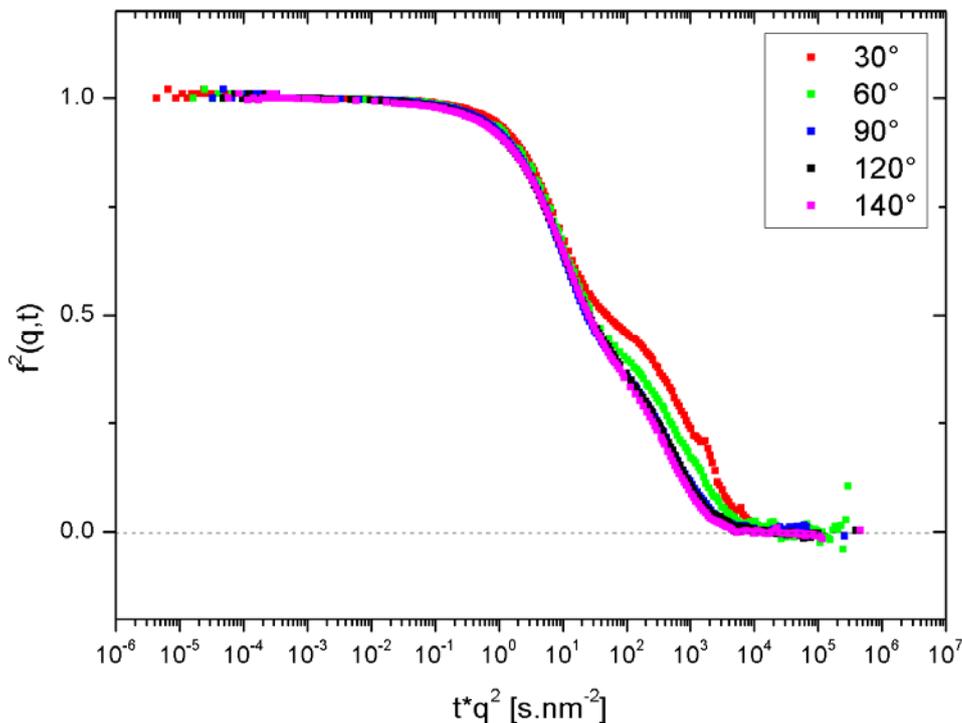


Figure 22 : fonctions d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à différents angles pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.175$  g/g en fonction de  $q^2t$ .

### III.2.5. Discussion

Les résultats que nous venons d'obtenir mettent en évidence un comportement original qui peut s'expliquer par le caractère colloïde-polymère des solutions micellaires. Dans les suspensions colloïdales de particules rigides, la dynamique locale implique plusieurs modes de relaxation <sup>[16][17]</sup> : (1) un mode rapide associé à la diffusion des particules dans la suspension. Dans la gamme de vecteurs d'onde que nous explorons, ce mode de relaxation correspond à la diffusion collective des particules. Ce n'est que dans la limite des concentrations très faibles que nous retrouvons le coefficient d'auto-diffusion (ou de self-diffusion) des particules. Le coefficient de diffusion collectif augmente très lentement avec la fraction volumique. (2) un mode lent à fraction volumique élevée qui est dû au renouvellement de l'environnement éventuellement encombré des particules, voire des cages au voisinage de la transition vitreuse. (3) un mode associé à la polydispersité des suspensions ; le coefficient de diffusion associé est le coefficient d'auto-diffusion des micelles à la fraction volumique considérée.

Un comportement similaire a été observé dans des solutions concentrées de particules sphériques déformables de polymères en étoile <sup>[18]</sup>. Il existe cependant une différence notable en ce qui concerne le coefficient de diffusion associé au mode de relaxation rapide. Alors que dans les suspensions colloïdales il augmente très lentement avec la concentration, dans les solutions de polymères en étoile il augmente nettement au delà d'une certaine concentration. Cette augmentation rapide a été attribuée à de la diffusion coopérative des chaînes de polymères dans les couronnes des micelles/étoiles.

En conclusion, nous pouvons proposer le schéma suivant pour comprendre les dynamiques des solutions micellaires de PLMA-PS-PLMA dans l'huile. La relaxation rapide est associée à la diffusion collective des micelles dans la solution. Le coefficient de diffusion associé croît rapidement au-delà d'une certaine concentration, à cause de la contribution liée à la dynamique interne des couronnes (diffusion coopérative). Dans le cas des polymères en étoile, la concentration à partir de laquelle  $D$  augmente rapidement est la concentration critique de recouvrement des étoiles,  $C^*$ .

Nous avons estimé  $C^*$  dans notre cas, en utilisant le fait que pour  $C = C^*$ ,  $\Phi_h = 1$ , donc :

$C^* = \frac{1}{k_h} = 0.21 \text{g/g}$ . La valeur calculée pour  $C^*$  est plus grande que la valeur à partir de

laquelle  $D$  commence à augmenter fortement. Par contre, cette valeur correspond assez bien à la limite qui sépare le régime dilué du régime de concentration intermédiaire.

L'origine de la relaxation lente que nous observons sur les fonctions de corrélation de la figure 19, pour les solutions appartenant au régime intermédiaire est a priori difficile à attribuer de façon certaine. Le fait que le mode soit diffusif pour les grands vecteurs d'onde mais semble s'en écarter pour les petits vecteurs d'onde suggère qu'il résulte de la superposition du mode de polydispersité (diffusif) et du mode de relaxation structurale. Dans le cas des polymères en étoiles, celui-ci a été trouvé non diffusif, le coefficient de diffusion diminuant avec le vecteur d'onde d'observation. Il est donc possible que ce mode de diffusion soit masqué aux grands vecteurs d'onde mais qu'il devienne dominant aux petits vecteurs d'onde. Une analyse plus poussée serait nécessaire pour justifier cette interprétation. Nous pouvons aussi supposer que le mode structural n'est pas visible car le mode de polydispersité est dominant, et que la présence d'agrégats dans les solutions soit à l'origine du décalage du second temps caractéristique vers des temps plus longs aux petits vecteurs d'onde. Là encore, une analyse plus approfondie serait nécessaire pour justifier cette interprétation.

### **III.3 Rhéologie linéaire**

Nous allons conclure ce paragraphe sur le régime intermédiaire par une étude rhéologique des solutions dans ce régime de concentration.

#### **III.3.1. Effet de la concentration**

Dans la figure 23, sont présentées les variations des modules et de la viscosité en fonction de la fréquence à 20 °C, de solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentrations 0.175, 0.19, 0.20 et 0.22 g/g. Ces balayages en fréquence ont été réalisés à une déformation de 1 % de manière à être dans le régime de réponse linéaire des polymères.

Le premier point à noter est que la viscosité n'atteint jamais une valeur plateau à basse fréquence ; elle continue à augmenter quelle que soit la fréquence (dans la limite des fréquences que nous avons étudiées). Il n'y a donc pas de régime terminal pour les solutions du régime intermédiaire comme nous l'avons déjà annoncé dans le paragraphe précédent.

Si maintenant nous analysons la forme des modules plus en détail, nous pouvons observer que le module élastique et le module de perte sont toujours proches et presque parallèles. Sur pratiquement tout le domaine de fréquences le module visqueux est supérieur au module élastique, sauf à haute fréquence. En fait, ceci est vrai pour des concentrations inférieures à 0.22 g/g. Lorsque cette concentration est atteinte, les modules sont encore parallèles mais sur une gamme de fréquence plus réduite et ils se croisent à basse fréquence avec  $G'$  qui devient supérieur à  $G''$  ; cette solution a donc un comportement élastique à basse fréquence. La remontée de  $G'$  à basse fréquence commence déjà à apparaître pour  $C = 0.20$  g/g, mais  $G'$  est toujours inférieur à  $G''$  dans le domaine de fréquences étudiées. Le croisement des modules à basse fréquence pour  $C = 0.22$  g/g peut s'expliquer par le fait que cette concentration est proche du régime concentré et que donc, à basse fréquence, les dynamiques lentes, qui existent à plus haute concentration, commencent à apparaître.

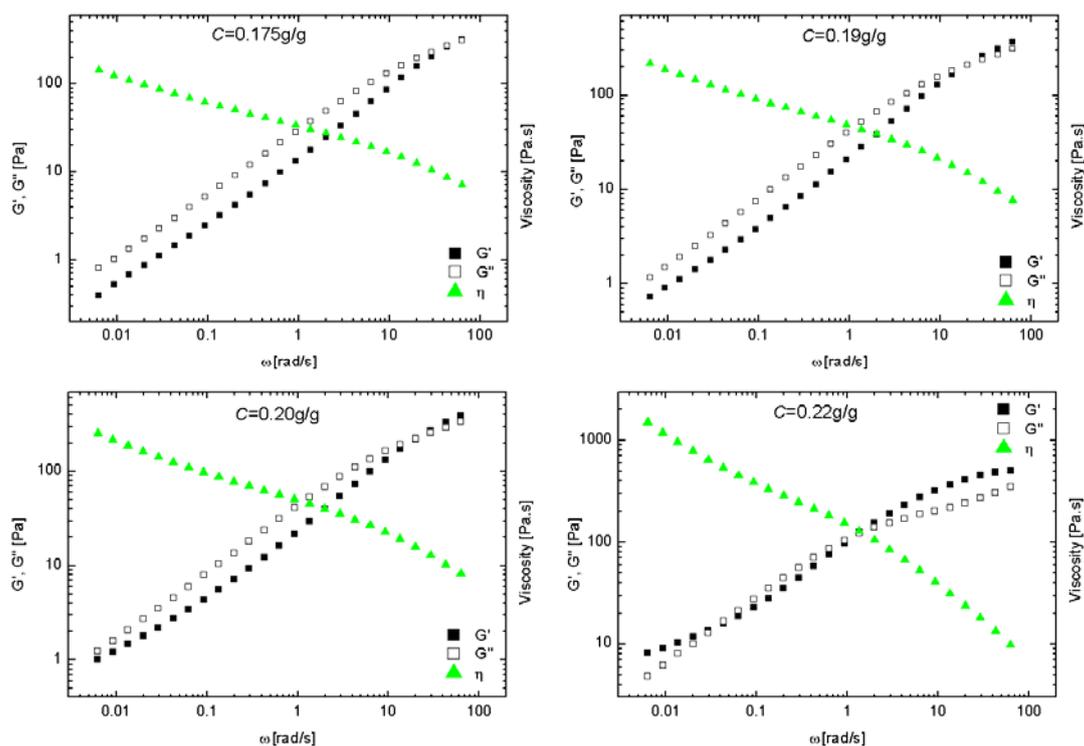


Figure 23 : Balayages en fréquence pour des concentrations de 0.175 à 0.22 g/g,  $T = 20^\circ\text{C}$  ( $\gamma = 1\%$ ).

Nous avons cherché à mieux comprendre les variations respectives de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence pour  $C = 0.22 \text{ g/g}$  et donc, pour cela, nous avons tracé  $\tan(\delta) = G''/G'$  en fonction de la fréquence, à température ambiante (figure 24).

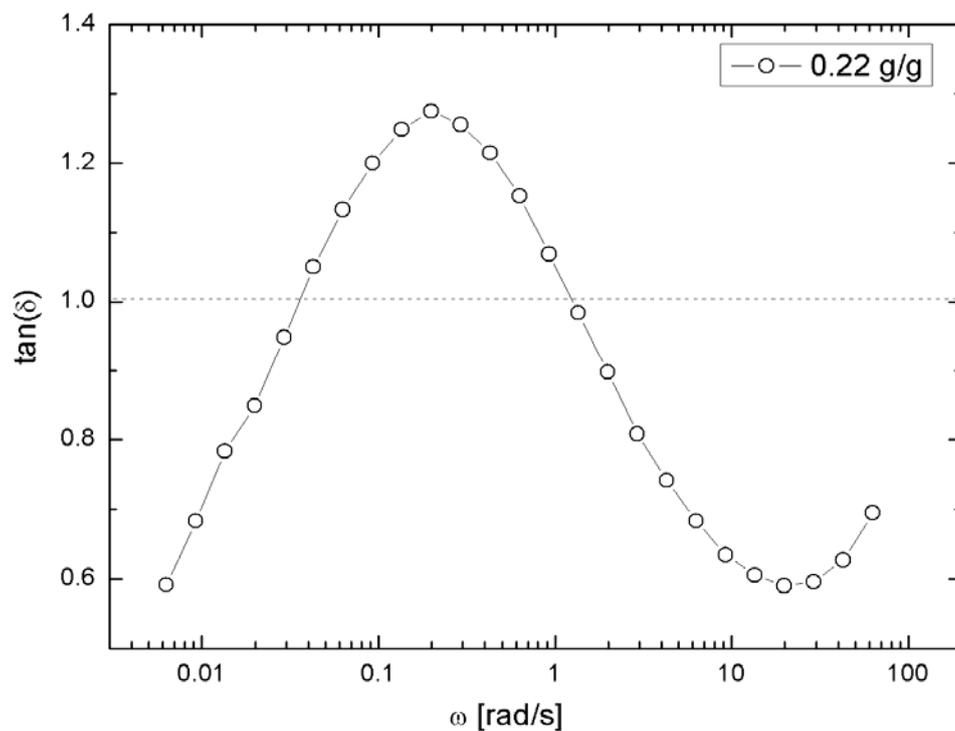


Figure 24 : Variation de  $\tan(\delta) = G''/G'$  en fonction de la fréquence (à température ambiante) pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.22 \text{ g/g}$ .

Cette figure montre une évolution assez surprenante avec d'abord une diminution de  $\tan(\delta)$  à haute fréquence, puis une augmentation suivie d'une nouvelle diminution. Ceci démontre, que contrairement à ce que nous pensions, les modules ne sont pas parallèles. En effet, si les modules étaient strictement parallèles,  $\tan(\delta)$  serait constant lorsque la fréquence varie. Les fréquences pour lesquelles  $\tan(\delta)$  vaut 1, c'est-à-dire où  $G' = G''$ , sont souvent définies comme les inverses des temps de relaxation de la solution. Pour notre solution, nous avons deux fréquences où  $G' = G''$  (0.03 et 2 rad/s) et l'allure de la courbe laisse supposer que  $\tan(\delta) = 1$  aussi à plus haute fréquence (vers 100 rad/s environ). Notre solution présenterait donc trois temps de relaxation distincts : un vers 0.01 s, le second vers 0.5 s et le troisième vers 33 s. Nous pouvons aussi noter que  $\tan(\delta)$  est très petit à basse fréquence ce qui

confirme bien que  $G'$  est supérieur à  $G''$  à ces fréquences et que la solution présente un plateau élastique à basse fréquence.

Après avoir étudié le domaine linéaire à température ambiante, nous allons maintenant étudier l'influence de la température sur le comportement rhéologique des solutions dans le régime intermédiaire.

### III.3.2. Effet de la température

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent qu'à température ambiante les solutions du régime intermédiaire ne présentent pas de régime terminal. Nous avons donc cherché à savoir si une augmentation de la température pouvait permettre de faire réapparaître le régime terminal. Pour étudier ce problème, nous avons représenté sur la figure 25, les balayages en fréquence pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.22$  g/g dans l'huile à différentes températures.

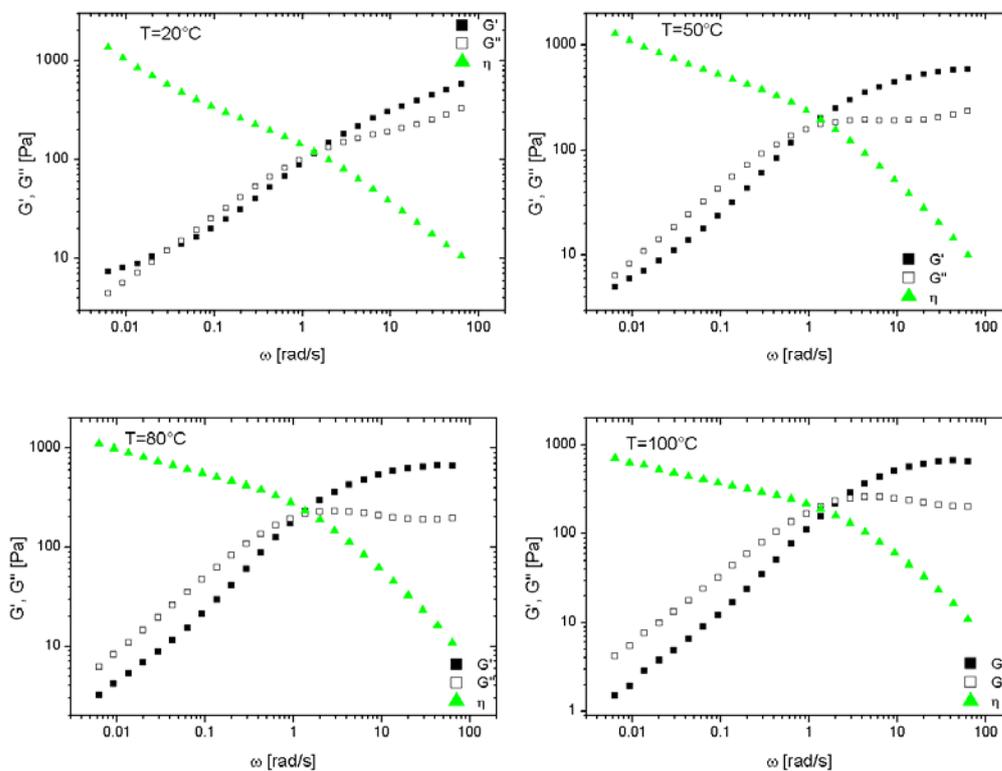


Figure 25 : Balayages en fréquence pour une concentration de 0.22 g/g, à différentes températures : 20, 50, 80 et 100 °C. (carré plein :  $G'$ , carré vide  $G''$ , triangle : viscosité)

Les balayages en fréquence de la figure 25 montrent essentiellement une évolution des modules à basse fréquence, le reste du spectre ne changeant pas. En effet, nous avons observé qu'à 20 °C, le module élastique devient supérieur au module de perte à basse fréquence. A 50 °C, le croisement des modules peut éventuellement encore se produire, mais à plus basse fréquence, et n'est pas visible sur le balayage en fréquence présenté sur la figure 25. A 80 °C, le module élastique ne semble plus remonter à basse fréquence. A 100 °C, cette tendance est encore renforcée ; l'écart entre les modules paraît augmenter lorsque la température passe de 80 à 100 °C.

Donc, même si un régime terminal n'est pas atteint (peut-être parce les températures étudiées sont trop basses), il semblerait que le comportement vers lequel tend le système se rapproche d'un régime terminal à haute température. En particulier, la solution perd son caractère élastique quand la fréquence tend vers 0. La température joue donc un rôle important sur le comportement rhéologique des solutions. Cet effet que nous avons observé qualitativement sur cette solution de concentration 0.22 g/g, existe aussi pour les autres concentrations du régime intermédiaire : lorsque la température passe de 20 °C à 100 °C, le comportement rhéologique des solutions à basse fréquence se rapproche de plus en plus d'un régime terminal.

Nous avons aussi étudié l'évolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence à différentes températures, de manière à observer comment la température influence les temps de relaxation des solutions. Pour cela, nous avons porté sur la figure 26, les variations de  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.22$  g/g, aux températures 20, 50, 80 et 100 °C.

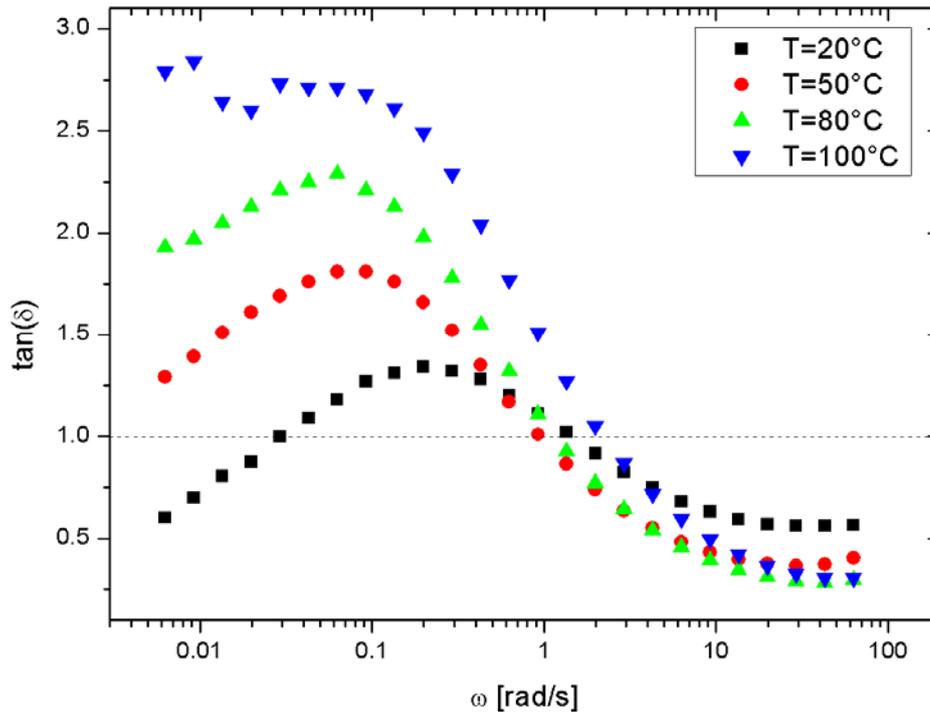


Figure 26 : Evolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence à différentes températures pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.22$  g/g dans l'huile.

Cette figure montre que la température influence peu les fréquences élevées. En effet, les spectres aux différentes températures sont pratiquement superposés à ces fréquences. En revanche, aux plus basses fréquences, une évolution assez nette de  $\tan(\delta)$  est observée : alors qu'à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\tan(\delta)$  diminue, à  $100^\circ\text{C}$ ,  $\tan(\delta)$  est presque constant. Aux températures intermédiaires, le comportement est aussi intermédiaire :  $\tan(\delta)$  augmente avec la température aux basses fréquences. Ceci est bien en accord avec les balayages en fréquence de la figure 25 pour lesquels  $G'$  ne devient plus supérieur à  $G''$  à basse fréquence lorsque la température augmente. La figure 26 semble donc indiquer que le temps caractéristique le plus long (associé à la fréquence la plus basse pour laquelle  $\tan(\delta)=1$ ) se déplace vers les temps encore plus longs, jusqu'à ne plus être observable. Les autres temps de relaxation ne semblent pas être autant affectés par la température. En effet, le temps intermédiaire ne varie presque pas et il est difficile de conclure sur le temps court car il n'est pas visible sur la figure. Cependant, l'allure des courbes à haute fréquence variant peu, nous pensons que ce temps est peu décalé à haute température. Donc, les figures 25 et 26 montrent le même effet : le temps caractéristique le plus long se décale vers les temps longs (ou basses fréquences) à haute température, et

influence de moins en moins les variations de  $G'$  et  $G''$  qui tendent vers un comportement newtonien (sans toutefois l'atteindre aux températures étudiées).

En conclusion, le comportement des solutions micellaires dans le régime intermédiaire se distingue de celui des suspensions colloïdales habituelles. Ces dernières ont une dynamique caractérisée par l'existence de deux modes de relaxation : un mode rapide qui traduit la diffusion collective des particules individuelles (relaxation  $\beta$ ) et un mode lent qui est dû à la relaxation de l'environnement des particules (relaxation  $\alpha$ ). Dans notre cas, nous avons trouvé trois temps de relaxation.

Nous allons maintenant nous intéresser au régime concentré et étudier ses caractéristiques de nouveau par rayons X, diffusion de la lumière et rhéologie.

## **IV. Régime concentré**

### **IV.1 Etude structurale par diffusion des rayons X aux petits angles**

Sur la figure 27 sont représentées les intensités diffusées par rayons X de solutions de concentrations supérieures à  $C_g$ . Toutes ces solutions appartiennent à la famille évaporée lentement car à ces concentrations, une évaporation rapide n'est pas possible. Comme dans le régime dilué et dans le régime intermédiaire, le pic de l'intensité maximale se décale de plus en plus vers les grands  $q$  (donc vers les petites distances) lorsque la concentration augmente. De même, l'intensité maximale augmente avec la concentration. Pour ces solutions concentrées il n'y a toujours pas de pic de Bragg de cristallisation ; les solutions conservent donc une structure désordonnée.

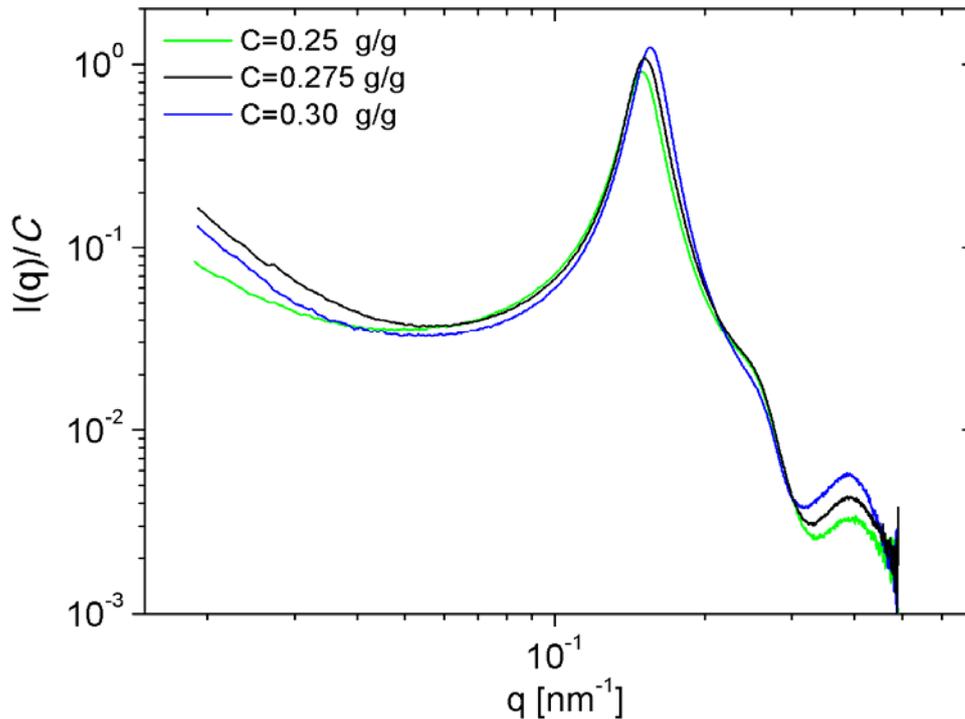


Figure 27 : Intensités diffusées par des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentrations 0.25, 0.275 et 0.30 g/g, préparées par évaporation lente.

Comme dans le régime intermédiaire, une remontée de l'intensité est présente aux petits vecteurs d'onde. Ces remontées sont caractéristiques de la présence de gros objets en solution ou encore d'interactions attractives à courte portée entre les particules, comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe III.

## IV.2 Etude de la dynamique locale

Au-delà de  $C_g$ , les fonctions de corrélation sont toutes semblables à celle présentée dans la figure 28, pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g. En réalité, la fonction de corrélation présentée dans la figure 28 est le résultat de 100 mesures de 100 s chacune, prises à différents points dans la solution de manière à obtenir une moyenne d'ensemble selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Etant donné que chaque mesure dure 100 s, les solutions sont dites non ergodiques quand elles ne relaxent pas en moins de 100 s (c'est-à-dire dans la fenêtre de temps explorés) et il n'est pas possible de conclure sur de possibles relaxations à des temps supérieurs à 100 s.

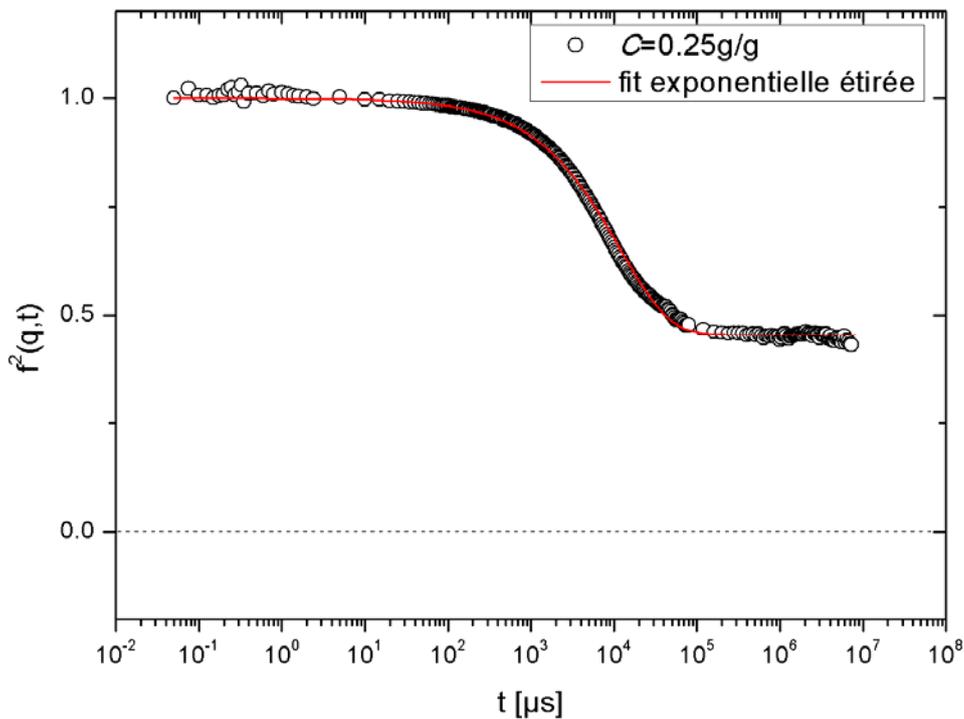


Figure 28 : Fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle de  $90^\circ$  pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.25 \text{ g/g}$  et fit de l'intensité avec une fonction de type exponentielle étirée avec une ligne de base non nulle.

A la différence de ce que nous avons observé dans les régimes dilué et intermédiaire, la décroissance à temps court de la fonction de corrélation ne peut être décrite par une exponentielle classique à un temps de relaxation. Par contre, nous avons trouvé qu'une fonction exponentielle étirée la décrit bien. Cette forme analytique indique la présence de plusieurs temps de relaxation et est caractéristique de dynamiques de type vitreuses <sup>[17]</sup>. La relaxation observée correspond aux mouvements locaux des micelles dans leur cage créée par l'environnement.

## IV.3 Rhéologie linéaire

### IV.3.1. Effet de la concentration

Les balayages en fréquence de deux solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g et 0.30 g/g sont représentés sur la figure 29. Cette figure permet de vérifier que dans le régime concentré, les solutions sont des solides ( $G' > G''$ ) par opposition aux deux autres régimes de concentration où  $G'$  est inférieur à  $G''$  sur presque toute la gamme de fréquence. Pour  $C = 0.30$  g/g, le comportement rhéologique est très proche de celui d'un verre colloïdal avec  $G'$  pratiquement indépendant de la fréquence et qui présente, à basse fréquence, un plateau, et  $G''$  qui descend puis ré-augmente (montrant ainsi la présence d'un minimum vers 0.1 rad/s).

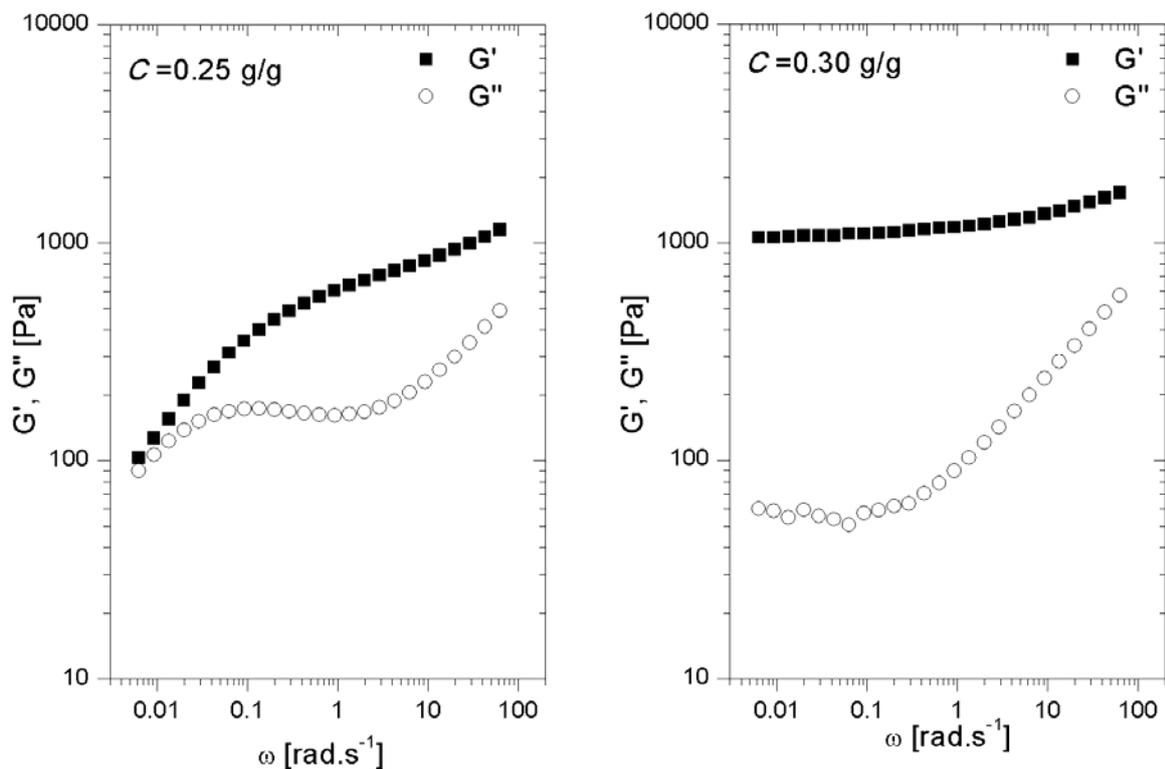


Figure 29 : Balayages en fréquences pour deux solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentrations  $C = 0.25$  et  $0.30$  g/g, à  $T = 20$  °C.

Pour  $C = 0.25$  g/g, le comportement est moins typique d'un verre car il n'y a pas de plateau du module élastique à basse fréquence mais, sur toute la gamme de fréquences,  $G'$  est supérieur à  $G''$ . Le module de perte,  $G''$  présente toujours un minimum mais à une fréquence plus élevée (vers 1 rad/s). A basse fréquence les deux modules diminuent presque parallèlement, ce qui nous rappelle le comportement viscoélastique du régime intermédiaire.

### IV.3.2. Effet de la température

Nous allons comparer les balayages en fréquence obtenus à 80 °C et présentés sur la figure 30 avec ceux obtenus à 20 °C (figure 29). Pour les deux concentrations étudiées, nous notons une augmentation nette des modules élastiques au plateau. Ainsi, le module de la solution  $C = 0.25$  g/g à 80 °C est proche de celui de la solution de concentration  $C = 0.30$  g/g à 20 °C. D'autre part pour  $C = 0.25$  g/g, le point de croisement qui est observé à basse fréquence à 20 °C, n'existe plus à 80 °C, le module de cisaillement  $G'$  étant beaucoup plus grand que le module de perte  $G''$  sur tout le domaine de fréquences accessibles.

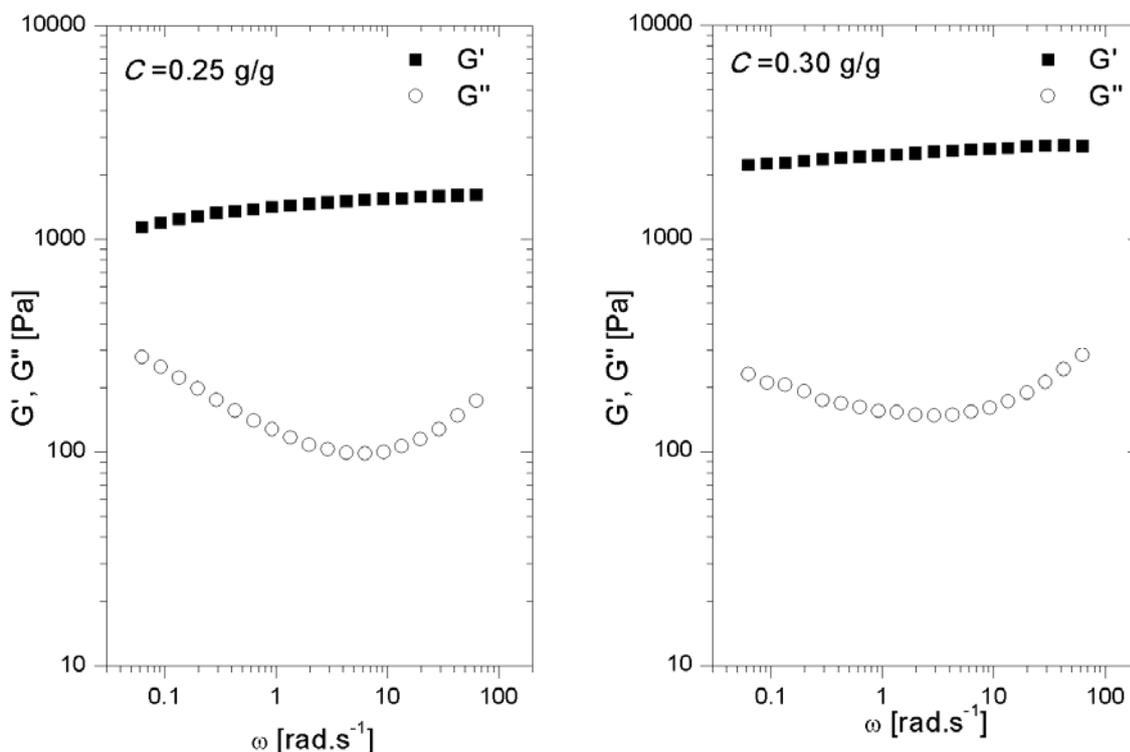


Figure 30 : Balayages en fréquences pour deux solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentrations  $C = 0.25$  et  $0.30$  g/g, à  $T=80$  °C.

## V. Conclusions et discussions

### V.1 Diagramme de phase

L'étude approfondie que nous venons de mener nous permet de proposer le diagramme de phase suivant (figure 31).

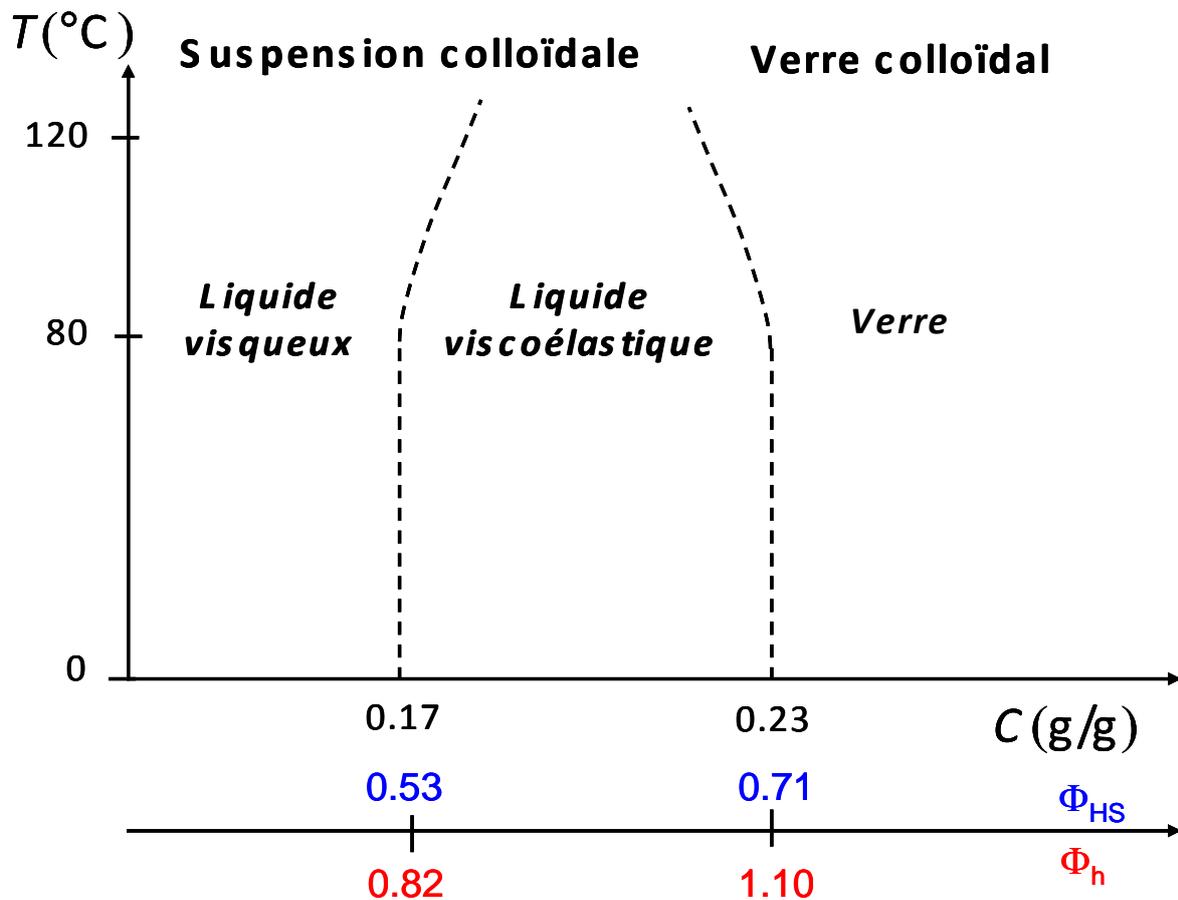


Figure 31 : Tentative de diagramme de phase en fonction de la température et de la concentration et de la fraction volumique pour les solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile.

Sur le diagramme nous isolons trois régions en fonction de la concentration. Les limites du diagramme sont la séparation liquide visqueux - liquide viscoélastique et la séparation liquide viscoélastique - verre. Nous avons choisi de caractériser le passage du liquide visqueux au liquide viscoélastique par la concentration à partir de laquelle il n'y a plus de

régime terminal dans les propriétés viscoélastiques. Cette limite s'incurve un peu vers les grandes concentrations à température élevée comme nous l'avons observé expérimentalement. La limite entre le liquide viscoélastique et la phase verre correspond à la concentration à partir de laquelle les solutions deviennent non ergodiques. La limite s'incurve vers les faibles concentrations quand la température augmente car les micelles gonflent, ce qui augmente la fraction volumique.

Pour comparer ce diagramme de phase à celui d'autres systèmes, il est intéressant d'exprimer les bornes en fractions volumiques plutôt qu'en concentrations. Nous avons défini deux fractions volumiques dans le paragraphe II : la fraction volumique issue de la modélisation du facteur de structure ( $\Phi_{HS} = kC$  avec  $k \approx 3$ ) et la fraction volumique issue des mesures de viscosité à faibles concentrations ( $\Phi_h = kC$  avec  $k \approx 5$ ). Nous avons ajouté un axe en fraction volumique sur la figure 31, avec les deux fractions volumiques précédentes.

Pour  $\Phi_h$ , les bornes des régimes de concentration sont élevées ; la limite entre le régime dilué et le régime concentré est déjà au dessus de la fraction critique d'empilement compact. Ceci nous amène à penser que cette fraction volumique n'est pas la plus adaptée à ce système. En revanche, pour  $\Phi_{HS}$ , les bornes des régimes de concentration deviennent 53 % et 72 %. La première transition est donc compatible avec la fraction volumique à laquelle se produit la transition vitreuse pour les systèmes colloïdaux habituels. La seconde transition est plus difficile à comparer aux systèmes colloïdaux classiques. Nous interpréterons ce fait expérimental dans le paragraphe V.2.

Donc, les solutions micellaires de PLMA-PS-PLMA présentent une transition liquide – solide en fonction de la concentration qui se distingue nettement de ce qui est généralement rencontré dans les suspensions colloïdales. Le domaine visqueux est séparé du domaine verre par un régime intermédiaire où les solutions continuent à s'écouler tout en ayant des propriétés viscoélastiques. Par la suite, nous allons nous efforcer de comprendre l'origine de ce comportement.

## V.2 Revue bibliographique

Dans un premier temps, nous avons cherché à faire une revue détaillée de la littérature pour mieux cerner l'originalité de notre système. L'existence d'un régime intermédiaire entre les phases liquide et solide a déjà été observée dans plusieurs problèmes qui se distinguent du nôtre.

### V.2.1. Coexistence liquide-solide

Le premier système que nous détaillons ici et qui présente un comportement proche du nôtre du fait de l'existence d'un régime intermédiaire, est celui de Castelletto et al <sup>[21]</sup>. Ces auteurs étudient le comportement de micelles de copolymères à blocs de poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène) dans l'eau. Ils observent, comme nous, la transition entre une région où les échantillons sont liquides à une région solide, en passant par une région intermédiaire qu'ils appellent « soft solid » (figure 32).

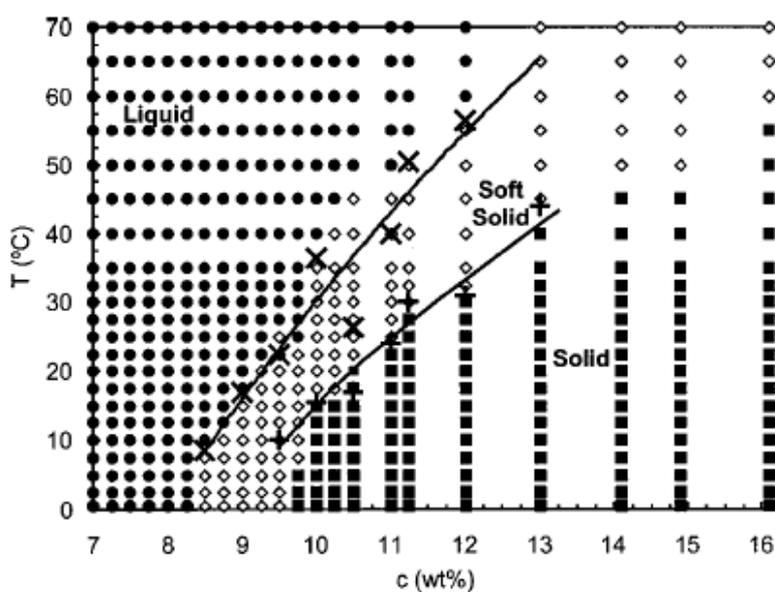


Figure 32 : diagramme de phase issu de [22] pour un système de micelles de poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène) dans l'eau.

Dans le régime intermédiaire (« soft-solid »), les modules viscoélastiques sont assez proches et presque parallèles, comme le montre la figure 33. Les pentes sont cependant un peu plus élevées que dans notre cas où elles sont plutôt de l'ordre de 0.7. Ce système micellaire

possède donc un régime intermédiaire assez semblable au nôtre, mis à part pour les valeurs exactes des pentes.

Castelleto et al ont trouvé que ce régime intermédiaire était lié à la coexistence d'une phase liquide et d'une phase cristalline. En effet, les spectres de rayons X montrent l'apparition de pics fins dans cette gamme de températures et de concentrations. Dans notre cas, les spectres de rayons X sont toujours isotropes. Il n'y a jamais apparition de pics de Bragg caractéristiques de la cristallisation ; notre régime intermédiaire ne peut pas s'expliquer par la coexistence d'une phase liquide et d'une phase cristalline.

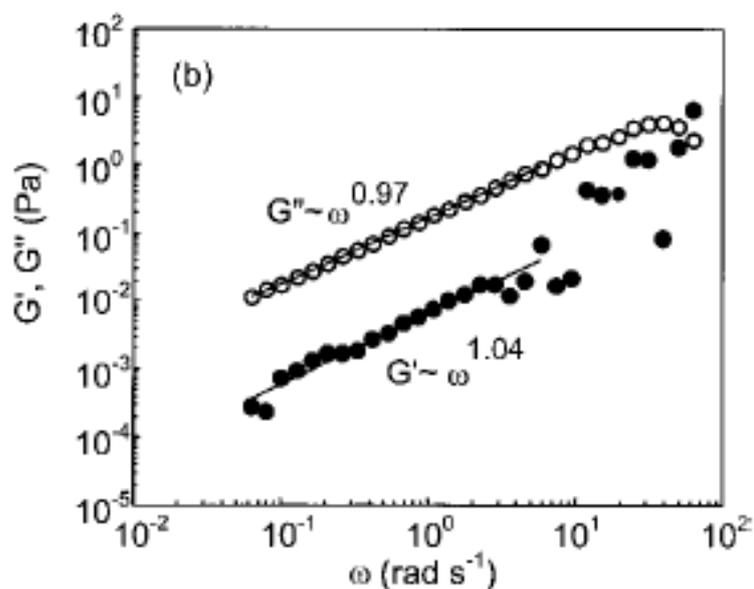


Figure 33 : Balayage en fréquence issu de la référence [22] pour une solution micellaire dans l'eau de poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène), dans le régime « soft-solid ».

### V.2.2. Transition de percolation

Le second système que nous allons détailler car il présente une région dans laquelle les modules sont parallèles avec  $G'' > G'$  est celui de Mallamace et al [22] [23]. Ce système est constitué de micelles sphériques de Pluronic L64 (PEO-PPO-PEO) dans l'eau qui présentent des interactions attractives à courte portée entre elles. La variation des modules avec la fréquence est représentée sur la figure 34 (issue de [24]). La pente des modules viscoélastiques avec la fréquence est de 0.71, soit exactement la valeur que nous avons obtenue dans notre système. Donc, ces micelles de Pluronic présentent de fortes analogies

avec notre système micellaire même si nous observons ce comportement rhéologique à des concentrations plus faibles.

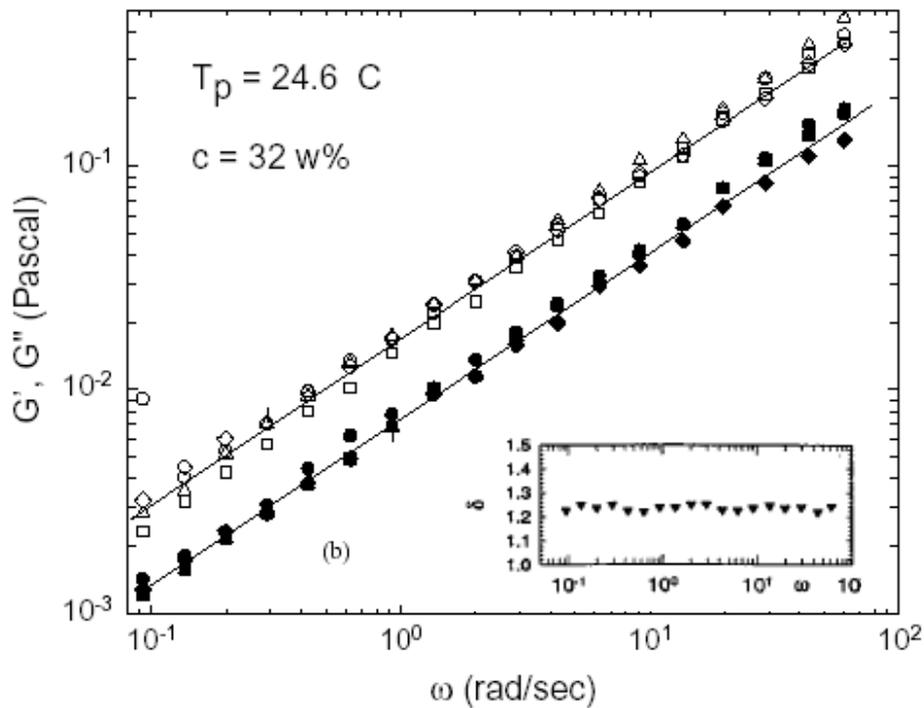


Figure 34 : Balayage en fréquence pour une solution de Pluronic L64 dans l'eau à une concentration de 32 % en poids. Insert : variation de  $\delta$  en fonction de la fréquence angulaire. Ces figures sont issues de [24].

Mallamace et al définissent cette phase comme un système en cours de percolation car les modules sont strictement parallèles comme le montre l'insert de la figure 34. Or, nous avons observé que pour nos solutions micellaires,  $\tan(\delta)$  n'était pas constant lorsque la fréquence varie (figure 24). De plus, dans le système présenté par Mallamace et al, la transition liquide-solide est assez abrupte. Au passage du seuil de percolation noté PT sur la figure 35 (issue de [23]), les modules des solutions augmentent brutalement, avec  $G'$  qui devient de plusieurs ordres de grandeur supérieur à  $G''$ .

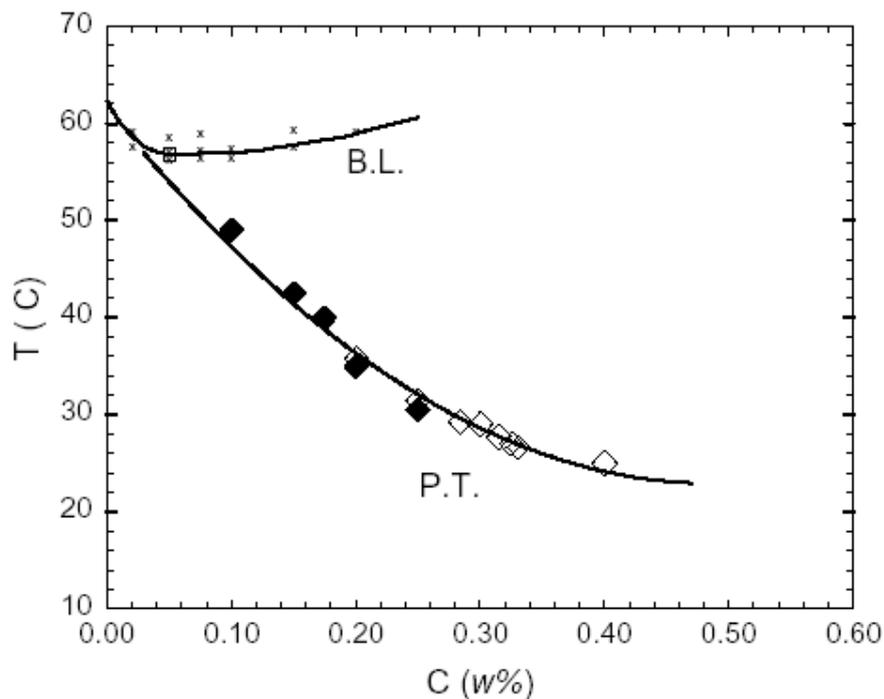


Figure 35 : Diagramme de phase pour le Pluronic L64, montrant la ligne binodale (BL) et le seuil de percolation (PT). Cette figure a été tirée de [23].

Ces différences importantes entre ce système et le nôtre, nous conduisent à considérer que le scénario de transition de percolation ne peut pas être à l'origine du régime intermédiaire dans notre système.

### V.2.3. Verres attractifs

Un autre système, plus général cette fois-ci, que nous avons remarqué dans la littérature et qui nous rappelle le comportement que nous observons, sont les verres attractifs qui présentent une transition réentrante.

La figure 36 reprend un diagramme de la référence [24]. Dans cet article, Sciortino généralise ce qui se produit dans des suspensions colloïdales où les particules ont des interactions attractives à courte portée entre elles, et montre que la transition liquide/solide n'est plus localisée à la valeur où elle est attendue pour des suspensions sans interactions mais à des fractions volumiques plus élevées du fait de la poche de liquide « réentrante ».

Pour des suspensions colloïdales sans interactions, la fraction volumique à laquelle le système entre dans la phase verre est de 0.56. Dans notre système, nous avons vu que le régime solide n'est pas atteint avant une fraction volumique de 0.72 environ. Notre système

peut donc être comparé à un système de sphères dures avec des interactions attractives à courte portée, puisque le même comportement est visible dans les deux cas : la présence des interactions à courte portée décale l'entrée dans le régime solide vers les fractions volumiques plus élevées.

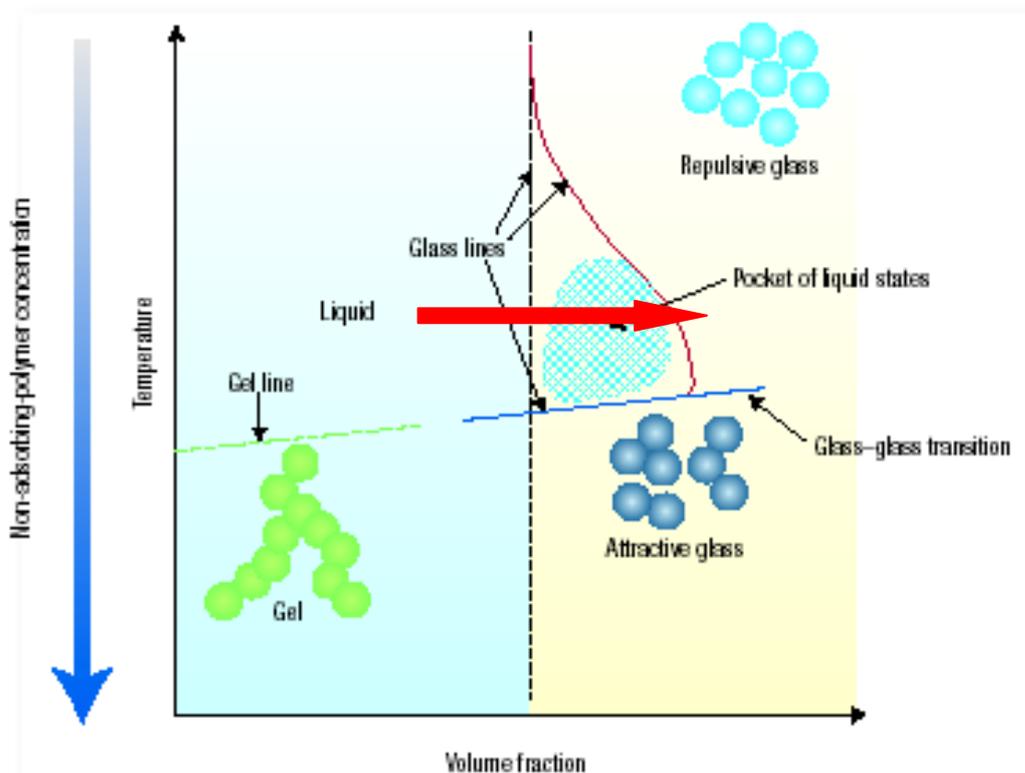


Figure 36 : Diagramme de phase température-concentration pour des sphères dures ayant des interactions attractives entre elles. Cette figure est issue de [25]. La flèche rouge indique ce qui se produit lorsque la concentration augmente.

Ce type de comportement (transition réentrante) a été observé sur différents systèmes <sup>[20]</sup> <sup>[25]</sup> <sup>[26]</sup>. L'exemple de Mourchid et al <sup>[26]</sup> nous intéresse particulièrement car les micelles sont attractives en raison de la présence de groupements hydrophobes dans la couronne.

De plus, Stradner et al <sup>[26]</sup> ont montré que dans un système avec des interactions attractives des clusters sont souvent en équilibre avec la suspension, ce qui peut expliquer la remontée aux basses fréquences du module élastique que nous observons dans les mesures rhéologiques (figure 23).

Donc, ce modèle de sphères dures avec des interactions attractives à courte portée entre les objets est celui qui correspond le mieux à ce que nous observons dans notre système.

### V.3 Origine des interactions attractives

Le diagramme de phase de la figure 31 peut donc s'interpréter par l'existence d'interactions attractives entre les micelles qui repousse la transition vitreuse à des fractions volumiques plus grandes. Il est maintenant important d'élucider la nature des interactions attractives entre les micelles. Au vu des résultats que nous avons obtenus : (1) ces interactions sont à très courte portée puisqu'elles ne jouent aucun rôle dans le régime dilué où les particules sont éloignées les unes des autres ; (2) elles se manifestent à des fractions volumiques proches de celles où se produit normalement la transition vitreuse dans les systèmes colloïdaux ; (3) elles semblent très sensibles à la température.

La première cause possible d'interactions attractives entre micelles est l'existence d'interactions de Van der Waals. En utilisant l'expression de l'énergie d'interaction entre deux particules sphériques, nous avons calculé l'énergie de Van, der Waals entre les cœurs des micelles. La valeur trouvée est très faible devant  $kT$  ce qui élimine cette contribution.

En fait, le caractère courte portée et la sensibilité à la température suggèrent que l'origine des interactions attractives pourrait être due à une attraction à courte portée entre les couronnes, créée par une différence de solubilité entre le polymère qui constitue la couronne et le solvant sélectif. Une première contribution pourrait être liée à la présence de monomères insolubles (styrène ou méthylacrylate) répartis dans couronne à cause du procédé de synthèse. Ces monomères sont en mauvais solvant et lorsqu'ils sont assez proches, ils tendent à s'attirer par des forces de Van der Waals à très courte portée, et jouent un rôle de « stickers ». Cette situation rappelle celle étudiée par Mourchid et al <sup>[26]</sup> dans le cas de micelles de polymères hydrosolubles modifiés par des groupes associatifs hydrophobes. Cet effet dû à l'architecture particulière de notre copolymère joue certainement un rôle, confirmé par le fait que les micelles de PLMA-PMA-PLMA présentent un effet attractif plus marqué que dans le cas du copolymère PLMA-PS-PLMA. Ceci peut se comprendre dans cette description car le PMA est plus incompatible que le PS avec le solvant et les monomères de méthylacrylate sont répartis de façon statistique dans la couronne à la différence des monomères de styrène qui sont plutôt localisés au voisinage du bloc central.

En fait, nous avons observé que les micelles formées par un copolymère à bloc sans gradient de composition (PLMA-PS-PLMA<sup>\*</sup>, voir chapitre 1), présentent aussi tous les caractères associés à la présence d'interactions attractives ! Pour comprendre ce fait expérimental, nous proposons que la nature chimique du PLMA peut, elle-même, générer des

interactions attractives. Ceci peut sembler paradoxal car les paramètres de solubilité de l'huile et du PLMA sont très proches, ce qui suggère une bonne solubilité. Pour aller plus loin, il est intéressant de revenir à la structure chimique du PLMA. Ce polymère comporte des segments  $C_{12}H_{26}$ , dont la nature chimique est très proche de celle de l'huile et domine la solubilité en assurant que le PLMA est globalement en bon solvant. Par contre, il existe aussi des fonctions esters où la présence de la double liaison carbone oxygène apporte une polarité locale très forte, ce qui rend ces segments incompatibles avec l'huile. Lorsque les micelles sont très éloignées, les segments saturés ( $C_{12}H_{26}$ ), sont exposés dans l'huile et les interactions entre micelles sont essentiellement de nature répulsive. Lorsque les micelles sont très proches, ou commencent à s'interpénétrer, les segments polaires tendent à exercer entre eux des forces de Van der Waals attractives. Il faut noter que, dans cette description, le fait d'être en solvant complètement apolaire rend les effets très spécifiques ; ceux-ci existent vraisemblablement dans les systèmes dans l'eau, mais ils sont probablement masqués par la présence des liaisons H.

### **Conclusion du chapitre 3**

Nous avons donc montré dans ce chapitre que les solutions micellaires de copolymère à bloc acrylique PLMA-PS-PLMA présentent une transition liquide-solide qui se distingue nettement de ce qui est généralement observé dans les suspensions colloïdales. En effet, il existe entre le régime liquide visqueux et le régime solide, une phase intermédiaire dans laquelle les propriétés rhéologiques des solutions sont viscoélastiques mais ne présentent pas de régime terminal. De plus, la fraction volumique associée à la transition vitreuse a été trouvée de 0.72 pour notre système ce qui est nettement plus élevé que dans les suspensions colloïdales classiques. Nous avons associé ces deux phénomènes à la présence d'interactions attractives entre les micelles, dont nous avons prouvé l'existence et qui semblent liées à la structure chimique du polymère contenu dans la couronne. Dans les chapitres suivants, nous détaillerons les trois régimes de concentration que nous avons définis et nous discuterons de leurs spécificités.

### Références du chapitre 3

- [1] M. Laurati et al, *Physical Review E* 76, 041503 (1997)
- [2] J.S. Higgins et H.C. Benoit, *Polymers and Neutrons Scattering* (Oxford University Press, 1994)
- [3] C. Svaneborg et J.S. Pedersen, *Macromolecules*, 2002, 35, 1028-1037
- [4] Narayanan, T. in *Synchrotron small-angle X-ray scattering, in Soft Matter: Scattering, Imaging and Manipulation*, Vol III, Eds. R. Borsali and R. Pecora, Springer, 2008.
- [5] J.S. Pedersen, *Advances in Colloid and Interface Sciences*, 1997, 70, 171-176
- [6] H. Brumberger, *Modern Aspects of Small Angle Scattering*, 1995, Kluwer Academic: Dordrecht
- [7] V. Schmidt et al, *Macromolecules* 2008, 41, 2195-2202
- [8] M. Sztucki, T. Narayanan, *Journal of Applied Crystallography*, 2007, 40, s459–s462
- [9] P.N. Pusey, Les Houches, Sessions LI, 1989, Elsevier Science Publisher B.V. 1991
- [10] C.N. Likos et al, *Phys. Rev. Lett.* 80, 20, 1998
- [11] J. Stellbrink et al, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S3821-S383
- [12] Nous tenons à remercier particulièrement Evelyne van Ruymbeke qui a fait la modélisation avec le potentiel de Likos pour nos polymères
- [13] <http://xpcs.physics.yale.edu/boulder1/node30.html>
- [14] S. Meeker et al *Phys Rev. E*, 55, 5718-5722 (1997)
- [15] G.K. Batchelor, *J. Fluid Mechanics* 83 : 97 1977
- [16] P.N. Segré et al *Phys. Rev. E* 52, 5 (1995)
- [17] W. Van Megen et al, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87(3), 395-401
- [18] A.N. Semenov et al, *Langmuir* **1999**, 15, 358-368
- [19] F. Mallamace et al, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 23, 5431-5434
- [20] K.N. Pham et al, *Science* 296, 104-106 (2002)
- [21] V. Castelletto et al, *Phys Rev. E* 65, 050601, 2002
- [22] F. Mallamace et al, *Physica A* 302, 202, 2001
- [23] F. Mallamace et al, *Phys Rev. E* 60, 6, 1999
- [24] F. Sciortino, *Nature Materials*, 1, 2002
- [25] S.H. Chen et al, *Eur J E* 283-286 (2002)
- [26] J. Grandjean et A. Mourchid, *Europhys Lett* 65 (5) 712-718 (2004)
- [27] A. Stradner et al, *Nature* 432 (2004)
- [28] K.N. Pham et al, *Phys Rev. E* 69 011503 (2004)



## Chapitre 4

### **Temperature behaviour of colloid-like acrylic gradient copolymer micelles: swelling and rheology**

#### Abstract

A poly(lauryl methacrylate-*block*-styrene-*block*-lauryl methacrylate) (PLMA-PS-PLMA) gradient copolymer dissolved in an apolar paraffinic oil which is a selective solvent for PLMA form colloidal micelles. The micellar structure is investigated as a function of temperature and concentration using small-angle X-ray scattering and rheology. The dimensions of the micelles are obtained from the micellar form factor described by a core-shell model and from the structure factors. When the temperature is increased, the core radius decreases and the corona expands due to the gradual solubilisation of the domains where S and LMA segments are mixed. The swelling of the micelles is perfectly correlated to the increase of the viscosity. The variations of the low-shear viscosity over a wide range of concentrations and temperatures are rescaled on a universal curve using the effective volume fraction. The results are compared to the behaviour of other soft colloidal systems like star polymer, hairy particles and dendrimer solutions.

Block copolymers in selective solvent exhibit a remarkable capacity to self-assemble into a great variety of micellar structures. The final morphology results from a subtle interplay between the molecular architecture, the block composition and the affinity of the solvent for the different blocks. The solvophobic blocks constitute the core of the micelles, while the soluble blocks form a soft and deformable corona. Because of this architecture, micelles are partially impenetrable just like colloids but at the same time inherently soft and deformable like polymers. Most of their properties result from this subtle interplay between colloid-like and polymer-like features. These features are exploited in many applications. For instance, micelles are used to solubilise in solvent otherwise insoluble compounds, they can compatibilize polymer blends, they stabilize colloidal particles, and they can control the rheology of complex fluids in various formulations. A rich literature describes the phase behaviour, the structure, the dynamics, and the applications of block-copolymer micelles both in aqueous and organic solvents. Several recent reviews on the subject are available <sup>[1][2][3]</sup>.

The micelle morphology is primarily determined by the composition of the copolymer and the incompatibility between the blocks and the solvent. This makes block copolymer micelles extremely sensitive to external stimuli such as variations of temperature or solvent composition, thereby opening attractive ways of tuning and/or controlling the rheological properties of solvents as a function of external parameters. This problem has been widely investigated for amphiphilic block copolymers in aqueous solutions <sup>[1]</sup>. By contrast there have been relatively few reports on the use and design of block copolymer micelles to control the viscosity of apolar solvents. This is a key issue in many industrial applications. A classical example is that of high performance lubricating oils that have a viscosity that is extremely temperature dependent, which is detrimental to their lubricating properties as a viscosity loss causes the oil to flow more quickly off the metal parts they protect.

It has been proposed to manipulate the properties of organic solvents using the capacity of block copolymers to undergo thermoreversible morphological transitions spheres→ cylinders→ vesicles when the solvent selectivity varies with the temperature or the solvent composition <sup>[4][5]</sup>. The formation of cylindrical micelles at the spheres→ cylinders transition increases the viscosity of the solution. Although very elegant, this method imposes very precise requirements on the choice of the copolymer and of the solvent. In this paper we explore another route to control the viscosity of organic solutions as a function of temperature. We use the mixed polymer/colloid features of micelles that can swell or de-swell when the temperature is varied. When the temperature rises, the micelles swell, which

increases the effective volume fraction and consequently the solution viscosity. In practice it is possible to compensate for the loss of viscosity of the suspending oil by adding a moderate amount of block copolymers. The key-to-success is to elucidate the relation between the chain architecture, the micelle structure, the solution composition and the rheological properties.

In this paper we address this question for the case of amphiphilic acrylic-based copolymers which form spherical micelles when they are dissolved in apolar paraffinic oils. The block copolymers have been synthesized using controlled radical polymerization techniques. They have a well-controlled architecture and composition which allows for the microstructure of solutions to be connected to their rheological properties. We have performed systematic small-angle-X-rays-scattering (SAXS) to probe the structure of micelles and solutions as a function of temperature and concentration. Rheological studies of the linear viscoelasticity and flow behaviour of the micellar solutions exemplify the efficiency of the copolymers to regulate the viscosity. Modelling of SAXS data provides quantitative information on micelle dimensions allowing us to correlate the swelling of micelles to the variations of the viscosity. The values of the viscosity measured over a wide range of temperature and concentration can be mapped onto a universal curve.

## **I. Experimental section**

### **I.1 Materials**

In the following, we study poly(lauryl methacrylate-block-styrene-block-lauryl methacrylate) triblock copolymers (PLMA-PS-PLMA) synthesised by Arkema using nitroxide-mediated controlled radical polymerization. The standard procedure, which has been described in detail elsewhere <sup>[6]</sup>, uses a dialkoxyamine initiator and a SG1 nitroxide. SG1 nitroxide is very interesting to create new and complex architectures of acrylic, methacrylic and styrenic comonomers.<sup>[7]</sup> The first step consisted in synthesizing the central block polystyrene block (PS). The reaction was stopped when it reached 50% conversion. From size exclusion chromatography (SEC), it was found that the PS block has an average molar mass of 41 kg/mole and a polydispersity index of 1.2. The excess of monomer was then partially stripped and laurylmethacrylate monomer was added to the reaction bath. The reaction then proceeded until approximately 60% monomer conversion was achieved, at which point the

reaction was cooled rapidly. The solution was then diluted and the block copolymer was precipitated into cold stirring methanol and used without further purification.

The final block copolymer was characterized using conventional analysis techniques. From SEC we found that the final polymer has a number average molecular weight  $M_n = 114$  kg/mol in absolute unit calibration and a moderate polydispersity index of  $PDI = 1.45$ . The composition of the final copolymer was characterized using NMR spectroscopy. From the mole ratios of S and LMA we deduced the weight and volume fractions of Styrene and Laurymethacrylate in the copolymer. The results are summarized in Table 1. We note that the composition of the block copolymer is nearly symmetric. This result is in agreement with TEM observations and SAXS experiments presented elsewhere, which show that in bulk the copolymer chains form a lamellar structure <sup>[8]</sup>. An interesting point to emphasize is that the polystyrene central block constitute only 35 wt% of the total mass of the copolymer. This is a direct consequence of the synthesis method. A fraction of the un-reacted polystyrene monomers which are left in the reaction bath at the end of the first step subsequently react during the second step so that they are finally incorporated into the end-blocks. As a result the end-blocks exhibit a gradient of composition, the local concentration of S units varying along the blocks. In our case about 30 wt% of the total styrene content is incorporated into the poly(lauryl methacrylate) endblocks. The actual profile of composition depends on the concentration of monomers in the reaction bath and on the reactivity coefficients of S and LMA.

## **I.2 Sample preparation**

After synthesis the copolymer was first dissolved in tetrahydrofuran (THF) which is a good solvent for both PS and PLMA blocks, in order to get a stock solution with a polymer weight fraction  $C \cong 0.15$  g/g. After complete dissolution, this stock solution was filtered using a  $0.45 \mu\text{m}$  pore size membrane (Millipore FH). The final polymer concentration after filtration was accurately determined using a thermogravimetric balance. Micellar solutions were prepared by mixing the amounts of stock solution and selective solvent which are requested to get the desired concentrations. THF acts as a co-solvent allowing fast and efficient dissolution of the block copolymer in the selective solvent. The selective solvent is an aliphatic oil commercially available from Exxon Mobil (Plastol 355, see Table 1). This oil is a good solvent for PLMA and we checked independently using DSC measurements that it

does not plasticize PS. The oil has a low vapour pressure and no evaporation was detected even when the sample was kept several hours above 100 °C. After stirring, the mixtures were left at rest for quiescent solvent removal at ambient temperature over one week. Then the samples were heated at 80°C under vacuum during 24 hours to evaporate the residual solvent. We studied PLMA-PS-PLMA/oil micellar solutions in the range of concentration ( $C$ ) between 0.001 g/g and 0.16 g/g.

### **I.3 Rheology**

The rheological properties of the solutions were investigated using conventional rheology. The rheometer is a MCR 501 stress-controlled rheometer from Anton Paar. Most experiments were conducted with a cone and plate geometry (diameter: 25 mm; angle: 2°). For very dilute solutions that require higher sensitivity ( $C < 0.015$  g/g), we used a double-gap Couette cell (external diameter: 26.7 mm; gap: 0.45 mm). Both geometries were equipped with a True Gap system that enables direct control of the measuring gap as a function of temperature. The temperature was varied from 0 °C to 120 °C in increments of 10 °C using Peltier temperature devices.

We performed oscillatory dynamic tests and steady-shear measurements. To identify the linear viscoelastic regime, we first conducted dynamic strain sweeps at a frequency of 1Hz. The response of the system was in general linear below strain amplitude of 1. We then carried out frequency sweep measurements in the linear regime by varying the frequency of the applied strain from 100 Hz to  $10^{-3}$ Hz. Steady shear measurements were performed by applying a constant stress and recording the time evolution of the strain and of the shear rates until they reach their steady state values. All measurements are perfectly reproducible over a period of several days irrespective of the thermal treatment.

### **I.4 Small Angle X-Ray Scattering**

SAXS measurements were carried out at the high brilliance beamline ID02, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)<sup>[9]</sup>. The optics was used at a fixed wavelength ( $\lambda = 0.1$  nm). A combination of different sample to detector distances was used in order to explore a wide  $q$ -range, spanning from  $10^{-2}$  nm<sup>-1</sup> up to 5 nm<sup>-1</sup>, where  $q = (4\pi n / \lambda) \sin(\theta / 2)$ ,  $\theta$  being

the scattering angle and  $n$  the refracting index of the medium ( $n \approx 1$  in air). The SAXS detector was a high sensitivity fiber-optic coupled CCD (FReLoN) placed in an evacuated flight tube. The incident and transmitted intensities were simultaneously recorded. The two dimensional SAXS patterns were normalized to an absolute scale using lupolene standard and azimuthally averaged to obtain the differential scattering cross section per unit volume,  $I(q)$ . The spatial resolution of the measurements is  $q = 7.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ . Solutions were loaded in sealed quartz capillaries ( $\approx 1.5 \text{ mm}$  diameter) placed inside a Mettler-Toledo heating stage (FP85, driven by the cryogenic FP90 controller). Temperature was varied over the range 30-120°C. The solutions in the concentration range  $C \leq 0.01 \text{ g/g}$  were measured using a temperature-controlled flow through capillary (diameter  $\approx 2 \text{ mm}$ ), allowing for a reliable background subtraction as sample and solvent scattering can then be measured in the same conditions.

## I.5 Theoretical modeling of SAXS data

The normalized intensity scattered by a suspension of identical particles is given by <sup>[10]</sup> :

$$I(q) = N_p P(q) S(q) \quad (1)$$

where  $N_p$  is the number density of scattering particles,  $P(q)$  is the single particle scattering function describing the shape of the particles (form factor), and  $S(q)$  is the structure factor describing inter-particle interactions. For a relatively dilute suspension,  $S(q) \approx 1$  and  $I(q)$  is governed by the shape of the scattering objects.

Several models have been proposed to calculate the form factors of block copolymer micelles <sup>[11] [12]</sup>. In the following we describe the scattering amplitude of micelles using a spherical core-shell model. The core (radius  $R_C$ ) is assumed to consist of pure PS without PLMA and oil and to have a constant radial density distribution. The shell is a diffuse layer of PLMA in oil and to have a constant radial density distribution. The shell is a diffuse layer of PLMA in oil. The radial dependence of the electronic density of the shell can be described using a hyperbolic function combined with a finite cutoff that expresses the finite length of the chains <sup>[13]</sup>. In our case, it is interesting to note that the electronic densities of the PLMA and the oil are very close so that the shell contributes only weakly to the overall scattered intensity. This led us to describe the shell as an effective uniform corona of thickness  $t$  with a constant electronic density  $\rho_S^e$ . The advantage of this approximation is to reduce the number of fitting parameters. The form factor of such a core-shell uniform micelle can then be

expressed in terms of the scattering amplitudes of two spheres of radii  $R_c$  (the core radius) and  $R_m = R_c + t$  (the micelle radius) <sup>[10]</sup>:

$$P_0(q) = \frac{16\pi^2}{9} \left[ (\rho_S^e - \rho_O^e) R_m^3 F(qR_m) + (\rho_C^e - \rho_S^e) R_C^3 F(qR_C) \right]^2 \quad (2)$$

$\rho_i^e$  denotes the scattering length density of the core ( $\rho_C^e$ ), shell ( $\rho_S^e$ ) and oil ( $\rho_O^e$ ).  $F(qR_i)$  is the scattering amplitude of a spherical-like object of radius  $R_i$  <sup>[10]</sup>:

$$F(qR_i) = \frac{3(\sin(qR_i) - qR_i \cos(qR_i))}{(qR_i)^3} \quad (3)$$

Expression (2) gives the scattering intensity of a rigid core-shell particle. For the case of block copolymer micelles there is an additional contribution at high wave-vectors which is due to the fluctuations of the mobile PLMA chains inside the shell. This intra-corona contribution is well reproduced by the Beaucage function <sup>[13]</sup> or alternatively by an Ornstein-Zernike type term <sup>[14][15]</sup>. Finally the resulting expression for the form factor of core-shell micelles is:

$$P(q) = P_0(q) + \frac{I_o}{(1 + q^2 \zeta^2)^d} \quad (4)$$

where  $d$  is the fractal dimension of the chains and  $\zeta$  characterizes the length scale of chain density fluctuations inside the corona.

In real systems, the scattering objects have a finite size distribution, and the resulting  $I(q)$  in the non-interacting case is given by:

$$I(q) = N_P \int_0^\infty P(q, R) f(R) dR \quad (5)$$

where  $f(R)$  characterizes the polydispersity. In the following we used a Schulz size distribution function of the form <sup>[16]</sup>:

$$f(R) = \left( \frac{Z+1}{R_m} \right)^{Z+1} \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} \exp\left( -\frac{Z+1}{R_m} R \right) \quad (6)$$

with  $Z = 1/(1-p^2)$ ,  $p$  being the polydispersity and  $R_m$  the mean size.

As the number density of micelles in solutions increases, interactions between micelles are no longer negligible and  $S(q) \neq 1$ . We found that the structure factor can be modeled using the structure factor of interacting hard spheres within the Percus-Yevick approximation <sup>[17]</sup>. Only one parameter is needed, that is the effective volume fraction:

$$\Phi = \frac{\pi}{6} N_P R_{HS}^3 \quad (7)$$

where  $R_{HS}$  is the effective hard sphere diameter of the micelles.

Experimental SAXS data were fitted to the spherical core-shell form factor and hard sphere structure factor presented above using the different functions implemented in the BHplot program freely available from ESRF <sup>[18]</sup>.

## II. Results

### II.1 Form factor of micelles at room temperature

PLMA-b-PS-b-PLMA block copolymers in a selective solvent for the end-blocks are expected to form core-shell micelles comprising a PS core and a PLMA/oil corona. To characterize the shape and the size of the micelles we have carried out SAXS experiments at very low polymer concentrations in the absence of interactions between micelles. After normalization by the polymer volume fraction ( $\phi$ ), the intensity profiles represent the form factor of the micelles.

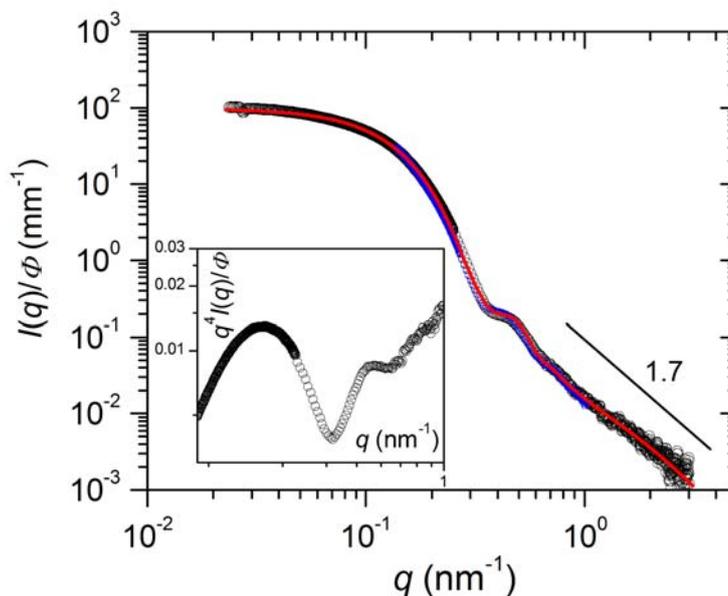


Figure 1 : Experimental form factor of PLMA-PS-PLMA micelles in oil and fits to the uniform core-shell model. (○:  $C = 0.01$  g/g; the solution is prepared individually using the co-solvent method; ○:  $C = 0.005$  g/g; the solution is prepared by dilution of a concentrated stock solution; —: fit to core-shell model).

Figure 1 shows the data obtained for two dilute solutions of PLMA-b-PS-b-PLMA in paraffinic oil at room temperature ( $T=25^\circ\text{C}$ ). One solution ( $C = 0.01 \text{ g/g}$ ) was prepared individually using the co-solvent method described in the previous section, while the other ( $C = 5 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ ) was obtained by dilution of a concentrated solution ( $C = 0.075 \text{ g/g}$ ). The data obtained for the two solutions cannot be distinguished. This shows that the micelles are kinetically frozen and the formation of micelles is independent of the details of preparation.

The form factors shown in figure 1 have the characteristic shape expected for spherical core-shell micelles. In view of the electronic densities reported in Table 1, we argue that the main contribution to the intensity is due to the scattering from the core. In this condition the position of the first minimum around  $q \cong 4 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  provides an estimate of the core radius  $R_C$ . The inset is a Porod plot of the form factor. In this representation,  $q^4 I(q)/\Phi$  approaches a plateau value at large  $q$ , supporting the existence of a sharp interface between the core and the diffuse shell. At higher  $q$  ( $q > 0.7 \text{ nm}^{-1}$ ),  $I(q)$  deviates from the  $q^{-4}$  variation and shows a clear power law dependence. This high- $q$  variation is related to the fluctuations of the polymer chains inside the corona. It is very close to that expected for swollen polymer chains in good solvent<sup>[19]</sup>,  $I(q) \approx q^{-1.7}$ .

We have analyzed the data shown in figure 1 using the core-shell model described in section 2.3. Our fitting procedure involves a number of free parameters: the core radius ( $R_C$ ), the shell thickness ( $t$ ), the electronic densities of the core ( $\rho_C^e$ ), of the oil ( $\rho_O^e$ ) and of the shell ( $\rho_S^e$ ), the polydispersity index ( $p$ ), and the length of density fluctuations inside the corona ( $\zeta$ ). Figure 1 shows that the core-shell model well describes the experimental data over the whole range of wave-vectors. Table 2 presents the values of the fitting parameters. The electronic density of the core and that of the solvent are extremely close to the theoretical values calculated for polystyrene and oil in Table 1. The electronic density of the shell is comparable to that of oil, which confirms that the scattering intensity is dominated by the contribution from the polystyrene core. This suggests that the electronic density of poly(lauryl methacrylate) must be very close to that of oil. There is a slight discrepancy with the value reported in Table 1, but the latter is probably not very precise due to some indeterminacy in the value of the specific gravity of poly(lauryl methacrylate). We find for the radius of the core at room temperature  $R_C = 12.0 \text{ nm}$ . The thickness of the shell is  $t = 10.1 \text{ nm}$ . However this value is probably not very accurate since the contrast of the shell is weak and the model does not account for the non-uniform distribution of segments inside the shell.

## II.2 Structure factor of solutions at room temperature

We have calculated the structure factors of concentrated solutions by dividing the total intensity by the form factor measured at low dilution according to relation (1). While this procedure holds perfectly for rigid particles, it may be incorrect for the case of soft and deformable particles like micelles that can change their size and shape at high concentrations<sup>[13]</sup>. It is interesting to emphasize that in our problem the scattered intensity is dominated by the contribution of the rigid cores, so that the possible deformability of the shells will not affect the determination of the structure factors. Figure 2 shows structure factors obtained at different concentrations. The shape of the structure factors reflects the existence of correlations between the micelles. As the concentration becomes larger, the maximum of the first correlation peak increases and its position moves to higher wave-vectors reflecting the fact that the particles are more and more correlated and that they become closer and closer. The position of the first correlation peak,  $q^*$ , increases with concentration as:  $q^* \approx C^{1/3}$ , up to  $C \cong 0.125$  g/g, which shows that the overall size of the micelles do not change significantly in this regime of concentration. Only at higher concentrations,  $q^*$  slightly deviate from this relation.

Figure 2 also shows the results of the fits to the hard sphere structure factor in the Percus-Yevick approximation. The model represents very well the experimental data over the entire range of accessible wave-vectors, including at low wave-vectors, showing that interactions other than the hard sphere repulsion are absent in this regime of concentration. The fits give access to the values of the effective hard sphere volume fraction,  $\Phi_{\text{HS}}$ .  $\Phi_{\text{HS}}$  is proportional to the concentration,  $\Phi_{\text{HS}} = k_{\text{HS}}C$  with  $k_{\text{HS}} = 3.1$  up to  $C \cong 0.125$  g/g. At the highest concentrations accessible,  $k_{\text{HS}}$ , slightly decreases, which may be attributed to a change of size of the micelles. The effect remains relatively small however ( $\delta\Phi/\Phi \leq 15\%$ ).

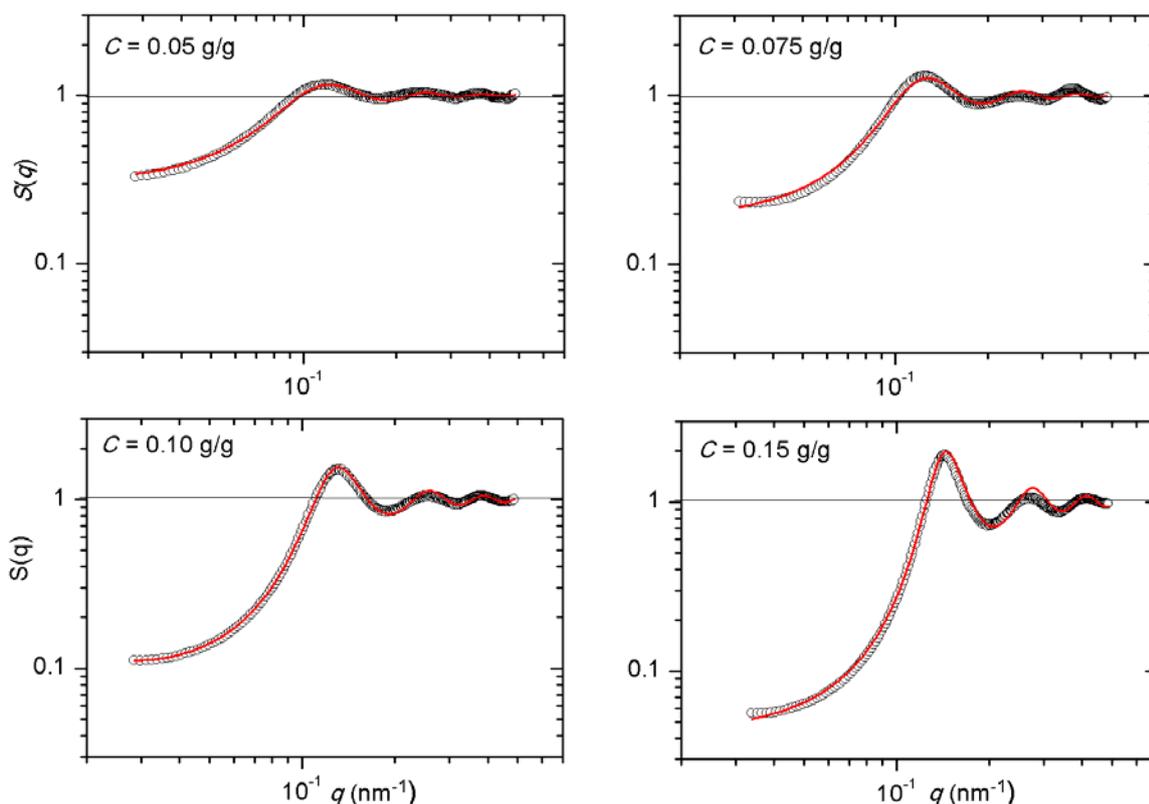


Figure 2 : Experimental structure factor of micellar solutions at room temperature ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and fits to the structure factor of hard spheres in the Percus-Yevick approximation. The volume fractions indicated in the inset are the hard sphere volume fractions given by the fit.

## II.3 Role of temperature

### II.3.1. Form factor versus temperature

We carried out systematic SAXS experiments as a function of temperature in order to characterize the evolution of the structure of the micelles with temperature. Figure 3 shows the variations of the scattered intensity for  $T$  varying over a wide range of temperatures. For clarity the results for  $0\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  are shown in the main graph while those for  $T \geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  are plotted in the inset. We use the Porod representation which has the advantage of highlighting the changes that takes place when the temperature varies. The different curves have the same characteristic shape with the high- $q$  plateau indicative of a sharp interface between the core and the shell. However there are significant differences that deserve further attention. In the range  $0\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the position of the minimum in the SAXS curves moves to higher  $q$  when  $T$  increases, indicating that the radius of the core decreases. On the

contrary, the curves for  $T = 80, 100$  and  $120$  °C are perfectly superimposed suggesting that the structure of the micelles does not change above  $80$  °C.

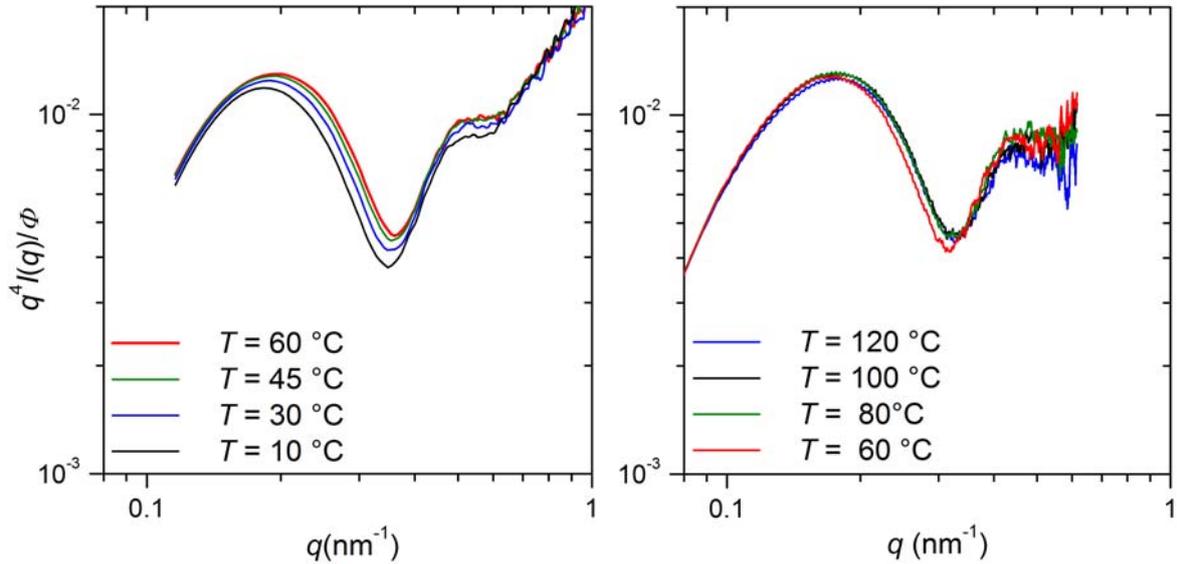


Figure 3 : Porod plots of the form factors of PLMA-PS-PLMA micelles in oil as a function of temperature ( $C = 0.005$  g/g).

To quantify the evolution of structure of the micelles with the temperature we have fitted the scattering profiles measured at different temperatures to the core-shell model already used in the previous paragraph. The agreement between the model and the experimental data is quite good for all the temperatures investigated. In figure 4a, we have plotted the values of the core radius  $R_C$  obtained from the fits as a function of temperature.  $R_C$  decreases up to  $80$  °C after which it remains approximately constant.

### II.3.2. Structure factor versus temperature

We have determined the structure factors of the micellar solutions as a function of temperature using the procedure already used in section 2.2. They exhibit the same shape as in figure 3 except that the intensity of the first correlation peak increases and that its position shifts to lower wave-vectors when the temperature is increased. The experimental structure factors can be well fitted to the hard sphere structure factor in the Percus-Yevick approximation allowing for the determination of the effective hard sphere volume fraction  $\Phi_{HS}$ . Figure 4b shows the variations of  $\Phi_{HS}$  with temperature for the case  $C = 0.10$  g/g;

similar variations are obtained for the other concentrations. We observe that  $\Phi_{HS}$  increases rapidly up to  $T = 80$  °C and slowly at higher temperatures. The variations of  $\Phi_{HS}$  with temperature are directly connected to the swelling of the micelles.

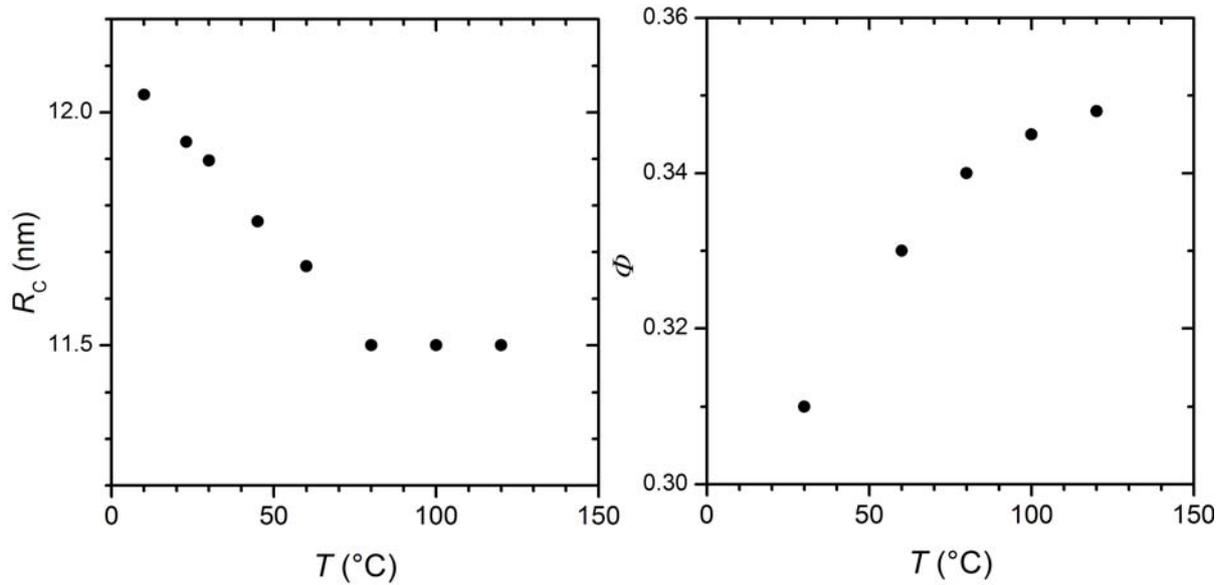


Figure 4 : (a) Variations of the core radius of micelles versus temperature. (b) Variations of the effective hard sphere volume fraction versus temperature ( $C = 0.10$  g/g).

## II.4 Rheology

### II.4.1. Viscosity measurements

We have characterized the rheological properties of the micellar solutions over a wide range of concentration using systematic oscillatory and steady-flow test measurements. At low concentration, solutions behave essentially like viscous liquids with low elasticity. Figure 5 shows the variations of  $\eta^*(\omega)$  (oscillatory test) and/or  $\eta(\dot{\gamma})$  (steady flow) at a temperature of 20 °C when the concentration is varied from  $C = 0.01$  g/g to  $C = 0.16$  g/g. Both types of measurements yield similar results with very good accuracy (<2%). For the lowest concentrations investigated, the viscosity is constant over the entire frequency/shear rate

window accessible. This is indicative of Newtonian behaviour. When the concentration increases, the viscosity remains constant at low frequencies and low shear rates but shear-thinning appears at higher  $\omega$  and  $\dot{\gamma}$  values. We define the low-shear viscosity  $\eta_0$  as the value of the viscosity at the Newtonian plateau. The onset of shear-thinning progressively shifts to lower frequency/shear rate values as the concentration is increased. Above a concentration  $C_m$  the low-shear viscosity can no longer be defined. Solutions have a gel-like texture and exhibit viscoelastic properties with  $G'(\omega)$  becoming comparable to  $G''(\omega)$ . The cross-over from viscous to gel-like behaviour occurs in a narrow range of concentration around  $C_m = 0.170 \pm 0.005$  g/g. In the present work we focus on the so-called dilute regime for  $C < C_m$ . The concentrated regime for  $C > C_m$  will be studied in a forthcoming paper.

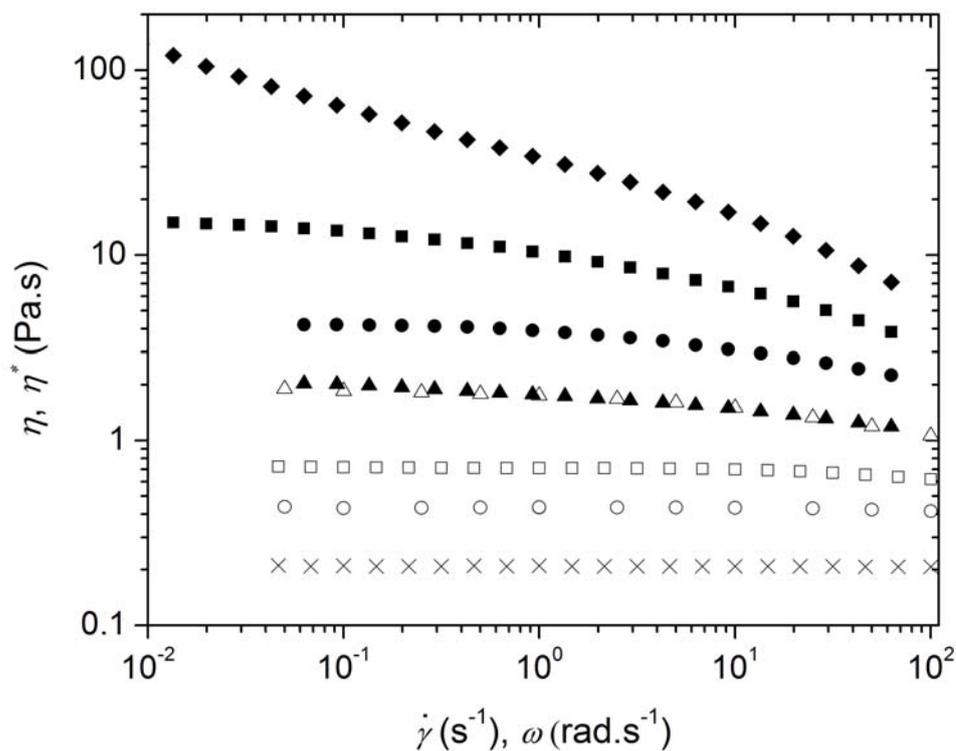


Figure 5 : Variations of the viscosity ( $\eta$ ; full symbols) and of the complex viscosity ( $\eta^*$ ; open symbols) versus the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) and the angular frequency ( $\omega$ ) for different concentrations. From bottom to top:  $C = 0.01$  g/g;  $0.05$  g/g;  $0.075$  g/g;  $0.10$  g/g;  $0.125$  g/g;  $0.16$  g/g;  $0.175$  g/g. Note the absence of Newtonian plateau for  $C = 0.175$  g/g.

#### II.4.2. Variations of the low-shear viscosity with concentration

In the following we characterize the rheology of the solutions by the relative low-shear viscosity:  $\eta_r = \eta_0/\eta_s$ , where  $\eta_0$  is the low-shear viscosity and  $\eta_s$  is the viscosity of the solvent. In figure 6, we plot the variations of  $\eta_r$  against concentration at room temperature. The relative viscosity first increases slowly with concentration before increasing sharply when  $C$  approaches  $C_m$ . At very low concentrations (see the inset), the relative viscosity first increases linearly with concentration before exhibiting a slight upward curvature at large concentration.

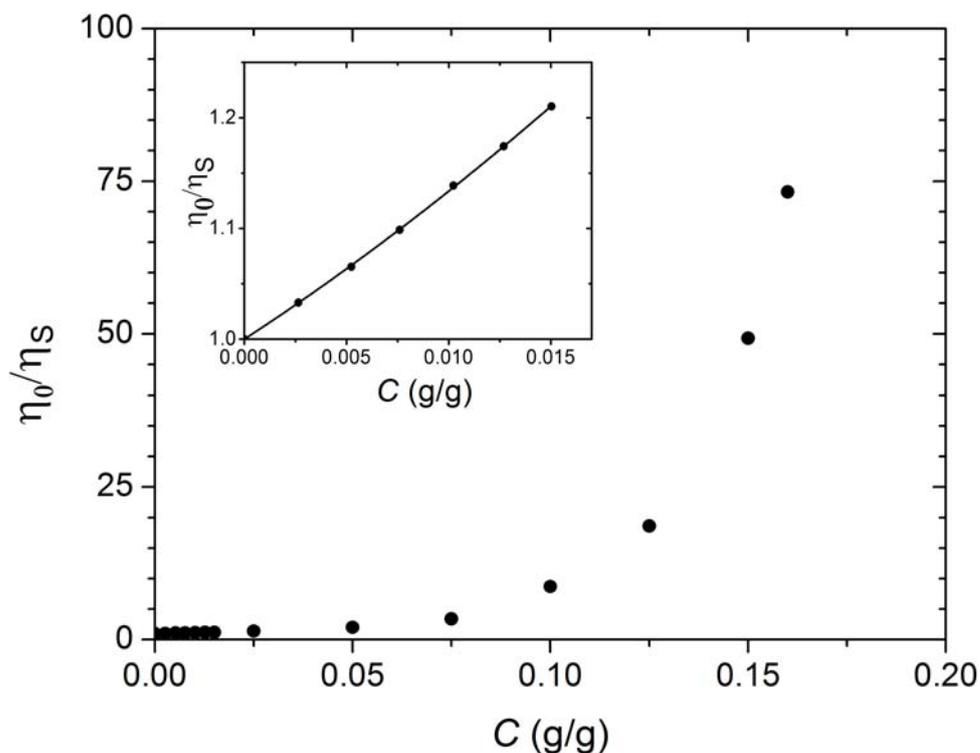


Figure 6 : Variations of the relative low-shear viscosity of micellar solutions versus concentration ( $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ ). The data for low concentrations are shown in the inset; the continuous line represents the fit to a quadratic function.

### II.4.3. Variations of the low-shear viscosity with temperature

In figure 7, we present the variations of the relative low-shear viscosity as a function of temperature in the range  $0\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . For all the concentrations studied, we observe that the viscosity increases steadily up to  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Above this temperature, the increase of the viscosity is much lower. The interesting result here is that this behaviour is related to the swelling behaviour of the micelles that have just been presented (see figure 4).

In figure 8, we have plotted the variations of the specific viscosity:  $\eta_r = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$  against concentration for  $0\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  in logarithmic scale. In this representation the different data collapse on straight lines over the whole range of concentrations indicating that the variations of the specific viscosity with concentration can be well described by exponential functions.

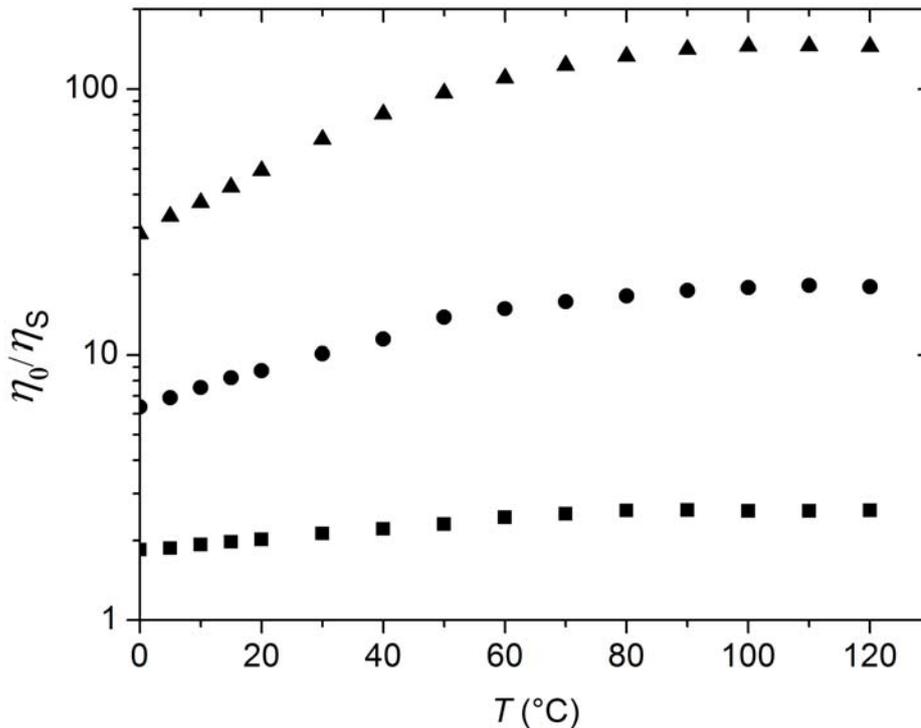


Figure 7 : Variations of the relative low-shear viscosity versus temperature for  $C = 0.05\text{ g/g}$ ,  $0.10\text{ g/g}$  and  $0.15\text{ g/g}$  (from top to bottom).

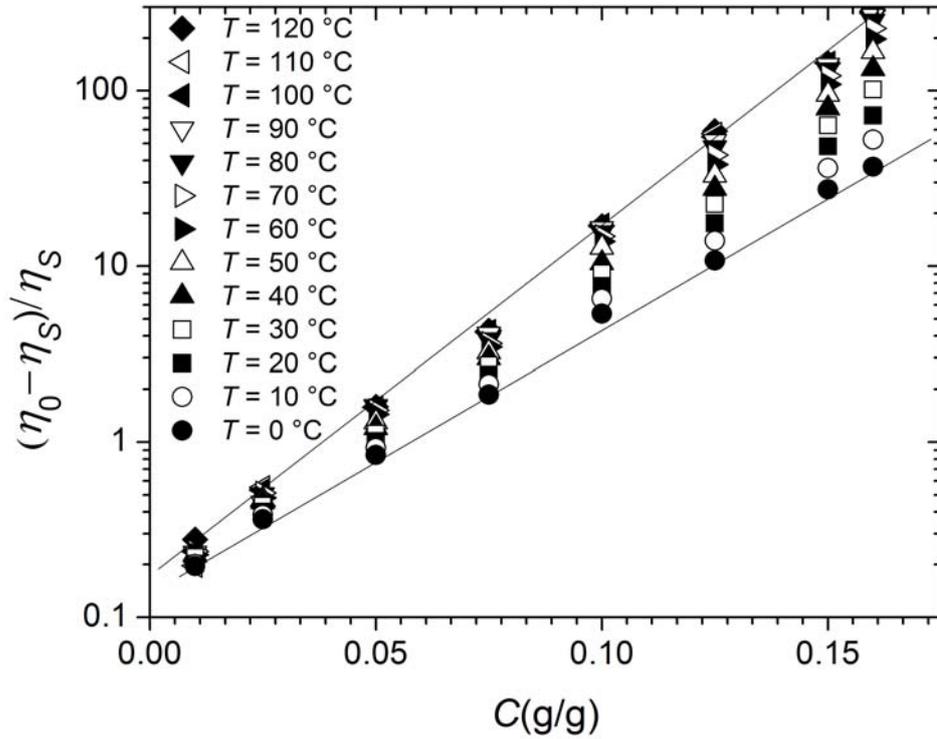


Figure 8 : Variations of the specific viscosity versus concentration for different temperatures.

#### II.4.4. Determination of the hydrodynamic volume fraction

To go further and rationalize the variations of the viscosity with concentration and temperature, it is useful to introduce the effective hydrodynamic volume fraction which characterizes the contribution of the micelles to viscous dissipation. We consider that the hydrodynamic volume fraction,  $\Phi_h$ , and the mass concentration,  $C$ , are related through a relation of the form:  $\Phi_h = k(T, C) C$ . The proportionality coefficient,  $k(T, C)$ , is a function of the concentration and temperature. If we further assume that the structure of the micelles does not vary with concentration, we can simply determine  $k(T)$  from the variations of the viscosity in the limit  $C \rightarrow 0$ . Indeed as shown in the inset of figure 6, the variations of the relative viscosity of dilute solutions can be fitted to a quadratic expression of the form at every temperature:

$$\frac{\eta_0}{\eta_S} = 1 + \alpha_1(T)C + \alpha_2(T)C^2 \quad , \quad (8)$$

where the coefficients  $\alpha_1(T)$  and  $\alpha_2(T)$  are the experimental fitting parameters. Similarly the relative viscosity of a dilute colloidal suspension varies with volume fraction as:

$$\frac{\eta_0}{\eta_S} = 1 + \frac{5}{2} \Phi_h + \gamma \Phi_h^2, \quad (9)$$

The coefficient  $5/2$  results directly from the Einstein law and the second order coefficient  $\gamma$  depends on the nature of the interparticle interactions. For Brownian hard spheres interacting through hydrodynamic interactions only,  $\gamma$  is expected to be equal to 6.2<sup>[20]</sup>. Larger values are generally indicative of the presence of attractive interactions<sup>[21]</sup>. A direct comparison between the first and second order terms in the right-hand sides of (8) and (9) yields the values of  $k(T) = 2\alpha_1(T)/5$  and  $\gamma(T) = [25\alpha_2(T)/4\alpha_1^2(T)]$ . We have applied the above procedure to determine the effective hydrodynamic volume fraction of micellar solutions over a wide range of concentrations and temperatures. The results will be used in section 3.3 to rationalize the variations of the low-shear viscosity when the temperature and concentrations are varied. Another important result is the fact that  $\gamma$  is always comparable to the value expected for Brownian hard spheres.

### III. Discussion

#### III.1 Relation between micellar structure and block copolymer architecture

The PLMA-PS-PLMA block copolymers considered in this study self-assemble into spherical core-shell micelles when they are dispersed in a selective solvent for the end-blocks. Combining systematic SAXS and rheology experiments, we have obtained rich information about the structure of individual micelles, their swelling behaviour with temperature and the effective potential that account for inter-particle interactions at finite concentrations. It is interesting to discuss these results in relation with the molecular architecture of the copolymer chains.

### III.1.1. Micelle structure

The structure of individual micelles has been characterized using several geometrical parameters. The core radius,  $R_C$  ( $\cong 12$  nm), has been obtained from the analysis of the form factor measured in SAXS experiments. Similarly the micellar radius,  $R_m$  ( $\cong 22$  nm at 25 °C), is the sum of the core radius and of the thickness of the impenetrable shell. The hydrodynamic radius,  $R_h$  ( $\cong 28$  nm), has been determined using dynamic light scattering and viscosity measurements in the low  $C$  limit. Finally the effective hard sphere radius  $R_{HS}$  ( $\cong 24$  nm) results from the description of the experimental structure factor using a hard sphere potential. We note that the micellar radius  $R_m$  is comparable to  $R_{HS}$  but smaller than  $R_h$ . The discrepancy is small but slightly above the experimental uncertainties ( $\cong 2$  nm). This is probably due to the fact that the uniform core-shell model used to describe the experimental form factors does not perfectly capture the diffuse and fuzzy structure of the PLMA/oil shell. The moderate polydispersity of the copolymer chains can also contribute to increase the hydrodynamic radius  $R_h$  with respect to the micellar radius  $R_m$  since long dangling PLMA blocks protruding outside the shell, which are hardly detected by SAXS, slow down the motion of the micelles yielding a larger  $R_h$  value.

### III.1.2. Swelling behaviour

The temperature behaviour of the micelles is another important issue in this work. When the temperature is increased, the overall sizes of the micelles (i.e.  $R_m$ ,  $R_{HS}$  and  $R_h$ ) become larger revealing that the micelles swell. Interestingly the increase of the micelle size is accompanied by a decrease of the core radius  $R_C$ . The changes take place over a wide range of temperature typically up to  $T = 80$  °C. These results indicate that there exists a thin interfacial layer at the boundary between the pure PS core and the shell, which progressively solubilises as the temperature grows. To rationalize these results we have to come back to the peculiar architecture of the copolymer chains. Due to the synthesis protocol, a fraction of the styrene units are mixed with lauryl methacrylate leading to the existence of a composition gradient in the end-blocks. Following the pioneering work of Hashimoto and coworkers <sup>[22]</sup>, it is convenient to distinguish two types of mixing namely “domain boundary mixing” and “mixing-in domain”. In the former, the mixing of A and B is localized at the interface

between block A and block A/B while in the latter mixing occurs over the entire A/B block. These two types of gradient copolymers are known to have different properties both in bulk <sup>[23]</sup> and in selective solvent <sup>[14][24]</sup>. The swelling behaviour of PLMA-PS-PLMA micelles suggests that the gradient in this system corresponds to the boundary mixing situation, the local concentration of styrene being the largest near the interface. This result is in good agreement with independent characterization of the gradient in bulk <sup>[8]</sup>. With this interpretation of the form factor, we can estimate the number of copolymer chains per micelle, i.e. the aggregation number  $P$ :

$$P = \frac{4\pi R_C^3}{3M_{PS}N_A\rho_{PS}}$$

Where  $R_C$ ,  $N_A$ ,  $\rho_{PS}$  and  $M_{PS}$  denote respectively the core radius, the Avogadro number, the specific density and the molecular weight of the polystyrene block that participates to the core. In view of the results above, it is legitimate to assume that at high temperature (where  $R_C = 11.5$  nm), the gradient composition zone is entirely solubilised so that the core consists of pure polystyrene ( $M_{PS} = 41$  kg/mole). We then find that each micelle contains about 110 chains.

### III.1.3. Micellar interactions

The structure factors of interacting micelles can be described using the Percus-Yevick structure factor for hard sphere suspensions. This result contrasts with the case of micelles formed from very asymmetric copolymers which have been shown to develop star-like interactions with a long range <sup>[25]</sup>. In principle the interaction potential between micelles can be tuned continuously between hard sphere-like and star-like behaviour by changing the block copolymer composition and architecture <sup>[26]</sup>. The hard sphere colloidal behaviour of the PLMA-PS-PLMA micelles studied in this paper is associated with the nearly symmetric structure of the copolymer and to the high value of the aggregation number. Finally it is interesting to note that crystallization never occurs even at concentrations higher than  $C_m$  (data not shown). The absence of crystal formation may have at least two origins: the inherent polydispersity of the copolymer chains which contributes to the polydispersity of the micelles and the large value of the aggregation number <sup>[25]</sup>.

### III.2 Generic description of the viscosity of PLMA-PS-PLMA micelles

The variations of the low-shear viscosity presented in figure 6 exhibit all the hallmarks of colloidal behaviour, i.e. a moderate increase at low concentration followed by a sharp rise near  $C_m$ . Quantitatively there is yet an important difference between our system and hard sphere colloids. Indeed while the viscosity of hard sphere suspensions follows an exponential variation at low volume fraction before diverging as a power-law near  $C_m$ <sup>[27]</sup>, that of micellar solutions exhibits a softer increase with the specific viscosity varying exponentially up to the highest concentration investigated. Such an exponential dependence of the viscosity on concentration has already been reported in colloidal suspensions of silica or acrylic latex in aqueous gelatine<sup>[28]</sup>. Gelatin adsorbs on the particles forming a soft and deformable adsorbed layer akin to the polymer shell of micelles. Dendrimers in good solvent also have viscosities that increase approximately exponentially over a wide range of concentration and molecular weights<sup>[29]</sup>.

This suggests that it is not correct to think of these systems in terms of simple incompressible hard spheres. Indeed we have found some indications that the corona of micelles shrink at high concentrations because of osmotic effects. The linear relation between  $C$  and  $\Phi_h$ , which is measured at very low concentrations, may overestimate the hydrodynamic volume fraction when the concentration approaches  $C_m$ . A similar issue has been discussed earlier in star polymer solutions<sup>[13]</sup>, in hairy silica particles<sup>[30]</sup>, and in polyelectrolyte microgel suspensions<sup>[31]</sup>.

To rationalize the variations of the viscosity with temperature and concentration, we have plotted the variations of the relative viscosity of the micellar solutions measured over a wide range of concentrations and temperatures against the hydrodynamic volume fraction determined from the rheology study (figure 9). Interestingly, all the data collapse on a single master curve. For comparison we have also reproduced the data obtained for PMMA spheres in decalin which appear to be a good model of hard sphere suspensions<sup>[32]</sup> and for 1-4 polybutadiene star polymers in decane<sup>[33]</sup>. We observe that the increase of the viscosity of the 32 arm star solutions at high concentration is much softer than for all the other systems. Since star polymers and micelles can be viewed as soft objects that combine similar polymeric and colloidal features, it is interesting to compare their viscosity behaviour. The variations of the viscosity of the 128 arm stars are very close to those of our micelles. This is because the outer layer of stars and micelles involve a large number of polymer chains (128 for star polymers,

about 220 for our micelles) making the interaction potential very steep and close to that of hard spheres.

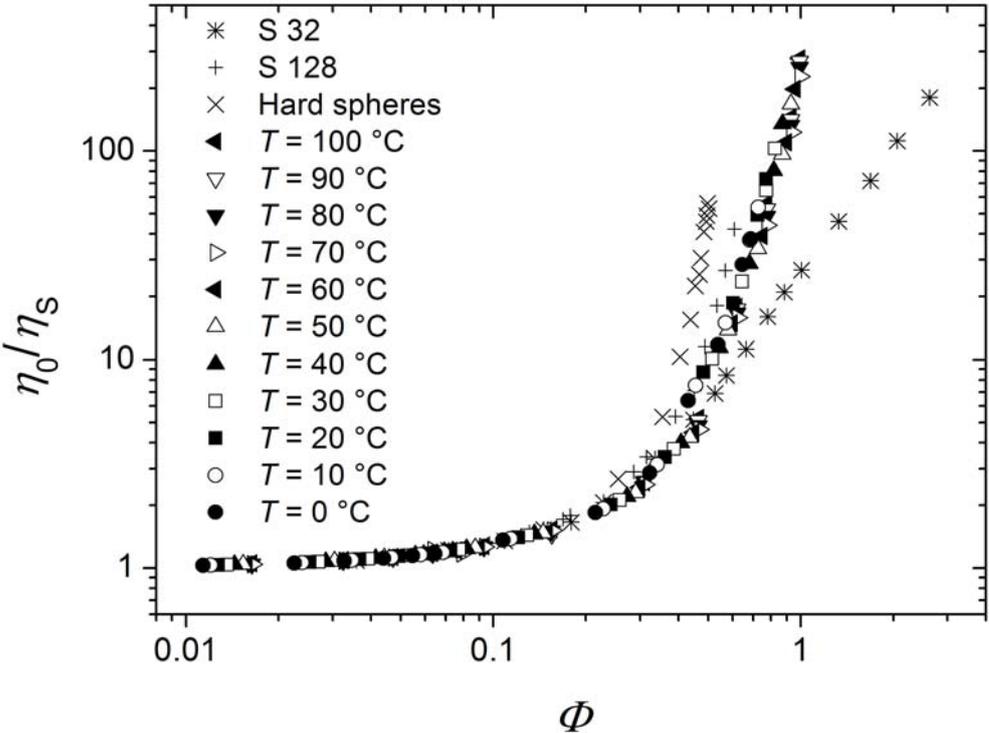


Figure 9 : Master curve giving the variations of the relative low-shear viscosity of micellar solutions when the concentration and the temperature are varied. The master curve is compared to data obtained for PMMA spheres in decalin<sup>Ref</sup> (x) and 1-4 polybutadiene multiarm star polymers in decane<sup>Ref</sup> (\*: 32 arms; +: 128 arms).

	wt% <sup>a)</sup>	$\phi$ <sup>b)</sup>	$\delta$ (J <sup>1/2</sup> /cm <sup>3/2</sup> ) <sup>c)</sup>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>d)</sup>	$\rho^e$ (e/nm <sup>3</sup> ) <sup>e)</sup>
S	0.52 (0.34)	0.50	18.4	1.05	345
LMA	0.48	0.50	16.9	0.93	
oil			16.8	0.87	

Table 1: Properties of PLMA-PS-PLMA block copolymers and selective oil used in the experiments. a) Weight fraction of S and LMA determined from 1H NMR; b) Volume fraction of S and LMA calculated from the weight fractions and the densities. c) Values of the solubility parameters calculated using the Van Krevelen group method [34]. d) The densities of polystyrene and poly(lauryl methacrylate) are taken from reference [35]; the density of oil was measured. e) Electronic densities calculated from the molar volumes and the densities.

$R_C$ (nm)	$R_m$ (nm)	$\rho_C^e$ (e/nm <sup>3</sup> )	$\rho_S^e$ (e/nm <sup>3</sup> )	$\rho_0^e$ (e/nm <sup>3</sup> )	$\zeta$	$d$
12.0	22.1	343	282	286		1.7

Table 2: Values of the parameters used to fit the experimental form factor to the core-shell form factor.

- [1] Alexandridis, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier Science B. V.; Amsterdam, 2000.
- [2] Hamley, I. W. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd; Chichester, 2005.
- [3] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*; Wiley Interscience; New-York; 1998.
- [4] Abbas, S.; Li, Z.; Hassan, H.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4048-4052.
- [5] Bang, J.; Jain, S.; Li, Z.; Lodge, T. P.; Pedersen, J. S.; Kesselman, E.; Talmon, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1199-1208.
- [6] Callais, P.; Schmidt, S.; Macy, N. in *Proceedings of the Powertrain & Fluid Systems Conference* **2004**, SAE International, 04FFL-54.
- [7] (a) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5939. (b) Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2481-2486.
- [8] Merlet, N., Doctoral Thesis, Université Pierre et Marie Curie, **2008**.
- [9] Narayanan, T.; Diat, O.; Boesecke, P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2001**, *A467*, 1005-1009.
- [10] Narayanan, T. in *Synchrotron small-angle X-ray scattering, in Soft Matter: Scattering, Imaging and Manipulation*, Vol III, Eds. R. Borsali and R. Pecora, Springer, 2008.
- [11] Pedersen, J. S. ; Svaneborg, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 158.
- [12] Castelletto, V.; Hamley, I. W. 2002, *7*, 167.
- [13] Laurati, M.; Stellbrink, J.; Lund, R.; Willner, L.; Zaccarelli, E.; Richter, D. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 041503.
- [14] Okabe, S.; Seno, K.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Shibayama, M. *Polymer* **2006**, *47*, 7572-7579.
- [15] Schmidt, V.; Di Cola, E.; Giacomelli, C.; Brisson, A. R.; Narayanan, T.; Borsali, R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2195-2202.
- [16] Brumberger, H. *Modern Aspects of Small Angle Scattering*; Kluwer Academic; Dordrecht; 1995.
- [17] Percus, J.K. and Yevick G.J. ; *Phys. Rev. Lett.* **1958**, *110*, 1-13.
- [18] Sztucki, M; Narayanan, T. *Journal of Applied Crystallography* **2007**, *40*, s459–s462.
- [19] Higgins, J. S.; Benoit, H. C.; *Polymers and Neutron Scattering*; Oxford University Press; New-York; 1994.

- [20] (a) Batchelor, G. K. *J. Fluid. Mech.* **1977**, *83*, 97; (b) J. F. Brady; M. Vicic. *J. Rheol.* **1995**, *39*, 545.
- [21] (a) Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C.; Lau, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2996-3005; (b) Grandjean, J.; Mourchid, A. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 041503.
- [22] Hashimoto, H.; Tsukahara, Y.; Tachi, K.; Kawai, H. *Macromolecules* *16*, 648-657.
- [23] Mok, M. M.; Pujari, S.; Burghardt, W. R.; Dettmer, C. M.; Nguyen, S. T.; Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **2008**; *41*, 5818-5829.
- [24] Okabe, S.; Seno, K.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1592-1597.
- [25] Laurati, M.; Stellbrink, J.; Rother, G.; Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 195504.
- [26] Stellbrink, J.; Rother, G.; Laurati, M.; Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S3821-S3834.
- [27] Meeker, S. P.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 5718 – 5722.
- [28] Hone, J. H. E. ; Howe, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *251*, 193-199.
- [29] (a) Uppuluri, S.; Keinath, S. E.; Tomalia, D. A.; Dvornic, P. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4498-4510. (b) Rietveld, I. B.; Bedeaux, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *235*, 89-92. (c) Bodnár, I.; Silva, A. S.; Deitcher, R. W.; Weisman, N. E.; Kim, Y. H.; Wagner, N. J. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 857.
- [30] Castaing, J.-C.; Allain, C.; Auroy, P.; Auvray, L. *Eur. Phys. J. B.* **1998**, *10*, 61-70.
- [31] Borrega, R.; Cloitre, M.; Betremieux, I. ; Ernst, B. ; Leibler, L. *Europhys. Lett.* **1999**, *47*, 729-735.
- [32] Segrè, P. N.; Pusey, P. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 771 – 774.
- [33] Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Physica B* **2001**, *296*, 184-189.
- [34] Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*; Elsevier; Amsterdam; 1997.
- [35] Rodgers, P. A. *J. Appl. Polymer Sci.* **1993**, *48*, 1061-1080.



## Chapitre 5

### Rhéo-épaississement et gélification sous cisaillement

#### dans le régime intermédiaire

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le régime dilué ( $C < C_m$ ), où le comportement des solutions est celui de suspensions colloïdales. Nous allons maintenant étudier les solutions du régime intermédiaire. Dans cette gamme de concentration ( $C_m < C < C_g$ ), les solutions sont capables de former des gels sous cisaillement, comportement que nous allons analyser en détail dans ce chapitre.

### I. Gélification par application d'un cisaillement périodique

Historiquement, nous avons découvert le phénomène de gélification sous cisaillement en effectuant des mesures de viscoélasticité par application de sollicitations périodiques. Ceci nous a conduits à une étude approfondie du phénomène, que nous présentons dans cette section.

#### I.1 Préparation des solutions

Le principal problème rencontré dans l'étude qui suit est la mise en place de la solution dans le rhéomètre. En effet, la simple action qui consiste à disposer la solution sur le plan inférieur du rhéomètre modifie ses propriétés rhéologiques et la fait gélifier en partie. La mise en place de la géométrie supérieure, si elle n'est pas suffisamment lente, contribue aussi à modifier les propriétés de la solution. Il est donc primordial de parvenir à préparer la solution dans un état reproductible.

En l'absence de traitement thermique, les propriétés viscoélastiques de la solution relaxent très lentement après le chargement de la solution dans le rhéomètre. Par contre, nous avons

observé qu'un traitement thermique adéquat permet d'obtenir un état de départ reproductible. Le protocole que nous avons utilisé est représenté schématiquement sur la figure 1.

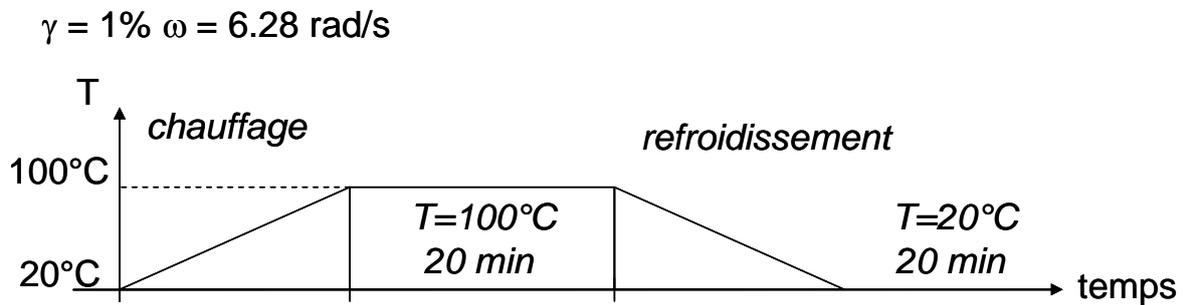


Figure 1 : Protocole de traitement thermique utilisé pour obtenir un état de départ reproductible. Une déformation de 1 % est appliquée à une fréquence de sollicitation de 6.28 rad/s.

La solution est chauffée à  $100^{\circ}\text{C}$  depuis la température ambiante à une vitesse de  $0.1^{\circ}\text{C/s}$ . La température est alors maintenue à  $100^{\circ}\text{C}$  pendant 20 minutes. A la fin de ce palier, la température est abaissée à  $20^{\circ}\text{C}$  toujours à la même vitesse de  $0.1^{\circ}\text{C/s}$ . Il est intéressant de suivre l'évolution des modules viscoélastiques au cours du traitement thermique en fonction de la température, et/ou du temps. Pour cela, il suffit d'appliquer une déformation de faible amplitude, de manière à bien sonder le régime linéaire, à une fréquence donnée. Nous avons choisi une déformation de 1 % à la fréquence de 6.28 rad/s (1 Hz).

Sur la figure 2, nous avons porté l'évolution des modules viscoélastiques d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.19 g/g dans l'huile, après sa mise en place dans le rhéomètre, au cours du traitement thermique que nous venons de décrire. A l'issue de la mise en place, le module élastique est légèrement supérieur au module de perte. Au cours de la montée à  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $G'$  et  $G''$  augmentent significativement, jusqu'à une température de l'ordre de  $60^{\circ}\text{C}$  pour  $G'$  et  $80^{\circ}\text{C}$  pour  $G''$ . Les modules diminuent ensuite de façon monotone jusqu'à  $100^{\circ}\text{C}$ . Il est intéressant de noter que  $G''$  devient supérieur à  $G'$  au voisinage de  $70^{\circ}\text{C}$  et le reste ensuite jusqu'à la température finale de  $100^{\circ}\text{C}$ . L'encart de la figure 2 montre que  $G'$  et  $G''$  continuent à évoluer lentement à cette température et qu'ils atteignent des valeurs stationnaires après environ 20 minutes. Pendant le refroidissement,  $G'$  et  $G''$  suivent des variations assez parallèles, jusqu'à l'état final où  $G''$  est très supérieur à  $G'$ .

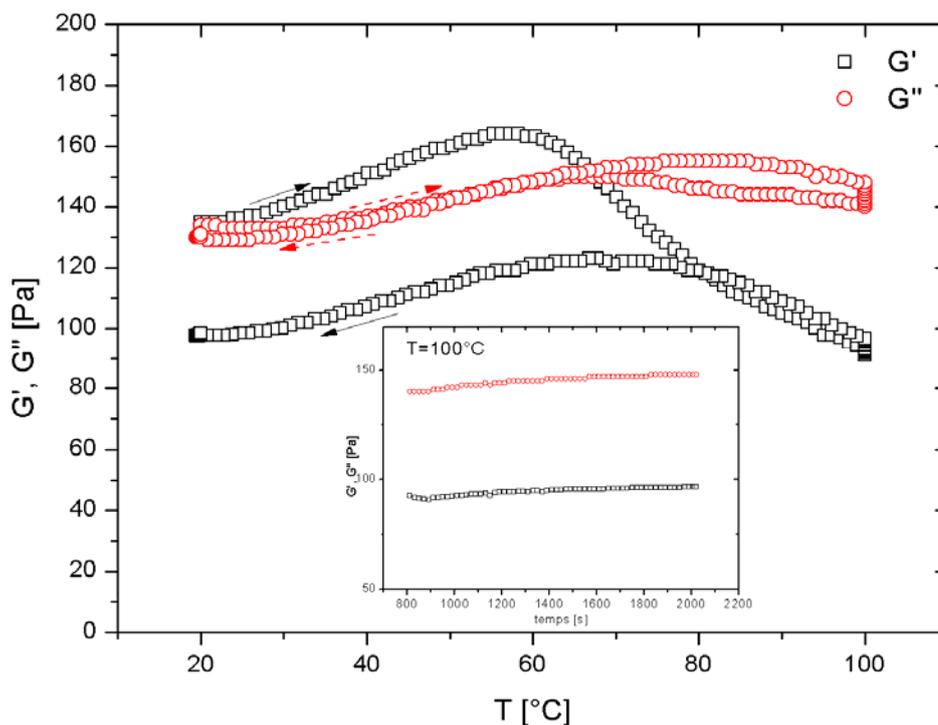


Figure 2 : Evolution des modules viscoélastiques en fonction de la température pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile ( $C = 0.19$  g/g). La déformation appliquée est de 1 %, la fréquence de 6.28 rad/s. Insert : Evolution des modules à 100 °C en fonction du temps.

Ce protocole de recuit permet d'obtenir une très bonne reproductibilité. Nous avons vérifié que les spectres viscoélastiques de solutions ainsi préparées sont parfaitement superposables (à 5 % près) sur tout le domaine de fréquences accessibles (figure 3). D'après cette figure, deux chargements différents de la même solution recuits selon le protocole décrit dans la figure 1, sont identiques puisque leurs propriétés viscoélastiques sont superposables. Nous avons aussi vérifié qu'un deuxième recuit ne change absolument pas le résultat obtenu (résultat non présenté). De même, nous avons augmenté la durée du palier à 100 °C, mais là non plus aucune modification du balayage en fréquence après recuit n'était observable (résultat non présenté).

Ce protocole permet aussi de faire plusieurs expériences de gélification successives (séparées par des recuits de la solution) sans avoir à changer de solution. Nous avons porté ce résultat sur la figure 3 : le balayage en fréquence représenté par des ronds pour  $G'$  et  $G''$  a été effectué après avoir fait gélifier le système et l'avoir recuit. Nous pouvons voir que ce balayage en fréquence est totalement superposable avec celui effectué après le recuit initial.

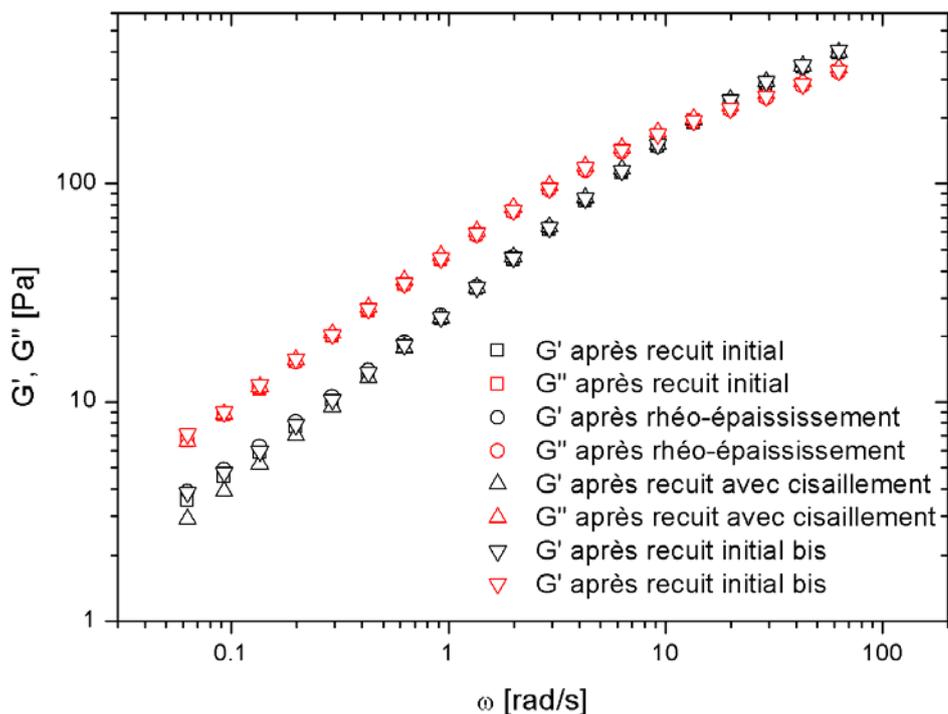


Figure 3 : Comparaison de balayages en fréquence après recuit pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.19 g/g à 20 °C. Les carrés correspondent au balayage en fréquence fait après la mise en place de la solution et recuit. Les ronds correspondent à un balayage en fréquence après gélification de la solution par cisaillement et suivi d'un recuit. Les triangles vers le haut correspondent à un balayage en fréquence après un recuit avec cisaillement ( $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$  à 100 °C pendant 100 s). Les triangles vers le bas correspondent à un balayage en fréquence fait après une nouvelle mise en place de la solution et recuit.

Par ailleurs, nous avons vérifié que l'application d'un écoulement intense ( $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$ ) sur une solution maintenue à 100 °C ne provoque pratiquement aucune modification des propriétés viscoélastiques linéaires (figure 3). Le balayage en fréquence mesuré après le recuit avec cisaillement est celui qui est le plus différent des autres, surtout à basse fréquence. Nous pensons qu'un tel taux de cisaillement appliqué à haute température peut éventuellement modifier les conditions aux bords de la géométrie, voire même faire sortir du produit de l'entrefer, mais l'écart reste très faible.

Enfin, nous pouvons aussi nous interroger sur l'origine des variations des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la température (figure 2). Nous attribuons l'augmentation des modules entre 20 et 70 °C (où ils atteignent leur valeur maximale) au gonflement des micelles qui a été mis en évidence au chapitre 4. Ce gonflement contribue à une augmentation de la fraction volumique des micelles. Or, il a été montré dans d'autres systèmes de particules déformables que les modules dans les régimes concentrés varient très vite avec la fraction volumique <sup>[1]</sup>. La diminution des modules entre 70 et 100 °C est plus difficile à interpréter de façon certaine. Nous pouvons évoquer deux effets : (1) une plus grande flexibilité de la couronne des micelles due à la plus grande mobilité des chaînes ; (2) une diminution des interactions attractives lorsque la température augmente.

## **I.2 Mise en évidence quantitative du phénomène de gélification sous cisaillement**

La figure 4 illustre l'évolution des modules viscoélastiques au cours de la gélification pour une solution de concentration 0.175 g/g, donc appartenant au régime intermédiaire. Le graphique de gauche représente les variations des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence après recuit de la solution.  $G'$  et  $G''$  ont les allures caractéristiques attendues pour les solutions dans le régime intermédiaire. Le graphique central montre l'évolution au cours du temps des modules  $G'$  et  $G''$  lorsqu'une déformation sinusoïdale d'amplitude  $\gamma = 700\%$  à la fréquence 6.28 rad/s est appliquée à la solution. Il est important de noter que les modules présentés sont mesurés à une déformation de 700 % ; ce sont donc des modules non linéaires, différents de ceux discutés jusqu'à présent qui étaient toujours mesurés dans le domaine linéaire. Ceci est une limitation de cette expérience. Nous avons complété ces résultats par des mesures directes des modules linéaires au cours de la gélification (résultat non présenté) et nous avons observé que les tendances et les valeurs obtenues concordent bien dans les deux cas.

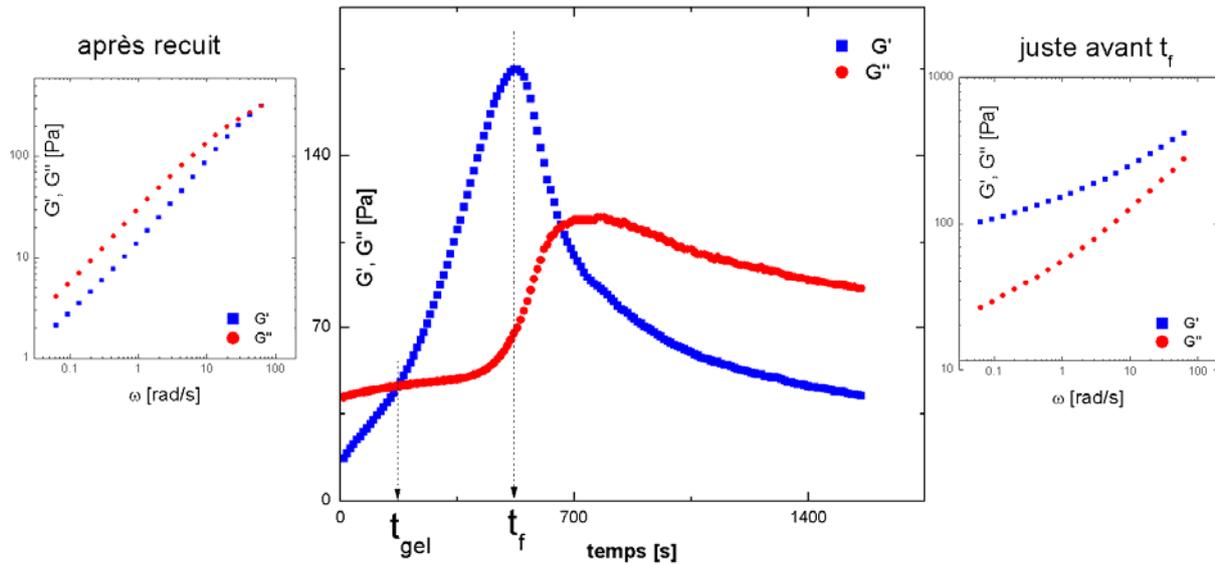


Figure 4 : A gauche : Evolution des modules en fonction de la fréquence ( $\gamma = 1\%$ ) après recuit pour une solution de concentration  $C = 0.175$  g/g dans l'huile à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Au centre : Evolution des modules dans le temps quand une déformation de  $700\%$  à une fréquence de  $6.28$  rad/s est appliquée. A droite : Evolution des modules en fonction de la fréquence ( $\gamma = 1\%$ ) pour une solution de concentration  $C = 0.175$  g/g dans l'huile à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , cisailée pendant un temps supérieur à  $t_{\text{gel}}$  mais inférieur à  $t_f$ .

Lorsqu'une déformation d'amplitude  $700\%$  est appliquée, nous observons que, partant d'un état liquide où  $G'' > G'$  sur tout le domaine de fréquences accessibles (figure 4, à gauche), le module  $G'$  augmente rapidement, devient égal à  $G''$ , continue de croître et finalement passe par un maximum avant de décroître. Dans l'état final  $G''$  est plus grand que  $G'$ . Afin d'interpréter ce résultat, nous allons distinguer plusieurs intervalles de temps séparés par la valeur  $t_{\text{gel}}$  qui caractérise le temps où  $G'$  devient égal à  $G''$  et la valeur  $t_f$  qui marque le début de la diminution de  $G'$ . Le temps  $t_{\text{gel}}$  représente le temps de gel. Le gel continue à se solidifier jusqu'au temps  $t_f$ . Nous vérifions sur le graphique de droite de la figure 4 que le module  $G'$  est bien supérieur à  $G''$  dans tout le domaine de fréquences accessibles. Il s'agit donc bien d'un gel.

Pour comprendre ce qui se passe pour des temps supérieurs à  $t_f$ , nous avons réalisé des observations du dispositif en cours de cisaillement. Sur la figure 5, nous observons que la surface du gel, à la périphérie du cône, est devenue irrégulière, des morceaux de matériau ont été éjectés et par endroits l'entrefer s'est vidé. Ces observations évoquent une fracturation du gel associée à une élasticité de nature viscoélastique <sup>[2]</sup>. Lorsque la fracturation se produit, la perte de cohésion entraîne une modification des propriétés élastiques, ce qui peut expliquer la décroissance du module élastique observée après  $t_f$ .

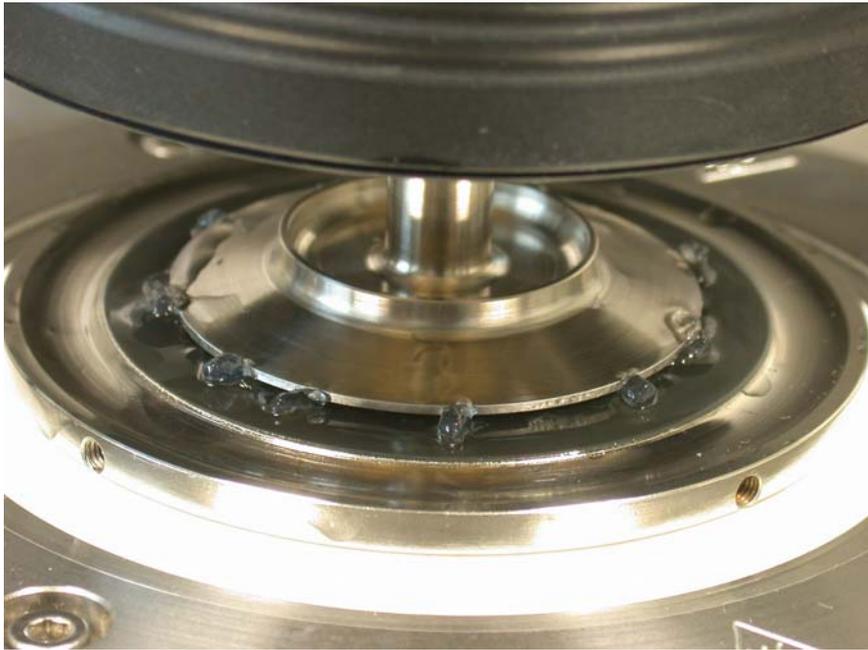


Figure 5 : Photographie du rhéomètre prise à la fin de la gélification d'une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.175$  g/g.

Il faut bien noter que la propriété de gélification sous cisaillement est caractéristique de ce régime de concentration. En effet, pour les solutions du régime dilué il peut se produire du rhéo-épaississement au voisinage de  $C_m$ , mais l'effet est limité et les solutions ne peuvent jamais gélifier. Sur la figure 6, nous avons porté l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.16 g/g dans l'huile lorsqu'une déformation de 750 % à une fréquence de 6.28 rad/s est appliquée.

Nous observons que, dans un premier temps, les modules élastique et visqueux augmentent rapidement, comme sur la figure 4. Et, de la même manière que dans le régime intermédiaire,  $G'$  atteint un maximum puis diminue. Mais ici,  $G'$  commence à diminuer sans avoir atteint  $G''$  ;  $G'$  reste toujours inférieur à  $G''$ . Donc, bien que les valeurs des modules viscoélastiques aient augmenté, la solution ne gélifie pas. Une déformation plus élevée ne permet pas non plus la gélification, le seul effet étant que le maximum de  $G'$  est atteint plus rapidement. Une déformation plus faible a encore moins d'effet sur les modules. Ainsi, la gélification sous cisaillement ne se produit que lorsque la concentration est supérieure à  $C_m$ .

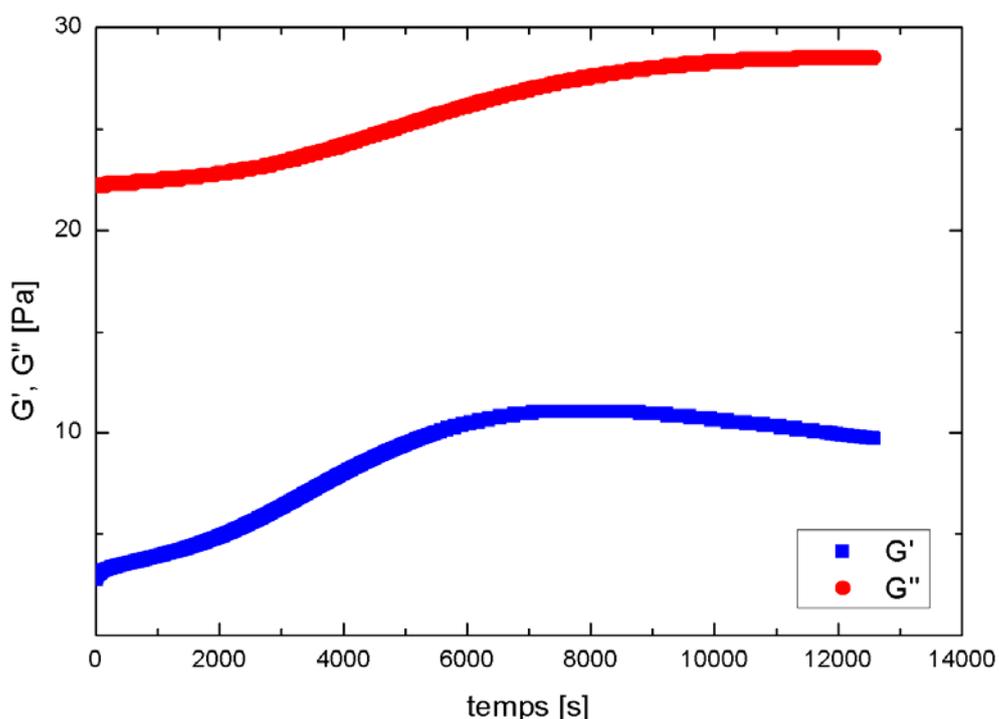


Figure 6 : Evolution des modules quand une déformation de 750 % est appliquée ( $\omega = 6.28$  rad/s) sur une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.16$  g/g.

### I.3 Etude de la cinétique de gélification

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le temps de gel. Dans un premier temps, nous avons fait varier la déformation, la fréquence étant constante ( $\omega = 6.28$  rad/s) (figure 7, à gauche). Ensuite, la déformation est fixée à une valeur de 700 % et la fréquence est variée (figure 7, à droite). Nous avons observé que le temps de gel dépend fortement de la déformation appliquée et de la fréquence de sollicitation. Dans les deux cas, le temps de gel diminue lorsque la déformation et/ou la fréquence augmentent.

Les résultats présentés sur la figure 7 sont obtenus dans différentes expériences réalisées soit successivement en arrêtant la gélification avant la fracture et en faisant subir un recuit à la solution, soit sur des chargements différents.

Nous trouvons que les temps de gel varient en fonction de la déformation et de la fréquence selon des lois de puissance :

$$t_{gel} = \left( \frac{\gamma}{\gamma_C} \right)^{-8.1} \quad \text{et} \quad t_{gel} = \left( \frac{\omega}{\omega_C} \right)^{-2.7}$$

Dans la figure 7, à gauche, la valeur de l'exposant qui caractérise la variation de  $t_{gel}$  en fonction de  $\gamma$  ne dépend pas de la concentration. Par contre, les valeurs de  $\gamma_C$  (et  $\omega_C$ ) en dépendent. Nous avons trouvé :  $\gamma_C \approx 1020\%$  pour  $C = 0.175\text{ g/g}$  et  $\gamma_C \approx 1320\%$  pour  $C = 0.19\text{ g/g}$  ;  $\omega_C \approx 16\text{ rad/s}$  pour  $C = 0.19\text{ g/g}$ . Pour l'évolution de  $t_{gel}$  en fonction de la fréquence, nous avons testé une seule concentration, nous ne savons donc pas si l'exposant dépend de la concentration.

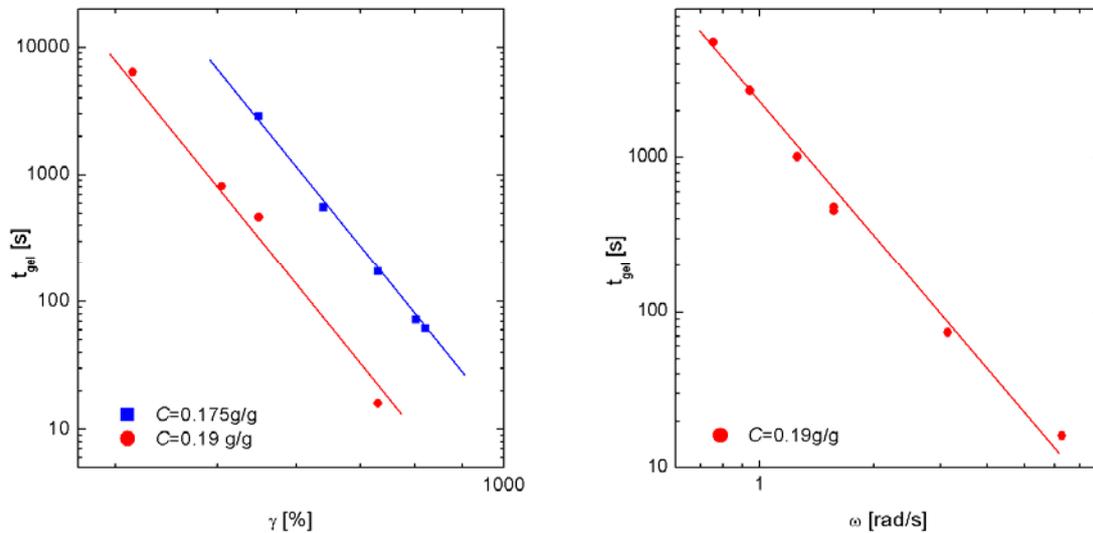


Figure 7 : A gauche : Evolution du temps de gel avec la déformation ( $\omega = 6.28\text{ rad/s}$ ) pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentrations  $0.175\text{ g/g}$  et  $0.19\text{ g/g}$  ; A droite : Evolution du temps de gel avec la fréquence ( $\gamma = 700\%$ ) pour une solution PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $0.19\text{ g/g}$ . Toutes ces mesures ont été effectuées à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nous avons fait d'autres mesures en appliquant cette fois-ci une contrainte périodique. Les variations des modules au cours de la gélification sont les mêmes que sur la figure 4. Nous avons étudié l'influence de la contrainte sur le temps de gel pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $0.19\text{ g/g}$  dans l'huile à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 8.

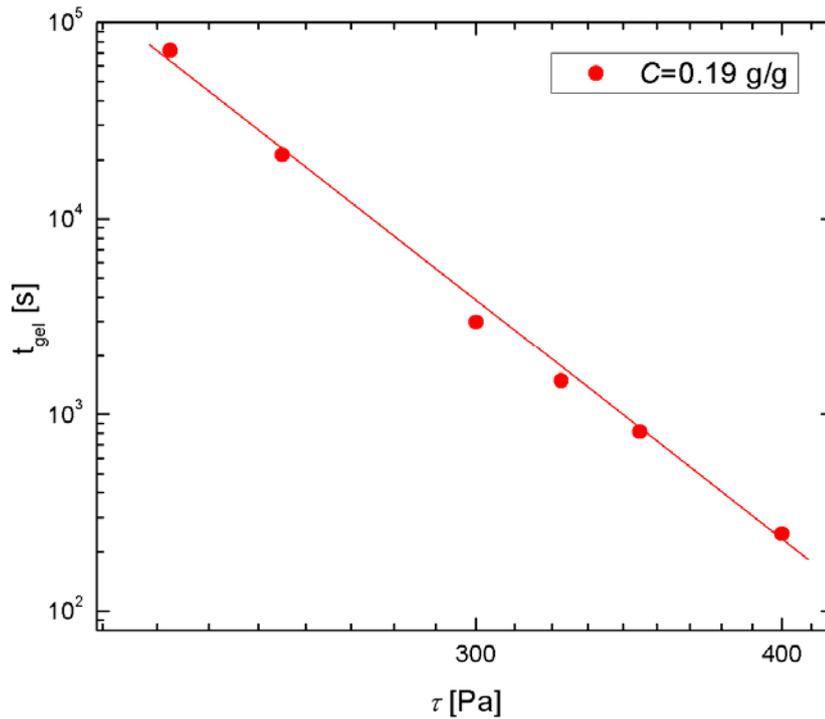


Figure 8 : Evolution du temps de gel avec la contrainte ( $\omega = 6.28$  rad/s) pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.19 g/g à 20 °C.

De la même façon que pour les mesures en déformation, le temps de gel varie en loi de puissance avec la contrainte :  $t_{gel} \propto \left( \frac{\tau}{\tau_C} \right)^{-9.8}$  où  $\tau_C \approx 690$  Pa.

Ces variations du temps de gel en loi de puissance montrent que le temps de gel dépend de la déformation appliquée, de la fréquence, de la contrainte mais aussi de la concentration. Nous ne savons pas expliquer ces lois d'échelle qui sont surprenantes et que nous n'avons trouvées nulle part ailleurs pour des systèmes présentant des phénomènes de rhéo-épaississement. Nous ne savons pas non plus si ces lois de puissance restent valables à des déformations, des contraintes ou des fréquences plus faibles que celles qui ont été étudiées. Notamment, à des fréquences très faibles il est difficile de dire si la relaxation du système peut entrer en compétition avec le mécanisme de gélification. Pour répondre à ces questions nous allons essayer de mieux comprendre le mécanisme de gélification dans la suite de ce chapitre.

## I.4 Relaxation lente

Un chauffage à une température supérieure ou égale à 100 °C après gélification des solutions permet de faire revenir le système dans l'état initial en moins d'une heure (figure 3). Mais que se passe-t-il si la solution reste à température ambiante après la gélification ? Nous avons présenté dans la figure 9 l'évolution des modules d'une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.175 g/g après l'application d'une contrainte de 650 Pa pendant 100 s.

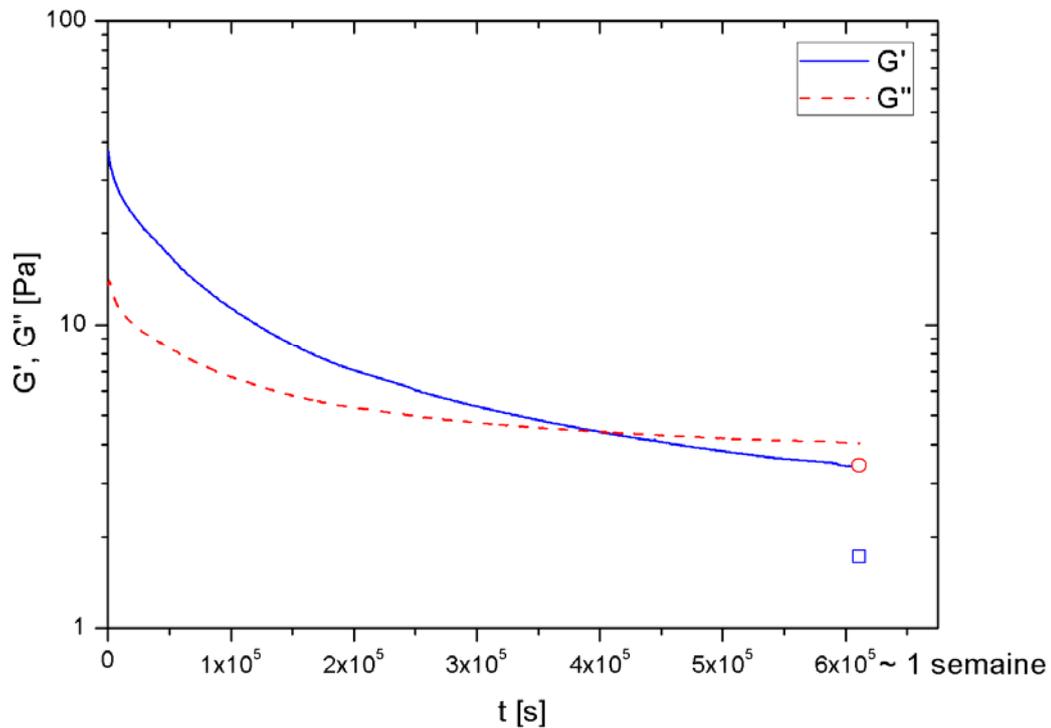


Figure 9 : Evolution des modules ( $\tau = 1$  Pa,  $\omega = 0.0628$  rad/s) après avoir appliqué une contrainte de 650 Pa ( $\omega = 6.28$  rad/s) pendant 100 s. Les symboles vides correspondent aux valeurs au repos.

Juste après l'arrêt de la contrainte, le système est un gel puisque  $G'$  est supérieur à  $G''$  à la fréquence étudiée, qui est assez faible. Ensuite, les modules diminuent tous les deux, mais la relaxation est très lente. Il faut  $4 \cdot 10^5$  s pour que le module élastique devienne inférieur au module de perte. L'expérience a été arrêtée au bout d'une semaine mais les modules étaient encore loin de leurs valeurs au repos, indiquées sur la figure 19 par les symboles vides. Nous avons estimé qu'il faudrait pratiquement un mois au système pour revenir totalement dans son

état initial. Nous verrons que ces relaxations sont extrêmement lentes en comparaison de celles qui sont généralement observées dans les systèmes présentant du rhéo-épaississement ou de la gélification sous cisaillement (paragraphe V). Il s'agit donc d'une spécificité de notre système.

## **II. Gélification par application d'un cisaillement continu**

### **II.1 Protocole expérimental**

Le protocole utilisé dans les tests de gélification en continu est le même que celui décrit dans le paragraphe I.1 pour les tests en oscillation. Après chaque nouveau chargement du rhéomètre, ou bien après gélification des solutions, nous avons effectué un recuit comme décrit sur la figure 1, qui nous a permis d'avoir des mesures rhéologiques reproductibles.

### **II.2 Obtention d'un gel sous cisaillement continu**

Dans ces expériences nous appliquons une contrainte constante et nous suivons l'évolution du système en mesurant la viscosité au cours du temps. Nous avons observé deux comportements distincts selon que la contrainte appliquée est faible ou élevée. Nous avons reporté ces deux cas sur la figure 10, pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.19 g/g dans l'huile (à 20 °C).

Dans les deux cas, l'évolution de la viscosité au cours du temps a la même allure : la viscosité augmente fortement jusqu'à atteindre un maximum, puis elle diminue, enfin, elle ré-augmente pour atteindre un plateau. Cependant, même si l'allure des courbes est semblable, l'amplitude de variation de la viscosité est très différente selon que la contrainte est faible ou élevée. En effet, nous pouvons observer sur la figure 10 que lorsque la contrainte est de 80 Pa (à gauche), la viscosité augmente d'un facteur 200 environ avant de diminuer, alors que lorsque la contrainte est de 300 Pa, la viscosité augmente seulement d'un facteur 20. De même, les échelles de temps dépendent de la contrainte ; le temps mis par la viscosité pour atteindre sa valeur maximale est de  $\approx 500$  s quand la contrainte vaut 80 Pa, alors qu'il n'est que  $\approx 10$  s quand la contrainte est élevée.

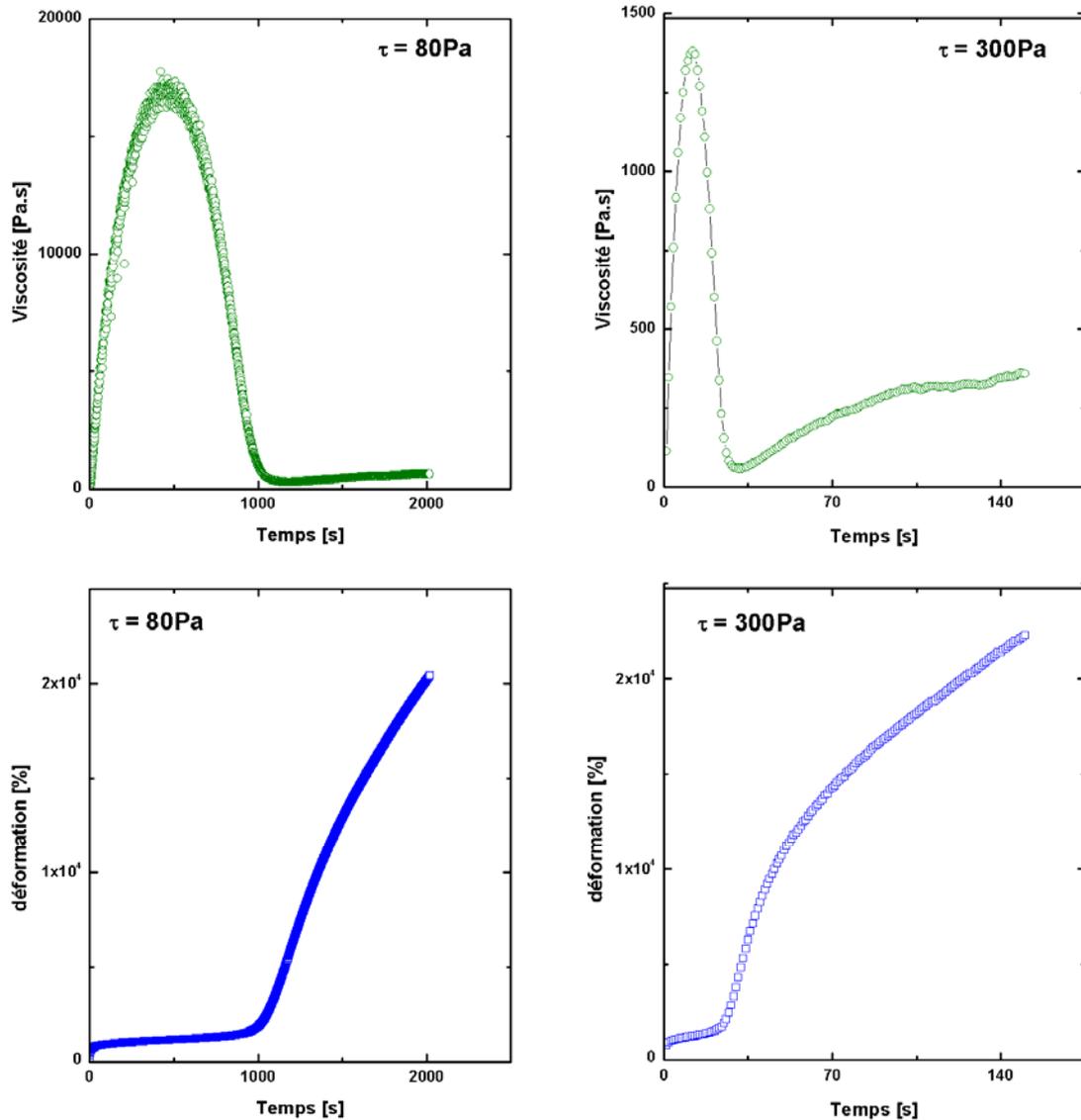


Figure 10 : Evolution de la viscosité (en haut) et de la déformation (en bas) au cours du temps quand une contrainte est appliquée en continu sur une solution de concentration 0.19 g/g. A gauche,  $\tau = 80 \text{ Pa}$  ; à droite  $\tau = 300 \text{ Pa}$ .

Sur la figure 10, nous présentons également les variations de la déformation au cours du temps. Là aussi, les variations de la déformation pour les deux contraintes sont semblables : la déformation augmente très rapidement dans les instants qui suivent l'application de la contrainte, puis elle garde une valeur constante jusqu'au minimum de viscosité. Elle augmente ensuite sans signe apparent de stabilisation.

Cependant, bien que la viscosité et la déformation évoluent parallèlement, que la contrainte soit de 80 Pa ou de 300 Pa, les balayages en fréquence avant et après avoir appliqué la contrainte dans les deux cas montrent que lorsque la contrainte est élevée, la solution

gelifie :  $G'$  est supérieur à  $G''$  sur toutes les fréquences étudiées (figure 11, droite) alors que, lorsque la contrainte est faible, il faut descendre à basse fréquence pour avoir un comportement de type gel (figure 11 à gauche).

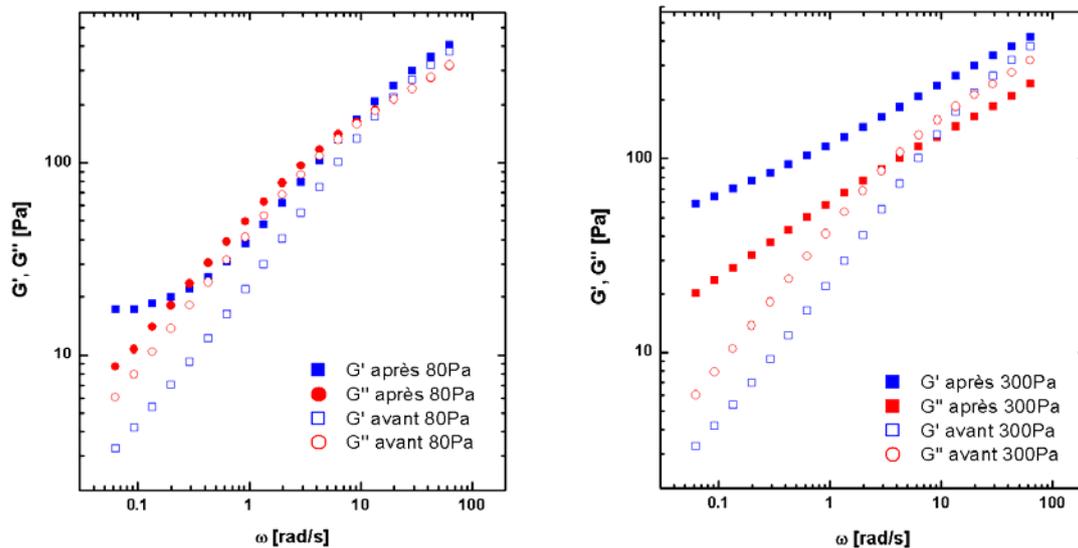


Figure 11 : Balayage en fréquence ( $\gamma = 1\%$ ) avant et après avoir appliqué une contrainte de 80 Pa pendant 2000 s à gauche, et 300 Pa pendant 150 s à droite, pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.19$  g/g.

Pour la contrainte de 80 Pa, nous avons fait des balayages en fréquence en arrêtant la contrainte à des temps intermédiaires. Nous avons observé que les variations des modules sont les mêmes que dans l'état final mais que la valeur du plateau de  $G'$  à basse fréquence est plus faible. De plus, le système revient en moins de 30 minutes dans l'état viscoélastique initial sans qu'un recuit thermique ne soit nécessaire, ce qui n'est plus le cas dans l'état final.

Pour la contrainte de 300 Pa, nous ne savons pas exactement à quel moment la solution gélifie car les modules ne sont pas connus dans une expérience de rotation sauf si un balayage en fréquence est réalisé. Lorsque la contrainte est élevée, les expériences sont courtes et il est difficile d'effectuer des balayages en fréquence pour déterminer le point de gel. Cependant, nous pouvons observer sur la figure 10 qu'à partir de 100 s environ, l'évolution de la courbe de viscosité devient plus irrégulière. Ceci est assez caractéristique des instabilités élastiques qui se forment en bordure de géométrie comme dans le cas de la sollicitation périodique (figure 5). Il est donc raisonnable de penser que la gélification se produit pendant la remontée de la viscosité à temps long.

Ainsi, il peut y avoir gélification par application d'une contrainte en continu. Le résultat important est que cette contrainte doit être supérieure à une contrainte critique pour que la solution puisse gélifier.

### II.3 Cinétiques de gélification

De la même manière que nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le temps de gel dans les expériences en oscillation, nous allons maintenant caractériser les variations de la viscosité au premier maximum et le temps auquel cette valeur est atteinte ( $t_{\max}$ ) en fonction de la contrainte appliquée et de la température dans les expériences en rotation. Les résultats des essais effectués en appliquant différentes contraintes en continu sont présentés dans la figure 12. Ces expériences ont été réalisées sur une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.19 g/g dans l'huile à température ambiante.

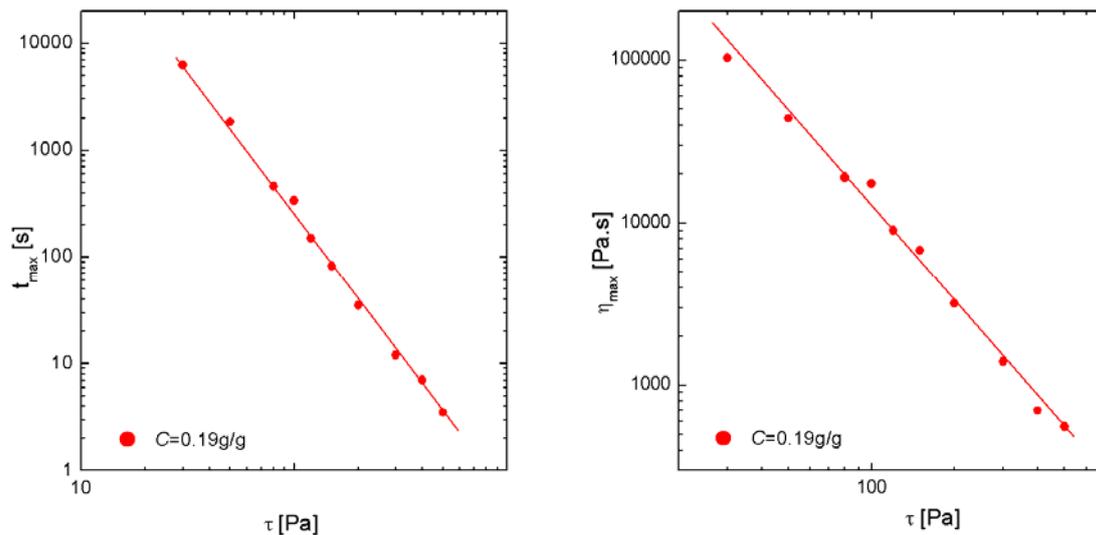


Figure 12 : Effet de la contrainte. Evolution de  $t_{\max}$  et de la viscosité maximale lorsque la contrainte varie pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.19 g/g ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Nous avons remarqué, au cours des différentes observations résumées sur la figure 12, que lorsque la contrainte appliquée diminue, la valeur maximale de la viscosité et le temps mis pour l'atteindre augmentent. De plus, là encore ces grandeurs sont décrites par des lois de puissance avec la contrainte. Nous avons trouvé que :

$$t_{\max} = \left( \frac{\tau}{\tau_{C1}} \right)^{-2.7} \text{ et } \eta_{\max} = \left( \frac{\tau}{\tau_{C2}} \right)^{-1.9}, \text{ avec } \tau_{C1} \cong 790 \text{ Pa et } \tau_{C2} \cong 14.10^3 \text{ Pa.}$$

Il faut souligner que toutes les valeurs de  $t_{\max}$  et  $\eta_{\max}$  suivent des lois de puissance, qu'il y ait ou non gélification. Ce résultat est en faveur d'un mécanisme commun quelle que soit la contrainte (qu'il y ait ou non gélification).

Nous avons ensuite fait varier la température pour une contrainte continue de 80 Pa, sur une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.19 \text{ g/g}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 13.

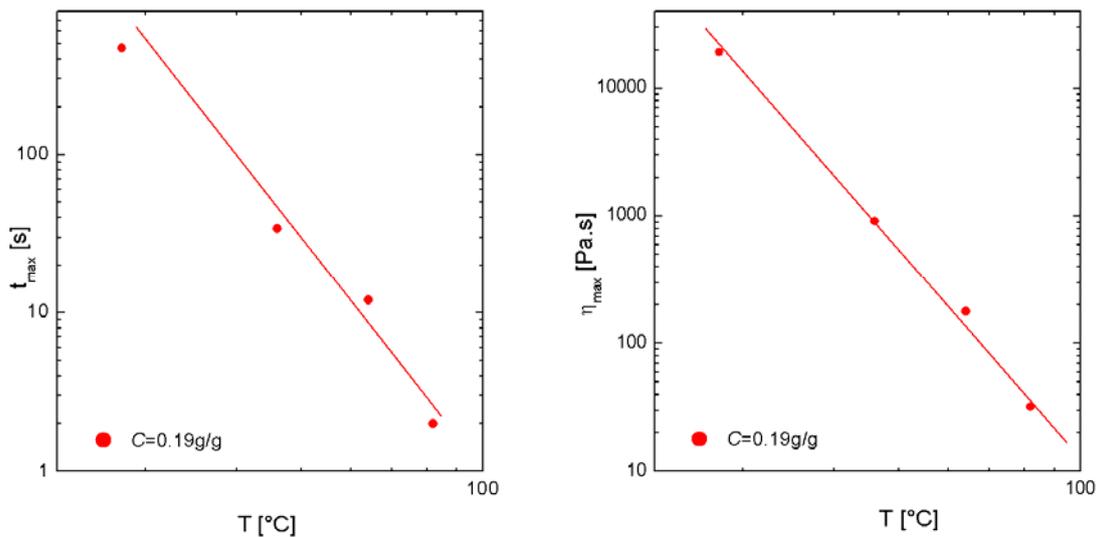


Figure 13 : effet de la température. Evolution de  $t_{\max}$  et de la viscosité maximale lorsque la température varie pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.19 g/g (pour une contrainte  $\tau = 80 \text{ Pa}$ ).

Ces graphiques montrent que lorsque la température augmente, le temps mis pour atteindre le maximum de la viscosité et la valeur de la viscosité maximum diminuent. De nouveau, les données expérimentales suivent des lois de puissance. Nous avons trouvé :

$$t_{\max} = \left( \frac{T}{T_{C1}} \right)^{-3.7} \text{ et } \eta_{\max} = \left( \frac{T}{T_{C2}} \right)^{-4.5} \text{ avec } T_{C1} \cong 100 \text{ °C et } T_{C2} \cong 180 \text{ °C.}$$

En fait, au-delà de 80 °C, il n'y a plus d'augmentation de la viscosité. La température joue donc un rôle très important sur la gélification des solutions, ce que nous savions déjà puisque cet effet est utilisé dans le recuit (figure 1) pour toujours revenir dans un état comparable à l'état initial après gélification.

Nous avons ainsi obtenu au cours de ces expériences de nombreuses informations sur les paramètres qui influencent la gélification, que ce soit sous écoulement continu ou en oscillation. Mais le mécanisme à l'origine de la gélification reste encore peu clair. Pour essayer de mieux comprendre ce qui se passe, nous allons suivre la gélification sous cisaillement par rhéo-SAXS.

### **III. Suivi de la gélification par rhéo-SAXS**

#### **III.1 Montage et protocole expérimental**

Le montage de rhéo-SAXS est décrit dans le chapitre 2. Les échantillons sont placés dans une cellule de Couette en polycarbonate dont la résistivité mécanique est affaiblie par la présence d'une fenêtre d'observation très fine pour que la transmission soit la plus élevée possible. Donc, des températures supérieures à 80 °C ne peuvent pas être appliquées sous peine de voir la cellule plier sous son propre poids.

De manière à avoir des mesures cohérentes avec celles que nous avons faites au laboratoire, nous avons essayé, dans la mesure du possible de suivre la même procédure. Après avoir mis les solutions dans la cellule de Couette et après chaque gélification, nous avons fait un recuit selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.1 mais en chauffant seulement à 80 °C au lieu de 100 °C. A la redescente en température, pour s'assurer que la solution est bien revenue à température ambiante, nous avons comparé les valeurs des modules avec celles mesurées au laboratoire.

En pratique, nous nous sommes rendus compte que, pour des solutions assez concentrées comme celles du régime intermédiaire, la mise en place de la solution dans la cellule de Couette et la descente du stator dans la partie fixe de la cellule font gélifier la solution et qu'un chauffage à 80 °C ne suffisait pas à la faire revenir parfaitement dans un état reproductible. La solution a consisté à placer les échantillons dans une étuve à 100 °C avant de les verser dans le stator préchauffé. Cependant, la mise en place du rotor, même lente, fait

apparaître des bulles. Nous avons donc maintenu la cellule à 80 °C, et mis le rotor en rotation lente pour éliminer les bulles piégées. Ce processus de « débullage » est délicat et parfois long en particulier pour les solutions les plus concentrées.

Nous avons aussi toujours mesuré l'intensité diffusée par le solvant dans les mêmes conditions que pour les solutions, de manière à pouvoir soustraire l'intensité du solvant de l'intensité diffusée par la solution.

### III.2 Etude par rhéo-SAXS de la gélification en oscillation

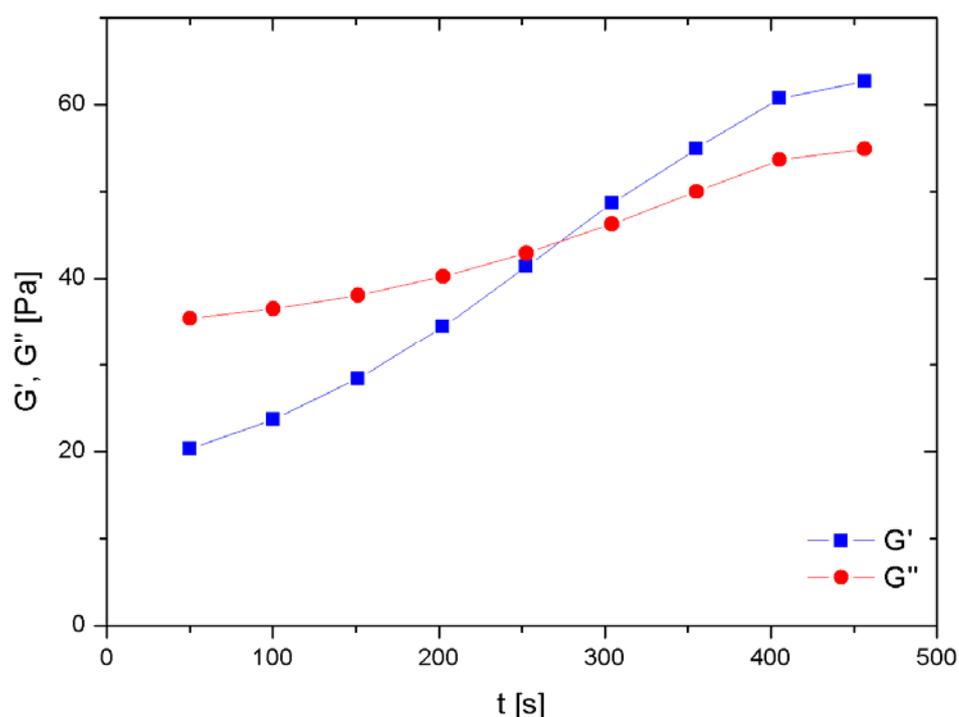


Figure 14 : Evolution de la valeur des modules à la fin de chaque séquence de 50 s durant laquelle une déformation de 650 % est appliquée ( $\omega = 6.28$  rad/s) pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.175 g/g à une température de 30 °C. Les traits qui relient les points sont des guides pour les yeux ; ils n'ont pas de signification réelle.

Nous avons choisi d'étudier par rhéo-SAXS la solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.175 g/g. Cette solution a pour avantage d'être celle de plus faible concentration qui puisse gélifier. De cette manière la préparation et surtout la mise en place de la solution sont facilitées. Nous avons étudié la gélification de cette solution en appliquant une

déformation de 650 % à une fréquence de 6.28 rad/s par séquences successives de 50 s. A la fin de chaque séquence le cisaillement est interrompu pendant 10 s et nous procédons à l'acquisition des clichés de rayons X. La valeur des modules à la fin de chaque séquence est représentée en fonction du temps sur la figure 14.

Nous pouvons observer sur cette figure que les modules augmentent de la même manière que sur la figure 4 avec le module élastique qui devient supérieur au module de perte. Le temps de gel est de 300 s environ, ce qui est comparable à ce que nous avons obtenu au laboratoire.

La figure 15 présente les clichés 2D de rayons X au cours de la gélification. Nous observons que les spectres 2D sont toujours isotropes même après gélification.

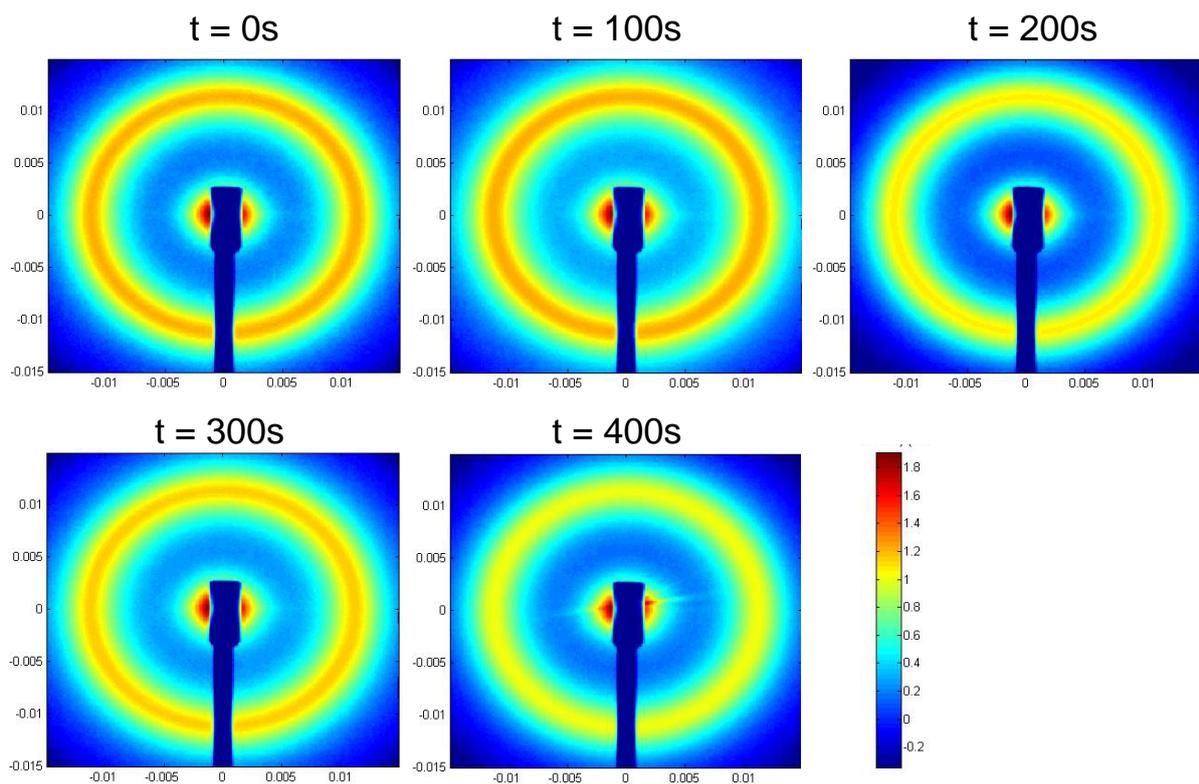


Figure 15 : Spectres 2D mesurés à différents temps au cours de la gélification sous déformation oscillatoire de la solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration  $C = 0.175$  g/g. Le défaut aux très petits angles sur le dernier cliché est dû à la présence d'une bulle sur le trajet du faisceau.

Le fait que les spectres restent isotropes nous permet de dire qu'il n'y a pas cristallisation au cours de la gélification. Cela confirme que notre système est différent de celui de

Castelleto *et al*<sup>[3]</sup>, dans lequel il existe aussi un régime intermédiaire mais qui est un mélange liquide-cristal. L'absence d'anisotropie nous permet donc d'avoir une idée plus précise du mécanisme mis en jeu. De plus, nous pouvons comparer les spectres entre eux puisqu'ils restent isotropes. C'est ce que nous avons fait sur la figure 16.

Sur la figure 16 sont superposées les intensités diffusées par la solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.175 g/g au cours de la gélification. Nous pouvons constater que les spectres pour  $t = 0$  s et 100 s sont superposables et identiques au spectre présenté dans le chapitre 3 pour cette concentration. Lorsque la solution gélifie sous l'application d'un cisaillement oscillatoire, seule l'intensité aux petits angles change, le reste du spectre est exactement le même qu'au repos. Cela signifie que le facteur de forme et le facteur de structure des micelles ne varient pas lorsque la solution gélifie ; en revanche, l'intensité aux petits angles augmente. Ceci est dû à la formation de structures à grande échelle. Par contre, les micelles ne changent pas de structure et la distance moyenne entre les objets ne varie pas non plus, puisque la position du pic n'a pas évoluée.

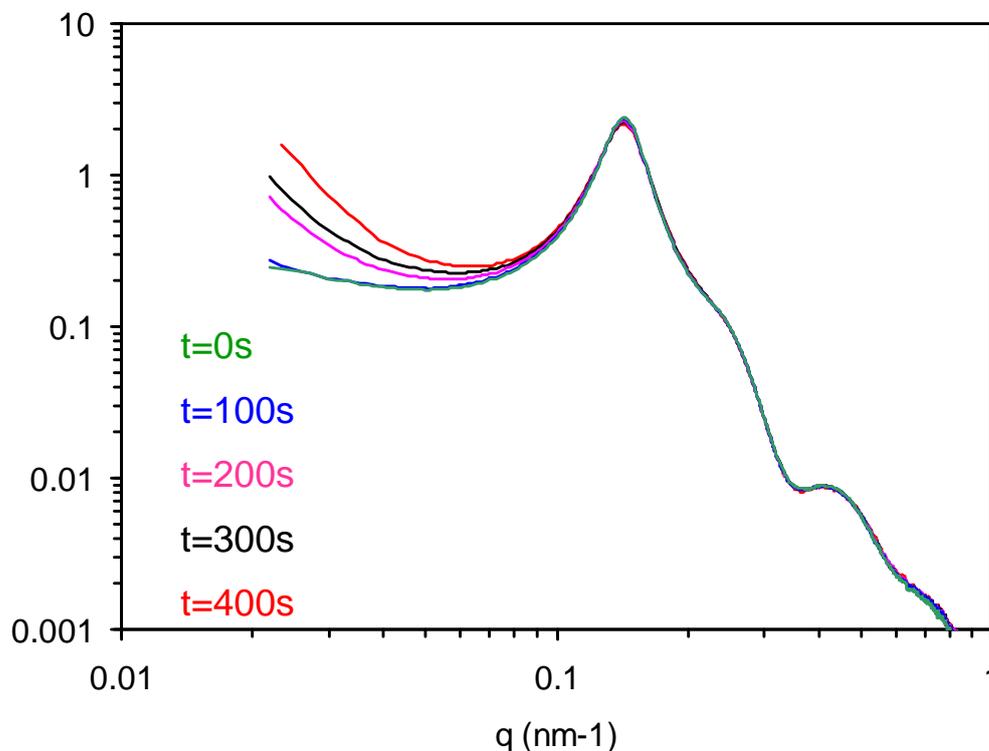


Figure 16 : Evolution de l'intensité diffractée par une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.175 g/g quand une déformation de 650 % ( $\omega = 6.28$  rad/s) est appliquée par séquences de 50 s.

### III.3 Suivi de la gélification en rotation

Dans le paragraphe II.2, nous avons montré les effets d'une contrainte appliquée en continu sur une solution de concentration 0.19 g/g. Les expériences de rhéo-SAXS que nous avons faites sur cette solution n'ont pas fonctionné car la cellule s'est cassée. Nous ne pouvons donc présenter que les résultats obtenus avec la solution de concentration 0.175 g/g. Cependant, nous estimons que ces résultats sont généralisables à toutes les concentrations du régime intermédiaire.

Etant donné que nous avons observé que la valeur de la contrainte a une grande influence sur la gélification (figure 11), nous avons appliqué deux contraintes différentes: une faible contrainte et une contrainte plus élevée.

L'évolution de la viscosité, lorsqu'une contrainte continue est appliquée, est tracée dans la figure 17, à gauche pour une contrainte de 50 Pa et à droite pour une contrainte de 500 Pa. Au départ, la solution est viscoélastique et au repos. Nous voyons que l'évolution de la viscosité est la même dans les deux cas : la viscosité augmente jusqu'à atteindre un maximum à partir duquel elle diminue. Comme dans la figure 10, nous pouvons voir que le maximum de la viscosité dépend fortement de la valeur de la contrainte et est beaucoup plus faible quand la contrainte est élevée. De même, les balayages en fréquence montrent que lorsque la contrainte appliquée est de 500 Pa, la solution a gélifié alors qu'elle est restée un liquide viscoélastique pour une contrainte de 50 Pa. Et, nous retrouvons aussi, que lorsque la solution a gélifié, (figure de droite) la variation de la viscosité devient irrégulière comme dans la figure 10 (à droite). Cependant, l'allure générale des courbes de viscosité est assez différente de ce que nous observions pour une concentration de 0.19 g/g (figure 10). Nous ne savons pas si cette différence est due à l'écart de concentration ou bien au changement de géométrie de mesure, ni ce qu'elle signifie physiquement. Toutefois, étant donné que nous retrouvons les mêmes tendances avec deux comportements différents selon que la contrainte est faible ou élevée, nous avons poursuivi l'analyse de ces résultats.

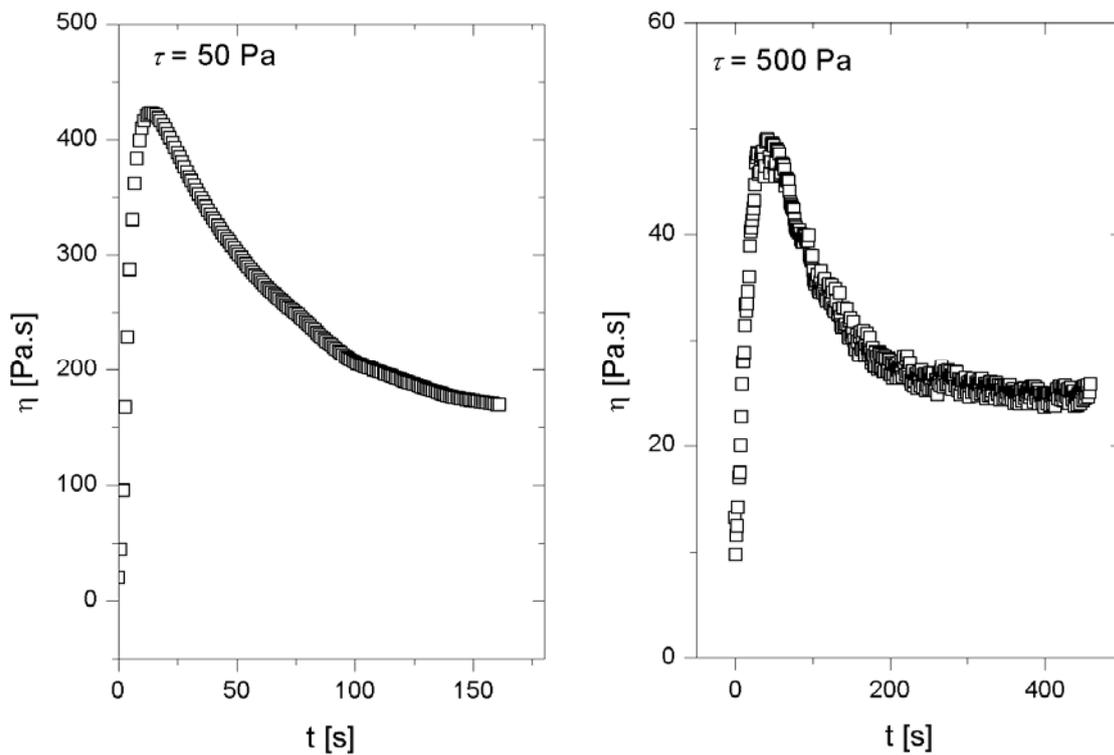


Figure 17 : Evolution de la viscosité quand une contrainte de 50 Pa (à gauche) ou 500 Pa (à droite) est appliquée en continu sur une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.175$  g/g dans l'huile à 20 °C.

Nous avons mesuré l'intensité diffusée par rayons X par la solution pendant que la contrainte est appliquée en continu dans le cas où la solution gélifie et dans le cas où elle ne gélifie pas. Il faut bien noter que contrairement aux mesures en oscillation où la déformation était arrêtée pendant que les spectres de rayons X étaient mesurés, ici nous avons pris les mesures alors que la solution est cisailée. Pourtant, les spectres sont tous isotropes (résultat non présenté) et nous avons donc pu comparer les intensités diffusées. Les résultats sous écoulement continu sont présentés dans la figure 18.

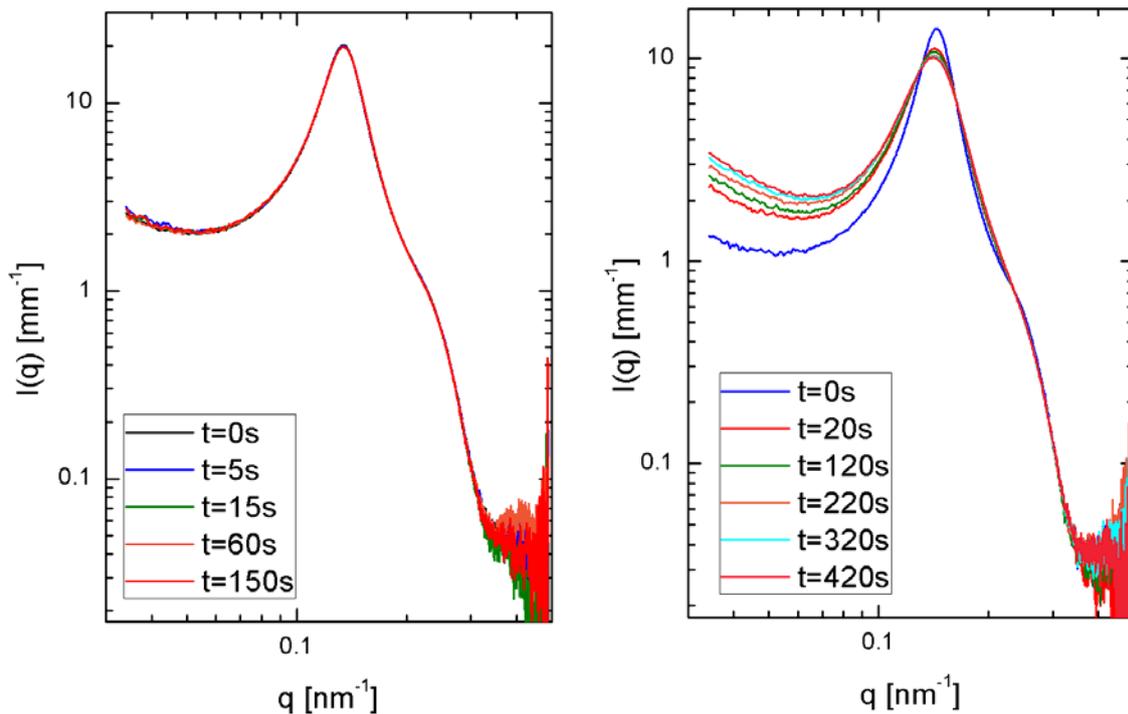


Figure 18 : Evolution de l'intensité diffractée quand une contrainte de 50 Pa (à gauche) ou de 500 Pa (à droite) est appliquée en continu sur une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.175$  g/g dans l'huile à 20 °C.

Lorsqu'une contrainte de 50 Pa est appliquée (figure 18, à gauche), nous pouvons observer que l'intensité diffusée ne varie pas ; les spectres de rayons X sont superposés au spectre au repos ( $t = 0$  s). Une observation minutieuse permet de voir que l'intensité maximale diminue un peu mais cette variation est très faible. Ce résultat est surprenant car la rhéologie montre que l'état après cisaillement par une contrainte faible est différent de l'état au repos alors que ni la structure, ni la forme des micelles ne changent pendant le cisaillement.

Au contraire, lorsqu'une contrainte de 500 Pa est appliquée (figure 18, à droite), l'intensité diffusée varie au cours de la gélification : le maximum de l'intensité diminue nettement par rapport à l'état au repos et se décale vers les petits vecteurs d'onde, le pic principal a aussi tendance à s'élargir. Le fait que la position du pic principal se décale vers les petits vecteurs d'onde signifie que les micelles en solution ont tendance à s'écartier. Le déplacement du pic principal vers les petits vecteurs d'onde et la diminution de la hauteur de ce pic se poursuivent tant que la contrainte est appliquée, dans la limite des temps que nous avons étudiés. Ces phénomènes ne se produisaient pas dans les expériences de gélification en oscillation. En revanche, l'intensité aux petits angles augmente comme dans les essais en

oscillation (figure 16) ; de gros objets apparaissent en solution. La formation de clusters semble donc être le seul point commun avec ce qui se passe en oscillation ; les deux mécanismes paraissent être très différents au vu des expériences de SAXS.

Nous avons vu dans ce paragraphe que les rayons X sous écoulement ou rhéo-SAXS permettent d'obtenir de nombreuses informations sur ce qui se passe au cours de la gélification. Nous allons maintenant regarder l'influence de différents paramètres sur la gélification afin de tenter de mieux comprendre le ou les mécanismes mis en jeu.

## **IV. Caractère générique de la gélification sous cisaillement**

Afin de tester la généralité du phénomène qui vient d'être observé et analysé, nous avons mené des expériences systématiques en variant les paramètres expérimentaux suivants : nature du solvant, composition chimique et architecture du copolymère.

### **IV.1 Rôle du solvant**

Pour tester l'importance de la nature du solvant sur le phénomène de gélification, nous avons préparé une solution micellaire en remplaçant l'huile par le dodécane. Le dodécane a les mêmes propriétés que l'huile : c'est un bon solvant pour le PLMA et un mauvais solvant pour le PS. D'après le tableau 1, le paramètre de solubilité du dodécane est très proche de celui de l'huile. A 25° C, la viscosité du dodécane est environ 100 fois plus faible que celle de l'huile que nous avons utilisée jusque là.

La solution a été préparée en utilisant la méthode du co-solvant comme nous l'avons fait pour les solutions dans l'huile : dans un premier temps une solution dans le THF a été préparée, le dodécane a ensuite été ajouté et le THF a été évaporé lentement sous la hotte.

La solution micellaire a été placée dans le rhéomètre très soigneusement. Nous lui avons appliqué une contrainte dans les mêmes conditions que précédemment et nous avons pu observer que le phénomène de rhéo-épaississement se produit de façon identique à ce qui a été observé avec des solutions micellaires dans l'huile. Par contre, il ne nous a pas été possible de procéder à un recuit car le dodécane est assez volatil à haute température.

En conclusion, les solutions micellaires préparées dans un solvant sélectif de plus petite masse, donc moins visqueux, présentent les mêmes propriétés de gélification.

## **IV.2 Rôle de la nature du bloc central**

Nous avons aussi souhaité étudier la nature chimique du bloc central. Nous avons à notre disposition le polymère tribloc PLMA-PMA-PLMA. La masse molaire de ce polymère est d'environ 73 kg/mol et il a été synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxyde avec un gradient de composition entre le PMA et le PLMA (chapitre 1).

Le changement de la nature chimique du bloc central affecte les propriétés suivantes. Tout d'abord, la température de transition vitreuse du PMA (5 °C) étant plus faible que celle du PS et en dessous de l'ambiante, nous nous attendons à ce que le cœur des micelles ne soit pas vitreux, ce qui peut affecter la mobilité et la relaxation des chaînes sous grande déformation. De plus, nous notons que l'incompatibilité des monomères PLMA et PMA est plus grande que celle du PLMA et du PS. Enfin, les coefficients de réactivité du PLMA et du PMA sont plus proches que ceux du PLMA et du PS, ce qui induit une répartition différente des monomères de PMA dans la région du gradient de composition. En effet, nous avons observé dans le chapitre 1, que dans le cas d'un copolymère constitué de PMA et de PLMA, la répartition du gradient n'était pas de type charnière comme pour le PLMA-PS-PLMA, mais plutôt de type statistique.

Des solutions de différentes concentrations ont été préparées dans l'huile selon le même protocole. Nous avons remarqué que ces solutions ont un comportement rhéologique proche de celui observé pour les solutions de PLMA-PS-PLMA. En effet, les 3 régimes de concentration sont présents et, dans le régime intermédiaire les solutions peuvent gélifier sous cisaillement (figure 19).

Sur la figure 19, nous avons représenté l'évolution des modules quand une déformation de 700 % est appliquée à la fréquence 6.28 rad/s. L'allure de la courbe ressemble beaucoup à celle obtenue pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile (figure 4). En effet, dans un premier temps, les deux modules augmentent, puis  $G'$  diminue après avoir atteint un maximum. Pour ce polymère nous n'avons pas fait d'étude systématique à différentes déformations, contraintes, températures ou fréquences car nous cherchions surtout à observer l'influence du bloc central sur la gélification des solutions.

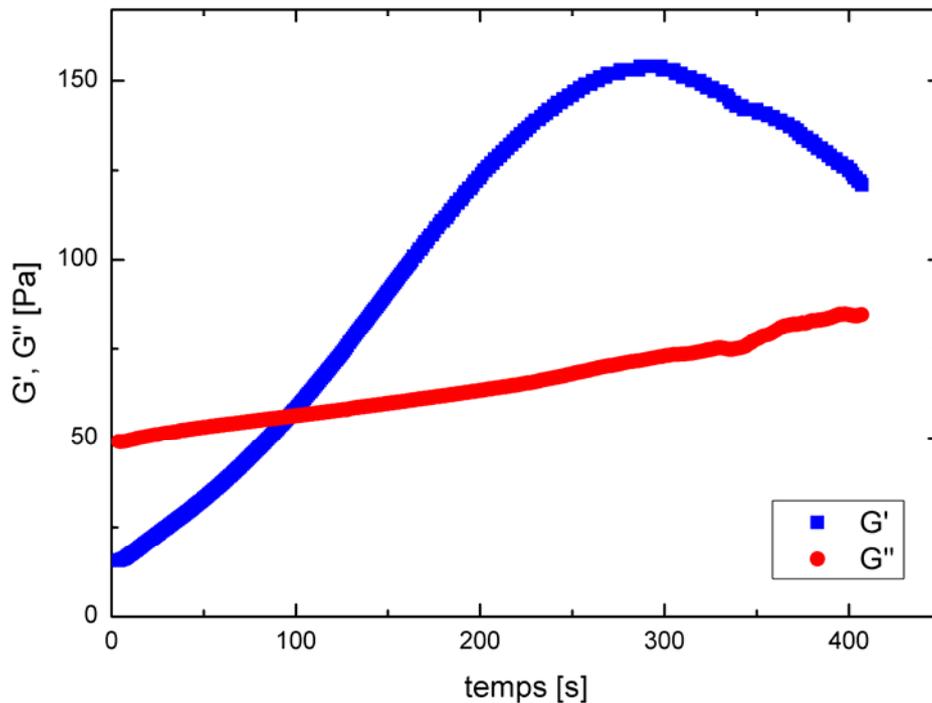


Figure 19 : Evolution des modules d'une solution de PLMA-PMA-PLMA ( $C=0.2$  g/g) dans l'huile quand une déformation de 700 % est appliquée à une fréquence de 6.28 rad/s.

Les solutions de PLMA-PMA-PLMA dans l'huile peuvent donc gélifier sous cisaillement, comme les solutions de PLMA-PS-PLMA. Cependant, il faut noter que la relaxation des modules est très différente de celle des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile. Pour une solution de PLMA-PMA-PLMA dans l'huile laissée à température ambiante après gélification, les modules ne relaxent quasiment pas. De plus, un recuit à 100 °C ne permet pas au système de revenir dans son état initial ; il faut au moins monter à 120 °C et y rester beaucoup plus de 20 minutes. Nous avons parfois même dû appliquer des taux de cisaillement de l'ordre de  $100 \text{ s}^{-1}$  à haute température pour faire revenir les solutions dans leur état initial. Mais les solutions se dégradent lorsqu'elles restent trop longtemps à 120 °C. La gélification de ce système est donc beaucoup plus difficile à étudier. Cependant, elle est très instructive car elle permet de noter que la relaxation du gel formé dépend de la nature du bloc central, ou bien de la forme du gradient.

### IV.3 Rôle de l'architecture du copolymère

Jusqu'à présent, nous avons uniquement observé la gélification sur des copolymères triblocs. Il est donc logique de se demander si la structure des polymères peut avoir un impact sur la gélification. Pour cela, nous avons étudié le copolymère dibloc dont la composition est proche de celles que nous avons déjà étudiées : le PMA-PLMA 12-80 K. La synthèse de ce copolymère et sa composition ont été décrits dans le chapitre 1.

La mise en solvant sélectif se fait toujours par la méthode du co-solvant et des mesures de rayons X permettent de confirmer que les objets formés dans l'huile sont des micelles sphériques (chapitre 1).

Nous avons préparé une solution de PMA-PLMA 12-80 K de concentration 0.15g/g dans l'huile, par la méthode du co-solvant. Nous avons appliqué à cette solution une déformation de 800 % à une fréquence de 6.28 rad/s. L'évolution des modules au cours de l'expérience est la même que celle que nous avons présentée dans la figure 6 pour une solution de PLMA-PS-PLMA et dans la figure 19 pour une solution de PLMA-PMA-PLMA.

Ainsi, une solution de PMA-PLMA 12-80 K peut rhéo-épaissir ; la structure (dibloc ou tribloc) n'est pas critique dans le processus de gélification.

### IV.4 Rôle du gradient de composition

Le quatrième paramètre dont nous avons étudié l'influence est le gradient de composition existant entre le bloc central de PS pur et les blocs de PLMA aux extrémités. Nous avons donc synthétisé au laboratoire un copolymère sans gradient (PLMA-PS-PLMA\*, chapitre 1). Nous avons préparé une solution de ce copolymère de concentration  $C = 0.10$  g/g en utilisant la méthode du co-solvant. Nous avons volontairement préparé une solution de concentration relativement faible car la masse molaire du PLMA-PS-PLMA\* est plus grande que celle du PLMA-PS-PLMA, et donc nous supposons qu'une même concentration correspond à une fraction volumique plus élevée et susceptible de gélifier. Nous nous sommes intéressés aux propriétés non linéaires de cette solution.

Sur la figure 20 est représentée à gauche l'évolution des modules quand une déformation oscillatoire de 1000 % est appliquée à une fréquence de 6.28 rad/s. Comme pour le PLMA-PS-PLMA le module élastique augmente rapidement au cours du temps jusqu'à atteindre puis

dépasser  $G''$ . Une solution de ce copolymère sans gradient peut donc gélifier sous cisaillement ; le gradient n'est pas responsable de la gélification sous cisaillement.

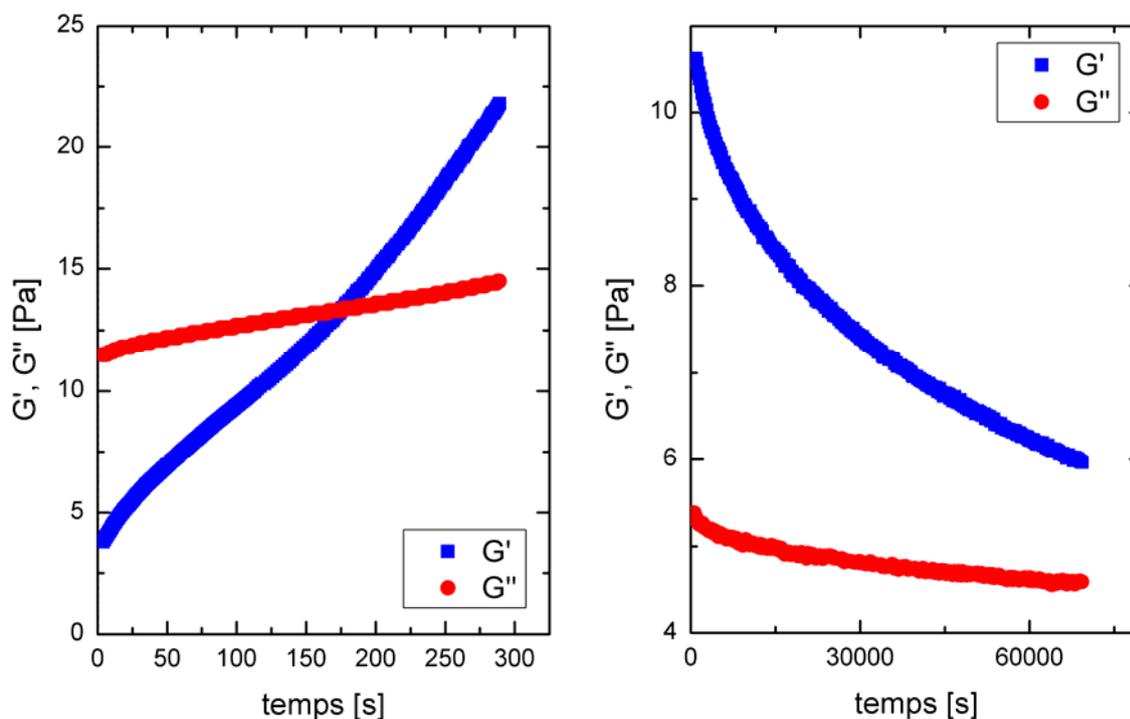


Figure 20 : à gauche : Evolution des modules d'une solution de PLMA-PS-PLMA sans gradient ( $C = 0.10$  g/g) dans l'huile quand une déformation de 1000 % est appliquée à une fréquence de 6.28 rad/s ; à droite : Relaxation des modules après la gélification ( $\gamma = 1$  %,  $\omega = 0.628$  rad/s).

Nous avons aussi étudié la relaxation du gel formé en appliquant une déformation faible (1 %) à une fréquence de 0.628 rad/s. Les courbes de relaxation des modules sont représentées sur la figure 20, à droite. Au bout de 60000 s, soit presque 17 h,  $G'$  est toujours supérieur à  $G''$  et, même si les modules ont diminué, ils sont encore loin de leurs valeurs initiales ( $G' \approx 1$  Pa et  $G'' \approx 3$  Pa), surtout en ce qui concerne  $G'$ . La relaxation du gel est donc ici aussi assez lente, même si le temps exact que mettrait la solution pour revenir dans son état initial n'est pas connu. Le gradient de composition ne semble donc pas non plus jouer un rôle crucial sur le retour dans l'état initial après gélification.

Il est aussi intéressant de noter que le protocole de recuit mis en place pour le polymère avec gradient fonctionne très bien avec ce polymère sans gradient : un recuit à 100 °C, permet

de revenir en une heure environ à l'état de départ (contrairement au cas où le bloc central est du PMA).

En conclusion, le gradient de composition ne semble pas avoir de rôle particulier sur la gélification et les cinétiques de relaxation. Mais ceci n'a été vérifié que pour ce copolymère, pour lequel le gradient n'est pas très étendu mais plutôt localisé à l'interface entre les deux blocs (chapitre 1). Il est donc impossible de conclure sur l'impact du gradient de composition dans un polymère tel que le PLMA-PMA-PLMA car d'une part le gradient y est plus étendu, et d'autre part, le bloc central est beaucoup plus incompatible avec le solvant, ce qui pourrait accentuer l'effet du gradient.

## **V. Mécanisme**

### **V.1 Revue bibliographique**

Avant de proposer un mécanisme pour expliquer le phénomène de gélification sous cisaillement dans les solutions de copolymères que nous étudions, nous avons effectué une revue de la littérature sur le sujet afin de déterminer si notre problème se rapproche d'une situation connue.

#### **V.1.1. Dispersions de particules colloïdales**

Les premiers systèmes pour lesquels du rhéo-épaississement a été observé dès les années 1990, sont les suspensions relativement concentrées de sphères dures <sup>[3]</sup> <sup>[5]</sup>. Un exemple typique est celui présenté sur la figure 21 (issue de [6]) où des sphères de silice de 446 nm de diamètre sont dispersées dans de l'éthylène glycol, à une concentration de l'ordre de 0.40 g/g.

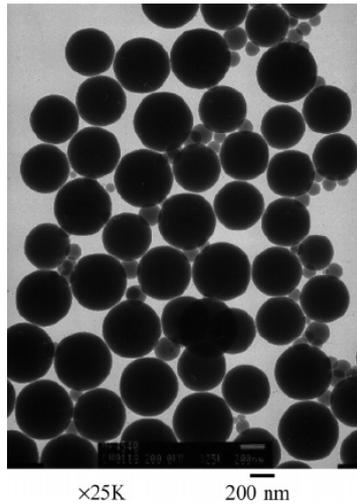


Figure 21 : Images TEM d'une dispersion de particules de silice de diamètre 446 nm dans l'éthylène glycol à une concentration de 0.40 g/g.

Pour ces suspensions, lorsqu'un certain taux de cisaillement est atteint, la viscosité augmente brutalement comme schématisé sur la figure 22 <sup>[7]</sup>. Cette figure montre aussi que le taux de cisaillement auquel la viscosité diverge dépend de la fraction volumique de la suspension. En réalité, lorsque le taux de cisaillement augmente, dans un premier temps, la viscosité diminue avec le taux de cisaillement (la solution rhéo-fluidifie) car les particules s'alignent et les lignes formées glissent facilement les unes sur les autres. Lorsque le taux de cisaillement augmente au-delà d'une certaine valeur, en revanche, il se forme des « hydro-clusters » à cause des forces de lubrification importantes entre les particules de la suspension. Les forces de lubrification sont des forces qui augmentent de plus en plus jusqu'à diverger lorsque deux particules rigides sont contraintes par une force extérieure à se rapprocher, ce qui implique que le liquide entre les deux particules doit être expulsé. Un « hydro-cluster » est représenté schématiquement en bleu sur la figure 22. Il s'agit donc d'un agrégat transitoire de particules et lorsqu'il y en a suffisamment dans la suspension, celle-ci percole, et la viscosité de la solution augmente fortement. Les tests présentés sur la figure 22 ont été effectués en rotation, mais Wagner et al ont montré que des contraintes dynamiques pouvaient aussi faire rhéo-épaissir ce type de suspension <sup>[8]</sup>. En revanche, dès que le cisaillement continu ou oscillatoire est arrêté, le système relaxe instantanément dans son état de départ et toutes les courbes de rhéo-épaississement sont réversibles.

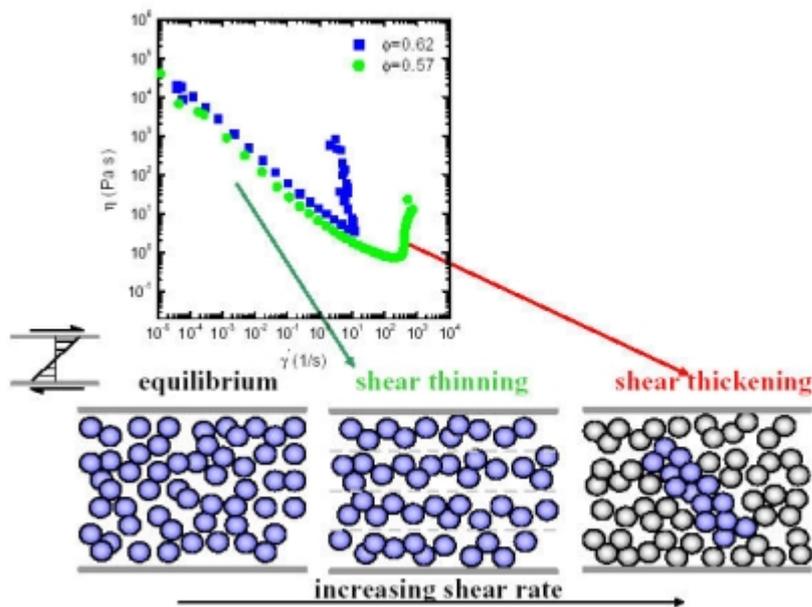


Figure 22 : En haut : Evolution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente pour une dispersion des sphères de silice dans de l'éthylène glycol pour deux fractions volumiques 0.57 et 0.62. En bas : Représentation schématique de la répartition des sphères dures en solution pour différents taux de cisaillement. Cette figure a été tirée de [7]

Wagner et al ont montré <sup>[5]</sup> que pour les suspensions non chargées, ce sont les forces de lubrification hydrodynamiques qui gouvernent le rhéo-épaississement et ils en ont déduit l'existence d'une contrainte critique, équilibre entre les forces hydrodynamiques et l'agitation brownienne. Notons également que pour des systèmes de particules colloïdales stabilisées par des polymères, le rhéo-épaississement est généralement atténué voire même supprimé <sup>[10]</sup>.

### V.1.2. « Shake-gels »

Le second type de systèmes qui peuvent rhéo-épaissir sous cisaillement ont été appelés « shake –gels » pour bien marquer leur propension à former un gel lorsqu'ils sont agités. Ce sont des solutions constituées d'un mélange de particules généralement solides et de polymères de grandes masses moléculaires. La forme des particules solides n'influence pas la gélification puisqu'elles peuvent aussi bien être des particules de silice que de laponite, comme présenté schématiquement dans la figure 23 <sup>[10] [11]</sup>. Dans les deux cas, le polymère utilisé est du PEO (polyéthylèneoxide) et la gélification sous cisaillement peut se produire seulement dans une gamme de composition étroite où les particules ne sont pas totalement saturées par le polymère adsorbé. Les particules de silice forment alors des colliers comme

schématisé sur la figure 23. Lorsqu'un cisaillement élevé est appliqué, les colliers ou les structures stables existantes se déforment et des particules se retrouvent sans polymère adsorbé, ce qui permet la création de nouveaux ponts de polymères et crée un gel. Lorsque les particules sont trop saturées, les suspensions ne peuvent pas gélifier mais elles peuvent rhéo-épaissir.



Figure 23 : Représentation schématique de particules de silice recouvertes de PEO à gauche et des particules de laponite avec du PEO à droite. Ces figures sont issues des références [10]et [11].

Les gels qui sont créés par l'application de ces forces extérieures sont réversibles car les polymères sont seulement faiblement attachés aux particules et donc les liaisons se défont progressivement sous l'effet de l'agitation thermique. La relaxation est assez rapide, elle dure au maximum quelques heures. Récemment des solutions de « shake-gels » ont été observées dans des mélanges de particules déformables d'émulsion et de polymères <sup>[12]</sup>.

### V.1.3. Dispersions floculées

Le troisième type de systèmes capables de rhéo-épaissir sous cisaillement concerne des suspensions beaucoup moins concentrées (de 2 à 8 % en masse) de diblocs PS-PI dans un solvant sélectif <sup>[13]</sup> ou de particules de noir de carbone dans du tétradécane <sup>[14]</sup> <sup>[15]</sup>. Ces deux systèmes ont en commun le fait que la concentration des suspensions en particules solide est relativement faible et que le rhéo-épaississement est dû à une augmentation de la fraction volumique liée à la décomposition des agrégats par le cisaillement.

Nous allons plus spécifiquement étudier le cas des particules de noir de carbone. Comme le montre la figure 24, pour ces suspensions, deux régimes de rhéo-épaississement existent.

Pour comprendre ce qui se passe, il faut regarder la structure des dispersions sous écoulement (figure 25). Il est aussi utile de noter que ces particules ont des interactions attractives entre elles, dues à des forces de Van der Waals.

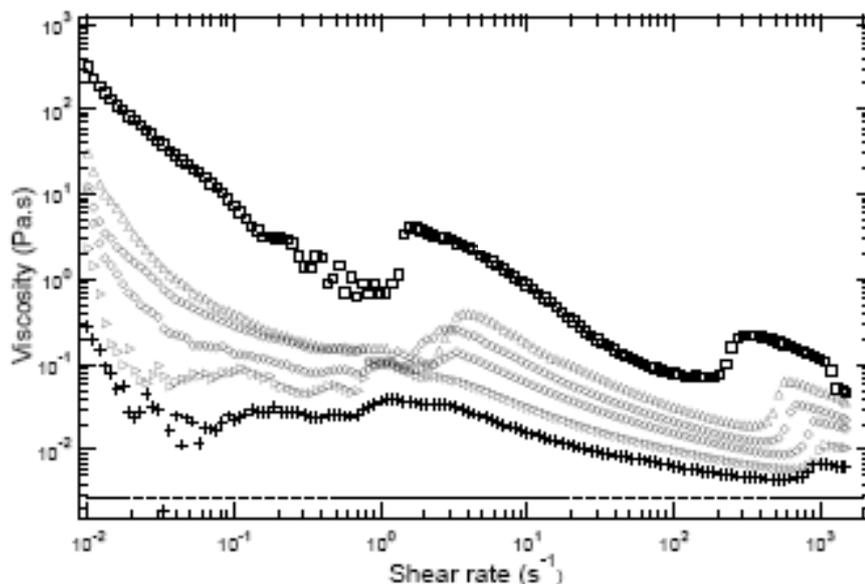


Figure 24 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des dispersions de noir de carbone dans du tétradécane de 2 à 8 % en masse (la concentration la plus faible ayant la plus faible viscosité) à température ambiante. La ligne pointillée représente la viscosité du solvant. Cette figure est tirée de [14]

La première augmentation de la viscosité à bas gradient est liée à la formation de structures cylindriques alignées dans le sens du courant (figure 25 à gauche). Puis lorsque le taux de cisaillement augmente, ces cylindres sont détruits par le cisaillement et remplacés par des clusters plus denses (figure 25 au centre). Donc les suspensions rhéo-fluidifient, car la fraction volumique globale de la solution diminue. Enfin, à des taux de cisaillement de l'ordre de  $10^2$ - $10^3$   $s^{-1}$ , le cisaillement brise totalement les agrégats, ce qui entraîne un net accroissement de la fraction volumique et fait augmenter la viscosité de la solution (car des structures moins denses contribuent plus à la dissipation visqueuse). Donc, pour ces suspensions, des gels peuvent être formés par l'application d'une contrainte et ils relaxent relativement lentement (les gels persistent pendant plus d'une heure).

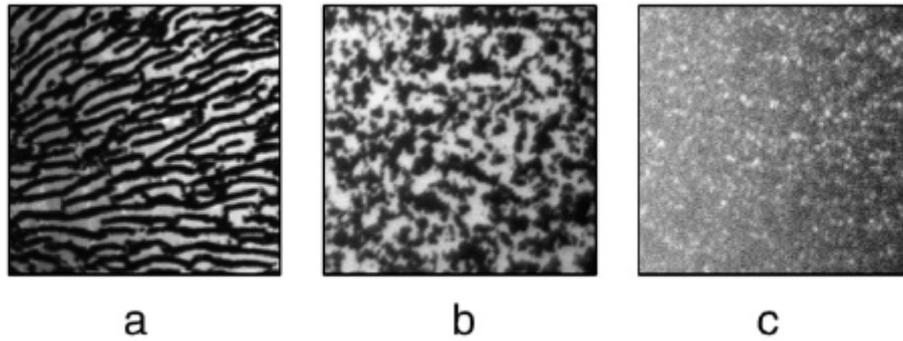


Figure 25 : Microstructure sous cisaillement dans une géométrie plan-plan d'entrefer 100  $\mu\text{m}$  pour une solution de concentration 0.03 g/g en noir de carbone. Image a :  $\dot{\gamma} = 6.67\text{s}^{-1}$ , champ observé : 40 mm, Image b :  $\dot{\gamma} = 133\text{s}^{-1}$ , champ observé : 1.5 mm, Image c :  $\dot{\gamma} = 1330\text{s}^{-1}$ , champ observé : 1.5 mm.

## V.2 Mécanisme de gélification sous cisaillement

### V.2.1. Spécificités du phénomène de gélification dans les solutions micellaires

Au vu des connaissances disponibles dans la littérature, et des résultats que nous avons obtenus, il apparaît que le phénomène de gélification sous cisaillement dans les solutions micellaires présente des caractères uniques qui le distinguent de la plupart des situations connues.

#### *Importance des interactions attractives*

Dans notre cas, le phénomène de gélification est étroitement lié à la présence d'interactions attractives. Il n'y a gélification que dans le régime de concentration intermédiaire qui se caractérise du point de vue de la rhéologie par l'absence de régime terminal et par un comportement élastique à très basse fréquence, et du point de vue de la structure par une remontée de l'intensité diffusée aux petits angles. Tout paramètre physique qui modifie la nature et l'importance des interactions affecte la gélification et la relaxation qui suit : température, concentration, nature du bloc central (PMA/PS)...

De façon classique, le rhéo-épaississement des solutions colloïdales par hydroclusters est un effet purement hydrodynamique, qui se produit en présence d'interactions répulsives de type sphères dures. La présence d'un potentiel « mou » apporté par exemple par une couche

de polymère adsorbé ou greffé à la surface des particules, limite le rhéo-épaississement <sup>[9]</sup>. De même, généralement, la présence d'interactions attractives tend à supprimer le rhéo-épaississement. <sup>[16][17]</sup>

Le cas des « shake-gels » se rapproche plus de notre système. Le pontage des particules par des polymères induit des effets d'agrégation semblables aux interactions attractives. Cependant, ceci se produit dans des mélanges à deux composants (particules et polymères) alors que notre système est constitué de micelles uniquement.

Le cas du rhéo-épaississement dans les suspensions colloïdales agrégées repose sur la nature fractale des agrégats formés en plus des interactions attractives, ce qui est donc éloigné de notre système.

### *Relaxation lente des gels formés*

Les gels obtenus après gélification sous cisaillement relaxent très lentement à moins de supprimer les interactions attractives par élévation de la température. Ce résultat diffère de ce qui est couramment observé dans la plupart des situations rencontrées dans la littérature. Les suspensions colloïdales concentrées ainsi que les « shake gels » relaxent après arrêt de l'écoulement en quelques minutes ou quelques heures au plus.

### *Rôle de l'hydrodynamique*

Le cisaillement est le moteur de la gélification. Cependant, nous avons des indications claires que la gélification n'a pas pour origine la formation d'agrégats temporaires par lubrification. En effet, d'une part, la viscosité du solvant ne joue aucun rôle puisque lorsque nous avons remplacé l'huile paraffinique par le dodécane, la solution a gélifié. D'autre part, le gel formé persiste pendant des temps qui excèdent largement les temps associés au drainage du solvant dans les couronnes.

## **V.2.2. Un mécanisme possible de gélification sous cisaillement**

Le mécanisme que nous proposons comporte trois ingrédients essentiels : (1) l'existence d'interactions attractives à très courte portée dues à des effets locaux de solubilité du PLMA dans l'huile, les groupes esters très polaires ayant un environnement local défavorable ; (2) la

présence d'une barrière répulsive liée aux répulsions stériques entre les brosses de PLMA ; (3) la contrainte hydrodynamique qui peut localement déformer les brosses de PLMA en les étirant, ce qui favorise l'interpénétration entre les chaînes de PLMA et permet alors une plus forte exposition des segments polaires au solvant.

Au repos, la barrière stérique empêche l'interpénétration des chaînes de PLMA appartenant à des micelles différentes. Sous écoulement, si la contrainte hydrodynamique est suffisante, les particules entrent en collision et le solvant est localement expulsé des segments polaires dans les brosses de PLMA qui s'agrègent. La réversibilité est possible si l'augmentation de la qualité du solvant lors d'une élévation de la température permet la solvation des segments associés. Dans cette description, il est nécessaire que la contrainte excède une contrainte critique qui devrait correspondre à la contrainte mécanique qu'il faut opposer aux forces élastiques d'origine entropiques. L'élasticité entropique par micelle étant  $G_0 = \frac{kT}{R^3}$  où R est le rayon des micelles, la contrainte mécanique associée est  $\sigma_c = \frac{kT}{R^3} \gamma$ , où  $\gamma$  est la déformation appliquée. Il en résulte que nous attendons qu'il y ait gélification lorsque  $\sigma > \sigma_c = \frac{kT}{R^3} \gamma$  et que la contrainte critique varie linéairement avec la déformation lorsque la température ne varie pas.

Nous avons porté dans la figure 26, la valeur de la contrainte au point de gel relevée lors de différentes expériences de gélification sous déformation oscillatoire. Nous observons bien que la contrainte varie linéairement avec la déformation pour toutes les concentrations étudiées, comme prévu par l'expression ci-dessus. De plus, la contrainte critique calculée avec le rayon des micelles que nous avons mesuré, est de l'ordre de grandeur de la valeur observée sur la figure 26. Donc, les expériences d'oscillation semblent être bien décrites par une contrainte critique qui doit être supérieure aux forces élastiques entropiques du matériau. Les expériences de rotation sont elles aussi en accord avec cette analyse puisque nous avons observé qu'en dessous d'une contrainte critique de l'ordre de 200 Pa, il n'y avait pas gélification, alors qu'au dessus, les solutions pouvaient gélifier.

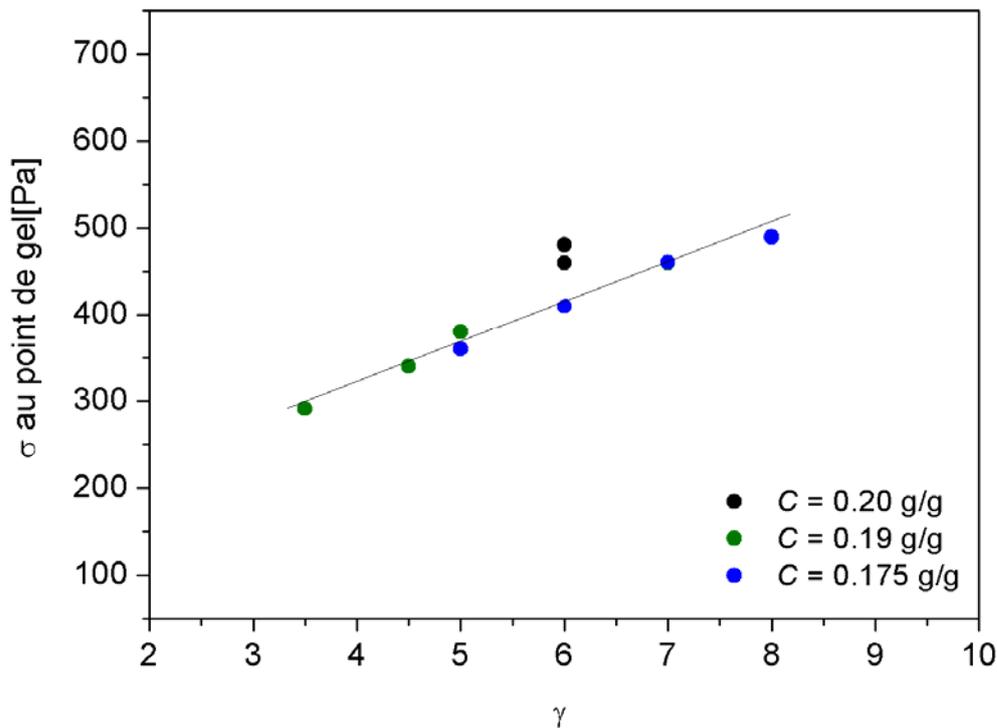


Figure 26 : Evolution de la contrainte au point de gel issue de différentes expériences de gélification sous déformation oscillatoires, faites avec différentes solutions de PLMA-PS-PLMA appartenant toutes au régime intermédiaire.

## Conclusion du chapitre 5

Nous avons montré dans ce chapitre que des solutions de copolymères acryliques en solvant sélectif peuvent présenter du rhéo-épaississement et de la gélification sous cisaillement continu ou oscillatoire, dans une gamme de concentration bien définie. La gélification obéit à des lois d'échelles très particulières dans lesquelles notamment les temps de gel varient selon des lois de puissance en fonction de la contrainte ou de la déformation appliquée. De plus, nous avons observé que la gélification se produit indépendamment de la nature du solvant et du bloc central ; le changement de structure tribloc/dibloc ne joue pas non plus de rôle, pas plus que le gradient de composition. Nous avons déduit de ces observations un mécanisme dans lequel il existe une contrainte critique à appliquer pour que les solutions gélifient. Cette contrainte correspond à la valeur minimale nécessaire pour vaincre la force élastique entropique du matériau. Nos résultats semblent en accord avec cette théorie, puisque la contrainte au point de gel issue des différentes expériences de gélification sous cisaillement

oscillatoire varie linéairement avec la déformation ; or nous savions déjà que la contrainte était le paramètre pertinent en gélification sous cisaillement continu.

## Références chapitre 5

- [1] J.R. Seth et al, J. Rheol., 50, 3, 353-377 (2006)
- [2] M. Keenrok et S-C. Xue, Rheol. Acta 38, 321-348 (1999)
- [3] V. Castelleto et al, Phys. Rev. E 65, 050601, 2002
- [4] H. Barnes, J. Rheol., 33(2), 329-366 1989
- [5] J. Bender. et N.J. Wagner, J. Rheol., 40(5), September/October 1996.
- [6] Y.S. Lee et N.J. Wagner , Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 7015-7024
- [7] [http://www.che.udel.edu/research\\_groups/wagner/stf.html](http://www.che.udel.edu/research_groups/wagner/stf.html)
- [8] Y.S. Lee et N.J. Wagner, Rheol. Acta (2003) 42 : 199-208
- [9] S. Shenoy et N.J. Wagner, Rheol. Acta (2005) 44 : 360-371 ; L.-N. Krishnamurthy, J. Rheol. 49(6), 1347-1360 (2005)
- [10] B. Cabane et al, J. Rheol. 41 (1997) 531
- [11] D.C Pozzo, L.M. Walker, Colloids and Surface A : Physicochem. Eng. Aspects 240(2004) 187-198
- [12] M. Shibayama J. Chem. Phys. 127, 144507 (2007)
- [13] H. Bauer et al, Colloid Polym. Sci 273 : 480-489 (1995)
- [14] C.O. Osuji et D. Weitz, Soft Matter, 2008, 4, 1388-1392
- [15] C.O. Osuji et al, Phys. Rev. E 77, 060402(R) (2008)
- [16] V. Gopakrishnan. et C.F. Zukoski, J. Rheol. 48, 1321(2004)
- [17] S.R. Raghavan et S.A. Khan, J. Colloid Interface Sci. 185, 57 (1997)



## **Chapitre 6**

### **Dynamiques vitreuses**

#### **dans les systèmes concentrés**

L'étude structurale présentée au chapitre 3 nous a montré que les solutions concentrées sont constituées de micelles sphériques qui conservent un ordre liquide, c'est-à-dire qui ne cristallisent pas quelle que soit la concentration. Ces micelles sont au contact et la distance cœur à cœur entre deux micelles varie peu avec la concentration. Les solutions sont non ergodiques et les fonctions de corrélations mesurées en diffusion de lumière peuvent être modélisées par des exponentielles étirées, ce qui est la signature d'un spectre étendu des temps de relaxation du matériau. Ces résultats nous indiquent que la structure à l'équilibre des solutions concentrées s'apparente à celle des verres.

Dans ce chapitre, nous abordons les propriétés non linéaires des suspensions concentrées. Nous montrons notamment que ces systèmes présentent les phénomènes de vieillissement caractéristiques des verres.

#### **I. Existence d'un seuil d'écoulement**

##### **I.1 Protocole de mesure**

Dans ce régime de concentration, en l'absence de précautions particulières, les mesures rhéologiques ne sont pas reproductibles car les propriétés des matériaux dépendent de l'histoire subie. En particulier, la mise en place de l'échantillon sur le plan inférieur du rhéomètre et le positionnement de la géométrie supérieure ont une très grande influence sur les propriétés rhéologiques. Ceci est d'autant plus vrai, dans notre cas, que les solutions rhéo-épaississent et donc, lorsque la partie supérieure se met en place, elle cisaille la solution qui n'est plus dans son état relaxé. De même, les solutions ne coulant pas à des échelles de temps nous permettant de les installer dans le rhéomètre sans les faire rhéo-épaissir, la mise en place des échantillons sur la partie inférieure du rhéomètre implique forcément que la solution n'est

pas dans son état relaxé. Malgré toutes ces difficultés, nous avons réussi à mettre au point un protocole de mesure qui permet d'obtenir des expériences reproductibles.

Tout d'abord, les solutions ont été mises dans des coupelles de 50 mm de diamètre adaptables sur le four électrique. Pour mettre les solutions dans les coupelles, la méthode du co-solvant a, de nouveau, été utilisée. Une solution dans l'huile est mélangée avec du THF dans les proportions 1/2 et laissée à agiter pendant 24 heures, puis elle est versée dans la coupelle de rhéologie sous un cristallisateur renversé. Le co-solvant s'évapore alors sous la hotte à température ambiante sans que l'aspiration ne soit mise en route. Généralement, au bout de 48 heures il ne reste plus de THF.

Les coupelles sont alors montées sur la partie inférieure du plan électrique. La position de contact entre le plan supérieur et le plan inférieur est déterminée en utilisant une autre coupelle et en supposant que les deux coupelles sont quasiment identiques. La partie délicate reste la mise en position du plan supérieur. La géométrie de mesure est descendue jusqu'à ce que la force normale soit supérieure à 0.2 N. L'excès de produit à l'extérieur de la géométrie est raclé avec une spatule. Enfin, la géométrie est descendue de 100  $\mu\text{m}$  supplémentaires, de manière à ce que la ligne triple soit bien reproductible.

Toutes les expériences ont été faites dans ces conditions sauf lorsque nous avons voulu tester s'il y avait du glissement aux parois. Nous avons alors travaillé avec un plan inférieur rugueux et un plan supérieur sablé. Pour cette expérience, la solution est mise en place à température ambiante, mais la géométrie est mise en position à 120 °C, pour limiter les problèmes liés au rhéo-épaississement. Les essais faits avec le plan inférieur rugueux et le plan supérieur sablé sont comparables aux autres, ce qui signifie qu'il n'y a pas de glissement aux parois.

Nous avons fait ensuite un recuit à 100 °C pendant 20 minutes avant de commencer les mesures, comme dans le régime intermédiaire, car la vitesse de mise en place de la géométrie supérieure et d'autres facteurs peuvent encore influencer la rhéologie des systèmes.

## **I.2 Détermination du seuil d'écoulement**

La figure 1 représente l'évolution des modules élastique et de perte lorsque la déformation varie de manière oscillatoire (fréquence = 0.628 rad/s). Cette courbe est obtenue pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g mais le même type de

comportement est obtenu pour une concentration de 0.30 g/g. Nous avons défini quatre régions dans cette figure qui sont délimitées par les traits verticaux pointillés.

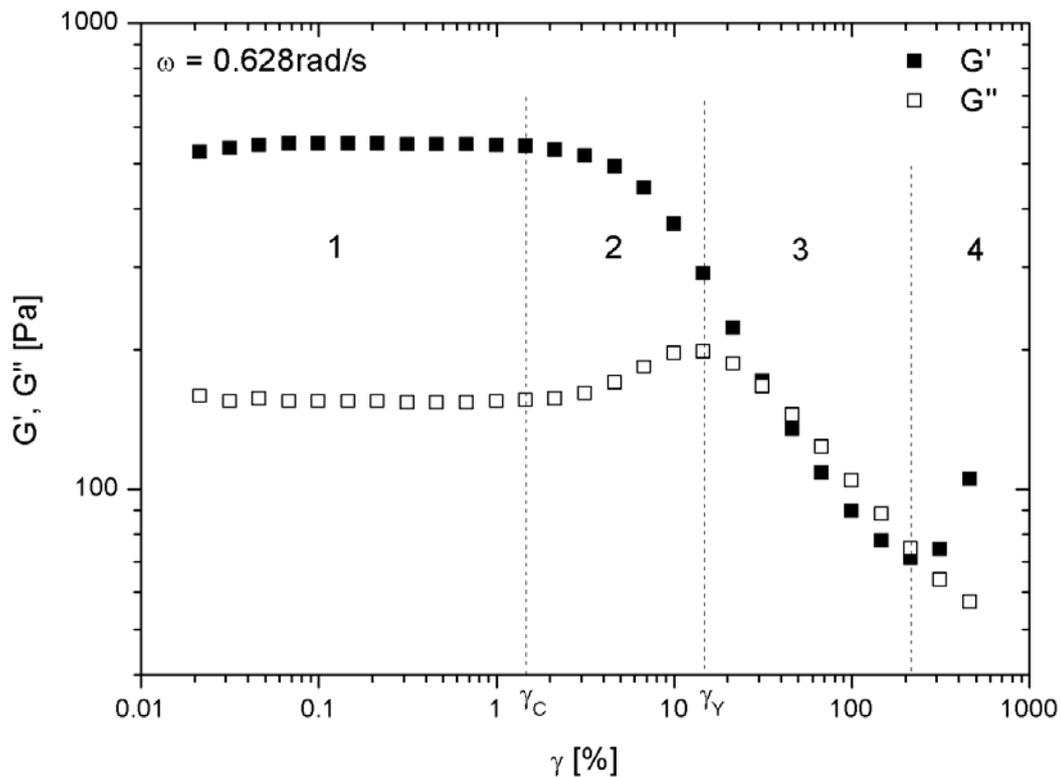


Figure 1 : Variation des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation appliquée pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g à 20 °C. La fréquence de la sollicitation est égale à 0.628 rad/s. Nous avons délimité sur la figure, 4 zones de déformation notées 1, 2, 3 et 4.

La région 1 correspond au régime linéaire. Dans cette région, les modules sont constants à la précision des mesures près et la contrainte varie linéairement avec la déformation (figure 2 et figure 3). Le module élastique est supérieur au module de perte de sorte que le comportement des solutions est proche de celui d'un solide élastique. Nous avons noté  $\gamma_c$  la déformation critique à partir de laquelle les modules s'écartent de ce régime linéaire.  $\gamma_c$  est choisie comme étant le dernier point avant le changement de pente de  $G'$ .

La région 2 correspond à la zone où le module de perte augmente jusqu'à atteindre un maximum, mais où la solution a encore un comportement de type élastique ( $G' > G''$ ). Nous attribuons cette augmentation de  $G''$  à des réarrangements internes dus à la déformation. C'est-à-dire que la structure interne des solutions est légèrement modifiée par la déformation

sans qu'il y ait de déstructuration totale. Ce type de comportement est appelé écoulement plastique car dans ce régime le matériau garde sa cohésion ( $G'$  ne change pas) mais il se produit des mouvements localisés à l'intérieur du matériau ( $G''$  augmente)<sup>[1]</sup>. La fin de cette région est notée  $\gamma_Y$ . Sur la figure 1, nous situons  $\gamma_Y$  au maximum de  $G''$ , mais d'autres choix peuvent être faits comme nous le verrons dans la suite.

La région 3 correspond à la zone d'écoulement. C'est-à-dire que lorsque qu'une déformation assez élevée est appliquée, les modules diminuent jusqu'à avoir  $G'' > G'$  comme dans le cas d'un liquide visqueux. Dans ce régime, la déformation appliquée est suffisamment élevée pour que les cages se déforment et que les suspensions coulent. Ce comportement d'écoulement au-delà d'un seuil ( $\gamma_Y$ ) est typique des verres mous. On appelle d'ailleurs  $\gamma_Y$  le seuil d'écoulement du matériau.

Ce qui est plus original dans notre système est la région 4, dans laquelle le module élastique réaugmente alors que le module de perte continue à diminuer. Cette région correspond au régime de gélification. En effet, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 5, au-delà d'une déformation critique ou d'une contrainte critique, les solutions que nous avons étudiées rhéo-épaississent. Dans le régime concentré, le module élastique augmente avec l'amplitude de la déformation, comme nous l'observons dans la figure 1.

Pour éviter d'avoir du rhéo-épaississement dans nos expériences, nous nous sommes limités à des déformations ou des contraintes inférieures à la valeur critique, ou nous avons travaillé à une température supérieure ou égale à 100°C, puisqu'à ces températures les solutions ne rhéo-épaississent plus. Ceci explique pourquoi une grande partie des expériences que nous avons faites ont été réalisées à 100 ou 120°C. Nous n'avons pas travaillé à des températures plus élevées pour ne pas dégrader les solutions.

Le seuil d'écoulement ( $\gamma_Y$ ) est la déformation qu'il faut appliquer pour que le comportement de la solution passe d'un comportement rhéologique typique d'un solide élastique à celui d'un liquide visqueux. De nombreuses méthodes de détermination du seuil d'écoulement existent<sup>[2]</sup>. Nous avons utilisé le changement de pente entre le domaine où la contrainte varie linéairement avec la déformation et le domaine à haute déformation (mais avant le rhéo-épaississement), comme cela a été représenté sur la figure 2. Nous avons tracé les droites dans chaque domaine et calculé leurs équations. Le couple ( $\sigma_Y, \gamma_Y$ ) qui vérifie le système d'équations correspond à la contrainte seuil et à la déformation seuil. Nous avons trouvé pour la solution de concentration 0.25 g/g à 20 °C,  $\sigma_Y \cong 20$  Pa et  $\gamma_Y \cong 2$  %. Il faut noter que la valeur de la contrainte seuil trouvée de cette manière est très proche de celle obtenue en

utilisant la relation valable dans le régime linéaire :  $\sigma_Y = \gamma_Y G'$ . En effet, le comportement rhéologique des solutions étant dominé par le caractère solide élastique jusqu'au seuil d'écoulement, cette relation de proportionnalité reste valable.

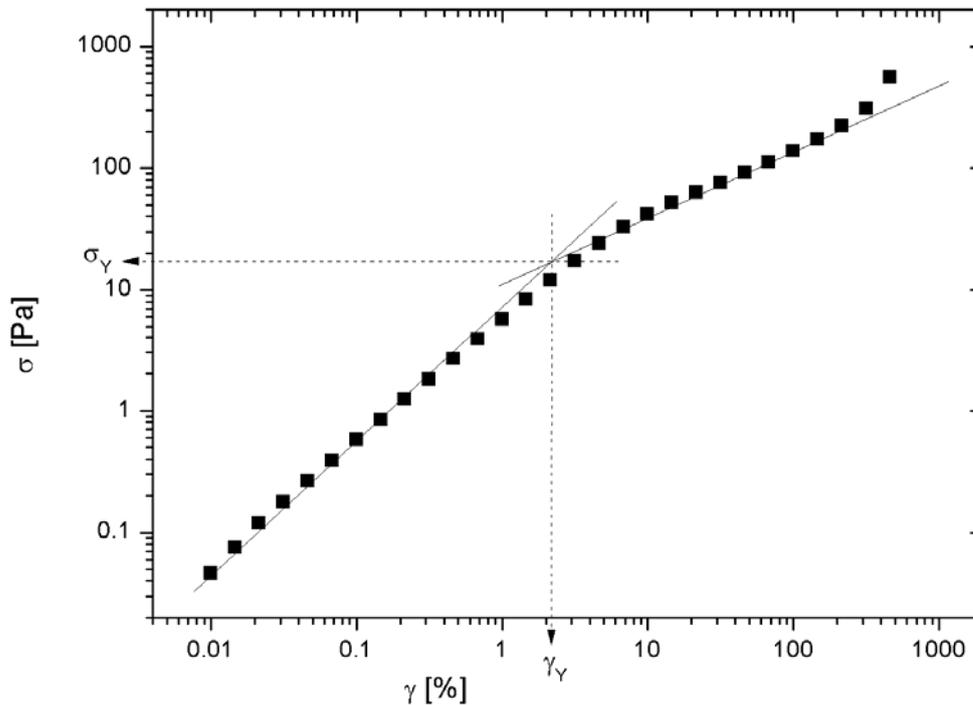


Figure 2 : Variation de la contrainte en fonction de la déformation appliquée pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g à 20 °C. La fréquence de la sollicitation est de 0.628 rad/s.

La figure 3 représente la superposition des figures 1 et 2. Cette figure permet de se rendre compte que le seuil d'écoulement que nous avons déterminé ne correspond pas au maximum de  $G''$ , ni au point où les modules viscoélastiques sont égaux. Le fait que les courbes représentant les modules viscoélastiques ne se croisent pas au maximum de  $G''$  peut être la signature de la présence d'interactions attractives entre les particules <sup>[3]</sup>. Cela signifie aussi que selon la méthode de détermination choisie, la valeur de la déformation seuil et de la contrainte seuil peuvent varier.

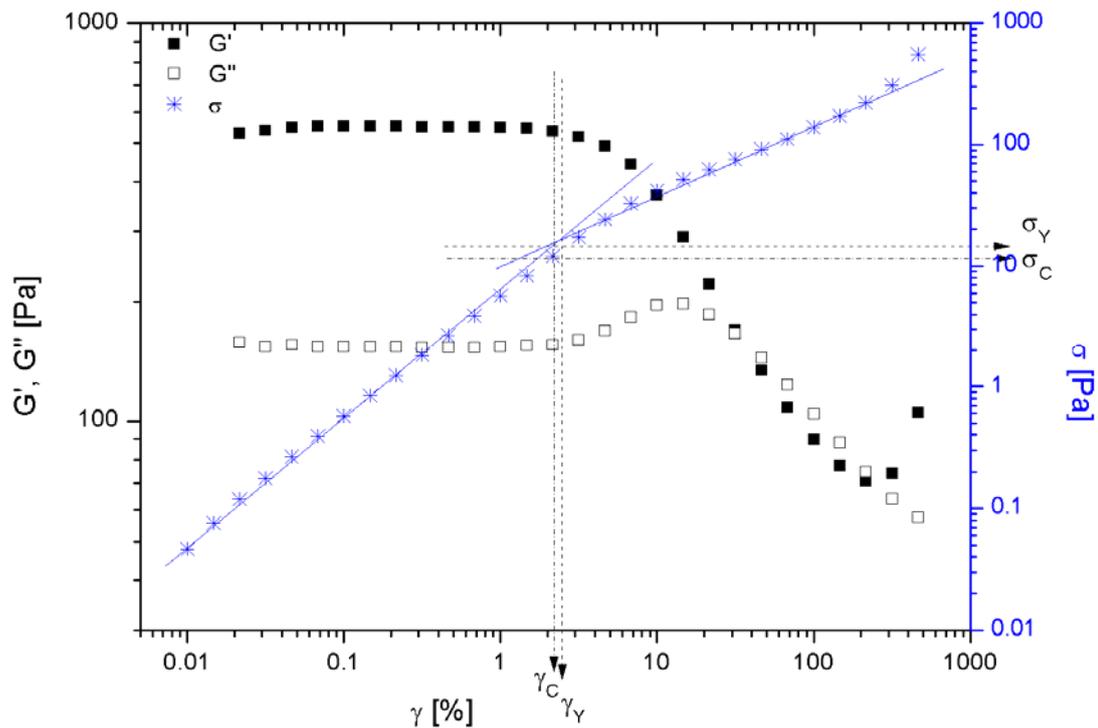


Figure 3 : Variation des modules et de la contrainte en fonction de la déformation appliquée pour une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g à 20 °C. La fréquence de la sollicitation est de 0.628 rad/s.

### I.3 Effet de la température

Nous allons maintenant étudier l'effet de la température sur la mise en écoulement des solutions concentrées. Sur la figure 4 (à gauche), nous suivons l'évolution du module élastique en fonction de la déformation à différentes températures. Nous observons que lorsque la température augmente l'allure de la courbe représentant  $G'$  en fonction de la déformation ne varie pas. Seule change la valeur de  $G'$  au plateau qui augmente jusqu'à 80 °C, puis est constante. Cette augmentation de  $G'$  jusqu'à 80 °C, puis ce plateau nous rappellent l'évolution de la viscosité spécifique avec la température dans le régime dilué dont nous avons discuté dans le chapitre 4. Par analogie, nous pensons que cette augmentation du module élastique est liée au gonflement des particules avec la température, ce qui provoque une augmentation de la fraction volumique.

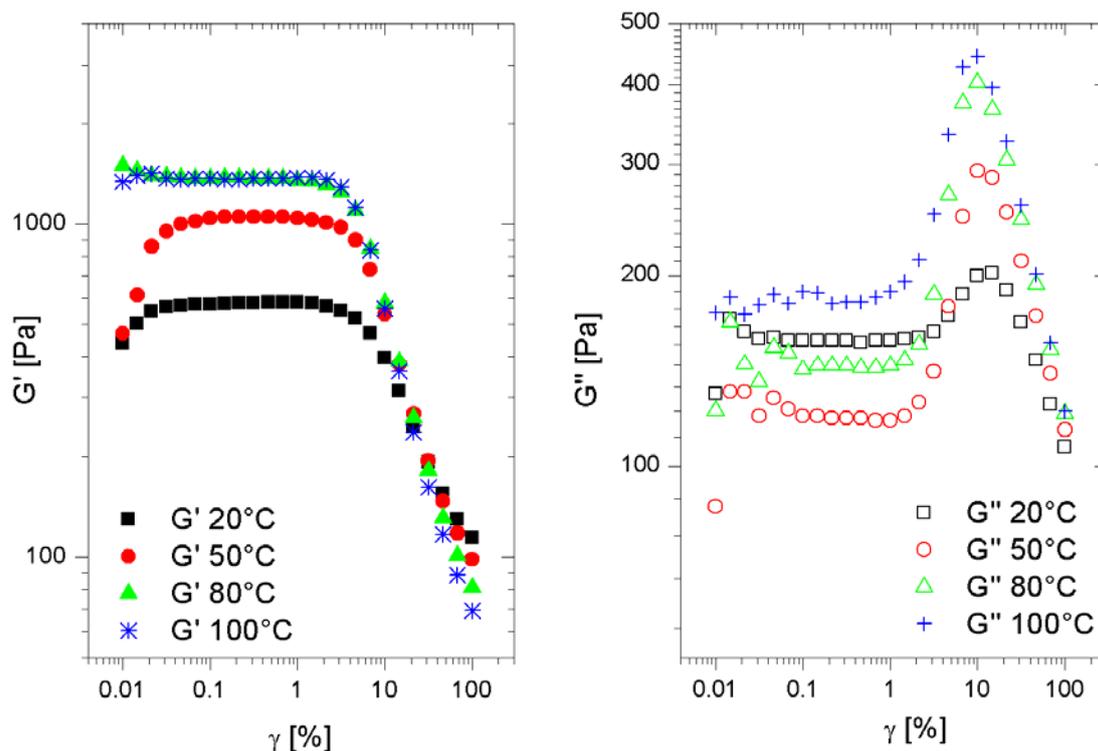


Figure 4 : Evolution des modules en fonction de la déformation à différentes températures pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.25$  g/g dans l'huile. La fréquence de la sollicitation est égale à 0.628 rad/s. Les modules élastiques sont représentés sur la figure de gauche et les modules de perte sur la figure de droite.

L'évolution du module  $G''$  avec la température est plus complexe. Tout d'abord, nous pouvons constater que l'allure générale reste la même : un plateau à basse déformation, suivi d'une augmentation, d'un maximum et d'une chute au-delà de la déformation seuil. Ce qui change lorsque la température varie est d'une part la valeur du module au plateau et d'autre part la hauteur de la « bosse » qui caractérise les réarrangements plastiques possibles dans le matériau avant qu'il ne coule. Lorsque la température augmente, la valeur du module  $G''$  dans le régime linéaire commence par diminuer jusqu'à 50 °C, puis elle augmente. Cette fois-ci, la valeur du plateau n'est pas la même à 80 et à 100 °C. Le maximum de  $G''$  augmente de 20 °C à 80 °C puis se stabilise. Sur cette figure, il semble que la valeur du maximum est plus importante à 80 °C qu'à 100 °C, mais l'écart entre les deux est très faible ; il est de l'ordre de l'incertitude expérimentale. Le matériau est donc de plus en plus plastifiable lorsque la température augmente, ce qui n'est pas très étonnant. Les propriétés du module au plateau sont, elles, plus difficiles à analyser.

Nous avons tracé dans la figure 5, l'évolution de la déformation seuil pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile (étudiée à une fréquence de 0.628 rad/s) dans la gamme de température 20 - 100 °C.

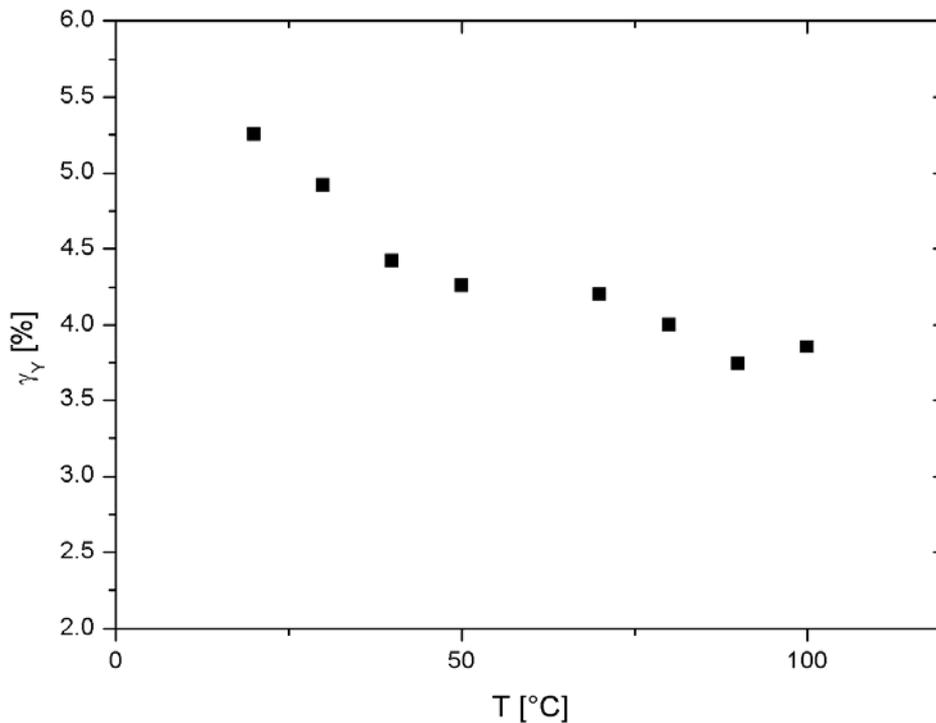


Figure 5 : Evolution de la déformation seuil (à gauche) et de la contrainte seuil (à droite) en fonction de la température pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile (étudiée à une fréquence de 0.628 rad/s)

La déformation seuil diminue de façon significative avec la température entre 20 et 80 °C ; au-delà, elle reste pratiquement constante à la précision des mesures près. De nouveau, nous trouvons que les variations de la déformation seuil sont corrélées au gonflement des micelles et à l'augmentation de la fraction volumique.

Dans la suite, nous nous concentrerons sur le domaine des hautes températures dans lequel nous savons par ailleurs qu'il n'y a pas de rhéo-épaississement.

## I.4 Effet de la fréquence

La figure 6 présente les variations de la contrainte en fonction de la déformation pour différentes fréquences de sollicitation, pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.25 \text{ g/g}$  à  $120 \text{ °C}$ .

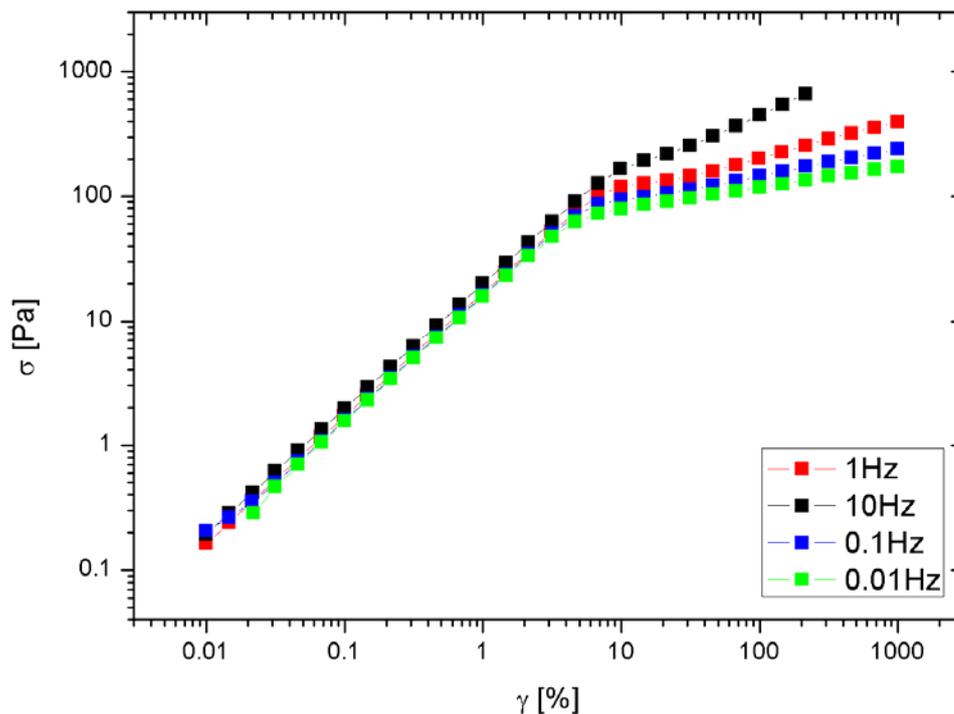


Figure 6 : Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $0.25 \text{ g/g}$  à  $120 \text{ °C}$ , lorsque la fréquence de sollicitation varie.

D'après cette figure, il ne semble pas y avoir beaucoup d'effet de la fréquence de sollicitation ; le changement de pente de la contrainte paraît se produire pratiquement à la même déformation quelle que soit la contrainte. Nous avons fait une analyse plus poussée et calculé les valeurs de la contrainte seuil et de la déformation seuil aux différentes fréquences. Les variations de la déformation seuil avec la fréquence sont présentées dans la figure 7.

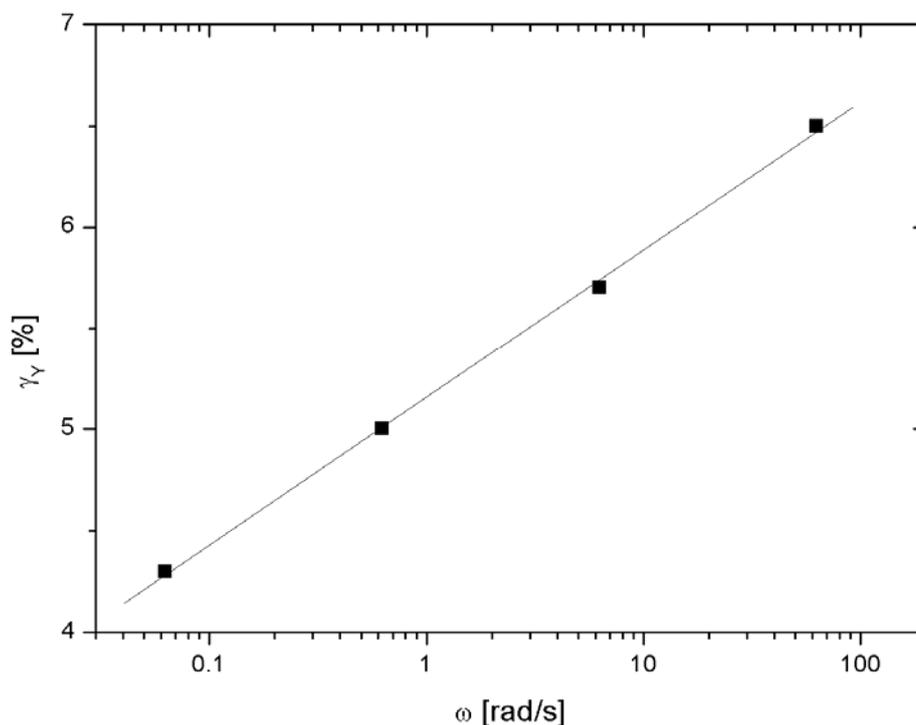


Figure 7 : Evolution de la déformation seuil avec la fréquence, pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $C = 0.25$  g/g dans l'huile à  $120$  °C.

Nous pouvons voir sur cette figure, que la déformation seuil varie bien avec la fréquence. Nous avons calculé que la déformation seuil diminue d'un facteur 1.5 lorsque la fréquence diminue de 3 décades avec, de plus, une évolution qui est linéaire en échelle semi-logarithmique.

L'augmentation de la déformation seuil avec la fréquence est en accord avec les résultats de Petekidis et al <sup>[4]</sup> <sup>[5]</sup> entre autres. Cependant, la cause de cette dépendance en fréquence n'est pas bien connue.

La fréquence de sollicitation a donc une influence sur les valeurs de la déformation seuil et de la contrainte seuil. Il faudra en tenir compte lorsque nous comparerons ces valeurs avec celles d'autres systèmes. Généralement, ce sont plutôt les valeurs à basse fréquence qui sont comparées.

## I.5 Effet de la concentration

Enfin, nous allons analyser l'effet de la concentration sur le seuil d'écoulement. Nous comparons sur la figure 8, les balayages en déformation obtenus pour des solutions de concentrations 0.25 g/g et 0.30 g/g de PLMA-PS-PLMA dans l'huile. Il faut bien noter que ces balayages en déformation ont été réalisés à 100 °C et à une fréquence de 6.28 rad/s.

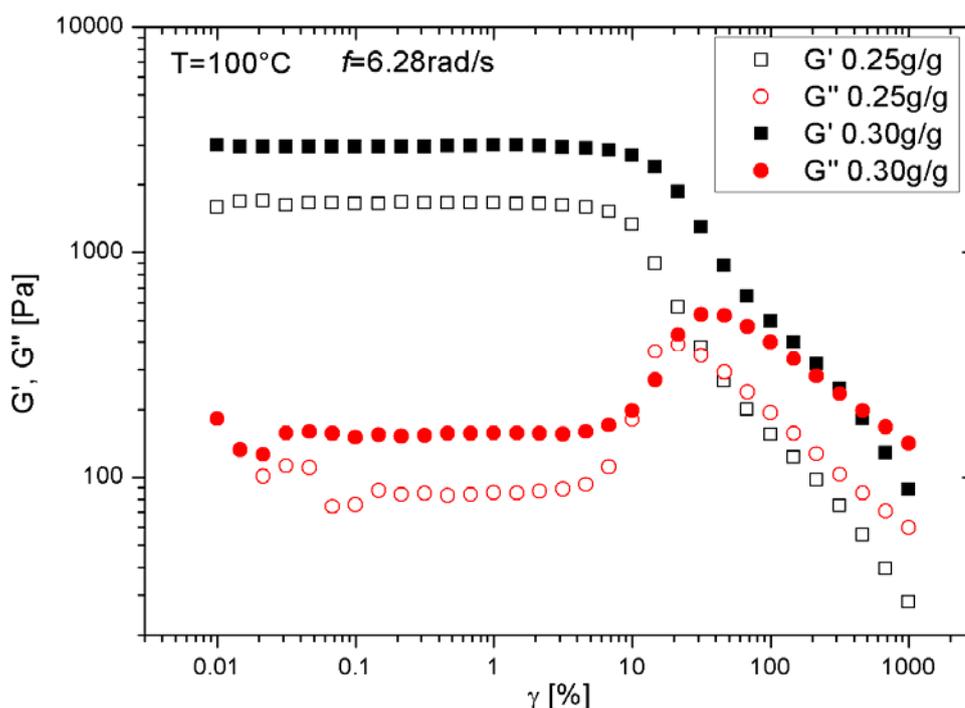


Figure 8 : Balayages en déformation pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g et 0.30 g/g à 100 °C. La fréquence de la sollicitation est de 6.28 rad/s

Nous pouvons souligner que ces deux concentrations appartiennent bien au régime concentré. En effet, nous voyons qu'elles ont un comportement similaire en fonction de la déformation avec la présence d'un seuil d'écoulement. La première différence observable entre les deux balayages en déformation est que les modules dans le régime linéaire sont plus élevés lorsque la concentration est plus grande (cf. chapitre 3). Nous avons calculé les valeurs des déformations seuil et contraintes seuil pour les deux concentrations. Les résultats sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

Nous pouvons observer dans ce tableau que lorsque la concentration augmente, la contrainte seuil et la déformation seuil augmentent aussi. En d'autres termes, lorsque la concentration augmente il devient de plus en plus difficile de faire s'écouler le système, ce qui n'est pas très surprenant. D'ailleurs, ce résultat a été observé sur de nombreux systèmes <sup>[4] [5]</sup> : la déformation seuil augmente avec la fraction volumique.

Notons encore que les valeurs des contraintes et déformations seuils sont assez différentes de celles mesurées à basse température et plus basse fréquence. Les écarts sont dus à la combinaison des effets de la température et de la fréquence sur les modules viscoélastiques des solutions.

Tableau 1 : Déformation et contrainte seuil pour des solutions de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 et 0.30 g/g à 100°C, à une fréquence de 6.28 rad/s.

	$\sigma_Y$ [Pa]	$\gamma_Y$ [%]
$C = 0.25$ g/g	130	10
$C = 0.30$ g/g	355	15

## I.6 Discussion

Nous avons mis en évidence dans ce paragraphe que les solutions du régime concentré présentaient un seuil d'écoulement. Cette propriété est commune à de nombreux systèmes concentrés tels que les émulsions <sup>[6]</sup>, les suspensions de sphères dures <sup>[7]</sup>, les microgels <sup>[8]</sup>, les mousses <sup>[9]</sup>, les boues <sup>[10]</sup>, mais aussi d'autres suspensions de sphères molles <sup>[4]</sup>. Il est donc intéressant de comparer la valeur du seuil d'écoulement de nos solutions aux valeurs de déformations seuil dans ces autres systèmes, bien connus dans la littérature. Nous avons fait un tableau récapitulatif des valeurs de la déformation seuil pour différents systèmes (tableau 2).

Nous pouvons ainsi voir que la déformation seuil de nos solutions, comprise entre 2 et 10 % selon la concentration et la température, est du même ordre de grandeur que pour tous les systèmes que nous avons pris comme comparaison. Une analyse plus précise est délicate car la déformation seuil varie avec la fraction volumique ou la concentration. Il semble cependant que la déformation seuil soit plus grande dans le cas des sphères dures que pour les

sphères molles, car la structure locale est mieux organisée. Ceci nous rappelle le cas des cristaux moléculaires parfaits dont la déformation seuil est très grande (alors que, dans la réalité, les cristaux ont des seuils bien plus faibles à cause de la présence de défauts structurels) <sup>[11]</sup>.

Tableau 2 : Valeurs de la déformation seuil pour différents systèmes

	<b>micelles de PLMA-PS-PLMA dans huile</b>	<b>Emulsions</b>	<b>Sphères dures</b>	<b>Sphères molles</b>	<b>microgels</b>	<b>mousses</b>
$\gamma_Y$	2-10%	2.5-20%	8-18%	7-15%	4-7%	10%

## II. Propriétés d'écoulement

### II.1 Construction des courbes d'écoulement

Nous avons souhaité dans un premier temps étudier les propriétés d'écoulement de nos solutions. Pour cela, nous avons mis au point un protocole particulier.

Tout d'abord, nous avons toujours travaillé à 100 °C ou 120 °C, puisque nous avons vérifié que les solutions ne rhéo-épaississent plus à ces températures. Puis nous avons appliqué un taux de cisaillement et mesuré la contrainte associée lorsque l'équilibre est atteint. La courbe obtenue est assez différente des courbes classiques d'écoulement car cette méthode n'est pas correcte à des taux de cisaillement faibles.

Nous avons donc utilisé le protocole suivant :

- Lorsque le taux de cisaillement est supérieur à  $10 \text{ s}^{-1}$ , nous avons mesuré directement la contrainte associée lorsque l'équilibre est atteint.
- Lorsque le taux de cisaillement est inférieur à  $10 \text{ s}^{-1}$ , nous avons appliqué un pré-cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  ou  $250 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s, puis nous avons appliqué le taux de cisaillement désiré et mesuré la contrainte à l'équilibre.

Cette phase de pré-cisaillement est très souvent utilisée dans les systèmes de verres mous, car elle permet d'effacer les contraintes internes accumulées au cours de l'histoire du matériau et de toujours partir du même état, pour chaque mesure. Il a été observé que, le plus souvent, la valeur du taux de déformation appliqué pendant le pré-cisaillement n'a pas d'influence sur les

mesures, à condition que la contrainte associée soit supérieure à la contrainte seuil <sup>[12]</sup>. Ici nous avons appliqué  $\dot{\gamma} = 100$  ou  $250 \text{ s}^{-1}$ , ce qui correspond à des contraintes de 430 et 470 Pa à 100°C et 340, 420 Pa à 120 °C, respectivement. Les contraintes appliquées pendant le pré-cisaillement sont donc largement supérieures aux contraintes seuil. Nous verrons si le pré-cisaillement a malgré tout une influence sur les courbes d'écoulement. Nous allons également étudier l'influence de la température (100-120 °C) sur les courbes d'écoulement obtenues.

## **II.2 Résultats**

### **II.2.1. Courbe d'écoulement**

La figure 9 présente la courbe d'écoulement réalisée sur une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C. Le pré-cisaillement appliqué avant chaque taux de cisaillement inférieur à  $10 \text{ s}^{-1}$  est de  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s. Il faut bien noter que chaque point présenté sur cette courbe est le résultat d'une mesure de plusieurs minutes, de manière à ce que la contrainte mesurée soit à l'équilibre.

L'allure de la courbe présentée dans la figure 9 est typique de ce qui peut être observé pour des systèmes concentrés <sup>[12]</sup>. Aux faibles taux de cisaillement la contrainte est quasiment constante et sa valeur ( $\approx 83 \text{ Pa}$ ) est de l'ordre de grandeur de la contrainte seuil. Plus la vitesse de cisaillement est faible, plus le temps mis par la contrainte pour atteindre une valeur constante est importante. Donc, le plateau de contrainte est limité aux faibles taux de déformation par le temps mis expérimentalement par l'échantillon pour atteindre un régime d'écoulement stationnaire. Aux gradients de cisaillement élevés, la contrainte varie beaucoup avec le taux de cisaillement ; la courbe d'écoulement peut être décrite par une loi de puissance, ce qui traduit l'écoulement macroscopique de la suspension. Entre ces deux zones extrêmes, la contrainte semble effectuer une transition entre les deux comportements et varie lentement avec le taux de cisaillement.

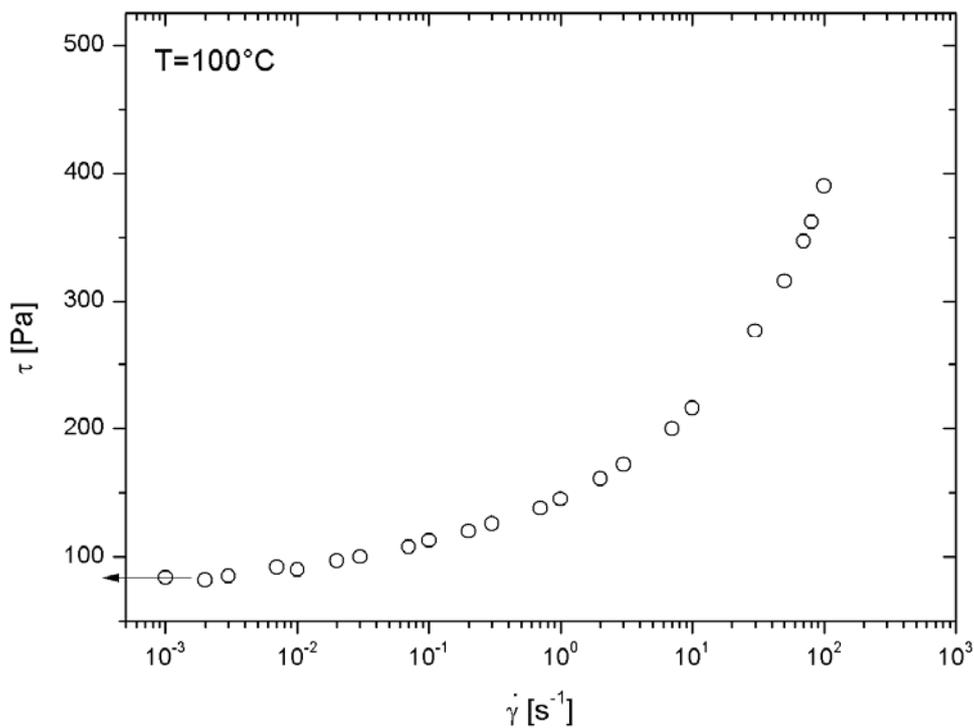


Figure 9 : Courbe d'écoulement pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C avec un pré-cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> pendant 30 s.

### II.2.2. Effet du pré-cisaillement

Nous nous sommes interrogés sur l'effet que pouvait avoir le pré-cisaillement sur les courbes d'écoulement. La figure 10 présente deux courbes d'écoulement effectuées sur la même solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g à 100 °C, en appliquant deux pré-cisaillements différents lorsque le gradient de cisaillement est faible : 100s<sup>-1</sup> ou 250s<sup>-1</sup> pendant 30s.

Nous pouvons observer sur cette figure que le pré-cisaillement semble avoir un effet sur la courbe d'écoulement puisque les points obtenus après le pré-cisaillement de 250 s<sup>-1</sup> pendant 30s sont légèrement en dessous de ceux obtenus après le pré-cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>. Nous avons noté également qu'avec le pré-cisaillement de 250 s<sup>-1</sup> la contrainte tend vers 67 Pa alors que nous avons mesuré 83 Pa avec le pré-cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>. L'écart entre les deux essais est de l'ordre de 20 %, donc supérieur à l'incertitude expérimentale intrinsèque aux mesures de rhéologie (≅5%). Il semble donc que le premier pré-cisaillement (100 s<sup>-1</sup> pendant 30 s) soit

insuffisant pour effacer totalement l'histoire subie par le système ; nous utiliserons donc pour les mesures d'écoulement un pré-cisaillement de  $250 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s.

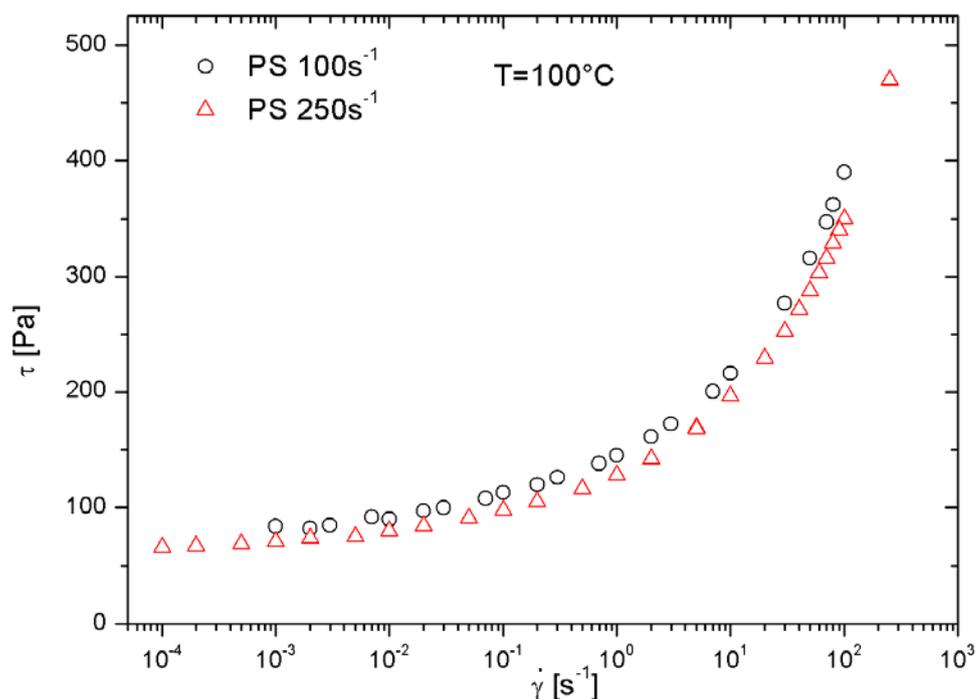


Figure 10 : Courbes d'écoulement pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à  $100^\circ\text{C}$ , avec pour les ronds noirs un pré-cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s et pour les triangles rouge un pré-cisaillement de  $250 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s.

### II.2.3.Effet de la température

De manière à étudier l'influence de la température, nous avons superposé sur la figure 11 les courbes d'écoulement d'une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g à 100 et  $120^\circ\text{C}$ .

Cette figure montre que l'allure des courbes reste identique et que la valeur vers laquelle la contrainte tend à bas gradient de déformation est peu différente : 73 Pa à  $120^\circ\text{C}$  au lieu de 67 Pa à  $100^\circ\text{C}$ . Notre protocole expérimental ne nous permettant d'explorer qu'une faible gamme de température, nous ne pouvons pas réellement conclure sur l'effet de la température. Il semble simplement, qu'à bas gradient, la courbe d'écoulement soit légèrement décalée vers les contraintes élevées à  $120^\circ\text{C}$ , ce qui est en accord avec le fait que le module élastique

mesuré soit plus grand à cette température. En revanche, à gradient élevé, la contrainte est plus faible à haute température. Etant donné qu'à ces taux de cisaillement la solution s'écoule macroscopiquement, nous avons relié cet écart à la diminution de la viscosité du solvant avec la température.

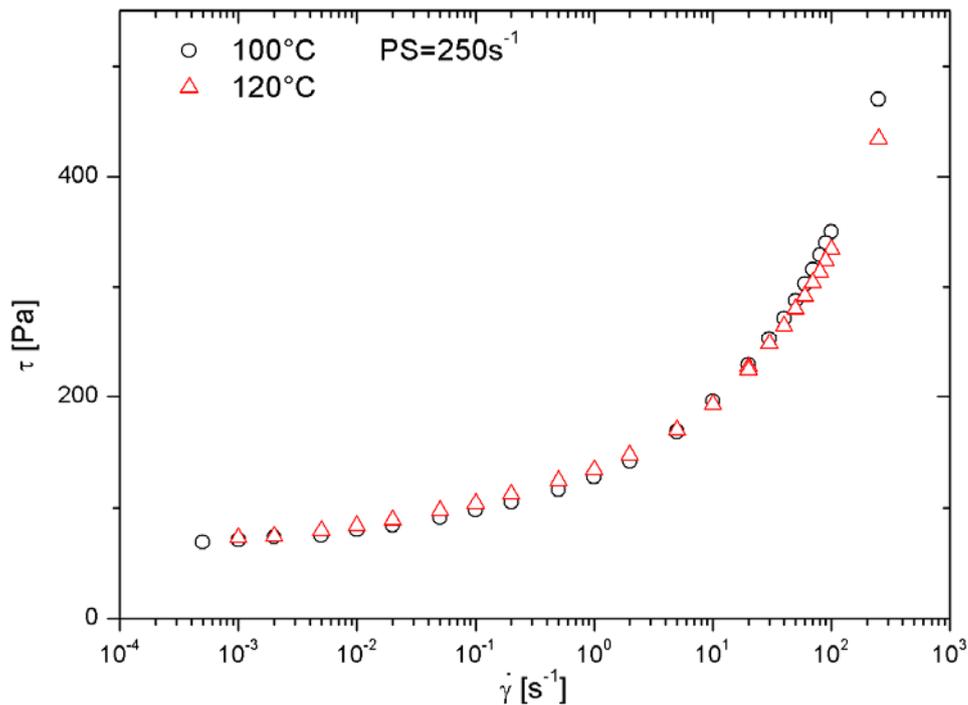


Figure 11 : Courbes d'écoulement pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile avec un pré-cisaillement de 250 s<sup>-1</sup> pendant 30 s à 100 et 120 °C

De nombreux paramètres semblent donc jouer un rôle sur les courbes d'écoulement. Nous allons discuter cela dans le paragraphe suivant.

### II.3 Discussion

Notons tout d'abord que nous avons observé que la contrainte limite à bas gradient des courbes d'écoulement est toujours plus faible que celle que nous avons mesurée dans les balayages en déformation. Par exemple à 100 °C,  $\tau_Y$  issue du balayage en déformation ( $\omega = 6.28$  rad/s) vaut 130 Pa, alors qu'elle est d'environ 87 Pa d'après la courbe d'écoulement. Nous expliquons cet écart par le fait que l'une des mesures est réalisée en

oscillation alors que l'autre est faite avec des mesures en rotation (ou en continu). Nous avons aussi observé que la fréquence a une grande influence sur le seuil d'écoulement, et donc nous pouvons imaginer que cette valeur seuil diminuerait à plus basse fréquence pour finalement se rapprocher nettement de la valeur à bas gradient.

Nous avons ensuite souhaité normaliser nos données. Cloitre *et al* <sup>[8]</sup> ont proposé de rationaliser les courbes d'écoulement obtenues à différentes températures, différentes concentrations, voire même dans différents solvants, en ne considérant plus directement la contrainte et le taux de cisaillement mais ces mêmes grandeurs sans dimension. La contrainte est normalisée par la contrainte seuil de la solution concernée et la déformation est multipliée par un temps de relaxation  $\tau_B$  qui est proportionnel au rapport de la viscosité du solvant par le module élastique de la solution ( $\frac{\eta_s}{G'}$ ). Cette renormalisation des courbes d'écoulement s'appuie sur un modèle simple d'écoulement à l'échelle microscopique, qui considère que  $\tau_B$  est associé aux relaxations locales qui résultent de la compétition entre les forces élastiques de rappel et la dissipation visqueuse.

Nous avons tracé dans la figure 12, la figure 11 en coordonnées  $(\frac{\tau}{\tau_y}, \dot{\gamma} \frac{\eta_s}{G'})$ . C'est-à-dire que sur la figure 12 sont représentées les courbes d'écoulement normalisées d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à T=100 et 120°C.

Cette figure montre que ce changement de variable permet de faire se superposer parfaitement les deux courbes et d'obtenir une courbe universelle. Cependant, Cloitre et al divisent la contrainte par la contrainte seuil directement obtenue des balayages en déformation, alors que nous avons normalisé la contrainte par sa valeur à bas gradient tirée des courbes d'écoulement, puisque nous avons observé que les deux contraintes ne sont pas exactement identiques.

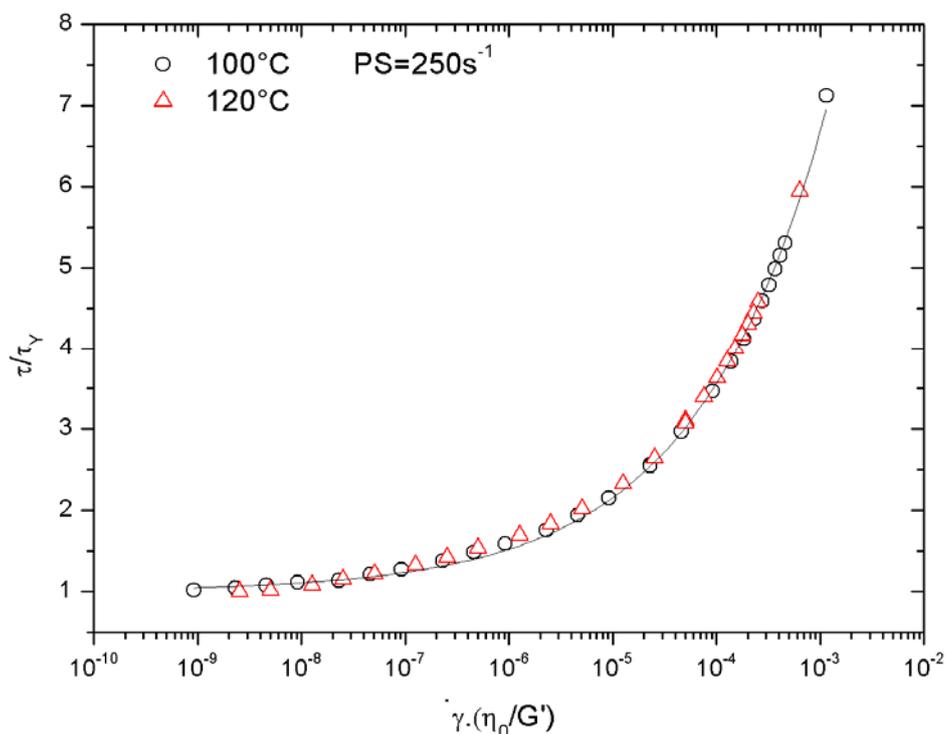


Figure 12 : Courbes d'écoulements normalisées pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C et 120 °C, avec un pré-cisaillement de 250 s<sup>-1</sup> pendant 30 s et modélisation par une fonction de Hershell Buckley.

Il est aussi intéressant de noter que cette courbe maitresse peut être modélisée par une fonction de Hershell Buckley :  $\tau = \tau_y + a \dot{\gamma}^n$  (avec  $n = 0.34$ ) représentée par un trait noir sur la figure 12. Ceci nous permet de comparer plus finement notre système de verre micellaire aux autres systèmes modélisables par cette fonction. Par exemple, les microgels ont comme exposant  $n = 0.45$  (alors que nous trouvons 0.34). La remontée de la contrainte aux déformations élevées, qui est liée à l'écoulement macroscopique de la solution semble donc, dépendre du système étudié.

### III. Phénomènes de relaxation lente et contraintes internes

#### III.1 Mise en évidence des contraintes internes

Pour effacer l'histoire du matériau et avoir des mesures reproductibles, il faut appliquer aux solutions concentrées des pré-cisaillements avant chaque mesure. Sur la figure 13 nous montrons l'évolution de la contrainte lorsque le pré-cisaillement est arrêté.

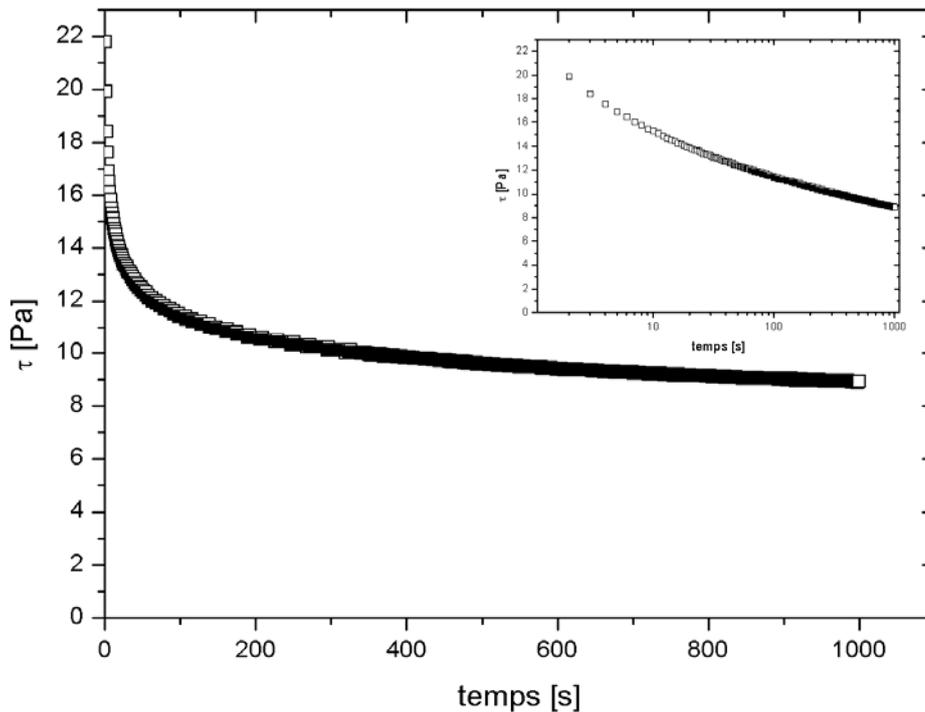


Figure 13 : Relaxation de la contrainte ( $\dot{\gamma} = 0\text{s}^{-1}$ ) pendant 1000 s, après avoir appliqué un taux de cisaillement de  $200\text{s}^{-1}$  pendant 120 s pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g ( $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ). Insert : Même courbe représentée en échelle semi-logarithmique.

La contrainte à temps court ( $\tau_0$ ) est non nulle. Ceci est lié au caractère élastique de la solution et la valeur de  $\tau_0$  est proportionnelle au module élastique. Au cours du temps, la contrainte diminue lentement. Ici la relaxation dure 1000 s et la contrainte n'a toujours pas totalement relaxé. En réalité, la relaxation dure aussi longtemps que l'expérience est

poursuivie et l'équilibre mécanique n'est jamais atteint quel que soit le temps d'attente. Ce système a emmagasiné des contraintes internes pendant le pré-cisaillement. Celles-ci relaxent très lentement, de sorte que nous n'atteignons jamais un état stationnaire. Lorsque nous étudions une solution qui a relaxé pendant un temps  $t_w$ , nous avons affaire à un matériau hors d'équilibre.

Il faut aussi noter que cette relaxation est bien décrite par une décroissance logarithmique à temps longs (comme le montre l'insert de la figure 13). Ce type de décroissance est typique des systèmes vitreux ; elle est due à la présence d'un large spectre de temps de relaxation.

### **III.2 Evolution temporelle des modules viscoélastiques**

Dans ce paragraphe nous étudions l'évolution des modules viscoélastiques au cours du temps (figure 14). L'histoire mécanique est un peu différente de celle des autres mesures. Au lieu d'appliquer un pré-cisaillement continu, nous nous contentons d'un balayage en déformation jusqu'à une amplitude de 1000 %.

Nous observons que le module élastique augmente au cours du temps, alors que le module visqueux diminue. Il faut bien noter que les échelles sont différentes dans les deux cas :  $G'$  augmente de 200 Pa alors que  $G''$  diminue de 28 Pa en  $6.3 \cdot 10^4$  s (ce qui équivaut à 17-18 h). De la même manière que dans le cas de la relaxation de la contrainte après un pré-cisaillement (figure 13) les modules évoluent lentement et surtout ils n'atteignent jamais de régime stationnaire ; l'évolution continue aussi longtemps que l'expérience dure. De plus, là encore, la variation des modules en fonction du temps est logarithmique, ce qui est typique des systèmes vitreux.

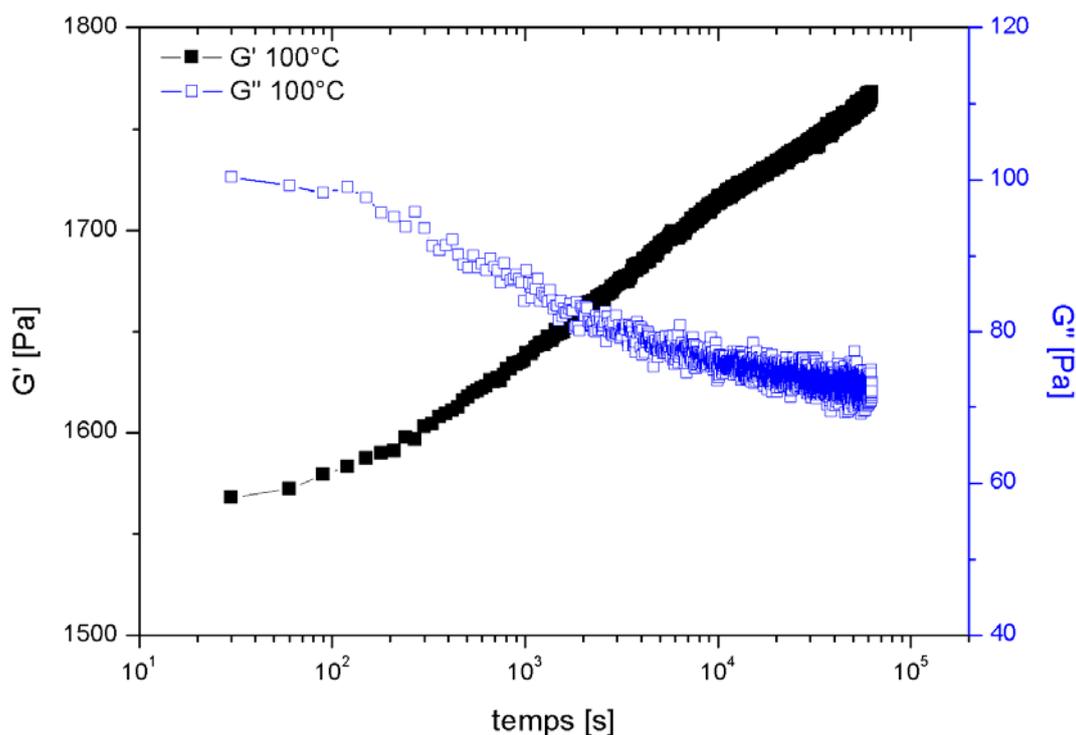


Figure 14 : Evolution des modules d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à  $T = 100\text{ °C}$ . La déformation appliquée est de 1 % à la fréquence 6.28 rad/s.

### III.3 Fluage

Nous avons aussi étudié le comportement des solutions concentrées à l'aide de mesures de fluage. Le protocole de ces expériences est représenté schématiquement sur la figure 15. Il est constitué de trois phases : (1) la phase de pré-cisaillement au cours de laquelle un taux de cisaillement élevé est appliqué de manière à effacer l'histoire du matériau, (2) la phase de relaxation où cette fois-ci, nous avons imposé une contrainte de 0 Pa et pendant laquelle les contraintes internes relaxent (mais n'atteignent jamais un état stationnaire) et (3) la phase de mesure au cours de laquelle une contrainte  $\tau_m$  est appliquée et où la déformation est mesurée en fonction du temps.

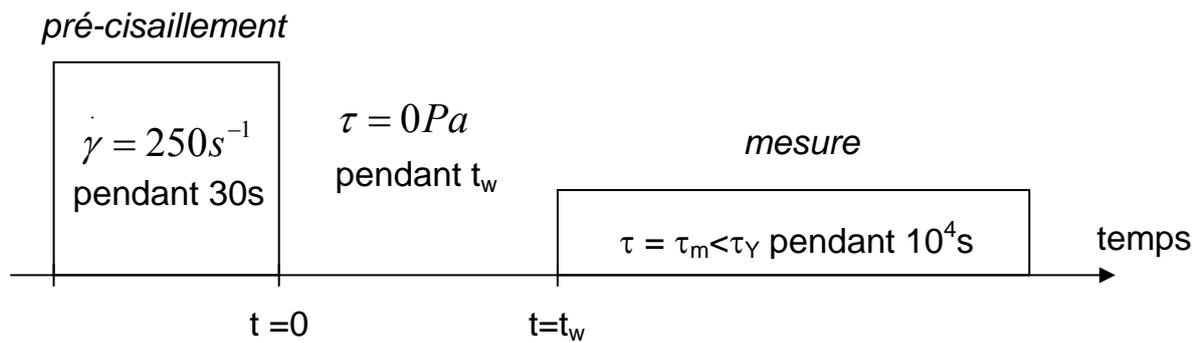


Figure 15 : Protocole expérimental suivi pour la mesure des propriétés hors d'équilibre des solutions concentrées ; mesures de fluage.

Nous avons fait différentes mesures de fluage sur une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g, en appliquant une contrainte de mesure  $\tau_m = 5 \text{ Pa}$ , avec un temps d'attente  $t_w$  de 20 s. Ce temps a été choisi arbitrairement pour que les expériences ne soient pas trop longues et qu'elles puissent être répétées facilement et rapidement. Les différents essais qui sont présentés sur la figure 16, ont été réalisés à 100 °C, successivement sur le même échantillon sans qu'aucun paramètre ne soit changé.

Nous pouvons observer sur cette figure que les déformations mesurées dans les expériences successives semblent différentes. Par exemple, dans le premier essai, la déformation diminue au cours du temps, alors que dans le troisième essai, la déformation augmente nettement. Les essais 2 et 4 sont eux, plus semblables, mais le quatrième a été arrêté plus tôt que les autres, ce qui ne nous permet pas de conclure. Les résultats de ces expériences sont variables ; il n'y a pas d'évolution logique de la déformation à temps long. En revanche, à temps court les déformations mesurées sont presque superposables. De plus, nous pouvons noter que le moment où les valeurs prises par la réponse en déformation commencent à diverger est proche de  $t_w$  (donc ici 20 s).

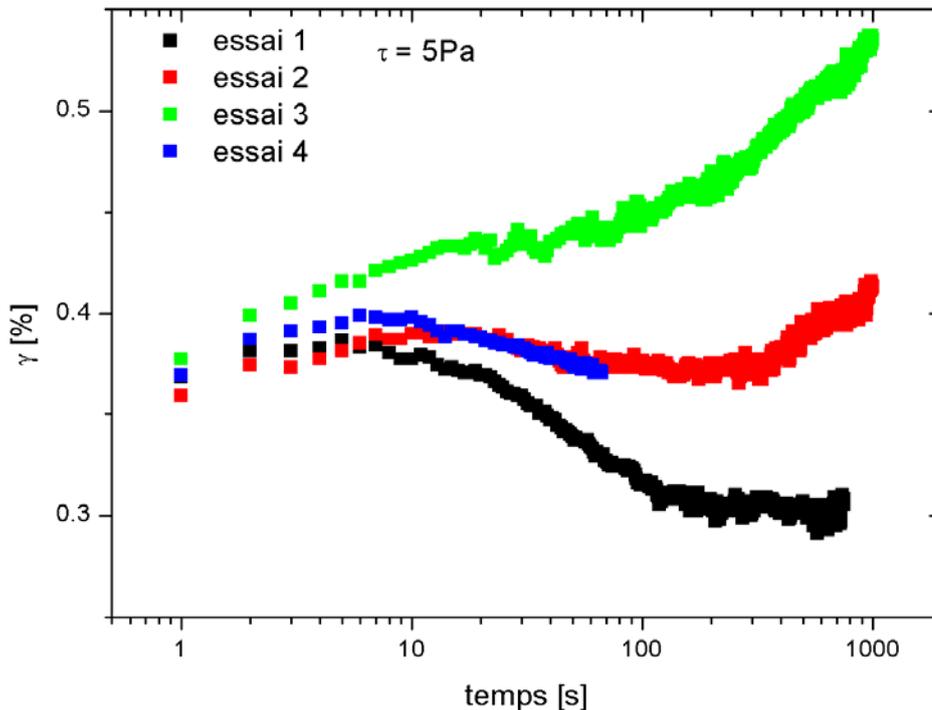


Figure 16 : Evolution de la déformation quand une contrainte  $\tau_m = 5 \text{ Pa}$  est appliquée pour 4 essais successifs effectués sur une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration  $0.25 \text{ g/g}$  dans l'huile à  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  (après un pré-cisaillement de  $250 \text{ s}^{-1}$  pendant  $30 \text{ s}$  et un temps d'attente de  $20 \text{ s}$  où  $\tau = 0 \text{ Pa}$ ).

En réalité, ces écarts entre les différents essais sont liés aux contraintes internes emmagasinées dans le matériau. Lorsque nous attendons un temps  $t_w$  en imposant un taux de cisaillement nul, les contraintes internes commencent à relaxer mais comme nous l'avons vu, le matériau n'est pas dans un état d'équilibre au bout de  $20 \text{ s}$ . La contrainte interne qui est encore emmagasinée dans la solution est alors de l'ordre de  $10 \text{ Pa}$  d'après la figure 13 <sup>[13]</sup>. La contrainte de mesure est donc plus faible que la contrainte interne résiduelle du matériau. La réponse que nous enregistrons est alors la superposition de la relaxation du matériau et la réponse à la contrainte extérieure  $\tau_m$ . Les réponses ne sont donc jamais tout à fait identiques puisque l'état dans lequel se trouve la suspension au moment où la contrainte est appliquée est toujours un peu différent.

La présence de contraintes internes de diverses origines, a donc une grande influence sur le comportement rhéologique des solutions micellaires vitreuses. Ces contraintes relaxent lentement et le système est toujours dans un état hors d'équilibre.

## IV. Phénomènes de vieillissement étudiés en rhéologie à contrainte imposée

### IV.1 Fluages

Le protocole utilisé pour les expériences de fluage est décrit schématiquement dans la figure 15. Cette fois-ci nous allons appliquer différentes contraintes  $\tau_m$  supérieures aux contraintes internes emmagasinées dans le matériau, et nous allons aussi faire varier le temps d'attente  $t_w$ .

#### IV.1.1. Résultat pour une contrainte et un temps d'attente fixes

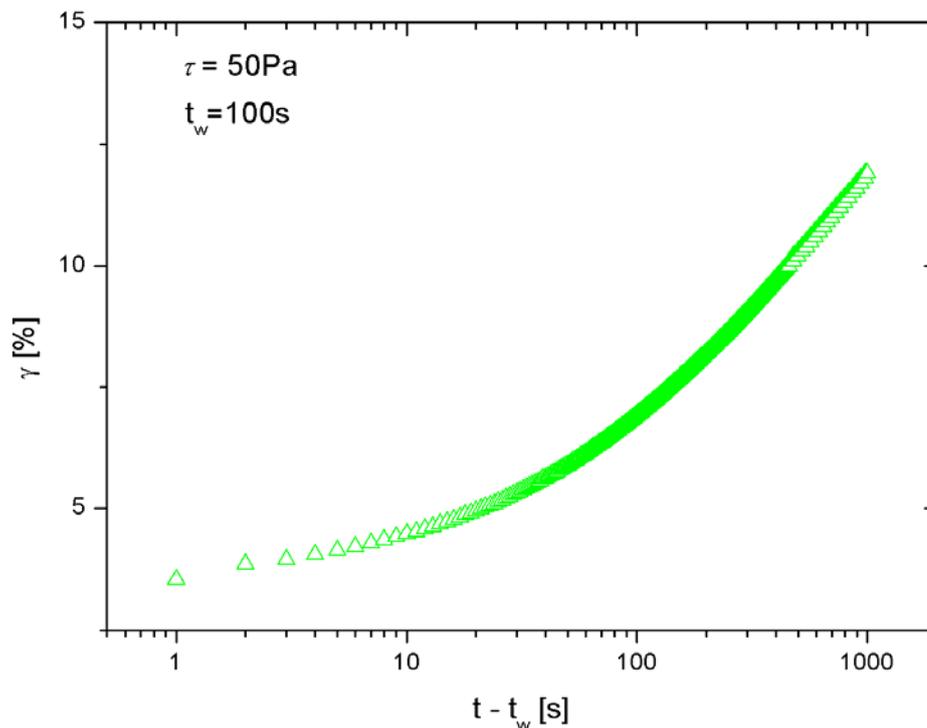


Figure 17 : Variation de la déformation en fonction du temps en représentation semi-logarithmique pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C, lorsqu'une contrainte de 50 Pa est appliquée après un temps d'attente de 100 s.

Nous avons appliqué le protocole décrit dans la figure 15 sur une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g. Nous avons choisi un temps d'attente de 100 s

et une contrainte nettement supérieure aux contraintes internes du matériau (50 Pa). La courbe de fluage que nous avons alors obtenue est présentée sur la figure 17.

A temps court, la déformation est non nulle ce qui est caractéristique de la réponse d'un matériau élastique, et elle augmente ensuite lentement. Aux temps longs, en revanche, la déformation augmente plus rapidement, ce qui traduit que la solution flue de manière plastique, et est bien décrite par une loi de la forme logarithmique.

#### IV.1.2. Effet de la contrainte

Nous avons fait varier la contrainte de mesure dans le protocole (décrit dans la figure 15) sans changer le temps d'attente que nous avons toujours choisi égal à 100 s. Les résultats obtenus sur une solution de PLMA-PS-PLMA dans l'huile de concentration 0.25 g/g sont présentés sur la figure 18.

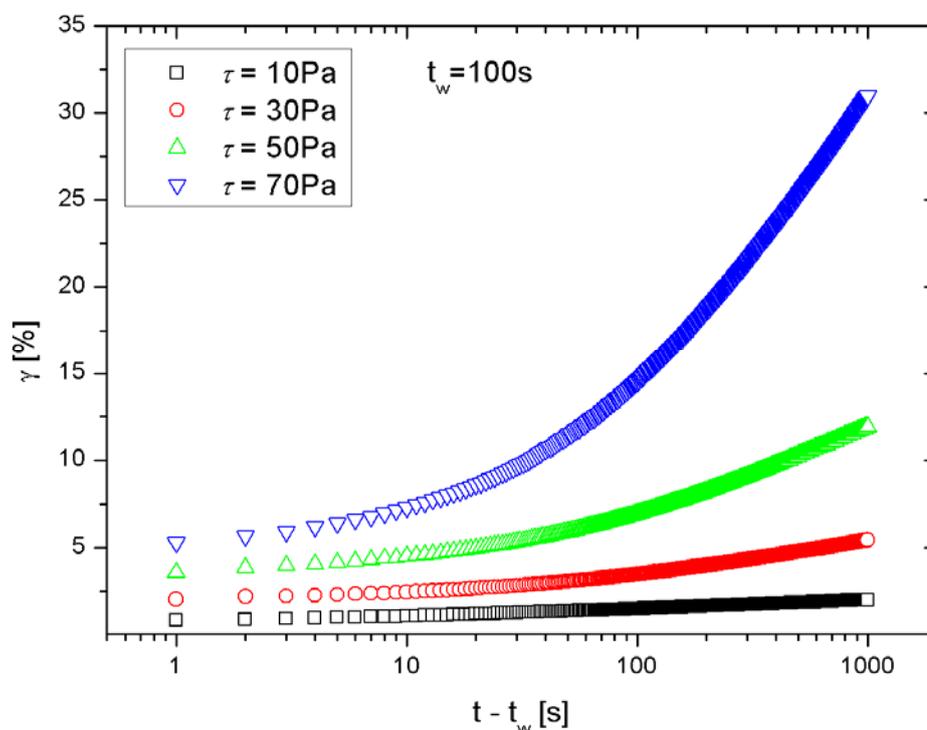


Figure 18 : Variation de la déformation pour différentes contraintes. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C, lorsqu'une contrainte de 10, 30, 50 ou 70 Pa est appliquée après un temps d'attente de 100 s.

Cette figure montre que l'allure des courbes est la même quelle que soit la contrainte : à temps court le caractère élastique des solutions domine avec une déformation qui varie lentement dans le temps, alors qu'à temps long la déformation varie beaucoup et la solution s'écoule. L'effet de la contrainte est donc de modifier la déformation à temps court mais surtout de faire varier l'intensité du fluage à temps long. En effet, nous voyons bien que lorsque la contrainte appliquée passe de 10 à 70 Pa, la valeur de la déformation à temps long augmente nettement. Donc, plus la contrainte est élevée plus le fluage semble important.

#### IV.1.3. Effet du temps d'attente

Nous avons aussi fait varier le temps d'attente du protocole de fluage (décrit dans la figure 15) sans changer la contrainte de mesure (50 Pa). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 19.

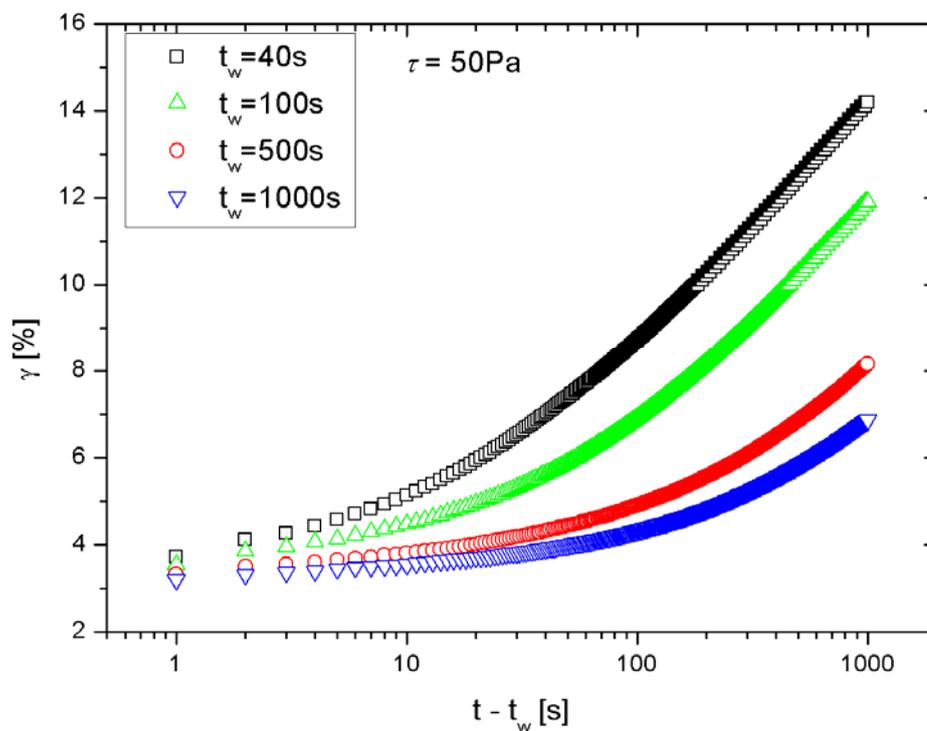


Figure 19 : Variation de la déformation pour différents temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C, lorsqu'une contrainte de 50 Pa est appliquée après un temps d'attente de 40, 100, 500 ou 1000 s.

Cette figure nous permet de bien voir l'effet du temps d'attente sur les courbes de fluage. L'allure des courbes ne varie pas, la forme est toujours la même. Mais nous pouvons observer que la valeur de la déformation à temps court diminue lorsque le temps d'attente augmente. Ceci est dû à l'augmentation du module élastique pendant le temps d'attente. De plus, lorsque le temps d'attente augmente, le fluage commence plus tard et il est plus lent.

## IV.2 Description en loi d'échelle

Nous allons maintenant essayer de trouver un moyen de renormaliser ces courbes afin de les faire se superposer puisque leur allure globale est toujours très proche.

### IV.2.1. Normalisation par la contrainte $\tau_m$

Nous allons tout d'abord, normaliser la déformation par la contrainte et considérer la complaisance  $J(t) = \gamma(t) / \tau_m$ . Le résultat est représenté dans la figure 20, qui reprend les courbes de la figure 18 en changeant l'axe des abscisses.

Nous pouvons observer sur cette figure que, les complaisances à temps courts sont pratiquement superposées, ce qui montre bien que, de cette manière l'effet de la contrainte de mesure est presque éliminé. Cependant, il reste un léger effet à temps court :  $J(t=0)$  augmente avec la contrainte. A temps long, l'effet de la contrainte est toujours très marqué : plus la contrainte est élevée, plus le fluage est important.

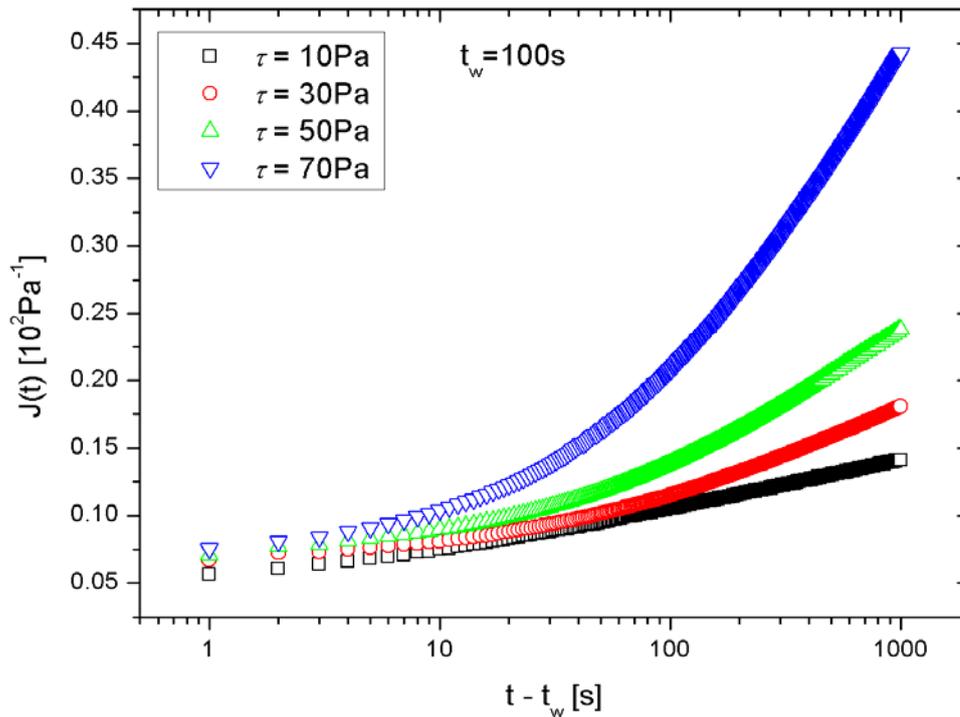


Figure 20 : Variation de la complaisance (déformation divisée par la contrainte de mesure) pour différents temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C, lorsqu'une contrainte de 10, 30, 50 ou 70 Pa est appliquée après un temps d'attente de 100 s.

#### IV.2.2. Normalisation par le temps d'attente

Nous cherchons maintenant à faire une normalisation en fonction du temps d'attente  $t_w$ . Dans les systèmes vitreux, de manière générale, il a été montré que la réponse d'un système hors d'équilibre est une fonction de  $\frac{t-t_w}{t_w}$  et non pas simplement du temps <sup>[14]</sup>. De nombreuses fonctions existent qui servent à remplacer le temps expérimental par une fonction dont la variable est :  $\frac{t-t_w}{t_w}$ . La plus simple consiste à remplacer le temps de l'intervalle (c'est-à-dire  $(t-t_w)$  par  $\frac{t-t_w}{t_w}$ . C'est ce que nous avons fait dans la figure 21, qui reprend les courbes de la figure 19 en changeant l'axe des ordonnées.

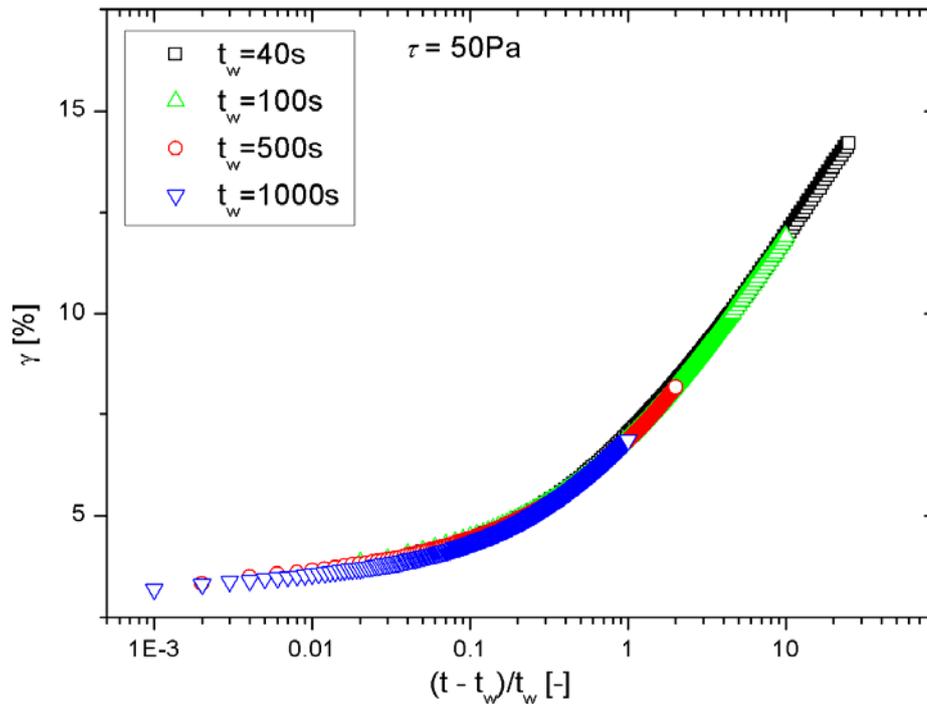


Figure 21 : Variation de la déformation pour différents temps d'attente, en fonction du temps normalisé par le temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C, lorsqu'une contrainte de 50 Pa est appliquée après un temps d'attente de 40, 100, 500 ou 1000 s.

Cette figure montre que ce changement de variable permet de faire se superposer parfaitement les courbes de fluage pour différents temps d'attente et de former une courbe unique, dont l'allure ressemble fortement à celle des courbes de fluage. Ce changement de coordonnées permet donc effectivement de décrire les réponses de fluage par une courbe universelle.

#### IV.2.3. Obtention de courbes maitresses

Les deux changements de variables peuvent être cumulés de manière à obtenir des courbes universelles. Nous avons tracé dans la figure 22, l'ensemble des résultats avec différents temps d'attentes et différentes contraintes de mesure en coordonnées  $(J(t), \frac{t-t_w}{t_w})$ , pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C.

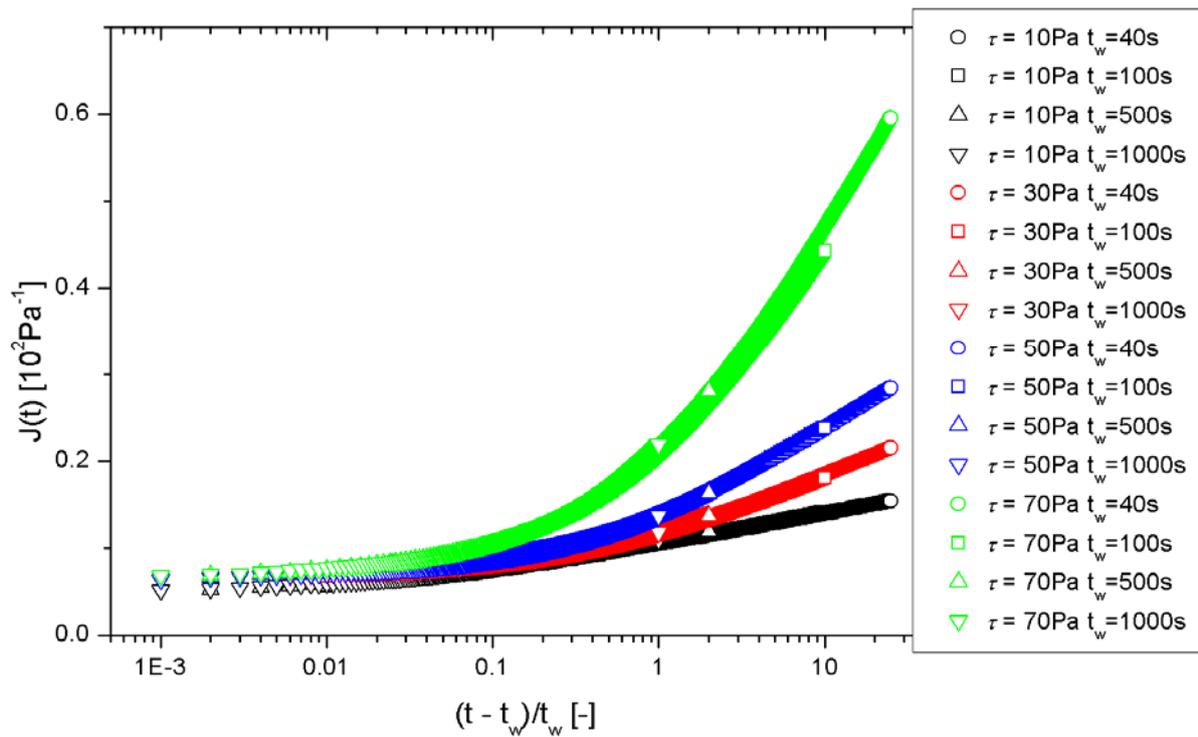


Figure 22 : Renormalisation des courbes de fluage : complaisance en fonction du temps normalisé par le temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 100 °C, lorsqu'une contrainte de 10, 30, 50 ou 70 Pa est appliquée après un temps d'attente de 40, 100, 500 ou 1000 s.

Les courbes à une contrainte donnée et différents temps d'attente sont donc superposées comme dans la figure 21. Mais les différentes contraintes produisent toujours différents effets, comme nous avons pu le voir sur la figure 20 : le fluage est plus important lorsque la contrainte de mesure est plus grande.

## V. Phénomènes de vieillissement étudiés en rhéologie à déformation imposée

Nous avons effectué une seconde série de mesures de vieillissement en utilisant le protocole représenté schématiquement dans la figure 23.

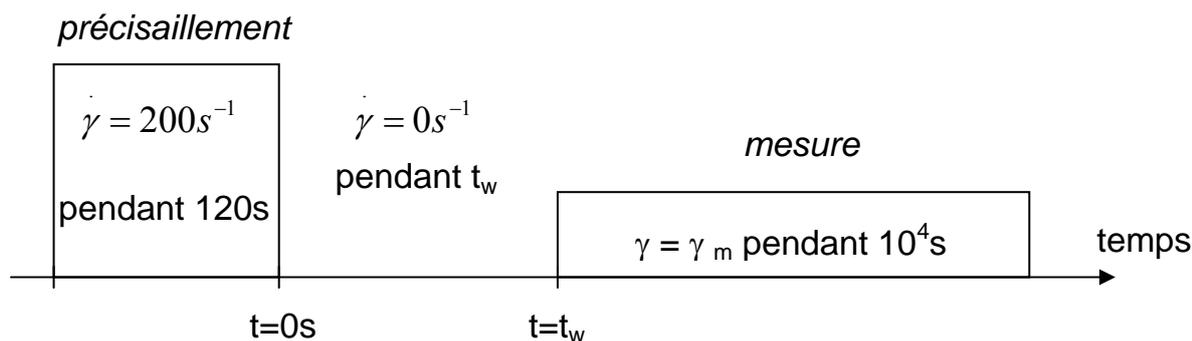


Figure 23 : Protocole expérimental suivi pour la mesure des propriétés hors d'équilibre des solutions concentrées ; mesures de relaxation de contrainte.

Comme pour les mesures de fluage, ce protocole se compose de 3 phases distinctes : (1) la phase de précisaillement au cours de laquelle un taux de cisaillement de  $200 s^{-1}$  est appliqué pendant 120 s, et qui permet d'effacer la mémoire du matériau, quelle que soit l'histoire qu'il ait subi ; (2) la phase de relaxation pendant laquelle un taux de cisaillement nul est imposé au système et où la contrainte relaxe lentement et (3) une phase de mesure pendant laquelle une déformation  $\gamma_m$  est appliquée au système et où la contrainte est mesurée pendant  $10^4 s$ .

Différents temps d'attente, ainsi que différentes déformations de mesure ont été appliqués. Nous avons observé que selon la déformation appliquée, la réponse du système varie beaucoup. Nous allons donc dans un premier temps examiner l'effet d'une déformation élevée, puis dans un second temps l'effet d'une faible déformation.

## V.1 Grandes déformations

### V.1.1. Résultats

La figure 24 présente la réponse au protocole de mesure décrit dans la figure 23, d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 120 °C. La déformation de mesure est de 10 % et différents temps d'attente ont été testés.

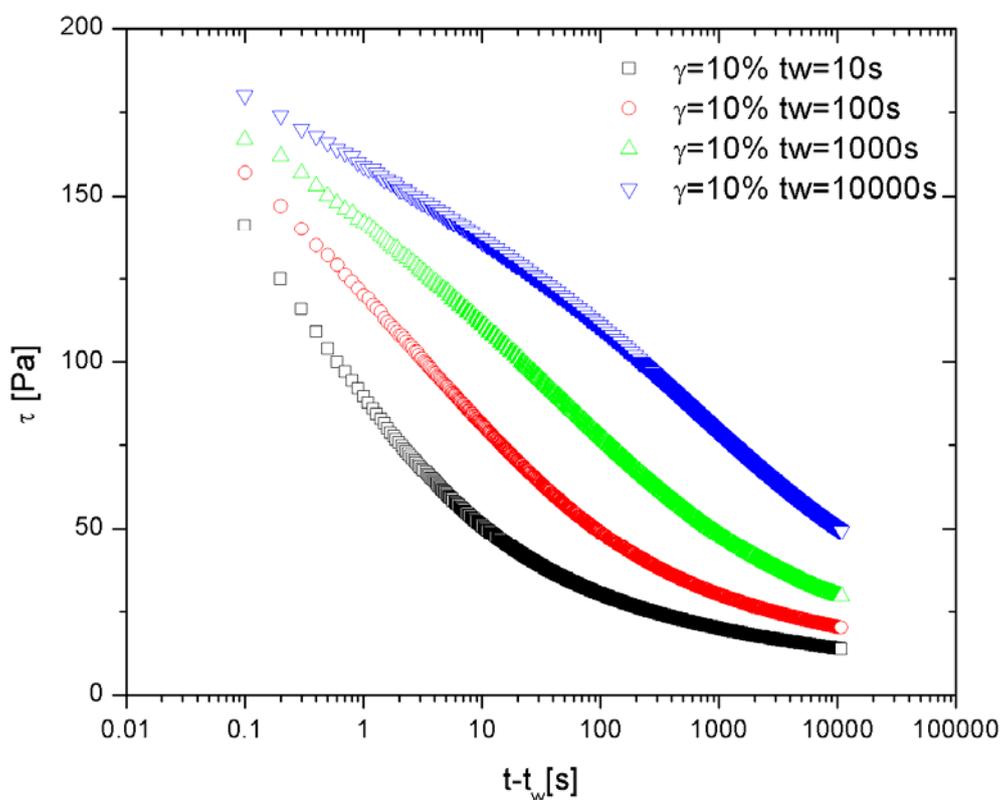


Figure 24 : Variation de la contrainte pour différents temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 120 °C, lorsqu'une déformation de 10 % est appliquée après un temps d'attente de 10, 100, 1000 ou 10000 s.

Nous observons qu'au cours du temps la contrainte relaxe par rapport à sa réponse élastique instantanée ( $\tau(t \rightarrow 0)$ ). Si nous analysons la courbe obtenue pour un temps d'attente de 10 s, nous observons que la contrainte diminue d'abord rapidement, puis cette diminution ralentit nettement et l'évolution temporelle de la contrainte tend vers une décroissance logarithmique. Mais, l'allure des courbes évolue aussi avec le temps d'attente. Ainsi, pour un temps d'attente

de  $10^4$  s, il n'y a plus de décroissance rapide à temps court mais pratiquement une évolution logarithmique pendant tout le temps de la mesure. L'effet du temps d'attente ressemble à ce que nous avons observé dans le cas du fluage. Nous pouvons donc attribuer ce changement dans l'allure des courbes à une augmentation du module élastique pendant  $t_w$ .

### V.1.2. Interprétation

Puisque l'allure des courbes et l'évolution avec  $t_w$ , nous rappellent ce que nous avons observé en fluage, nous avons fait le même changement d'axe des ordonnées afin d'observer si les courbes se superposaient là aussi. Nous avons donc porté dans la figure 25, l'évolution de  $G(t)$  qui est le rapport de la contrainte divisée par la déformation de mesure, en fonction de  $\frac{t-t_w}{t_w}$ , au lieu de  $t-t_w$ , pour les courbes de la figure 24.

Nous observons sur cette figure que, comme dans les expériences de fluage, une courbe unique est obtenue, dont l'allure est proche des courbes de relaxation à différents  $t_w$ . Cependant, pour que la superposition soit parfaite, nous avons dû retirer les 7 premières secondes de chaque courbe. Ceci est probablement dû au fait qu'à des temps courts, nous avons observé que l'inertie du rhéomètre influence les points de mesure. Ainsi, pour les courbes de relaxation à déformation élevée, nous pouvons obtenir une courbe maîtresse par normalisation du temps par le temps d'attente.

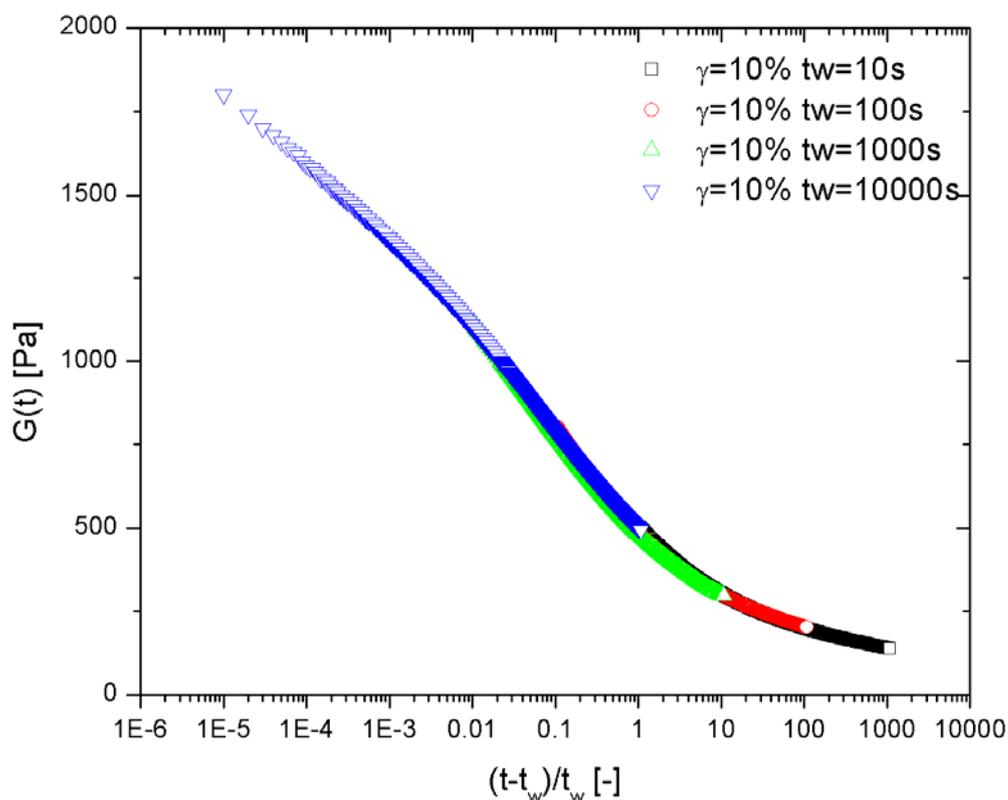


Figure 25 : Variation de  $G(t)$  (contrainte divisée par la déformation) pour différents temps d'attente en fonction du temps normalisé par le temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 120 °C, lorsqu'une déformation de 10 % est appliquée après un temps d'attente de 10, 100, 1000 ou 10000 s.

## V.2 Petites déformations

### V.2.1. Résultats

En ce qui concerne les petites déformations, nous avons appliqué  $\gamma_m = 0.1 \%$ . La figure 26 présente la contrainte mesurée lorsqu'une déformation de 0.1 % est appliquée après un temps d'attente de 1000 s, pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile.

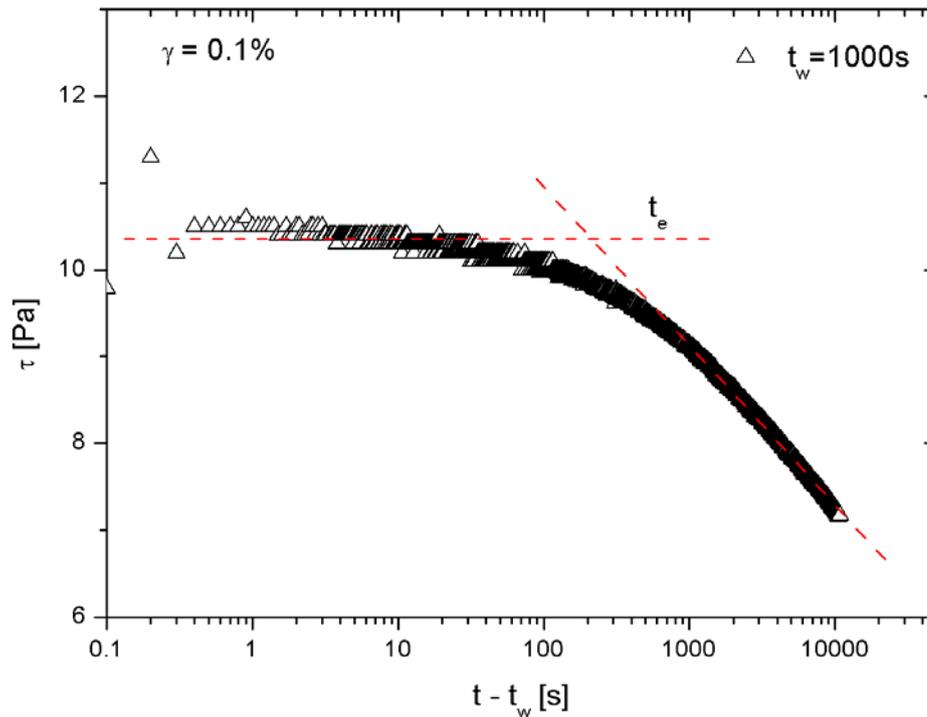


Figure 26 : Variation de la contrainte pour une déformation de 0.1 % avec un temps d'attente de 1000 s dans le cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 120 °C.

Pour cette déformation, l'allure de la relaxation de contrainte est très différente de ce que nous avons observé pour  $\gamma_m = 10\%$  (figure 24). Ici, dans un premier temps, la contrainte est pratiquement constante, puis elle diminue assez fortement. Nous avons représenté schématiquement ces deux zones sur la figure 26, par des traits pointillés. Nous appelons  $t_e$ , le temps auquel les droites se croisent. Nous pouvons remarquer que la chute de la contrainte commence à être nette pratiquement à un temps  $t \approx t_w$  ; le temps  $t_e$  est plus court que  $t_w$ .

Nous avons fait la même expérience en variant le temps d'attente. C'est ce que nous avons représenté sur la figure 27.

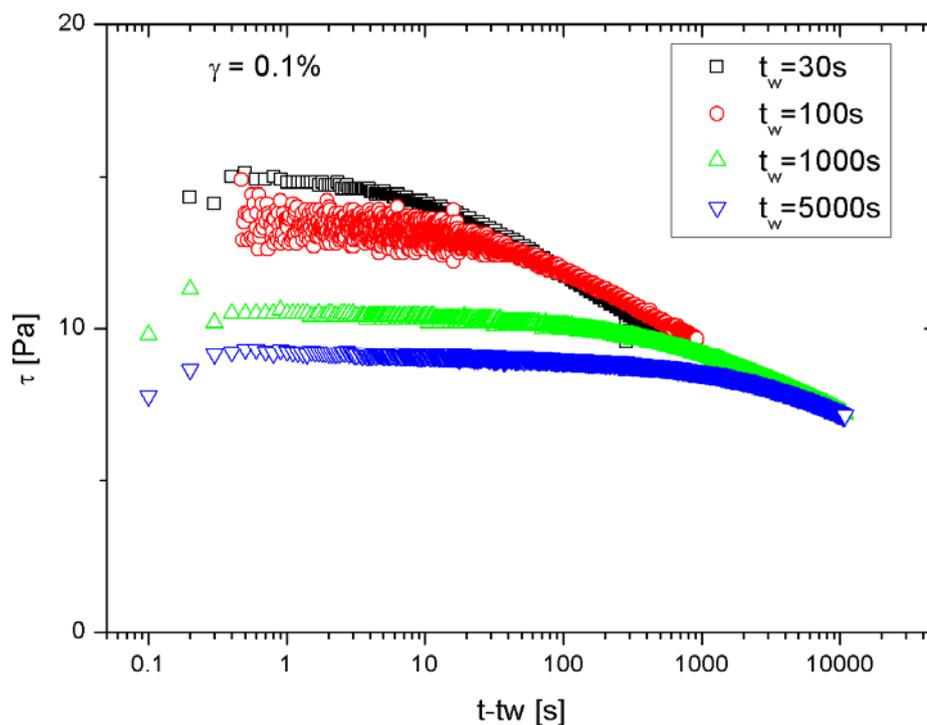


Figure 27 : Variation de la contrainte pour différents temps d'attente. Cas d'une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à 120 °C, lorsqu'une déformation de 0.1 % est appliquée après un temps d'attente de 30, 100, 1000 ou 5000 s.

Cette figure montre que pour tous les temps d'attente, l'allure de la contrainte en fonction du temps est la même : la contrainte est d'abord pratiquement constante, puis à partir d'un temps  $t_e$ , la contrainte commence à diminuer, ce qui signifie que le matériau relaxe. Nous avons vérifié que la courbe unique obtenue pour  $t > t_e$  se superpose bien avec la relaxation de contrainte après un pré-cisaillement (figure 13)

### V.2.2. Interprétation

Une renormalisation par  $t_w$  des courbes obtenues pour une déformation de 0.1 % ne donne aucun résultat ; les courbes ne sont pas superposées lorsque le temps est normalisé par le temps d'attente. Nous avons alors regardé l'évolution du temps  $t_e$  à partir duquel la contrainte commence à diminuer, en fonction de  $t_w$ . Cette courbe est présentée dans la figure 28.

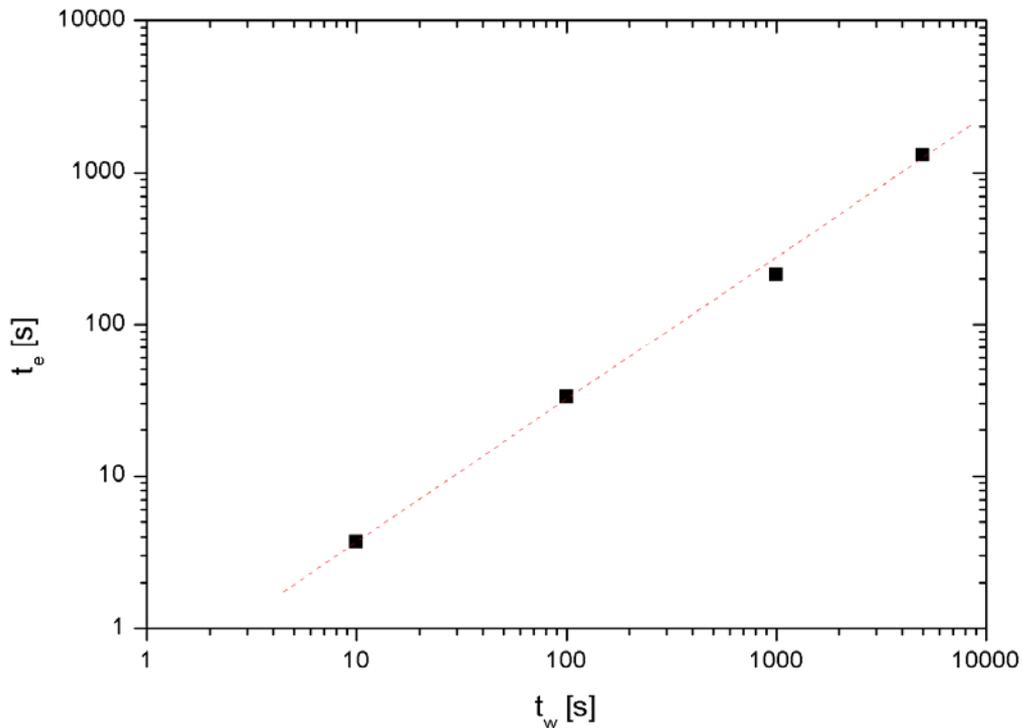


Figure 28 : Variation du temps  $t_e$  en fonction du temps d'attente  $t_w$  pour une solution de PLMA-PS-PLMA de concentration 0.25 g/g dans l'huile à  $T=120$  °C, lorsque qu'une déformation de 0.1 % est appliquée.

Cette figure montre que le temps auquel la contrainte commence à relaxer est proportionnel au temps d'attente. Cela signifie que lorsqu'une déformation très faible (de l'ordre de 0.1 %) est appliquée, elle ne fait pas évoluer le système. C'est-à-dire que pendant le temps d'attente, les contraintes internes qui pouvaient relaxer ont commencé à relaxer. Lorsque qu'une faible déformation est appliquée, elle ne perturbe pas le système qui se remet à relaxer lorsque  $t - t_w$  devient de l'ordre de  $t_w$ .

Nous avons aussi observé que pour une déformation de 1 % (intermédiaire entre 10 % et 0.1 %), le comportement est aussi intermédiaire entre les deux comportements extrêmes. Une déformation de 1 % est donc un peu trop faible pour faire évoluer le système, mais elle a malgré tout plus d'effet sur l'évolution de la contrainte qu'une déformation de 0.1 %, pour laquelle la contrainte poursuivait sa relaxation sans être perturbée par la déformation appliquée.

## VI. Interprétation microscopique

### VI.1 Propriétés génériques du vieillissement rhéologique des solutions micellaires

Nous avons donc trouvé que la rhéologie non-linéaire des solutions micellaires dans le régime concentré se caractérise par l'existence de relaxations très lentes et de vieillissement. Toute perturbation mécanique relaxe pendant un temps très long. Les relaxations ne comportent pas de temps caractéristique comme dans le cas des liquides viscoélastiques (solutions de polymères, fondu de polymères...). Elles sont bien décrites par des fonctions logarithmiques du temps. Une conséquence essentielle de l'existence de ces relaxations lentes est que toute mesure sonde un matériau non relaxé hors d'équilibre. Ceci se traduit par des réponses mécaniques qui dépendent du temps entre l'arrêt de la perturbation initiale et le début de la mesure. En l'absence de protocole expérimental bien défini, les mesures sont généralement non reproductibles. Il faut préparer le système de façon adéquate. Le régime relaxé n'étant en général jamais atteint, l'application d'un pré-cisaillement permet de placer le matériau à étudier dans un état reproductible. Les mesures effectuées à différents temps d'attente peuvent se rationaliser en terme de vieillissement physique. Le matériau en cours de vieillissement possède un large spectre de temps de relaxation qui est dominé par l'âge (temps écoulé depuis la préparation) : à mesure que le système vieillit, il comporte des temps de relaxation de plus en plus longs. En pratique, les réponses obtenues à différents âges peuvent se renormaliser sur des variations uniques en utilisant la variable réduite  $\frac{t-t_w}{t_w}$ .

Ces propriétés constituent les propriétés génériques des matériaux vitreux en cours de vieillissement. Ils ont été découverts et étudiés dans des systèmes aussi divers que les suspensions concentrées de microgels polyélectrolytes <sup>[8]</sup>, les suspensions de silice colloïdales stabilisées stériquement <sup>[15] [16]</sup>, les suspensions de laponite <sup>[17]</sup> et les suspensions concentrées de vésicules multilamellaires (phases oignons) <sup>[18] [19]</sup>. Notre système est intéressant à plusieurs titres : tout d'abord, il montre que les verres concentrés constitués d'unités élémentaires de nature hybride colloïde – polymère présentent les mêmes caractéristiques de vieillissement que leurs homologues purement colloïdaux (microgels, suspensions de particules sphériques ou anisotropes, vésicules). A ce niveau, l'existence d'une dynamique interne associée aux branches de polymères dans la couronne ne semble pas jouer un rôle

important. De même, la taille nanométrique des micelles constituant le verre indique que les mécanismes de relaxation activés thermiquement ne semblent pas prépondérants. Enfin, il confirme que notre système micellaire présente à haute température les propriétés de verres répulsifs sans interactions attractives.

## VI.2 Spécificités du vieillissement des solutions micellaires

Notre système ne constitue pas simplement un exemple de plus de verres répulsifs présentant des dynamiques lentes et du vieillissement physique. Il comporte des spécificités originales que nous allons maintenant détailler.

### VI.2.1. Vieillissement total

Dans les systèmes vitreux, les réponses mécaniques obtenues à différents âges, se renormalisent sur des courbes uniques en utilisant des variables temporelles réduites. Le principe général consiste à considérer comme temps de relaxation  $t_w$  et à utiliser une variable de la forme  $f\left(\frac{t-t_w}{t_w}\right)$  [14]. La forme la plus simple est  $\frac{t-t_w}{t_w^\mu}$  où  $\mu$  est un exposant de nature phénoménologique qui varie entre 0 et 1. La limite  $\mu = 0$  marque l'absence de vieillissement ; la limite  $\mu = 1$  correspond à du vieillissement total. Dans la plupart des systèmes, l'exposant  $\mu$  est trouvé inférieur à 1 et de l'ordre de 0.8 [8] [18] [20]. De façon remarquable, la variable associée au vieillissement dans nos systèmes est simplement  $\frac{t-t_w}{t_w}$  ce qui revient à prendre  $\mu = 1$ . Cette forme est extrêmement robuste et elle permet de décrire toutes les expériences de vieillissement en contrainte imposée et déformation imposée dans toute la gamme de contraintes et de déformations appliquées. Ceci montre que le vieillissement dans les solutions micellaires est toujours total. En particulier, la valeur de l'exposant  $\mu$  n'est pas affectée par l'amplitude des sollicitations, contrairement à ce qui a été observé dans d'autres systèmes où il a été trouvé que  $\mu$  est une fonction des contraintes appliquées pour sonder le matériau [8]. Cet effet a été interprété comme étant un rajeunissement partiel dû à la contrainte de mesure. Dans les solutions micellaires, il semble que le vieillissement soit de type total quelles que soient les conditions expérimentales.

## VI.2.2. Les contraintes internes moteur du vieillissement

Le pré-cisaillement appliqué pour préparer les solutions dans un état reproductible a pour effet de générer une contrainte accumulée dans le matériau qui relaxe lentement (contrainte interne). Le rôle des contraintes internes dans le vieillissement a déjà été évoqué dans d'autres systèmes <sup>[8] [19] [21]</sup>. Nos expériences nous ont permis de les mettre en évidence et de les mesurer.

## VI.3 Effet mémoire

Une conséquence de l'existence de contraintes internes accumulées lors du pré-cisaillement est la possibilité d'observer des effets mémoire importants dans la variation temporelle des propriétés rhéologiques. Dans nos expériences, l'effet mémoire a été observé aussi bien dans les mesures en contrainte imposée (fluages, figure 16) que dans les mesures en déformation imposée (relaxation de contrainte, figure 27). L'effet mémoire se manifeste lorsque la sollicitation appliquée pour sonder le matériau crée une contrainte qui est très faible devant la contrainte interne accumulée lors du pré-cisaillement et qui relaxe ensuite lentement.

Reprenons l'exemple des expériences de relaxation de contrainte présentées sur la figure 27. La déformation appliquée est très faible (0.1 %) de sorte que la contrainte associée ( $\approx 2\text{Pa}$ ) est beaucoup plus faible que la contrainte interne (de l'ordre de 10 Pa). Dans ce cas, l'effet de la sollicitation se manifeste pendant un temps de l'ordre de  $t_w$  pendant lequel le système a été laissé au repos. A des temps ultérieurs, la relaxation de la contrainte interne partielle pendant le temps d'attente  $t_w$ , domine la réponse. Lorsque la sollicitation crée une contrainte comparable ou supérieure aux contraintes internes, nous retrouvons les scénarios de vieillissement classiques. L'effet mémoire a aussi été observé dans d'autres systèmes vitreux <sup>[8] [19] [21]</sup>. L'intérêt de notre système est de générer des contraintes internes considérables, ce qui permet d'observer et d'étudier l'effet mémoire dans une gamme étendue de conditions expérimentales.

## Conclusion du chapitre 6

Dans ce chapitre, nous avons étudié les solutions micellaires du régime concentré dont les propriétés rhéologiques dans le domaine linéaire sont typiques de ce qui est généralement observé dans les systèmes vitreux. Elles sont également caractérisées par leurs propriétés de vieillissement, liées à l'existence de contraintes internes emmagasinées au cours de l'histoire du matériau et qui relaxent très lentement. Nous avons aussi observé que les courbes de fluage ou de relaxation de contrainte obtenues pour différents temps d'attente peuvent être renormalisées en divisant le temps par l'âge du système ( $\frac{t-t_w}{t_w}$ ). Des courbes universelles sont alors obtenues. Pour notre système, le vieillissement est total contrairement à ce qui est souvent observé dans la littérature. Signalons aussi que les contraintes internes accumulées dans ces suspensions concentrées sont élevées, de sorte que des effets mémoire sont facilement observables.

## Références du chapitre 6

- [1] H.H. Winter, *Polymer Engineering and Science*, 27, 1698 (1987)
- [2] H.A. Barne, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81, 133 (1999)
- [3] D. Vlassopoulos et al, communications privées
- [4] A. Le Grand et al, *Rheol Acta* 2008
- [5] G. Petekidis et al, *Faraday discuss* 2003, 123, 287-302
- [6] T. Mason et al, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 179, 439 (1996)
- [7] D.A. Jones et al, *J. Colloid and Int. Sci.*, 147 (2), 479 (1991)
- [8] M. Cloitre et al, *Phys. Rev. Lett.* 90 : 068303 (2003) ; Cloitre et al, *Phys. Rev. Lett.* 85, 22 4819 (2000)
- [9] S.A. Kahn et al, *J. Rheol.*, 27 : 69-92 (1998)
- [10] P. Coussot, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (20), 3971 (1995)
- [11] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1972)
- [12] Thèse Régis Borréga : « Suspensions de microgels polyélectrolytes : propriétés physico-chimiques, rhéologie, écoulement », soutenue le 30/06/2000.
- [13] Bien que le pré-cisaillement avant la relaxation de la contrainte de la figure 13 soit légèrement différent de celui que nous avons utilisé ici, nous supposons que la valeur de la contrainte au bout de 20 s de relaxation est proche dans les deux cas, mais avec une valeur de la contrainte interne un peu plus élevée dans la figure 13 qu'ici.
- [14] L.C.E. Struik, *Polymer*, 1980, 21, 962-967
- [15] V. Viasnoff et F. Lequeux, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (20), 065701 (2002)
- [16] C. Derec et al, *Phys. Rev. E*, 67, 061403 (2003)
- [17] R. Bandyopadhyay, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 228302 (2004)
- [18] L. Ramos L et L. Cipelleti, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 245503 (2001)
- [19] L. Ramos L et L. Cipelleti, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 158301 (2005)
- [20] M. Cloitre et al, *C.R. Physique* 4 (2003)
- [21] C.O. Osuji et al, *Phys. Rev. E* 77, 060402(R) (2008)



## Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié des copolymères à blocs acryliques de type ABA, où le bloc A est soluble dans des solvants apolaires, contrairement au bloc B. Ces copolymères ont été synthétisés par Arkema par polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxyde de manière à ce qu'il existe un gradient de composition entre le bloc central et les blocs extérieurs. En solvant sélectif pour les blocs A, ces copolymères s'auto-assemblent et forment des micelles sphériques. Nous nous sommes employés à déterminer les propriétés rhéologiques et structurales ainsi que les dynamiques de ces solutions micellaires en fonction de la température et de la concentration.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les polymères fournis par Arkema par différentes techniques expérimentales telles que la microscopie électronique à transmission, la DMA, la DSC et les rayons X. Nous avons constaté que le gradient de composition influence peu la structuration des copolymères en fondu, comme cela avait déjà été observé précédemment dans la littérature. En effet, les morphologies des copolymères en fondu sont celles attendues en prenant en compte les fractions volumiques totales des différentes espèces, et non les fractions volumiques des espèces pures comme nous aurions pu l'attendre.

Cependant, la structure en gradient de composition joue un rôle lorsque la température varie. Donc, de manière à avoir une idée plus précise de la répartition des monomères dans le gradient, nous avons développé une méthode de modélisation de l'intensité diffusée par rayons X par les films de copolymères, qui prend en compte la géométrie du gradient de composition. Nous avons ainsi constaté que selon la nature du bloc central, le gradient peut être réparti statistiquement dans les blocs A, ou bien être localisé à l'interface entre les deux blocs. Cet outil permet donc de déterminer assez précisément la morphologie des copolymères à gradient.

Dans le chapitre 1, nous avons aussi étudié la mise en solvant sélectif de ces copolymères et observé, par rayons X, les morphologies obtenues. Nous avons constaté qu'un large éventail de structures est accessible en modifiant simplement les compositions des copolymères mais sans varier la nature des blocs. Ces morphologies se déduisent de la

fraction volumique effective liée au gonflement sélectif des copolymères par le solvant, qui induit une courbure de l'interface.

Dans la suite de la thèse, nous nous sommes concentrés sur le comportement des solutions micellaires de PLMA-PS-PLMA en solvant apolaire. Nous avons mis en évidence l'existence de trois régimes de concentration aux propriétés rhéologiques et dynamiques distinctes. Ces solutions présentent donc une transition liquide-solide qui se distingue nettement de ce qui est généralement observé dans les suspensions colloïdales puisqu'il existe, entre le régime liquide visqueux et le régime solide, une phase intermédiaire dans laquelle les propriétés rhéologiques des solutions sont viscoélastiques, mais sans régime terminal à basse fréquence. De plus, ces solutions viscoélastiques possèdent trois temps de relaxation, alors que les solutions colloïdales classiques en présentent généralement deux : un temps lié aux mouvements locaux dans la cage formée par les plus proches voisins et un temps lié à l'ouverture de la cage et à la sortie de la particule. Nous avons également trouvé que la fraction volumique associée à la transition vitreuse est 0.71 pour notre système, ce qui est nettement plus élevé que dans les suspensions colloïdales habituelles.

Nous avons associé ces phénomènes à la présence d'interactions attractives entre les micelles, dont nous avons prouvé l'existence et qui semblent liées à des effets subtils de solubilité des polymères constituant la couronne dans le solvant. Pour vérifier que cet effet est bien responsable des interactions attractives à courte portée, il pourrait être intéressant de remplacer le PLMA par un copolymère de structure chimique proche mais qui ne possède pas de fonction ester et observer si des interactions attractives existent toujours entre les particules. Ou bien, nous pourrions utiliser un solvant ou un mélange de solvants qui soit encore sélectif du PLMA mais qui possède aussi une certaine polarité.

Dans le chapitre 4, nous avons montré qu'à faible concentration, les solutions se comportent pratiquement comme des suspensions de sphères dures sans interactions entre elles. Cependant, leur caractère hybride polymère-colloïde fait que la viscosité des solutions ne diverge pas au voisinage d'une concentration critique, contrairement à ce qui est observé pour des suspensions de sphères dures, et que les micelles sont sensibles à des effets de température. Notamment, lorsque la température passe de 20 à 100 °C, les micelles gonflent, ce qui accroît la fraction volumique effective et donc la viscosité. Cet effet peut être mis à profit pour contrôler la viscosité de solutions organiques. Nous avons montré que les

variations de la viscosité avec la concentration et la température peuvent être décrites par une courbe universelle en fonction d'une fraction volumique que nous avons définie. Nous avons comparé la courbe universelle aux résultats connus dans la littérature. Cela nous a permis de constater que nos micelles ne peuvent pas être simplement décrites comme des sphères dures sans interactions mais qu'il faut aussi considérer le caractère polymère lié à la couronne de PLMA solvato.

Dans le chapitre 5, nous avons étudié en détail le régime de concentration intermédiaire. Nous avons montré qu'au repos les solutions micellaires sont des liquides viscoélastiques sans régime terminal. Sous l'application d'une contrainte supérieure à une valeur critique, ces solutions sont capables de gélifier de manière réversible. Grâce à l'étude par rhéo-SAXS que nous avons menée, nous avons pu observer que lorsque les solutions gélifient, des agrégats apparaissent en solution alors que la structure des micelles ne varie pas. De plus, nous avons remarqué que la gélification obéit à des lois d'échelle très particulières. Enfin, nous avons testé que la gélification se produit indépendamment de la nature du solvant, du bloc central, de la structure dibloc/tribloc et de la présence du gradient de composition. Ainsi, nous avons pu constater que cette gélification est originale en comparaison de ce qui est connu dans la littérature. Nous avons proposé un mécanisme dans lequel la contrainte critique à appliquer pour que les solutions gélifient correspond à la contrainte minimale nécessaire pour vaincre la force élastique entropique du matériau. Nos résultats sont en accord avec ce modèle, puisque la contrainte au point de gel issue de différentes expériences de gélification sous cisaillement oscillatoire varie linéairement avec la déformation. De même, la gélification sous cisaillement continu ne se produit que pour une contrainte supérieure à une contrainte critique, dont la valeur est proche de celle que nous avons déduite de notre modèle.

A forte concentration/fraction volumique, les solutions micellaires ont les propriétés de verres colloïdaux. Ces verres sont de type attractif à basse température ou répulsif à haute température. Dans le sixième chapitre, nous avons étudié les dynamiques des verres répulsifs. Ces solutions sont non ergodiques et possèdent des spectres étendus de temps de relaxation dominés par l'âge du système. De plus, elles vieillissent ou présentent des effets mémoire (lorsque la contrainte ou la déformation appliquée est faible). Nous avons montré que ces effets sont dus à l'existence de contraintes internes emmagasinées dans le matériau et qui relaxent très lentement. Mais ces solutions, bien qu'elles présentent des effets classiques de vieillissement très connus dans la littérature sont intéressantes car elles possèdent plusieurs

particularités : d'une part, elles prouvent que des particules hybride polymère-colloïde peuvent former des verres qui présentent les mêmes caractéristiques de vieillissement que des colloïdes classiques et d'autre part, le vieillissement de ces verres micellaires est toujours total.

Ainsi, dans ce mémoire, nous avons répondu aux différentes questions que nous nous étions posées en introduction. Et nous avons montré l'existence de phénomènes nouveaux dans des suspensions micellaires. En particulier, nous avons démontré que ces solutions présentent une transition liquide solide originale car elles ne passent pas directement de l'état liquide visqueux à l'état solide mais entrent dans un régime intermédiaire à la propriété surprenante de gélification réversible sous cisaillement. Mais de nouvelles questions sont apparues au cours de ces trois années de recherche, notamment en ce qui concerne le mécanisme de la gélification sous cisaillement.

En conclusion, ce sujet reste encore assez ouvert car nous avons déjà obtenu des résultats prometteurs qu'il serait enrichissant de compléter par des études sur de nouveaux copolymères, entre autres pour tester le caractère générique de la gélification sous cisaillement. En particulier, il serait intéressant d'étudier si ce type de comportement peut se produire dans tous les systèmes colloïdaux présentant des interactions attractives entre les particules ou bien s'il est spécifique aux suspensions colloïdes/polymères ou à nos copolymères. Un autre aspect qui mériterait d'être approfondi est le vieillissement des verres attractifs, puisque nous nous sommes ici limités aux verres répulsifs. Enfin, étant donné l'importance des interactions attractives dans ce système, il faut se poser la question de parvenir à les moduler par l'architecture et la composition des copolymères, en relation avec le gradient de composition notamment.





## **Annexe**

### **Etude de la structuration**

#### **des copolymères acryliques à blocs en fondu**

##### **I. PLMA-PS-PLMA**

L'intensité diffusée par rayons X aux petits angles d'un film de PLMA-PS-PLMA (obtenu par évaporation lente et recuit) est présentée sur la figure 1. En réalité ce n'est pas directement l'intensité qui est présentée dans cette figure mais le produit de l'intensité par le vecteur d'onde  $q$  au carré, car cette représentation permet de moyennner sur les différentes orientations prises dans l'échantillon. Nous avons noté les positions des pics dans le tableau 1. Nous observons que les pics de diffusion sont tels que les rapports  $q_n$  sur  $q_1$  sont : 1, 2, 3, 4 et 5. Donc, comme nous l'avions observé en microscopie électronique à transmission, la morphologie dominante du PLMA-PS-PLMA en fondu est lamellaire avec un pas de 44 nm. Comme les intensités des pics de Bragg d'ordre supérieur à 1 diminuent très rapidement, nous avons mis en insert de la figure 1, un graphique dans lequel l'axe des abscisses est agrandi. Il faut noter que les pics pairs sont presque inexistantes : leur amplitude est nettement plus faible que celle des pics impairs. Ce phénomène de disparition des ordres pairs se produit lorsque le copolymère est symétrique, ce qui est le cas ici à condition de prendre en compte la totalité du PS.

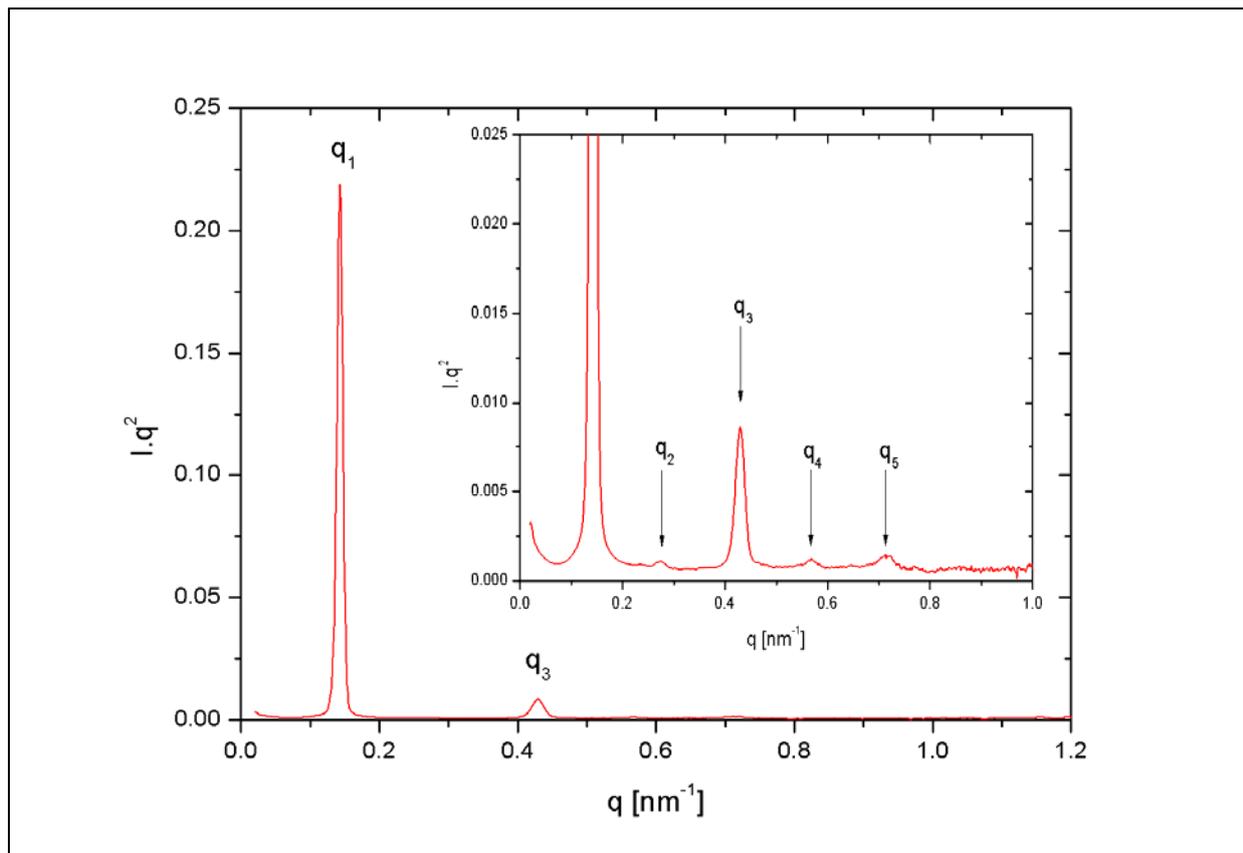


Figure 1 : Spectre de rayons X d'un film de PLMA-PS-PLMA obtenu par évaporation et recuit. L'intensité est multipliée par le vecteur d'onde au carré. L'insert est le même graphique mais avec un axe des abscisses dilaté. Des flèches donnent la position des principaux pics.

Tableau 1 : Position des pics principaux du PLMA-PS-PLMA

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic n°
$q_1$	0.143	1	1
$q_2$	0.275	1.93	2
$q_3$	0.429	3	3
$q_4$	0.568	3.97	4
$q_5$	0.713	4.98	5

Sur la figure 2, nous avons encore augmenté la dilatation de l'axe des abscisses du spectre de rayons X du PLMA-PS-PLMA. Nous observons sur cette figure l'existence de pics de Bragg secondaires dont nous avons noté les positions dans le tableau 2. Nous observons cette fois que les rapports des positions des pics sont :  $\sqrt{2}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{5}$ ,  $\sqrt{7}$  et  $\sqrt{8}$ . Ces valeurs, associées aux images de TEM montrent la présence de cylindres en équilibre avec les lamelles, mais

dans une proportion beaucoup plus faible. Notons qu'il peut sembler surprenant de trouver un pic à la position  $\sqrt{2}$  pour un empilement hexagonal compact de cylindres, mais les intensités de ces pics étant très faibles, il est donc difficile de déterminer précisément leurs positions.

Nous avons également étudié l'effet de la température sur la structure du PLMA-PS-PLMA. Nous avons observé que lorsque la température passe de 30°C à 180°C, le pas des lamelles diminue de 5 % environ. Nous pensons que cet effet est dû à une diminution de l'incompatibilité entre les blocs lorsque la température augmente. Et lorsque la température est ramenée à l'ambiante, le pas revient à sa valeur initiale.

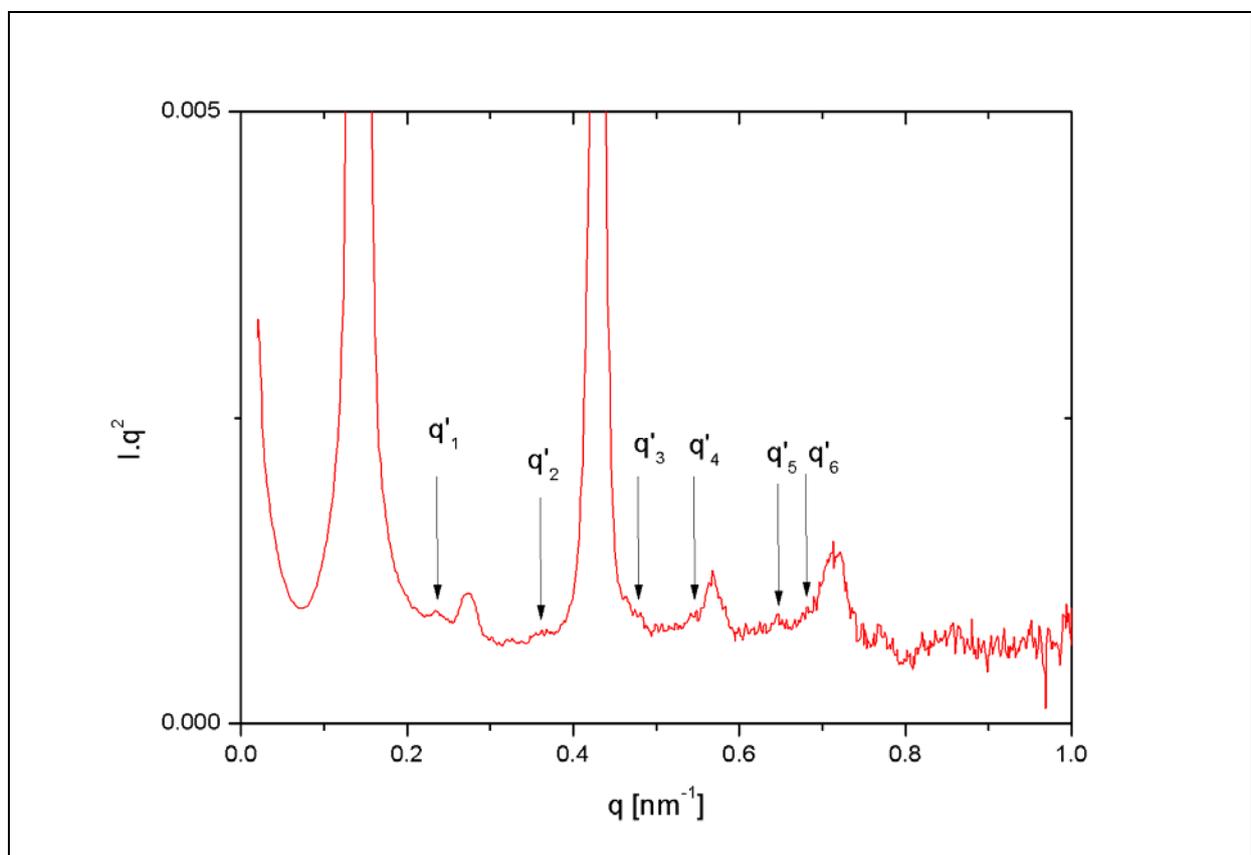


Figure 2 : Spectre de rayons X d'un film de PLMA-PS-PLMA obtenu par évaporation et recuit. L'intensité est multipliée par le vecteur d'onde au carré. L'axe des abscisses est dilaté de manière à voir les pics secondaires. Des flèches indiquent la position des pics secondaires.

Tableau 2 : Position des pics secondaires du PLMA-PS-PLMA

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q'_1$	0.241	1	1
$q'_2$	0.363	1.51	$\sqrt{2}$
$q'_3$	0.473	1.96	$\sqrt{4}$
$q'_4$	0.549	2.27	$\sqrt{5}$
$q'_5$	0.652	2.7	$\sqrt{7}$
$q'_6$	0.689	2.85	$\sqrt{8}$

## II. Structure du PLMA-PMA-PLMA

Nous avons représenté le spectre obtenu par SAXS d'un film de PLMA-PMA-PLMA dans la figure 3. Comme dans le cas du PLMA-PS-PLMA, les intensités des pics diminuent très rapidement, donc nous avons mis en insert de la figure 3, un agrandissement du premier pic. Nous pouvons ainsi observer que ce pic est, en réalité, la superposition de deux pics notés  $q_1$  et  $q'_1$ , avec  $q_1$  le premier pic associé à la morphologie majoritaire. Nous avons encore dilaté l'échelle des abscisses (figure 4) pour noter les positions des pics et les classer en deux familles associées aux deux morphologies en équilibre. Les positions des pics sont répertoriées dans les tableaux 3 et 4. Nous avons observé que les positions des pics de Bragg sont caractéristiques de la coexistence de lamelles (majoritaires, famille associée à  $q_1$ ) et de cylindres. Nous avons calculé que le pas des lamelles est de 52 nm environ et que la distance entre deux cœurs de cylindres ( $a$ ) est de  $\approx 64 \text{ nm}$  ( $a = 4\pi / \sqrt{3}q'_1$ , [1])

Nous avons étudié l'effet de la température sur la morphologie de ce copolymère. Nous avons observé que lorsque l'échantillon est chauffé à 180 °C, le pas des lamelles et la distance entre cylindres diminuent de 10 % environ. Ce qui, comme dans le cas du PLMA-PS-PLMA, est probablement lié à la diminution de l'incompatibilité entre les blocs lorsque la température augmente, phénomène qui peut être encore accentué par la présence du gradient entre les blocs. De plus, nous avons observé après un passage à 180 °C, que la quantité de lamelles dans le fondu a augmenté pendant que la quantité de cylindres diminuait. Nous attribuons cet effet de la température au fait que le recuit de ce film n'a été fait qu'à 100°C, ce qui semble donc être une température un peu insuffisante pour que l'équilibre

thermodynamique soit atteint en 24 heures. Mais la morphologie du PLMA-PMA-PLMA reste malgré tout une coexistence lamelles-cylindres, avec une majorité de lamelles.

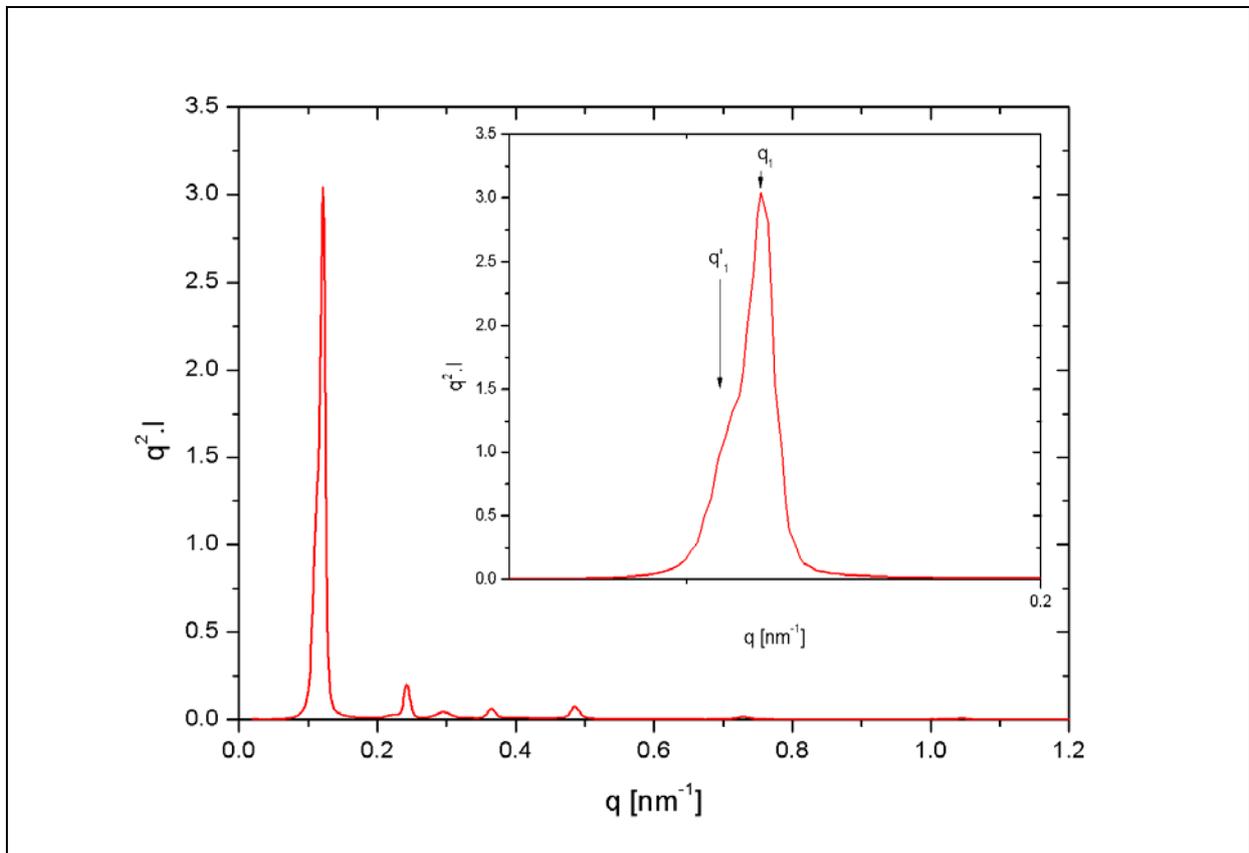


Figure 3 : Spectre de rayons X d'un film de PLMA-PMA-PLMA obtenu par évaporation et recuit pendant 24 heures à 100 °C. L'intensité est multipliée par le vecteur d'onde au carré. L'insert est le même graphique mais où l'axe des ordonnées est réduit à l'intervalle 0-0.2. Des flèches donnent la position des 2 principaux pics dans l'insert.

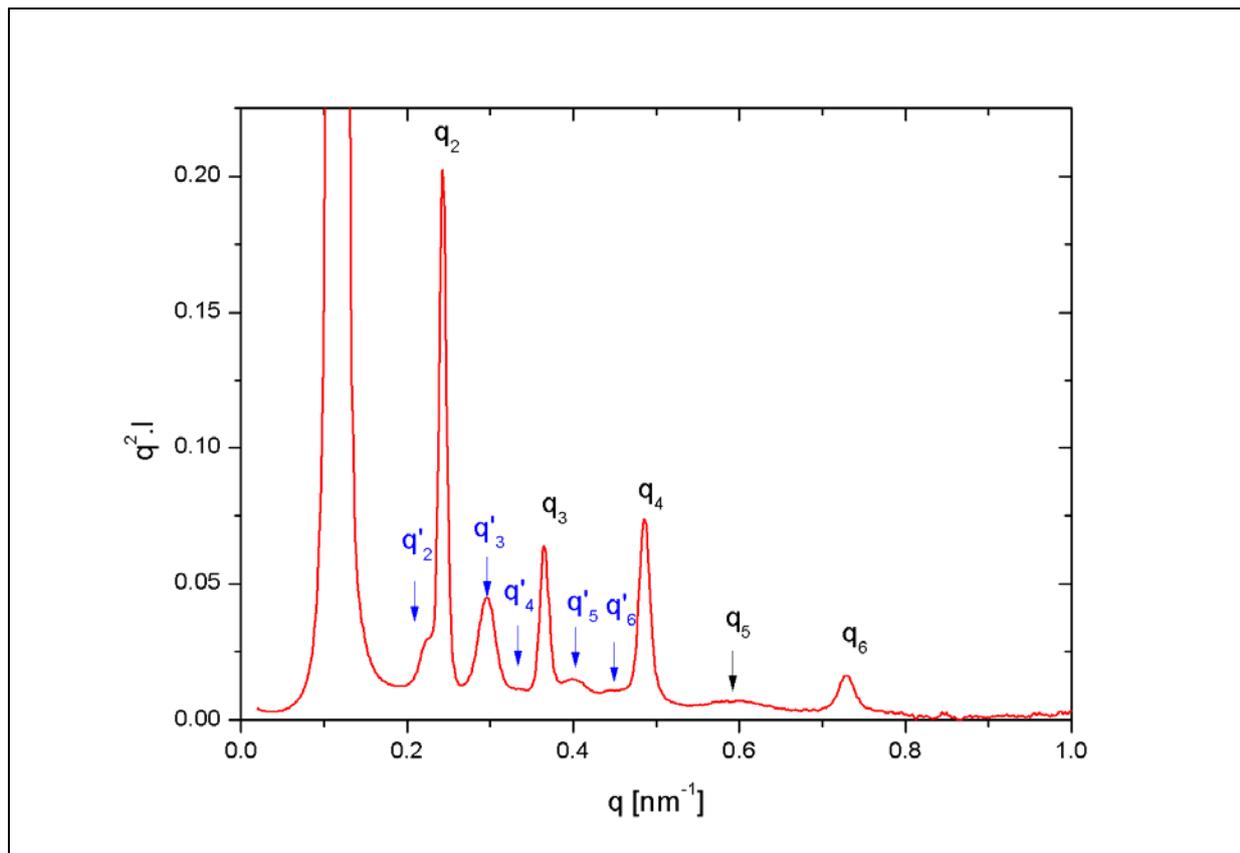


Figure 4 : Spectre de rayons X d'un film de PLMA-PMA-PLMA obtenu par évaporation et recuit pendant 24 h à 100 °C. L'intensité est multipliée par le vecteur d'onde au carré. Ce graphique est le même que celui de la figure 3 mais l'axe des abscisses a été dilaté. Les positions des principaux pics sont indiquées par des flèches.

Tableau 3 : Position des pics secondaires du PLMA-PMA-PLMA

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q'_1$	0.113	1	1
$q'_2$	0.231	2.04	$\sqrt{4}$
$q'_3$	0.300	2.65	$\sqrt{7}$
$q'_4$	0.342	3.03	$\sqrt{9}$
$q'_5$	0.407	3.60	$\sqrt{13}$
$q'_6$	0.457	4.04	$\sqrt{16}$

Tableau 4 : Position des pics principaux du PLMA-PMA-PLMA

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q_1$	0.121	1	1
$q_2$	0.241	1.99	2
$q_3$	0.367	3.03	3
$q_4$	0.486	4.01	4
$q_5$	0.604	4.99	5
$q_6$	0.734	6.07	6

### III. Structure des copolymères de la famille PMA-PLMA

Nous avons ensuite étudié les structures de la famille de copolymères : PMA-PLMA 12-80 K, 12-20 K, 12-7 K, 12-3 K. Ces films n'ont pas été recuits avant d'être analysés par rayons X.

#### III.1 Structure du PMA-PLMA 12-80 K

Nous avons représenté le spectre obtenu par SAXS d'un film de PMA-PLMA 12-80 K dans la figure 5. Ce graphique est typique de ce qui est observé pour des sphères dispersées dans une matrice où ici les sphères sont constituées de PMA et la matrice est du PLMA. Nous avons donc porté sur ce graphique le facteur de forme  $P(q)$  de sphères dures. Ce facteur de forme correspond bien à l'intensité diffusée par le film de PMA-PLMA 12-80K, si  $R$  est choisi égal à 11.6 nm comme nous pouvons le voir sur la figure 5. Nous avons également calculé  $d_m$  qui est la distance entre les centres des sphères de PMA et est inversement proportionnelle la position du maximum  $q^*$  ( $d_m = 2\pi/q^*$ ). Sachant que  $q^* \approx 0.164 \text{ nm}^{-1}$ , nous avons trouvé  $d_m \approx 38 \text{ nm}$ . Nous avons déduit de ces valeurs que l'empilement des sphères est cubique centré <sup>[2]</sup>. L'effet de la température sur la morphologie de ce copolymère n'a pas été étudié.

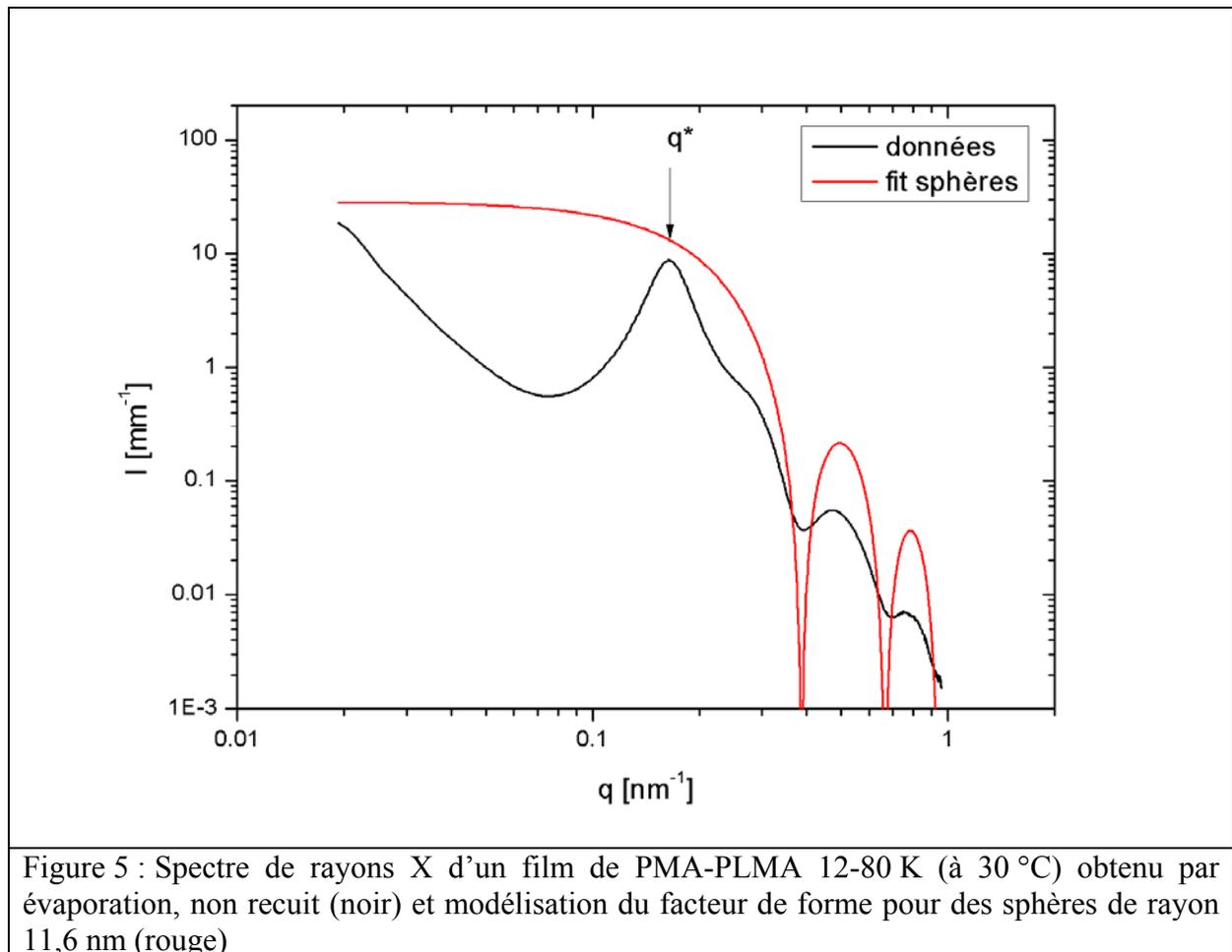


Figure 5 : Spectre de rayons X d'un film de PMA-PLMA 12-80 K (à 30 °C) obtenu par évaporation, non recuit (noir) et modélisation du facteur de forme pour des sphères de rayon 11,6 nm (rouge)

### III.2 Structure du PMA-PLMA 12-20 K

Nous avons représenté le spectre obtenu par SAXS d'un film de PMA-PLMA 12-20K dans la figure 6. Nous avons repéré les positions des différents pics par des flèches et nous avons noté la position de ces pics dans le tableau 5. Les rapports des positions des pics permettent de déterminer que la structure de ce polymère en fondu est un empilement hexagonal compact de cylindres de PMA dans une matrice de PLMA, séparés par une distance de 51.4 nm. La structure est particulièrement bien observée : tous les pics attendus sont présents à l'exception du pic situé à  $\sqrt{13}q_1$ .

Nous avons superposé un facteur de forme de cylindres sur le spectre diffusé pour un film de PMA-PLMA 12-20K, sur la figure 7. Le facteur de forme des cylindres a été ajusté pour que le modèle soit en accord avec les données ; nous avons trouvé un rayon des cylindres de 13.5 nm. Il montre que le second minimum du facteur de forme est situé là où devrait être le pic  $\sqrt{13}q_1$ . Donc ce facteur de forme de cylindres, même s'il est assez approximatif (la longueur des cylindres est beaucoup trop faible), nous permet d'avoir une idée encore plus

précise de la structure de ce polymère en fondu. Nous n'avons pas non plus étudié l'effet de la température sur la structure de ce polymère.

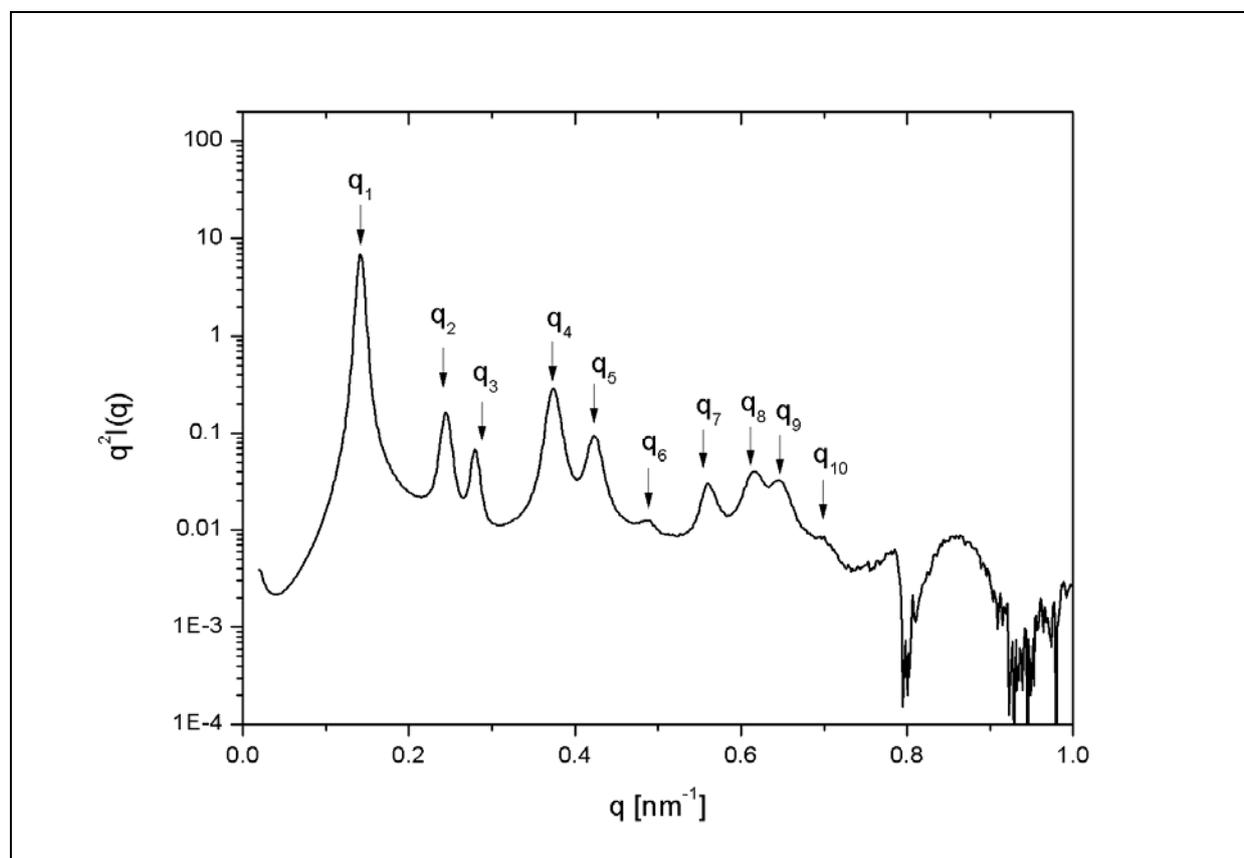


Figure 6 : Spectre de rayons X d'un film de PMA-PLMA 12-20 K (à 30 °C) obtenu par évaporation, non recuit. Les pics sont repérés par des flèches.

Tableau 5 : Position des pics principaux du PMA-PLMA 12-20 K

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q_1$	0.141	1	1
$q_2$	0.246	1.74	$\sqrt{3}$
$q_3$	0.281	1.99	$\sqrt{4}=2$
$q_4$	0.376	2.67	$\sqrt{7}$
$q_5$	0.427	3.03	$\sqrt{9}=3$
$q_6$	0.493	3.50	$\sqrt{12}$
$q_7$	0.564	4	$\sqrt{16}=4$
$q_8$	0.622	4.41	$\sqrt{19}$
$q_9$	0.651	4.62	$\sqrt{21}$
$q_{10}$	0.700	4.96	$\sqrt{25}=5$

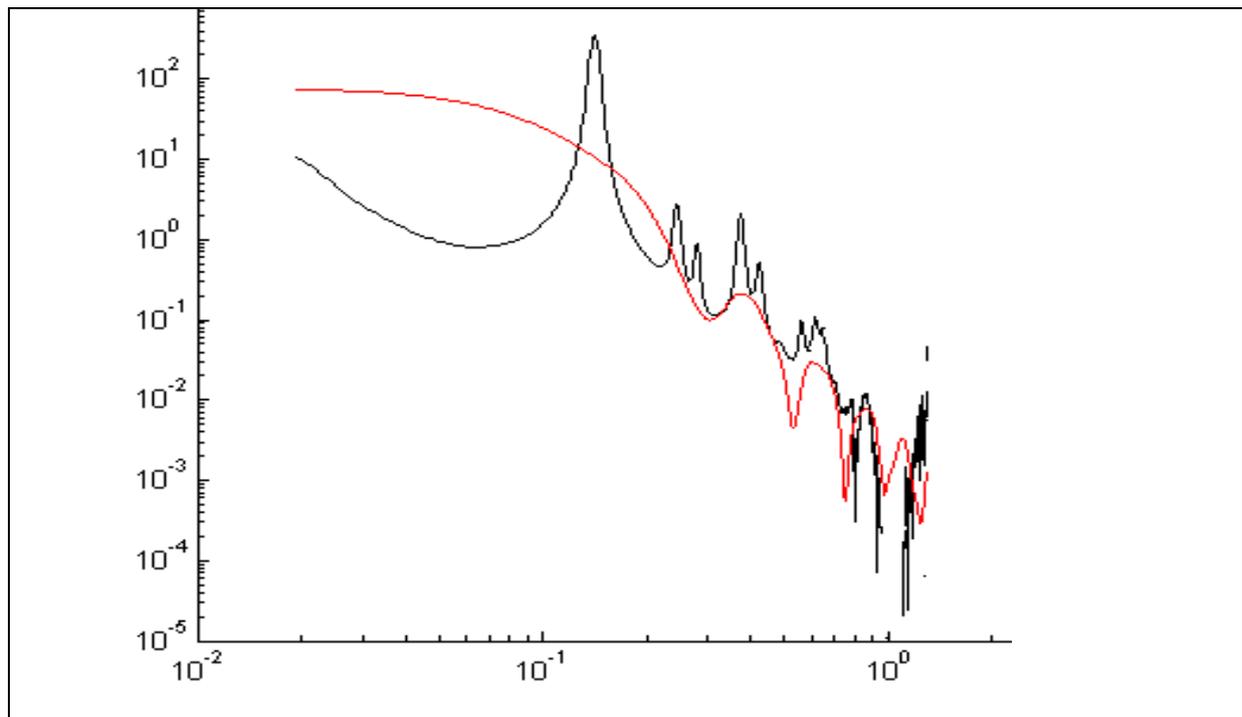


Figure 7 : Diagramme de SAXS pour un film de PMA-PLMA 12-20 K à 30 °C (noir), et simulation du facteur de forme pour des cylindres de rayon  $R \approx 13,5$  nm, (longueur 26 nm) (rouge)

### III.3 Structure du PMA-PLMA 12-7 K

Le spectre diffracté par SAXS d'un film de PMA-PLMA 12-7K est représenté sur la figure 8. Sur ce graphique, ce n'est pas directement l'intensité qui est représentée mais l'intensité multipliée par le vecteur d'onde au carré ( $I \cdot q^2$ ), car cela permet de moyennner les orientations prises par les différents domaines. Nous avons mis en insert un agrandissement des pics de Bragg d'ordre supérieur à 1, et nous avons reporté les positions des pics dans le tableau 6.

La morphologie de ce copolymère est lamellaire d'après les positions des pics, mais avec seulement les pics d'ordre impair. Cela nous rappelle le cas du PLMA-PS-PLMA, mais pour ce copolymère, les ordres pairs étaient encore un peu visibles. Ici, même en agrandissant au maximum, il n'y a aucune trace d'ordre pair, ce qui signifie que ce copolymère est parfaitement symétrique. Nous avons calculé le pas des lamelles pour ce copolymère. Nous avons trouvé  $p \approx 31.7$  nm. L'effet de la température sur la structure du PMA-PLMA 12-7K en fondu n'a pas été étudié.

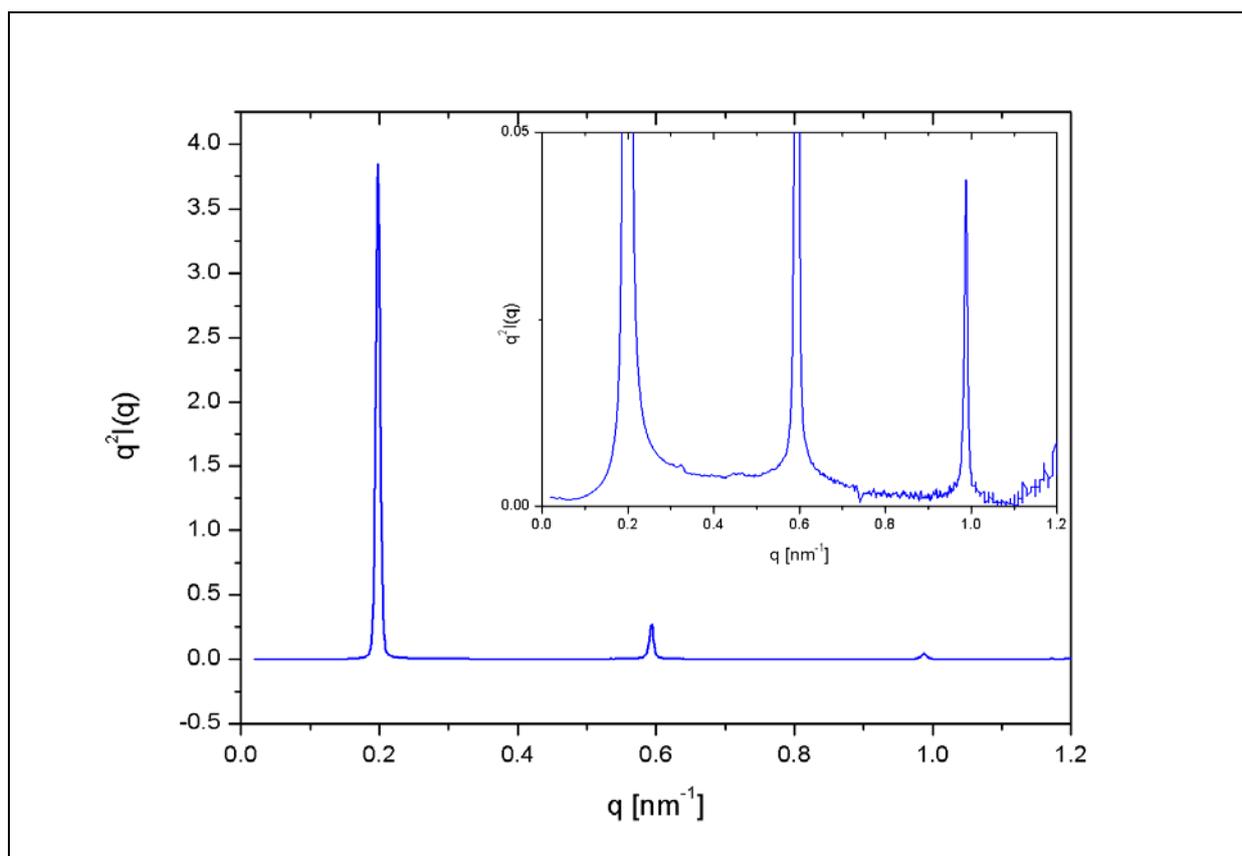


Figure 8 : Spectre de rayons X d'un film de PMA-PLMA 12-7 K (à 30 °C) obtenu par évaporation, non recuit. Insert, même graphique mais avec l'axe des abscisses dilaté.

Tableau 6 : Position des pics principaux du PMA-PLMA 12-7 K

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q_1$	0.198	1	1
$q_2$	0.594	3	3
$q_3$	0.988	4.99	5

### III.4 Structure du PMA-PLMA 12-3 K

Le spectre de rayons X aux petits angles d'un film de PMA-PLMA 12-3K, à 30°C, est présenté dans la figure 9. Cette fois encore, la structure du polymère en fondu est constituée de la superposition de deux facteurs de structure qui sont repérés par des flèches bleues ou noires. Un seul pic n'appartient à aucune des morphologies. Nous avons étiqueté ce pic comme étant une impureté car lorsque nous avons regardé un autre échantillon du même

copolymère, ce pic n'apparaissait plus. Nous n'avons pas présenté ce spectre ici car il a été fait sur un échantillon dégradé par des mesures de rhéologie à haute température.

Nous avons relevé les positions des différents pics et nous les avons associés à deux morphologies différentes (tableaux 7 et 8) : les pics associés à  $q'_1$  correspondent à une morphologie lamellaire (de pas  $\approx 24$  nm) qui est minoritaire ; les pics associés à  $q_1$  correspondent à un empilement hexagonal compact de cylindres de PLMA dans du PMA (avec une distance entre cœurs de cylindres qui est de  $\approx 27$  nm).

Nous avons superposé un facteur de forme de cylindre sur le spectre du film de PMA-PLMA 12-3 K, sur la figure 10. Le facteur de forme des cylindres a été ajusté pour que le modèle soit en accord avec les données ; nous avons trouvé un rayon des cylindres de 6.5 nm.

Pour ce copolymère, nous avons étudié l'effet de la température sur la structure. Nous avons observé qu'une montée à 180 °C faisait totalement disparaître la phase lamellaire, ce qui n'est pas étonnant car le film n'avait pas été recuit et donc n'était pas à l'équilibre. La morphologie à l'équilibre de ce copolymère est donc purement hexagonale compacte avec des cylindres de PLMA dans une matrice de PMA). Encore une fois, nous avons observé que lors du chauffage, la distance entre cylindres diminue, ce que nous attribuons à une diminution de l'incompatibilité entre les blocs lorsque la température augmente.

Tableau 7 : Position des pics secondaires du PMA-PLMA 12-3 K

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q'_1$	0.26	1	1
$q'_2$	0.52	2	2
$q'_3$	0.78	3	3
$q'_4$	1.04	4	4

Tableau 8 : Position des pics principaux du PMA-PLMA 12-3 K

	Position du pic [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_n/q_1$	Pic
$q_1$	0.27	1	1
$q_2$	0.47	1.74	$\sqrt{3}$
$q_3$	0.54	2	$\sqrt{4}$
$q_4$	0.72	2.67	$\sqrt{7}$
$q_5$	0.81	3	$\sqrt{9}$

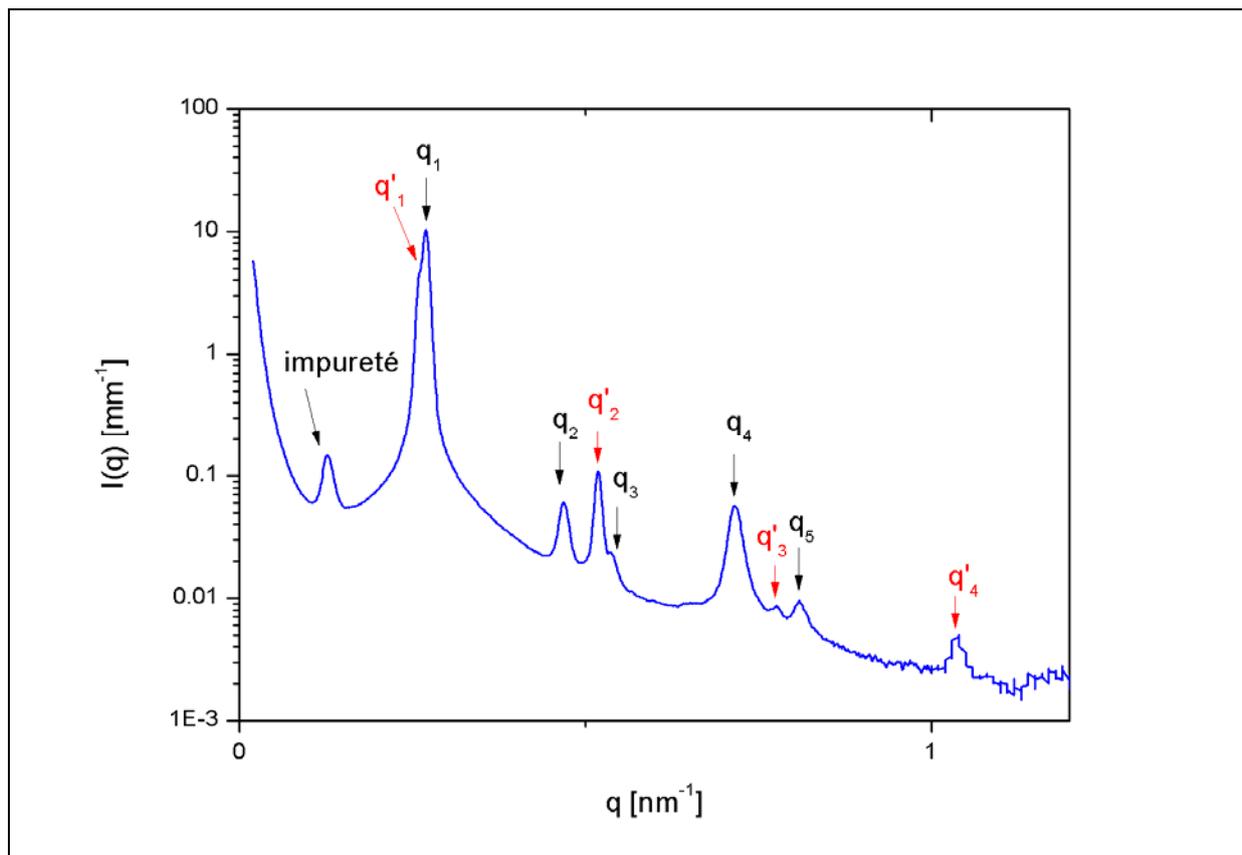


Figure 9 : Spectre de rayons X d'un film de PMA-PLMA 12-3 K (à 30 °C) obtenu par évaporation, non recuit. Les positions des pics sont indiquées : les flèches sont rouges pour la famille associée à  $q'_1$ , alors que les flèches sont noires pour la famille associée à  $q_1$ .

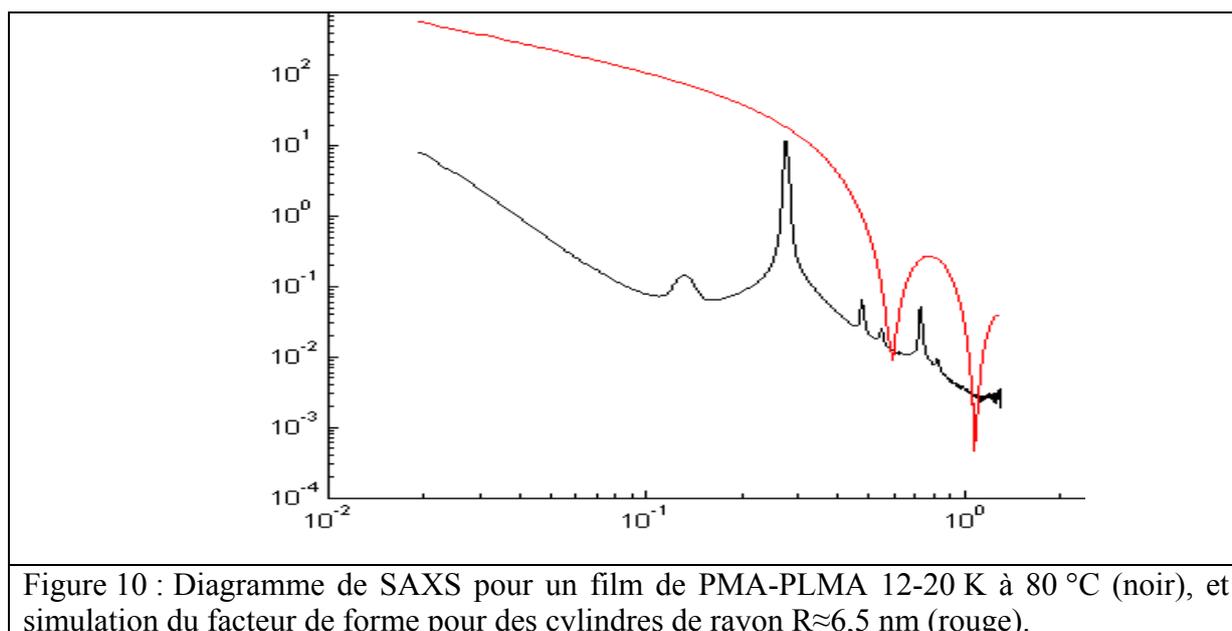


Figure 10 : Diagramme de SAXS pour un film de PMA-PLMA 12-20 K à 80 °C (noir), et simulation du facteur de forme pour des cylindres de rayon  $R \approx 6,5$  nm (rouge).

## Références :

- [1] Förster et al J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 1347-1360
- [2] Yamaguchi D.et al, Macromolecules 2005, 38, 7798-7806

## AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMERES A BLOCS ACRYLIQUES EN SOLVANT APOLAIRE : UN EXEMPLE DE VERRE COLLOIDAL ATTRACTIF

Des copolymères à blocs de type ABA à gradient de composition, s'auto-assemblent en micelles sphériques, dans un solvant apolaire sélectif pour les blocs latéraux. Ces solutions micellaires constituent un très bon exemple de la formation de phases vitreuses dans les suspensions colloïdales, en présence d'interactions attractives. Les structures et les dynamiques à l'équilibre et sous cisaillement sont étudiées par diffusion des rayons X, rhéologie et diffusion de la lumière. *A faible concentration*, les solutions se comportent comme des suspensions de sphères dures et les variations de la viscosité newtonienne, en fonction de la température et de la concentration, peuvent être décrites par une courbe universelle. *A des concentrations plus élevées*, des forces attractives à courte portée apparaissent qui affectent la formation du verre et sont responsables de l'existence d'un régime viscoélastique. Cette phase a de nombreux points communs avec un gel faible mais peut solidifier lorsqu'un cisaillement supérieur à une valeur critique est appliqué. Cette gélification sous cisaillement de solutions micellaires attractives est différente du rhéo-épaississement qui se produit dans les suspensions colloïdales conventionnelles et dans les « shake-gels ». Les verres qui se forment *aux concentrations plus élevées* peuvent être de nature attractive ou répulsive en fonction de la force des interactions attractives à courte portée, qui peut être modifiée en variant la température. Les verres répulsifs présentent les dynamiques lentes et les phénomènes de vieillissement qui sont associés aux dynamiques vitreuses classiques.

*Mots clés* : copolymères à bloc acryliques, solvant sélectif, micelles, gradient de composition, interactions attractives, gélification sous cisaillement, suspension colloïdale, transition liquide-solide

## SELF-ASSEMBLY OF ACRYLIC BLOCK COPOLYMERS IN APOLAR SOLVENT : AN EXAMPLE OF A COLLOIDAL ATTRACTIVE GLASS

Gradient ABA copolymers dissolved in an apolar solvent that is selective for the end-blocks self-assemble into core-shell micelles. The micellar solutions constitute an exquisite system to study glass formation in colloidal suspensions in the presence of short-range attractive interactions. The structure and the dynamics at equilibrium and under flow are investigated as a function of temperature and concentration using small-angle X-ray scattering, rheology, and light scattering. *At low concentrations*, solutions behave like hard sphere suspensions; the variations of the low-shear viscosity over a wide range of concentrations and temperatures can be rescaled on a universal curve. *At higher concentrations*, short range attractive forces come into play, which strongly influence glass formation. The viscous phase is separated from the glass phase by a viscoelastic liquid phase, which spans over a wide range of volume fractions. This phase has many similarities with a weak gel but it instantaneously solidifies when it is sheared above a critical stress. Shear-induced gelation in attractive micellar solutions is markedly different from shear-thickening in conventional colloidal suspensions and in shake-gels. The *glasses that form at higher concentrations* can be attractive or repulsive depending of the strength of the short-range attractive interactions, which can be tuned by changing the temperature. Repulsive glasses exhibit slow dynamics and aging phenomena usually associated with glassy dynamics.

*Key words* : acrylic bloc copolymers, composition gradient, selective solvent, spherical micelles, attractive interactions, shear-induced gelation, colloidal suspension, liquid-solid transition