



HAL
open science

Etudes structurales et dynamiques par diffusion de neutrons aux petits angles de polymères cristaux liquides

Annie Brûlet

► **To cite this version:**

Annie Brûlet. Etudes structurales et dynamiques par diffusion de neutrons aux petits angles de polymères cristaux liquides. domain_other. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. tel-00006457

HAL Id: tel-00006457

<https://theses.hal.science/tel-00006457>

Submitted on 13 Jul 2004

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

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

Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

présentée par

Annie Brûlet

Laboratoire Léon Brillouin (UMR12 CEA-CNRS)
C.E. Saclay - 91191 Gif sur Yvette

ÉTUDES STRUCTURALES ET DYNAMIQUES PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES.

soutenue le 12 Mai 2004

devant la commission d'examen:

Jean-Pierre Cotton	
Francis Hardouin	Rapporteur
Brigitte Pansu	
Jacques Prost	
Michel Rawiso	Rapporteur
Dieter Richter	Rapporteur

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je voudrais souligner la chance que j'ai eue d'avoir des collègues et des responsables de recherche exceptionnels tant pour la physique des polymères que pour la technique de diffusion de neutrons aux petits angles: Henry Benoît, Claude Picot, Jean-Pierre Cotton, Mohamed Daoud, Bernard Farnoux et Gérard Jannink. C'est avec respect que je tiens à leur exprimer toute ma gratitude. Ils m'ont témoigné leur confiance, et surtout m'ont donné l'envie de travailler dans le milieu de la recherche.

Merci encore à Bernard Farnoux, qui a su transmettre ses connaissances, me faire partager son goût pour la technique de diffusion aux petits angles et m'a donné la possibilité d'utiliser cette technique merveilleuse, la spectrométrie neutronique.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à Jean-Pierre Cotton qui a dirigé les travaux que je présente pour cette habilitation. Avec une très grande rigueur, il a essayé de m'enseigner (souvent dû répéter) la physique des polymères. Toujours prêt à partager ses connaissances et écouter les exposés pas très clairs... des problèmes que je rencontrais. Quelle patience !

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire Léon Brillouin. Je tiens à remercier Madame Lambert, Madame Taupin, Monsieur De Novion et Monsieur Monceau, qui m'ont toujours encouragée à poursuivre une activité de recherche en parallèle de celle plus technique de responsable d'instrument: je leur en suis sincèrement reconnaissante. Je souhaiterais remercier plus particulièrement José Teixeira, qui, en me confiant la responsabilité du spectromètre à échos de spin du laboratoire, m'a spécialement incitée à augmenter mes connaissances. Et j'ai encore beaucoup de travail!

A toutes ces personnes, je dois énormément, encore aujourd'hui la possibilité de présenter, en tant qu'ingénieur de recherche, cette habilitation à diriger des recherches.

Je tiens tout particulièrement à remercier Patrick Keller, qui m'a initiée à la chimie des polymères mésomorphes. Ses connaissances étendues et rares dans ce domaine ont tout simplement rendu possibles tous ces travaux. Son aide a été primordiale: l'astuce du PCL isomère isotrope, et plusieurs pistes de travail sont issues de ses idées. Merci.

Je n'oublie pas non plus l'enseignement de François Boué, qui connaissant les subtilités de la dynamique des polymères, a su les traduire plus simplement pour répondre aux questions souvent abruptes que je lui posais. Je tiens aussi à lui dire merci pour son esprit

joyeux et son sens de la dérision, qui ont transformé les débuts de soirées d'étirement et de relaxation des échantillons en de très bons souvenirs.

Une grande partie de ce travail a été effectué par Min Hui Li et Véronique Fourmaux Demange. Je les remercie d'avoir travaillé, discuté, partagé, recommencé... le tout avec rapidité, efficacité et bonne humeur.

Merci enfin à Brigitte Pansu, Francis Hardouin, Jacques Prost, Michel Rawiso, et Dieter Richter, qui m'ont fait le plaisir et l'honneur de participer au jury de cette habilitation. J'adresse solennellement des remerciements à Michel Rawiso, Francis Hardouin, et Dieter Richter pour avoir en plus effectué la pénible tâche de rapporteurs.

Je n'oublie pas tous mes collègues du troisième étage et quelques-uns d'ailleurs grâce à qui j'ai pu ramener de l'Orme une tonne de café en treize ans, pour mes connaissances de la technique automobile autre que la couleur..., pour la découverte de la technique de placement financier que j'ai abandonné rapidement, car en plus ... ce n'est pas drôle du tout, et surtout pour m'avoir apporté en diverses occasions leur aide et communiqué leurs savoirs.

SOMMAIRE

PREAMBULE	3
I. INTRODUCTION.....	9
II. CONFORMATION DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PHASE ISOTROPE.....	13
II.1. Cas des PCL linéaires en phase isotrope	14
II.2. Cas des PCL en peigne en phase isotrope	16
II.3. Conclusion	18
III. CONFORMATION DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PHASE NEMATIQUE.....	21
III.1. Mise en évidence de la conformation en épingles à cheveux des PCL linéaires	21
III.1.1. Les polyesters	22
III.1.2. Le polyether	27
III.2. Etude de la conformation d'un PCL en peigne en phase nématique	29
III.3. Conformation d'un PCL en haltère	33
III.4. Conclusion	35
IV. DYNAMIQUE D'UN POLYMERE CRISTAL LIQUIDE EN PEIGNE	39
IV.1. Rhéologie de PCL en peigne	40
IV.2. Etude par DNPA de la dynamique de PCL en peigne	45
IV.2.1. Effet de la structure en peigne sur la dynamique : étude du PMA- MCH_3	48
IV.2.2. Effet de l'interaction nématique sur la dynamique : étude du PMA- CH_3	50
IV.3. Conclusion	53
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	57
REFERENCES	61
LISTE DE PUBLICATIONS.....	63

PREAMBULE

Mon activité de recherche est centrée sur des études par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) de la structure de systèmes essentiellement polymériques. Plus récemment, j'ai abordé des études de dynamique par spectrométrie d'échos de spins de neutrons.

De 1981 à 1984, j'ai tout d'abord effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg et au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay, une thèse sous la direction de Henry Benoît et Gérard Jannink, intitulée : «**Déformation plastique d'un polymère semi-cristallin** (le polypropylène isotactique) : Etude par diffusion de neutrons aux petits angles de la conformation des chaînes ». Grâce à la substitution isotopique entre les atomes d'hydrogène et de deutérium, il avait été établi dix années auparavant, qu'il était possible de mesurer par DNPA la conformation d'une chaîne marquée dans un fondu de chaînes non marquées. Le sujet de ma thèse concernait l'étude de l'effet d'une déformation plastique d'étirement uni-axial sur des échantillons de polypropylène semi-cristallin. Les données de DNPA sur la conformation des chaînes déformées ont été complétées par des résultats obtenus par diffraction de rayons-X (pour mesurer l'épaisseur des zones cristallisées), par résonance magnétique nucléaire et dichroïsme infrarouge (pour déterminer les orientations aux échelles locales, et les temps caractéristiques des mouvements locaux), par analyse enthalpique différentielle (mesure de la fraction cristallisée). L'ensemble de ces travaux a permis de montrer que l'augmentation des modules élastiques des fibres obtenues en fonction des paramètres de déformation (taux et température de déformation) était reliée à l'augmentation du nombre de séquences cristallines-amorphes par chaîne, et à une diminution de la section de ces séquences. L'énergie de déformation produisant une augmentation de la fraction cristallisée de ces polymères, le taux de déformation d'une chaîne reste inférieur au taux de déformation macroscopique de l'échantillon. Nous avons montré que des processus thermiques lors de la cristallisation visant à réduire la fraction de chaînes non cristallisées permettaient d'augmenter les modules des fibres obtenues par déformation plastique.

En 1984, ayant obtenu un poste d'Ingénieur de Recherches au CNRS affecté au LLB, je me suis orientée sous la tutelle de Bernard Farnoux vers le **développement de la technique de diffusion aux petits angles** en participant à la reconstruction du spectromètre PAXY, spectromètre équipé d'un multidétecteur ayant une bonne résolution pour l'étude de systèmes anisotropes. Ce travail associé à celui de l'application de cette technique aux divers problèmes

de la matière molle étudiés par les chercheurs venant travailler au LLB m'ont permis d'approfondir mes connaissances en diffusion neutronique, et tout spécialement en DNPA. J'ai ainsi étudié divers systèmes physico-chimiques, colloïdaux et polymériques, en particulier, en collaboration avec Jean Michel Guenet, la *structure moléculaire des gels physiques* (gels thermoréversibles contrairement aux gels chimiques). En effet, de nombreuses solutions concentrées de polymères se transforment en gels à température ambiante : le polychlorure de vinyle, le polystyrène et le polyméthacrylate (isotactique et atactique) mais aussi des polymères naturels comme l'agarose... La diffusion et la diffraction de neutrons et de rayons X ont permis de mesurer la conformation de ces gels, en combinant astucieusement les marquages du polymère ou du solvant. Nous avons montré que les phénomènes de gélification n'étaient pas uniquement dus à la cristallisation de séquences stéréo-régulières du polymère mais pouvaient être dû à la formation d'un composé polymère-solvant. L'image que nous avons de ce composé est reliée à la notion de cavité formée par les groupements latéraux le long de la chaîne, cavité dans laquelle pouvait entrer le solvant. Ceci permet notamment d'expliquer qualitativement un phénomène étrange observé depuis de nombreuses années, l'effet Picot-Benoit: un excès de diffusion aux petits angles sur des solutions moyennement concentrées en bon solvant de polystyrène atactique. Ce polymère, d'ordinaire non cristallisable, n'est donc à priori pas susceptible de s'agréger. Ces composés polymère solvant en formant des nœuds physiques conduirait à une sorte de gel, donnant lieu à un signal de diffusion aux petits angles. La formation de ces composés serait favorisée en bon solvant; elle pourrait expliquer l'effet observé .

La DNPA n'est pas seulement réservée à l'étude de systèmes physico-chimiques. Elle permet aussi d'observer des *structures magnétiques* à grandes échelles, ainsi que *le réseau de vortex dans les supraconducteurs de deuxième espèce*. En effet, lorsque de tels matériaux sont placés dans un champ magnétique, les lignes de flux pénètrent dans l'échantillon et forment un réseau régulier dont la taille de la maille est voisine de 100nm (pour un champ d'environ 0.1Tesla). Grâce à l'interaction entre le moment magnétique du neutron et le champ magnétique, il est possible d'observer ce réseau ordonné de lignes de flux par DNPA. A la découverte en 1987, de nouveaux supraconducteurs à haute température critique, des oxydes de cuivre, nous avons avec Bernard Farnoux, Rémi Kahn, tenté plusieurs expériences sur des échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ afin de déterminer la symétrie du réseau de vortex dans ces supraconducteurs anisotropes. Ces expériences sont difficiles: il faut orienter très précisément les monocristaux par rapport au faisceau de neutrons et au champ magnétique appliqué. La longueur de pénétration de London dans ces matériaux étant très grande ($\lambda_{L,ab} \sim 1700\text{\AA}$), le

signal du réseau de vortex est faible. De plus, les échantillons étant maclés, leur bruit de fond est très fort. En tant que responsable de l'instrument, j'ai dû développer des montages particuliers avec des électroaimants à pôles percés, permettant d'orienter le champ magnétique, indépendamment de l'orientation de l'échantillon. J'ai appris à transposer des procédés de mesures généralement réservés à la diffraction sur des monocristaux (variation angulaires, largeurs de pics...) à la diffusion aux petits angles. Lorsque des monocristaux d'environ 1cm^3 ont été synthétisés dans le laboratoire dirigé par Bernard Raveau, le CRISMAT à Caen, nous avons réussi à observer le réseau de vortex, hexagonal, tendant, en s'accrochant sur les plans de macles, à devenir quadratique lorsque la distance moyenne entre ces derniers est voisine de la distance entre vortex (thèse de Marie Pierre Delamare (1996)). Cette étude du réseau de vortex a pour moi été le début d'une collaboration forte et instructive avec le groupe de chercheurs du CRISMAT. Elle s'est poursuivie durant la thèse d'Alain Pautrat (2000), dirigée par Charles Simon, avec des expériences sur des supraconducteurs bas T_c , au cours desquelles nous avons étudié le phénomène *d'ancrage du réseau de vortex par la surface*, et son importance sur les courants critiques mesurés dans ces matériaux supraconducteurs

Plus récemment, en collaboration avec Charles Simon et Christine Martin du CRISMAT, nous avons commencé l'étude *d'oxydes de manganèse à propriétés de magnétorésistance colossale*. Ces composés présentent un phénomène de séparation de phases électroniques que nous avons entrepris d'étudier par DNPA. Les deux phases en présence sont une phase ferromagnétique et une phase antiferromagnétique qui présentent un excellent contraste magnétique aux petits angles. Nos résultats ont montré l'existence de cette séparation de phases à l'échelle nanoscopique. Nous interprétons la diffusion magnétique observée comme étant due à une texture désorientée en feuillets semblable à celle d'un chou rouge, l'épaisseur caractéristique des feuillets étant de l'ordre de 2nm (à 30K). De nombreux problèmes restent posés par la compréhension de la magnétorésistance colossale, qui serait due principalement à un phénomène de percolation de la phase ferromagnétique métallique. La croissance et cette percolation ferromagnétique induite dans ces composés à basse température et sous fort champ magnétique est le sujet de thèse de Damien Saurel (LLB-CRISMAT), que je co-encadre avec Charles Simon depuis octobre 2002.

Ces recherches sur les structures magnétiques sont évidemment très différentes de celles que je mène au laboratoire dans le groupe « Petits angles » dirigé par Jean Pierre Cotton puis par François Boué. En effet, ma thématique principale de recherche au LLB concernent les systèmes polymériques, à l'état fondu ou gel... Les expériences que j'effectue utilisent la

méthode de marquage isotopique (mélanges de molécules hydrogénées et deutériées). Elles visent à déterminer les conformations de tout ou partie de polymère en fonction de divers paramètres, comme : l'effet de la déformation sur la conformation d'un polymère (comme durant ma thèse), l'effet du confinement sur la conformation du polystyrène dans des couches minces de 100Å (travail avec Jean Pierre Cotton), l'influence de l'ordre cristal liquide sur une chaîne de polymère...

C'est en 1990, que j'ai commencé à étudier les *polymères cristaux liquides* (PCL). Ces systèmes peuvent être abordés de deux points de vues différents :

- celui des cristaux liquides, ou comment l'aspect polymère modifie-t-il les propriétés du cristal liquide ?
- celui du polymère, ou quelle est l'influence de l'ordre cristal liquide sur les propriétés du polymère ?

C'est par ce dernier que nous avons mené les études par DNPA des PCL. Toutes reposent sur la détermination de la conformation d'une chaîne de polymère dans son fondu. J'ai d'abord participé activement aux expériences visant à répondre à la question de la *conformation des polymères cristaux liquides linéaires*. Elles ont fait l'objet de la thèse de Min Hui Li¹ en 1993, dirigée par Patrick Keller et Jean Pierre Cotton. Les résultats obtenus en phase nématique ainsi qu'en phase isotrope sont discutés dans ce mémoire. Parallèlement, avec Jean Pierre Cotton, Patrick Keller et François Boué, nous nous sommes intéressés aux propriétés dynamiques des PCL en peigne. Nous voulions les déterminer et les comparer à celles des polymères linéaires amorphes mieux connues (Rouse et reptation). Nous avons alors entrepris l'étude par DNPA de PCL en peigne déformés uni-axialement puis relaxés. Cette méthode permet de mesurer la relaxation à toutes échelles de la conformation d'une chaîne, et ainsi d'accéder à la dynamique du polymère. Les premiers résultats obtenus sur la *dynamique d'un polymère cristal liquide en peigne* en phase nématique méritaient d'être approfondis. Ce fut lors de la thèse de Véronique Fourmaux-Demange² en 1998 dirigée par Jean Pierre Cotton, que nous avons pu séparer les effets de l'influence de l'ordre nématique et de la structure en peigne sur les propriétés rhéologiques et sur la dynamique de ces matériaux. Ces résultats sont développés dans un autre chapitre de ce mémoire.

Les travaux résumés dans ce mémoire concernent les études de PCL. Ces travaux, choisis parmi ceux auxquels j'ai collaboré (voir *liste de publications*), s'intègrent en totalité dans l'activité de recherche du groupe « Petits Angles » du LLB. Ils ont bénéficié de l'évolution de la technique instrumentale, notamment les mesures absolues de la section efficace de diffusion, mais aussi des connaissances accumulées ces trente dernières années

dans les domaines des polymères. Une autre composante dans la réalisation de tous ces projets est la collaboration avec des chimistes. Ceci est un atout majeur pour réaliser des recherches approfondies, que ce soit dans le domaine des polymères, de celui des manganites ou des supraconducteurs...

I. INTRODUCTION

Après les travaux pionniers reportés dans les références 3 et 4 pour décrire les propriétés statiques et dynamiques de longues chaînes flexibles, la physique des polymères a connu un deuxième essor, au début des années 1970, grâce à de nouveaux travaux théoriques issus de la découverte de l'analogie entre la physique des polymères et les transitions de phases⁵. Les connaissances des phénomènes critiques ont alors permis d'établir les lois d'échelles décrivant les propriétés des polymères. En solution, un bon nombre de ces propriétés ont pu être étudiées et vérifiées expérimentalement grâce à des développements instrumentaux, notamment en DNPA⁶ et en diffusion inélastique de la lumière⁷. A l'état fondu, i.e. sans solvant et à une température au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , la conformation d'un polymère a pu être élucidée⁸ par DNPA en utilisant le marquage isotopique des chaînes (chaînes partiellement deutériées). Cette méthode unique a en effet permis de démontrer qu'à l'état fondu, la fonction de diffusion d'un polymère linéaire amorphe était celle d'une chaîne vermiciforme à longueur de persistance ℓ_p , bien approchée par une chaîne gaussienne. Pour analyser l'intensité de diffusion cohérente de neutrons aux petits angles, $S(q)$ en cm^2/cm^3 , produite par un mélange homogène de chaînes H et D, nous utiliserons le formalisme obtenu par Des Cloizeaux⁸, en travaillant avec des mélanges contenant la fraction optimale de 50% de chaînes deutériées.

En ce qui concerne la dynamique, deux théories moléculaires ont été proposées⁴ à la fin des années 1970, pour décrire les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état fondu: le modèle de Rouse pour expliquer la dynamique de chaînes libres, et le modèle de reptation⁹ qui tient compte des effets d'enchevêtrement. En parallèle, des travaux de Doi-Edwards^{9b} ont permis d'étendre à la rhéologie la théorie de reptation. Dans les études des polymères déformés, l'utilisation de la DNPA a, là encore, été primordiale. En appliquant une méthode de relaxation des chaînes après une étape de déformation, il a été possible de comparer¹⁰ les données de DNPA obtenues sur des échantillons de polystyrène déformés et les différentes prédictions théoriques. Même s'il reste encore des questions en suspens, comme la dépendance observée du temps terminal avec la masse moléculaire⁴, la contraction du diamètre du tube dans le modèle de reptation, ou des effets particuliers de relaxation de la contrainte dans des systèmes enchevêtrés^{11,12}, la dynamique des polymères à l'état fondu est globalement convenablement décrite par les théories de Rouse et reptation⁹.

A la fin des années 1970, sont apparus de nouveaux systèmes macromoléculaires ayant des propriétés anisotropes, et présentant au-dessus de T_g , des phases cristal liquide semblables à celles des petites molécules. L'apparition de ces phases mésomorphes est la conséquence de forces intermoléculaires anisotropes, associées à la forme et à la nature chimique de ces polymères. Elle résulte de la compétition entre l'ordre orientationnel induit par les groupes mésogènes et la tendance entropique au désordre du polymère.

Deux familles principales de *polymères cristaux-liquides (PCL)* ont été synthétisées, se différenciant selon leur structure moléculaire:

- ✓ les polymères linéaires, obtenus par succession alternée de segments mésogènes rigides et d'espaceurs flexibles (par exemple des groupes alkyles) (figure 1a),
- ✓ les polymères à chaînes latérales, dans lesquels les groupes mésogènes sont accrochés en pendentifs (à l'aide d'un espaceur) sur les monomères d'une chaîne polymère principale. Sur la figure 1b est représenté un polymère de ce type, un polymère en peigne.

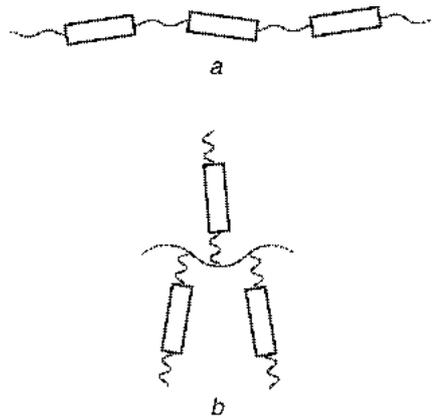


Figure 1. (a) Polymère linéaire (b) polymère en peigne.

Un des problèmes fondamentaux de ces systèmes était de déterminer la conformation d'une chaîne¹³ dans les diverses phases thermotropes observées. La *phase nématique*, à laquelle nous allons nous intéresser plus particulièrement, est caractérisée par un ordre orientationnel à grande distance des molécules qui constituent le polymère, et par une absence d'ordre positionnel de ces molécules.

Dans le domaine des PCL thermotropes, les systèmes paraissant les plus simples à la fois à synthétiser et à étudier sont *les linéaires*, où le polymère est constitué d'une succession d'unités mésogènes reliées entre elles de manière plus ou moins rigide. Différents

groupements chimiques ayant des parties rigides mésogéniques peuvent former des polymères thermotropes¹⁴. L'intérêt industriel porté à ces polymères dans les années 1970 a été stimulé par leurs propriétés. En phase nématique, les chaînes vont avoir tendance à s'aligner dans la direction de l'écoulement, réduisant ainsi la viscosité par rapport à la phase isotrope, pendant le processus de fabrication. Les fibres ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques qui dépassent celles des fibres à hauts modules des polymères plus conventionnels¹⁵. Malgré cela, une première difficulté des études de ces PCL est que les homopolymères linéaires obtenus directement par polymérisation des mésogènes présentent des températures de fusion trop élevées (~600°C) pour avoir des mésophases stables à l'état fondu. Afin d'abaisser les températures de fusion, les chimistes ont synthétisé des copolymères bi-séquencés en utilisant des espaceurs très flexibles (voir figure 1a). Ces difficultés ajoutées à la nécessité de disposer de polymères deutériés sont probablement les raisons pour lesquelles, ce sont les conformations de *PCL en peigne* qui ont d'abord été étudiées¹⁶ par DNPA, mais seulement à partir du milieu des années 1980. En associant les données de diffraction de rayons-X et de diffusion de neutrons aux petits angles, de nombreuses expériences réalisées sur des PCL polymoléculaires¹⁷ ont alors permis de déterminer les principaux comportements anisotropes des trajectoires des chaînes dans les différentes phases, nématiques et smectiques. Ces observations ont permis de vérifier différentes prédictions théoriques, qui décrivaient l'influence du potentiel d'interaction (nématique ou smectique) sur la conformation du polymère, en séparant toutefois le cas des PCL linéaires et de celui des peignes. Malgré tous ces travaux, la connaissance des propriétés structurales et dynamiques des PCL n'est pas encore comparable à celle sur les polymères linéaires amorphes. En effet, lorsque l'on veut comparer théories et expériences, on doit garder en mémoire un point important: les théories produisent des paramètres valables pour des échantillons monodisperses. Malheureusement, la plupart des expériences ont été faites sur des PCL polydisperses. Le travail de synthèse et de fractionnement a néanmoins été réalisé lors de deux thèses effectuées au laboratoire, la première sur un PCL linéaire¹, l'autre sur un PCL en peigne², les deux PCL ne présentant qu'une seule phase nématique. Ce sont donc des résultats obtenus sur des échantillons fractionnés que je vais principalement décrire maintenant.

Ce mémoire est divisé en trois parties. La première décrit les conformations en phase isotrope de PCL linéaires et de PCL en peigne obtenues sur des échantillons monodisperses. La seconde montre les effets très différents de l'interaction nématique sur la conformation des polymères, selon l'architecture des PCL. Enfin, je présenterai les résultats de la première étude de la dynamique d'un PCL en peigne à l'état fondu, en phase nématique et en phase

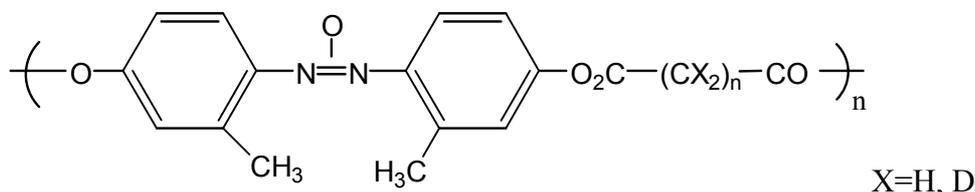
isotrope. Les résultats de DNPA ont, dans ce cas, été discutés et complétés par une étude rhéologique des courbes de modules dynamiques (G' , G''), mesures qui n'avait jamais été réalisées sur des PCL monodisperses. L'ensemble de ces expériences originales a montré que la dynamique de ces chaînes mettait en jeu des mécanismes spécifiques de la structure en peigne de ces polymères.

II. CONFORMATION DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PHASE ISOTROPE

La réponse à la question « Quelle conformation une chaîne cristal liquide adopte t-elle en phase isotrope? » semble évidente : pour des chaînes suffisamment longues, elle sera gaussienne. La question « Cette chaîne est-elle flexible ? », elle, n'a pas de réponse triviale. En effet, les parties mésogéniques sont plutôt rigides et ont typiquement 10-15Å de longueur. Dans le cas des PCL linéaires, elles constituent la chaîne. On imagine alors qu'elles vont augmenter la longueur de persistance de la chaîne, voire même induire une forme allongée à cette dernière. Ceci est d'autant plus plausible que les PCL linéaires possèdent des degrés de polymérisation faibles ($N < 50$). La conformation de la chaîne ne serait alors plus gaussienne... En ce qui concerne les degrés de polymérisation des PCL en peigne, ils ont bien plus grands : la conformation gaussienne est donc probable. Toutefois, les mésogènes accrochés en pendentif sur la chaîne principale ont un encombrement stérique important. Ils pourraient donc aussi réduire la flexibilité de la chaîne et augmenter sa longueur de persistance. Les nombreuses mesures des rayons de giration (R_g) de PCL à partir de données de diffusion de neutrons ne suffisent pas à résoudre le problème de la conformation de ces chaînes en phase isotrope. Pour cela, il faut déterminer la loi de variation de R_g avec la masse moléculaire du polymère. Les difficultés de synthèse de ces polymères ajoutées au travail requis pour obtenir des molécules monodisperses (hydrogénées et deutériées) sont les raisons pour lesquelles ce problème a été étudié plusieurs années après les premières mesures de DNPA sur les PCL. La première étude par DNPA sur des échantillons monodisperses a été faite sur des PCL linéaires lors de la thèse de M.H. Li^{1,18}. Je commencerai par en présenter les résultats. Pour les polymères en peigne, bien qu'ayant débuté avant celles des linéaires, les expériences sur des échantillons monodisperses n'ont été effectuées qu'assez récemment^{19,20}. Je terminerai ce chapitre par la description des données obtenues au début de la thèse de V. Fourmaux^{2,19} sur la conformation de PCL en peigne en phase isotrope.

II.1. Cas des PCL linéaires en phase isotrope

Les PCL linéaires étudiés sont des polyesters de la famille des poly-alkanoate de diméthyl-2,2' dioxy-4,4' azoxybenzène²¹ :



avec des espaceurs $-(CX_2)_n-$ différents ($n=8, 10, 11$). Par rapport à d'autres PCL linéaires, ils ont des températures de transition isotrope nématique (T_{NI}) peu élevées ($\sim 185^\circ\text{C}$, $\sim 150^\circ\text{C}$, $\sim 125^\circ\text{C}$ respectivement pour $n=8, 10, 11$). Ils sont solubles dans les solvants organiques ordinaires et ont de bons contrastes pour les expériences de diffusion de neutrons entre les monomères H et D (à cause du grand nombre de groupes alkyls pouvant être deutériés). En réalisant des mélanges de polyesters H et D de masses moléculaires voisines, nous évitons l'apparition de domaines biphasiques isotrope-nématique, problème fréquemment rencontré avec les PCL linéaires à cause de leurs très faibles degrés de polymérisation ($N < 50$).

Au préalable de l'étude de la conformation, nous avons dû déterminer¹⁸ la cinétique de la réaction de transesterification pour les polyesters étudiés. Cette réaction de scission et recombinaison entre les groupements carboxyles $-(C=O)-O-$ des chaînes a pour conséquence de transformer l'échantillon constitué de chaînes monodisperses totalement hydrogénées et de chaînes deutériées en un échantillon constitué de chaînes toutes partiellement marquées polydisperses. L'intensité diffusée aux petits angles diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Son analyse a pu néanmoins être faite grâce aux prédictions théoriques de Benoît²². Elles ont permis de déterminer les constantes et les énergies d'activation^{18,23} de telles réactions.

En travaillant dans des conditions expérimentales telles que les effets de cette réaction de transesterification soient négligeables, nous avons alors été en mesure de déterminer les conformations en phase isotrope de plusieurs polyesters ayant des degrés de polymérisation (N)ⁱ variables, compris entre 7 et 50. Notons que ces valeurs de N sont faibles pour un polymère, mais typiques pour des PCL linéaires. La variation du rayon de giration en fonction

ⁱ Les polyesters hydrogénés et deutériés ont été fractionnés. Les degrés de polymérisation ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière : $1.15 < M_w/M_n < 1.3$. Les masses moléculaires en poids ont pu être vérifiées par les mesures de l'extrapolation à $q=0$ des intensités diffusées en DNPA.

de la masse moléculaire moyenne en poids de tous les polyesters étudiés (figure 2) obéit à la loi de puissance²⁴:

$$R_{gz} = (0.53 \pm 0.05) M_w^{0.50 \pm 0.05} \quad (1)$$

L'exposant 0.5 prouve *la conformation gaussienne de ces PCL linéaires en phase isotrope*.

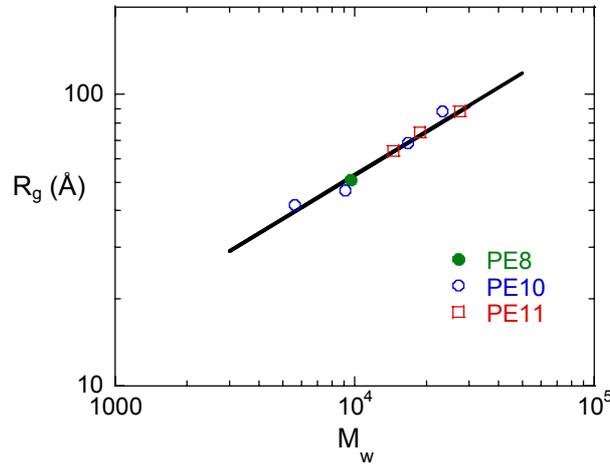


Figure 2. Représentation log-log des variations du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire de polyesters en phase isotrope. Les données ont été obtenues sur des polymères ayant différents espaceurs (groupements alkyls $-(CH_2)_{8-10,11}$). La pente de 0.5 caractérise la conformation gaussienne de ces PCL linéaires en phase isotrope^{1,24}.

On peut aussi estimer leur longueur de persistance ℓ_p en identifiant simplement l'équation 1 à la relation classique valable pour une chaîne idéale:

$$R_g^2 / M_w = 2\ell_p / 6M_L \quad (2)$$

ou M_L est la masse par unité de longueur des monomères. La longueur du monomère peut être soit calculée à l'aide du modèle de Dreiding (23 à 26 Å pour les différents polyesters étudiés), soit déterminée à partir des lignes diffuses obtenue par diffraction de rayons X aux grands angles sur un échantillon en phase nématique alignée. La position de ces lignes perpendiculaires au champ magnétique correspond à la longueur des monomères alignés. Pour les polyesters, la longueur du motif mésogène obtenue est environ 24 Å¹. Les deux méthodes donnent sensiblement la même valeur de masse par unité de longueur des monomères, environ 19 Dalton/Å pour les polyesters étudiés. Selon l'équation 2, on trouve alors $\ell_p \sim 16$ Åⁱⁱ.

ⁱⁱ Dans l'équation 2, le rayon de giration est la moyenne en poids alors que la mesure par DNPA donne R_{gz} . La valeur de ℓ_p déterminée avec l'ensemble des valeurs de R_{gz} des polyesters étudiés est donc une valeur approchée.

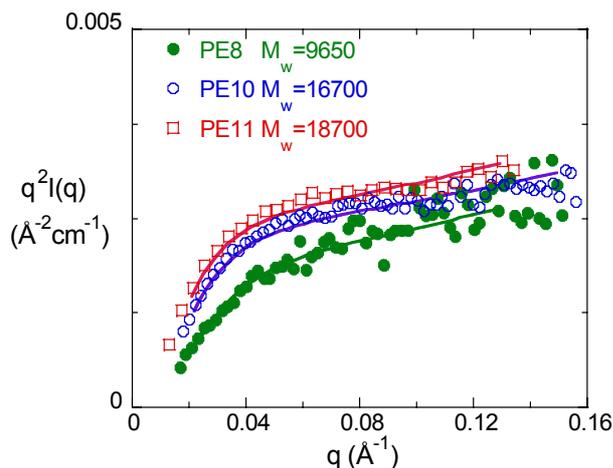
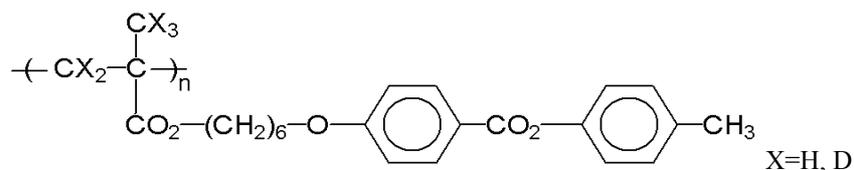


Figure 3. Représentation de Kratky $q^2 I(q)$ en fonction de q pour des polyesters en phase isotrope. Les courbes en trait plein sont les meilleurs ajustements à la fonction de diffusion de la chaîne vermiforme²⁵. Les valeurs des longueurs de persistance obtenues sont respectivement 13.5Å, 11Å et 12Å pour les polyesters PE8, PE10 et PE 11 (voir texte).

Cette longueur de persistance peut aussi être déterminée en utilisant le modèle de chaîne vermiforme de Kratky-Porod. Il faut ajuster la courbe de diffusion mesurée avec un facteur de forme²⁵, qui combine l'approximation de Des Cloizeaux²⁶ valable pour une chaîne infinie et celle de Sharp et Bloomfield²⁷ pour une chaîne finie. La figure 3 montre les ajustements obtenus sur les trois polyesters étudiés. Les longueurs de persistance sont 13.5Å, 11Å et 12Å respectivement pour les polyesters avec les espaceurs $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$. Ces valeurs de ℓ_p sont semblables et faibles par rapport à 9Å la longueur de persistance du PS²⁸ surtout si on tient compte des 12Å de la partie rigide du cœur mésogène par rapport aux 2.5Å du monomère de PS. Ce résultat concernant ℓ_p révèle la **grande flexibilité des espaceurs dans le fondu**; il peut paraître anodin mais nous y reviendrons par la suite lors de l'étude de la conformation de ces PCL en phase nématique.

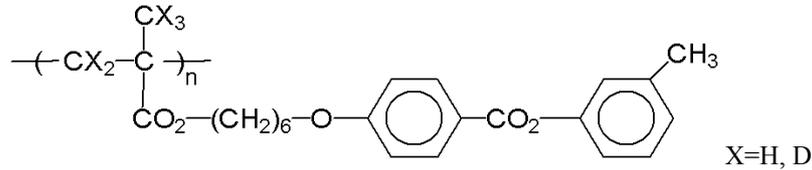
II.2. Cas des PCL en peigne en phase isotrope

Les PCL en peigne étudiés sont des polyméthacrylates de formule chimique :



nommés PMA-CH₃ à cause du squelette polyméthacrylate et du methyl -CH₃ en position terminale de la partie mésogène. Ils possèdent 5 atomes d'hydrogène sur le tronc du polymère, qui peuvent être remplacés par du deutérium. La phase nématique s'étend entre T_g

(44°C) et T_{NI} (83°C). La largeur de ce domaine fait de ce polymère un bon candidat pour l'étude de la conformation en phase nématique qui sera discutée plus loin. Auparavant, leur conformation en phase isotrope a été mesurée sur plusieurs échantillons de PMA-CH₃ de masses moléculaires différentes²⁹, et aussi sur un polymère isomère de ce dernier, nommé PMA-mCH₃.



Sur cet isomère, le groupement terminal -CH₃ est fixé en position méta sur le noyau benzénique du mésogène, alors qu'il était en position para sur le PMA-CH₃ : ce seul changement conformationnel, en réduisant la symétrie du mésogène suffit à empêcher la formation de la phase nématique.

La variation du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire obtenue est¹⁹ :

$$R_g = (0.143 \pm 0.03) M_w^{0.51 \pm 0.02} \quad (3)$$

La longueur de persistance déterminée par ajustement au facteur de forme d'une chaîne vermiforme vaut $10 \pm 1.5 \text{ \AA}$. Là encore, les chaînes adoptent une conformation gaussienne, qui ne semble pas influencée par les parties pendantes d'environ 23 \AA de longueur accrochées tous les 2.5 \AA le long de la chaîne. On peut aussi penser que la flexibilité de l'espaceur, ici un groupement $-(CH_2)_6-$, induit un découplage fort et réduit les interactions entre le groupe mésogène et la chaîne principale de ces polyméthacrylates.

On peut essayer de comparer nos données avec celle obtenue par Noirez et al.²⁰ sur un autre polyméthacrylate, le PMA-OCH₃, ayant le même espaceur $-(CH_2)_6-$. La valeur de l'exposant donnée est $\nu=0.54$. Afin d'expliquer la valeur supérieure à 0.5 obtenue, l'hypothèse d'interaction de type volume exclu entre les monomères du squelette dans le solvant de ses chaînes latérales a été évoquée par ces auteurs. Pour les polymères que nous avons étudiés, nous avons deux raisons pour écarter cette hypothèse. La première est que s'il existe des interactions de type volume exclu, l'intensité diffusée $I(q)$ contient une fonction de diffusion inter-chaînes et l'extrapolation à $q = 0$ de $I(q)$ va dépendre ici de la concentration en chaînes marquées. Dans ces conditions, le rayon de giration déterminé de manière classique (par l'approximation de Zimm) est alors un rayon de giration apparent qui varie avec la concentration de chaînes marquées. Or, nous avons pris la précaution de mesurer la diffusion de plusieurs échantillons de PCL contenant des fractions volumiques en chaînes

deutériées différentes: $x= 5, 15, 30, 50\%$. Les intensités diffusées mesurées obéissent bien au formalisme proposé par Des Cloizeaux⁸:

$$I(q) \propto x(1-x)M_w S(q) \quad (4)$$

Nous avons donc par la suite obtenu $S(q)$, le facteur de forme d'une seule chaîne, à partir de l'intensité diffusée par un échantillon contenant 50% de chaînes deutériées.

La deuxième raison est aussi issue d'un résultat expérimental de DNPA. Un échantillon d'un autre polymère en peigne, le PMA-OC₄D₉, totalement deutérié sur les mésogènes, ne donne pas^{17a} de diffusion cohérente aux petits angles. L'absence de signal diffusé, alors qu'il existe un bon contraste entre la chaîne principale et le mésogène, montre qu'il n'y a pas de fluctuation de concentration de monomères, donc pas d'interaction de volume exclu entre les mésogènes et le polymère à l'état fondu.

II.3. Conclusion

Au cours de toutes nos expériences de diffusion de neutrons effectuées sur les PCL en phase isotrope et à l'état fondu, nous avons observé que la conformation des chaînes principales était celle d'une chaîne gaussienne. Les fonctions de diffusion peuvent parfaitement être décrites par le facteur de forme d'une chaîne vermiforme. Les longueurs de persistance obtenues sont à peine plus grandes que celle du polystyrène, considéré comme le modèle de chaîne linéaire flexible. Ce résultat est surtout remarquable dans le cas des PCL linéaires si on tient compte de la rigidité des groupes mésogènes, qui constituent eux-mêmes les chaînes. Mais même si dans les deux cas étudiés, les espaceurs sont assez longs, il est quand même surprenant qu'ils soient suffisamment flexibles pour permettre à la chaîne de polymère d'adopter une conformation gaussienne avec d'aussi faibles longueurs de persistance. Nous pensons qu'une raison supplémentaire permet à la chaîne d'adopter cette conformation. A l'état fondu, chaque monomère est entouré par d'autres monomères et des mésogènes portés par des monomères voisins. Les interactions entre ces monomères et les mésogènes peuvent donc être moyennées de manière isotrope. Les contraintes liées à la proximité des monomères voisins pourraient être à l'origine de cette apparente flexibilité et il n'est pas certain de la retrouver en solution. Dans ce cas, les PCL pourraient bien être plus rigides mais cette hypothèse nécessiterait d'être vérifiée à l'aide d'expériences précises effectuées en solution. Pour les peignes par exemple, il faudrait utiliser des chaînes marquées et la méthode de variation de contraste pour annuler le contraste des mésogènes par rapport au solvant.

Finalement, la conformation des PCL en phase isotrope n'est pas si éloignée de celle des polymères linéaires amorphes. Les questions que l'on peut alors se poser sont : En est-il de même pour leur dynamique ? Et quel est l'effet de l'interaction nématique ?

III. CONFORMATION DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PHASE NEMATIQUE

Malgré l'ordre orientationnel à grande distance des motifs mésogènes défini par rapport au directeur \vec{n} , en réalité une phase nématique présente de nombreux défauts topologiques, des discontinuités d'orientation, qui se traduisent par de nombreuses lignes de disinclinaison observables sous microscope polarisant. Sous l'action d'un champ extérieur, magnétique, ces lignes peuvent être éliminées et une phase nématique orientée, parfois appelée monodomaine, peut être obtenue. En pratique, pour les échantillons étudiés, l'alignement de la phase nématique est obtenu à l'aide d'un champ magnétique fort (1.4 à 2 Tesla) lors d'un processus très lent de descente en température à partir de la phase isotrope. Lors des expériences de DNPA, le champ magnétique est aussi appliqué afin de conserver en moyenne l'orientation du monodomaine nématique. Dans ce chapitre, je discuterai successivement la conformation en phase nématique de PCL linéaires, de PCL en peigne et d'un PCL en haltère.

III.1. Mise en évidence de la conformation en épingle à cheveux des PCL linéaires

Lorsque nous avons commencé *l'étude par DNPA de la conformation d'une chaîne de PCL linéaire à chaîne principale semi-flexible*, les connaissances dans ce domaine étaient essentiellement fondées sur des prédictions théoriques^{30,31}. Ce problème avait été étudié par De Gennes, qui proposait deux modèles³⁰ permettant à une chaîne linéaire en phase nématique de récupérer la perte d'entropie due à l'orientation préférentielle de ses segments mésogènes.

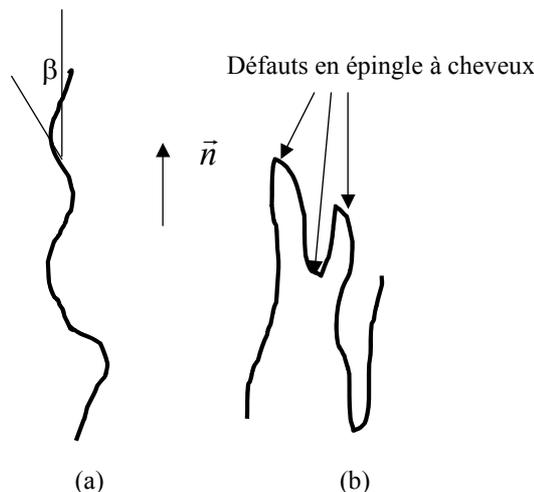


Figure 4. Représentation schématique des deux conformations proposées par De Gennes³⁰ pour une chaîne de polymère cristal liquide en phase nématique: (a) une chaîne ondulante et (b) une chaîne avec des repliements en épingle à cheveux.

Le premier modèle supposait que la chaîne pouvait onduler autour de son orientation moyenne \vec{n} en devenant très allongée (voir figure 4a). Dans le second modèle, la chaîne exécutait de brusques virages en épingles à cheveux passant de la direction \vec{n} à $-\vec{n}$ (voir figure 4b). Ces deux tendances antagonistes avaient été discutées en fonction de la masse moléculaire du polymère: les chaînes courtes adopteraient la conformation d'une chaîne ondulante, alors que les défauts en épingle à cheveux existeraient pour les chaînes longues. Les éléments de ces modèles sont la chaîne vermiforme à longueur de persistance de Kratky-Porod et le potentiel d'interaction nématique décrit³² dans la théorie de champ moyen par Maier-Saupe³³.

L'étude expérimentale par DNPA de la conformation de PCL linéaires en phase nématique a été successivement effectuée sur les polyesters (déjà étudiés en phase isotrope, cf. paragraphe II.1) et sur un polyether.

III.1.1. Les polyesters

L'objectif du travail de thèse de M.H. Li^{1,34} était de confronter expériences et prédictions théoriques. L'étude n'a pu être effectuée que sur deux des polyesters décrits dans le précédent chapitre (n=10, 11). Les températures de transition de ces polyesters sont assez basses ($T_{NI} \sim 150^\circ\text{C}$, $\sim 125^\circ\text{C}$); elles permettent d'éviter les problèmes de la réaction de transesterification durant les mesures de DNPA.

Grâce à des travaux d'autres équipesⁱⁱⁱ, nous savions déjà que la conformation de ces polyesters était très anisotrope^{35b}. Ceci est montré clairement sur la figure de diffusion de neutrons d'un polyester en phase nématique orientée (figure 5).

ⁱⁱⁱ Les expériences ont été réalisées sur des échantillons qui n'étaient pas fractionnés. Les conditions de température utilisées favorisaient les réactions de transesterification.

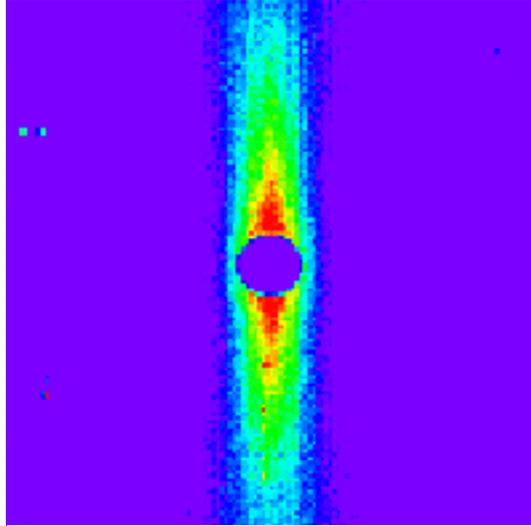


Figure 5. Intensité diffusée par un polyester avec un espaceur $-(CH_2)_{11}-$ de degré de polymérisation $N=30$ en phase nématique (368K) orientée à l'aide d'un champ magnétique horizontal. Cette image a été enregistrée sur le multidétecteur de PAXY. Les différentes couleurs représentent différents niveaux d'intensité. Cette figure très anisotrope indique l'extraordinaire alignement de ce polymère cristallin linéaire en phase nématique.

Une telle figure est évidemment la signature d'une conformation très allongée. La démarche habituelle consiste alors à mesurer directement les dimensions de la chaîne dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur \vec{n} au voisinage de $q=0$. D'après la figure de diffusion, les chaînes sont principalement parallèles à cette direction, ce qui nous permet de définir des distances d'inertie^{iv} $R_{//}$ et R_{\perp} des chaînes par rapport à cette direction. Ces dimensions sont déterminées à partir de l'approximation de Zimm des intensités diffusées $S_{//}(q)$ et $S_{\perp}(q)$:

$$S_i^{-1}(q) = S^{-1}(0) \left[1 + q^2 R_i^2 \right] \quad qR_i \leq 1 \quad i = // \text{ et } \perp \quad (5)$$

ou $S^{-1}(0)$ est proportionnel à $1/M_w$, M_w étant la masse moléculaire en poids du polymère.

Cependant, dans le cas d'objets minces et très allongés, l'approximation de Zimm n'est valable qu'aux très petits angles, tels que $qR_{//} \ll 1$. Or, les intensités diffusées par les polyesters sont assez faibles et ne permettent pas de travailler dans ce domaine de vecteurs de diffusion. En pratique donc, cette condition n'a presque jamais pu être remplie sauf pour les polyesters avec les degrés de polymérisation les plus faibles (<10) pour lesquels les dimensions $R_{//}$ sont petites. Nous ne pouvons donc pas déterminer par la méthode usuelle, les valeurs de $R_{//}$ des polyesters étudiés. Par contre, les déterminations de R_{\perp} ne posent pas de difficulté particulière.

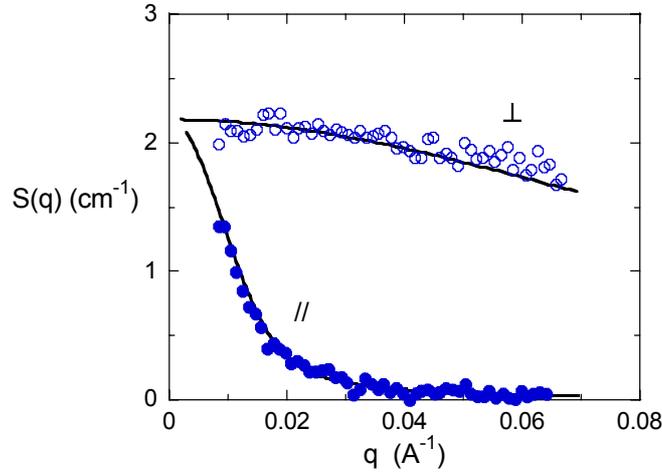


Figure 6. Intensités diffusées par le polyester de degré de polymérisation $N=15$ avec un espaceur $(CH_2)_{10}$ en phase nématique (384K) mesurées dans les directions parallèle (●) et perpendiculaire (○) au champ magnétique. Les courbes en trait plein sont les meilleurs ajustements avec le modèle du cylindre orienté de longueur 250Å , de rayon 4.5Å (voir texte). L'orientation des cylindres correspond à un paramètre d'ordre de 0.96.

Afin de résoudre ce problème, nous avons donc analysé *simultanément les données dans les deux directions, $S_{//}(q)$ et $S_{\perp}(q)$, avec un modèle*. Le modèle choisi est simple : il s'agit de celui du *cylindre orienté*. Les paramètres de ce modèle sont $2H$ la longueur et R le rayon du cylindre, β l'angle entre le grand axe du cylindre et le directeur \vec{n} .

Pour caractériser les fluctuations d'orientation des cylindres, il faut aussi un paramètre d'ordre P_2 (nous avons choisi une distribution de type Maier-Saupe³³). Finalement avec seulement trois paramètres $2H$, R et P_2 , il est possible d'ajuster les intensités mesurées $S_{//}(q)$ et $S_{\perp}(q)$ grâce à des calculs numériques des fonctions de diffusion de cylindres³⁶

$$F(R, 2H, \beta, q) = \left[\frac{\sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \cdot \frac{2J_1(qR \sin \beta)}{qR \sin \beta} \right]^2 \quad (6)$$

où $J_1(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1. Ces fonctions peuvent être calculées dans les directions // et \perp au directeur. Elles sont moyennées³⁷ par la distribution d'orientation des cylindres. Un exemple d'ajustement est montré sur la figure 6. Cette méthode a pour avantage de fixer l'extrapolation à $q=0$ de l'intensité diffusée dans la direction parallèle (très difficile à déterminer expérimentalement) car c'est aussi $S_{\perp}(0)$ (plus facile à obtenir) et toutes les deux

^{iv} Pour un objet isotrope $R_g = \sqrt{3} R$, pour une chaîne uniaxialement étirée $R_g^2 = R_{//}^2 + 2 R_{\perp}^2$

dont proportionnelles à la masse moyenne en poids du polymère. De cette manière, nous avons pu mesurer les valeurs de $R_{//}$ avec une meilleure précision.

Avant de discuter les résultats obtenus, il faut encore souligner plusieurs points. Tout d'abord, nous avons constaté lors des ajustements que l'intensité $S_{//}(q)$ n'est pratiquement sensible qu'à la longueur $2H$. Ceci indique simplement que $2H$ est très grand devant R , mais aussi que les cylindres sont bien alignés selon le directeur \vec{n} . Cette forte orientation est en accord avec les valeurs élevées du paramètre d'ordre nématique (S) déterminées par diffraction de rayons-X. Dans l'autre direction, la contribution à l'intensité diffusée $S_{\perp}(q)$ due à une distribution même faible d'orientation de cylindres très longs est très importante. Les trois paramètres du modèle modifient la fonction de diffusion $S_{\perp}(q)$. Ceci complique beaucoup la détermination des meilleurs paramètres pour les ajustements des courbes expérimentales.

Afin de surmonter ces problèmes, nous avons utilisé une autre procédure expérimentale, indépendante des ajustements de $S_{//}(q)$ et $S_{\perp}(q)$ pour déterminer les rayons du cylindre. Les valeurs de R ont été préalablement déterminées à partir de l'intensité diffusée par le polyester dans la *phase nématique non orientée*. En effet, les nombreux défauts de la phase non orientée définissent surtout des domaines nématiques de grandes dimensions (plusieurs μm). On peut raisonnablement penser qu'ils ne vont quasiment pas affecter la conformation à l'échelle locale des chaînes. Dans le domaine intermédiaire de vecteur de diffusion, la fonction de diffusion de cylindres désordonnés devient simplement :

$$S(q) \propto \pi \frac{M}{2H} \frac{1}{q} \exp\left(-\frac{q^2 R^2}{4}\right) \quad (2H)^{-1} \ll Q \leq R^{-1} \quad (7)$$

où $M/2H$ est la densité linéaire des cylindres. Expérimentalement, les deux paramètres R et $M/2H$ sont très faciles à déterminer. Nous obtenons ainsi des valeurs de R comprises entre 10 et 20Å et des densités linéaires de 30 à 45Dalton/Å. Ces valeurs de R sont entre 2 et 4 fois celle d'un monomère (5.5Å). Les densités linéaires obtenues sont aussi plus grandes que celles des monomères de polyesters, d'environ 19Dalton/Å. Ces résultats indiquent déjà que la conformation locale des polyesters comporte vraisemblablement plusieurs brins de chaînes. Grâce aux valeurs de R préalablement déterminées dans la phase nématique non orientée, les ajustements simultanés de $S_{//}(q)$ et $S_{\perp}(q)$ avec le modèle de cylindres orientés sont plus aisés et les résultats plus précis^{1,34}. Globalement, les chaînes de polyesters sont confinées dans des cylindres très longs, de 200Å à 300Å de longueur, et très minces, de 5Å à 15Å de rayon. Ces cylindres sont très bien orientés par rapport au directeur nématique puisque les valeurs des

paramètres d'ordre P_2 varient de 0.8 à 0.98^v. Par ailleurs, les longueurs des monomères ont été déterminées à partir des positions des lignes diffuses observées par diffraction de rayons X sur les échantillons orientés. Avec ces valeurs et connaissant le degré de polymérisation du polymère, il est possible de connaître la longueur de la chaîne totalement étirée (L). Il est alors facile de calculer le nombre moyen de repliements par chaîne : $n_r=L/2H$. Pour les degrés de polymérisation ayant pu être étudiés, entre 7 et 40, ce nombre varie entre 1 et 3.5 : ils sont plus nombreux quand le degré de polymérisation augmente.

La figure 7 représente schématiquement la conformation de ces polyesters en phase nématique.

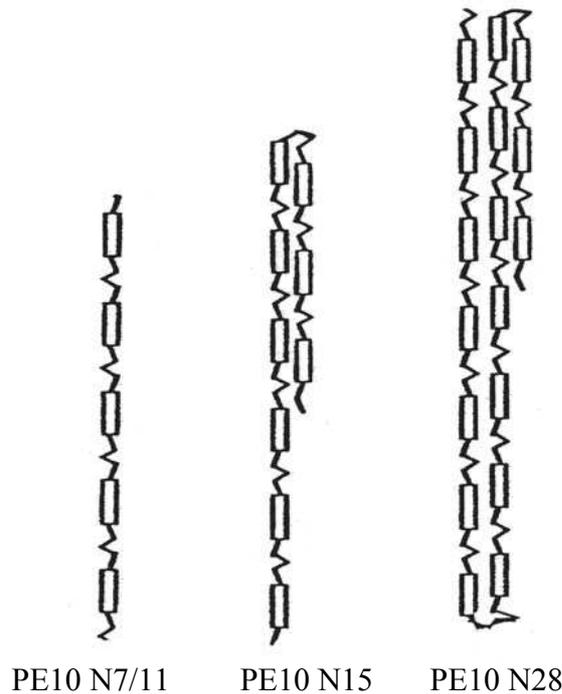


Figure 7. Représentation schématique de la conformation en phase nématique de polyesters ayant différents degrés de polymérisation N : de très longs et minces cylindres avec peu de défauts en épingle à cheveux pour les polymères les plus grands^{1,34}.

On voit bien sur cette figure que pour inscrire les chaînes étudiées de longueur totale de 1000Å et plus dans un cylindre de typiquement 250Å de long et 10Å de rayon, l'existence d'épingles à cheveux dans la conformation de ces chaînes ne fait aucun doute. Nous pensons que la **grande flexibilité des espaceurs**, démontrée en phase isotrope par la faible longueur de persistance des chaînes, **permet aux chaînes d'effectuer de tels repliements abrupts en phase nématique**.

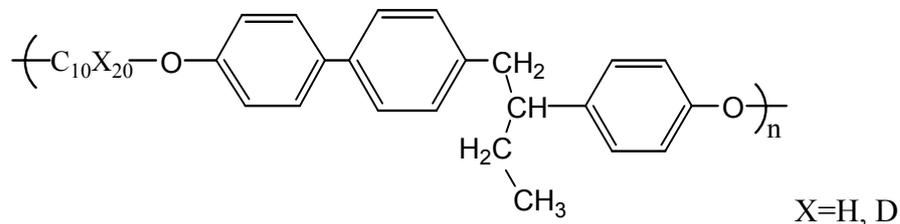
^v Le paramètre d'ordre nématique des mésogènes déterminé par diffraction de rayons X varie entre 0.8 et 0.85.

Nous avons essayé de confronter les variations de n_h observées avec la prédiction théorique^{30,31}, c'est à dire une variation exponentielle en fonction de la température. En fait, la faible variation de n_h observée dans presque toute la gamme de température de la phase nématique ne permet pas de prouver cette variation exponentielle, ni de déterminer l'énergie de tels défauts. Cependant, si l'on regarde plus attentivement les variations de $R_{//}$ avec la température, on voit que Δn_h reste inférieur à 1, ce qui indiquerait que les changements conformationnels de ces PCL linéaires s'effectuent sans dépliement apparent des chaînes, ni disparition de défauts. Ces données peuvent simplement être expliquées par l'évolution progressive de la position des repliements le long de la chaîne en fonction de la température. Cette question de la dynamique des défauts en épingle à cheveux avait été discutée théoriquement^{31c}. Il semblerait qu'un processus de reptation le long de la chaîne puisse expliquer la disparition progressive des défauts en épingle à cheveux dans la conformation des PCL linéaires.

Cette première étude de la conformation d'un PCL linéaire en phase nématique a montré *l'existence de défauts en épingle à cheveux dans la conformation des chaînes* dès que le degré de polymérisation de celle-ci était supérieur à 10. Elle montre surtout la force de l'interaction nématique par rapport au désordre entropique et ceci dès que le polymère entre dans sa phase nématique. Ceci a pour effet prépondérant d'aligner les chaînes selon le directeur, comme l'indiquent les fortes valeurs des paramètres d'ordre des mésogènes (S) et des chaînes (P_2) trouvées dans ces systèmes.

III.1.2. Le polyether

Après ces expériences sur les polyesters, nous avons étudié un autre PCL linéaire en phase nématique. Il s'agissait d'un polyether de formule chimique :



obtenu en collaboration avec V. Percec et al.³⁸ L'espaceur, $-(CX_2)_{10}-$, est identique à un des polyesters décrits précédemment. Par rapport à ces derniers, il a aussi le grand avantage de ne pas se modifier chimiquement par réaction de transesterification. Sa température de transition isotrope-nématique est plus basse, comprise entre 105°C et 110°C. Il est vitreux en dessous de 40°C. Les masses moyennes en poids et polydispersités des polymères H et D sont

respectivement $M_w=24800$, $M_w/M_n=2.3$ et $M_w=22400$, $M_w/M_n=2.0$. En phase isotrope, son rayon de giration vaut environ 70\AA^{39} . Comme en phase nématique sa conformation est aussi extrêmement anisotrope, nous avons utilisé le même modèle, celui du cylindre aligné, et la même procédure expérimentale que celle décrite précédemment pour trouver les paramètres $2H$, R et P_2 décrivant la conformation des chaînes comme des cylindres orientés. En phase nématique non orientée, les mesures réalisées entre 63°C et 90°C , ont montré une variation faible de R , le rayon du cylindre, compris entre 7\AA et 10\AA . Les masses par unité de longueur obtenues selon l'équation 7, entre 40 et $48\text{Dalton}/\text{\AA}$, sont aussi deux à trois fois plus grandes que celle du monomère, $18\text{Dalton}/\text{\AA}$. Dans le cadre du modèle utilisé, les nombres de brins d'une chaîne contenus dans le cylindre semblent donc comparables à ceux des polyesters, à degrés de polymérisation similaires. En phase nématique orientée, les ajustements simultanés de $S_{//}(q)$ et $S_{\perp}(q)$ avec le modèle de cylindre conduisent à $2H=320\pm 20\text{\AA}$, $R=10\text{\AA}$ à peu près constants, et des paramètres d'ordre des cylindres P_2 très grands, variant de 0.92 à 0.98 ! On voit d'après ces valeurs que dès 90°C , les chaînes sont extraordinairement alignées, plus encore que les polyesters décrits dans le paragraphe précédent. Ce phénomène est vraisemblablement dû à l'orientation par chaque monomère de son environnement proche, cet alignement induit agissant en retour sur les autres monomères de la même chaîne. Cette explication a été proposée par De Gennes afin d'expliquer les propriétés pré-transitionnelles observées par biréfringence⁴⁰. En abaissant encore la température, les dimensions de la chaîne varient peu ; seul le paramètre d'ordre augmente. Cette orientation des chaînes est telle que sur la figure de DNPA, on voit aussi des lignes diffuses qui correspondent à la longueur des monomères alignés perpendiculairement au champ magnétique. Grâce à cette longueur, $d=25.6\pm 0.5\text{\AA}$, il est très facile d'estimer L la longueur totalement étirée du polymère : $L\approx 23.5*25.6=600\text{\AA}$. Avec cette valeur, nous avons pu montrer que le nombre moyen de défauts en épingles à cheveux par chaîne variait très peu entre 63°C et 90°C , de 1.82 et 1.93 . Cette deuxième série d'expériences sur la conformation en phase nématique des PCL linéaires confirme sans ambiguïté que la conformation adoptée est celle d'une chaîne allongée, confinée dans une géométrie de cylindre très long et étroit, avec peu de défauts en épingles à cheveux.

Lorsqu'on essaie de représenter ces polymères dans leur fondu en phase nématique, comme sur la figure 8, on constate que le volume libre pour les monomères des autres chaînes est très petit. Cet ensemble de longs cylindres parallèles impénétrables ressemble à un super nématique, dont on pourrait s'interroger sur la dynamique.

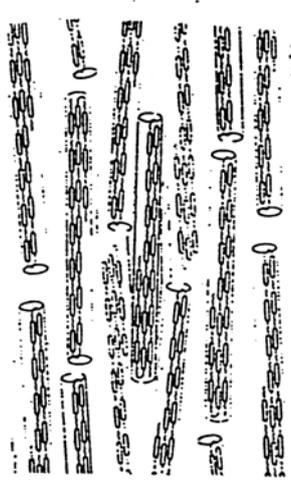


Figure 8. Représentation schématique d'un fondu de PCL en phase nématique alignée. Les chaînes ayant la conformation de cylindres longs et minces, leur interpénétrabilité est très faible. Une telle structure est celle d'un super-nématique. Le paramètre d'ordre de ces cylindres (P_2) estimé d'après les données de DNPA vaut 0.96 alors que l'orientation moyenne des mésogènes déterminée par diffraction de rayons-X correspond à un paramètre d'ordre S de 0.85.

III.2. Etude de la conformation d'un PCL en peigne en phase nématique

Avec des degrés de polymérisation plus élevés que ceux des PCL linéaires et grâce à un découplage plus grand entre les mésogènes et le polymère, les PCL en peigne ont des températures de transition plus basses que les linéaires. De nombreux PCL en peigne, différant par la nature chimique de la chaîne principale (acrylate, méthacrylate et siloxane) ou de celle du mésogène, voire par la longueur de l'espaceur, ont donc pu être étudiés par DNPA et par diffraction de rayons-X. Ils forment des phases nématiques, mais aussi de nombreuses phases smectiques possédant différentes structures à l'intérieur des couches. Même s'il n'est pas toujours possible de lister précisément les arrangements moléculaires promouvant l'existence des phases nématiques ou smectiques, toutes les études expérimentales de la conformation des PCL en peigne ont néanmoins permis d'établir les règles principales d'anisotropie de la chaîne principale par rapport à l'orientation des mésophases¹⁷.

Nous avons d'abord choisi d'étudier la phase nématique. Théoriquement, une variété de phases peuvent se former selon la force de couplage entre les mésogènes et la chaîne principale (le tronc) du polymère^{41,42}. Plusieurs paramètres ont été introduits pour décrire ces systèmes : les couplages entre la chaîne principale, les groupes mésogènes et les espaceurs ainsi que deux paramètres d'ordre, celui des mésogènes et celui de la chaîne. Théoriquement, trois conformations, nommées N_I , N_{II} et N_{III} , pourraient exister selon l'orientation des chaînes

et des mésogènes par rapport à la direction nématique. Expérimentalement, il a été clairement montré que la chaîne principale était légèrement déformée et s'orientait par rapport au directeur^{16,17}. Dans la phase N_I , le potentiel d'interaction agissant sur la chaîne est répulsif, ce qui contraint le polymère à se mettre perpendiculaire aux mésogènes. L'anisotropie de la chaîne principale est donc oblate et ses dimensions caractéristiques sont telles que $R_{//} < R_{\perp}$. Cette situation correspond au cas où le paramètre d'ordre de la chaîne est négatif, comme en phase smectique. Cette phase N_I est souvent observée dans les PCL en peigne, car la plupart d'entre eux présente, en abaissant la température, une phase smectique avant d'atteindre l'état vitreux. En phase N_{III} , les paramètres d'ordre des mésogènes et de la chaîne principale sont tous deux positifs. L'anisotropie de la chaîne principale est prolata et $R_{//} > R_{\perp}$. Cette configuration correspond à une réduction d'entropie conséquente pour la chaîne, qui, on le sait, préfère généralement adopter une conformation de chaîne aléatoire. Elle est donc assez rare. La phase N_{II} dans laquelle la chaîne tend à s'orienter parallèlement et les mésogènes perpendiculairement au directeur n'a jamais été observée dans des PCL en peigne.

Nous avons étudié la *conformation de PCL en peigne en phase nématique N_I en fonction de la masse moléculaire* et pour la première fois aussi *en fonction de la température*⁴³. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons de PMA-CH₃ précédemment étudiés en phase isotrope (cf. paragraphe II.2). Les variations en fonction de la température des dimensions $R_{//}$ et R_{\perp} sont reportées sur la figure 9.

Sur cette figure, on voit qu'à basse température, les dimensions des polymères ne varient quasiment pas. La conformation des chaînes est vraisemblablement gelée par les fluctuations smectiques⁴⁴. Toutefois, nous avons noté qu'en baissant la température, les dimensions $//$ augmentent légèrement alors qu'en phase smectique elles devraient diminuer⁴⁵. Le comportement spécial observé ici pourrait provenir du fait que les dimensions des chaînes sont à peine plus grandes que l'épaisseur typique des couches smectiques ($\sim 25\text{\AA}$) et donc seraient peu sensibles à une augmentation des fluctuations smectiques à basse température. Plus généralement sur ces courbes, on observe clairement que lorsqu'on augmente la température, les dimensions parallèles $R_{//}$ augmentent, alors que les dimensions R_{\perp} ne diminuent que très peu.

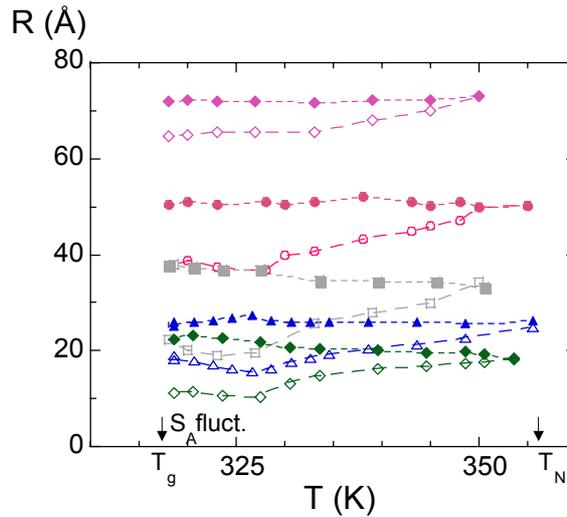


Figure 9. Variations en fonction de la température des dimensions de chaînes de PMA-CH₃ en phase nématique dans les directions // (symboles creux) et ⊥ (symboles pleins) au directeur pour plusieurs degrés de polymérisation (à partir du haut $M_w = 620\ 000, 255\ 000, 131\ 000, 79\ 500$ et $43\ 000$, d'après la référence 43).

Nous avons comparé ces variations observées à haute température aux prédictions théoriques de Warner et al^{31a}. Rappelons-les brièvement. Lorsque l'ordre nématique est fort, i.e. à basse température, les paramètres d'ordre de la chaîne principale et des mésogènes saturent. Il est alors possible d'établir les variations des dimensions $R_{//}$ et R_{\perp} en fonction de la température^{31a}:

$$R_{\perp}^2 \propto L/T \quad (8)$$

$$R_{//}^2 \propto LT \quad (9)$$

où L est la longueur totale du polymère. On voit d'après ces équations, que la conformation prévue pour des chaînes en phase nématique reste gaussienne. Lorsqu'on abaisse la température, on augmente l'ordre nématique : les chaînes devraient rétrécir dans la direction // et s'étendre en direction ⊥. Les variations attendues proviendraient de modifications de la longueur effective du pas de la marche au hasard, sans changement de la nature gaussienne de la trajectoire des chaînes.

Une différence importante entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques est l'absence de variation sur toute la gamme de température étudiée des dimensions des chaînes perpendiculairement au directeur \vec{n} (voir figure 9). Ce résultat est surprenant car nous pensions qu'en augmentant l'ordre nématique, la chaîne préférerait explorer le plan perpendiculaire aux mésogènes. En effet, cette conformation correspondrait pour elle à une réduction d'entropie moins grande que la restriction à une dimension de sa trajectoire le long

des mésogènes. Or, il semblerait qu'il n'y ait pas d'influence de l'ordre nématique sur la dimension de la chaîne dans cette direction. Ce n'est pas le cas en revanche dans la direction parallèle au directeur. En effet, $R_{//}^2$ augmente linéairement avec la température, même si cette augmentation n'est pas proportionnelle à M_w (i.e. L), comme prédit par l'équation 9.

Pour décrire la conformation de polymères, on peut aussi établir la relation entre le rayon de giration et la masse moléculaire, $R_g \propto M^{\nu}$. Les variations en fonction de la température des exposants ν obtenus⁴³ dans les directions $//$ et \perp pour le PMA-CH₃ sont montrées sur la figure 10.

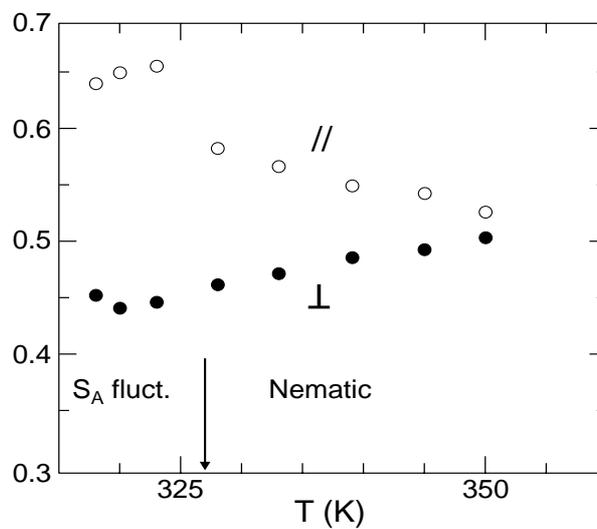


Figure 10. Variations en fonction de la température des exposants des lois d'échelle dans les directions $//$ (o) et \perp (•) au directeur pour du PMA-CH₃ (d'après la référence 43). En phase nématique, la trajectoire des chaînes de PMA-CH₃ s'écarte de la trajectoire gaussienne de la phase isotrope²⁹.

On y observe à nouveau le régime à basse température des fluctuations smectiques avec des exposants quasiment constants. A haute température, ν_{\perp} croît lentement de 0.46 à 0.51, valeur mesurée en phase isotrope¹⁹. Dans cette direction, la chaîne principale n'est donc plus strictement gaussienne et ne varie pas avec la température comme attendu d'après l'équation 8. Ceci indique que le couplage entre les mésogènes et la chaîne principale est très faible pour ce polymère. Cet effet est vraisemblablement dû à la flexibilité de l'espaceur, propriété que nous avons déjà remarquée en phase isotrope, lorsque nous avons trouvé la même longueur de persistance (10Å) pour le PMA-CH₃ que pour le PS. Finalement, si grâce à cet espaceur, la chaîne principale et les mésogènes sont découplés, il est normal de ne pas

observer de variation en température. Il serait intéressant de vérifier si ce résultat reste valable pour d'autres PCL en peigne, et voir quelle serait l'influence de la longueur de l'espaceur.

Cet ensemble d'exposants plus petits que 0.5 est un résultat surprenant, car de telles valeurs indiquent que la densité de monomères de la chaîne est plus élevée qu'en phase isotrope. Cette apparition d'un faible confinement des chaînes principales dans les plans perpendiculaires aux mésogènes n'a jamais été envisagée dans les différents travaux théoriques. La comparaison avec d'autres données expérimentales est limitée à celle sur le PMA-OCH₃: de 0.54 en phase isotrope, l'exposant déterminé en phase nématique vaut 0.51²⁰. Il est donc aussi plus petit. Il se pourrait donc que le confinement de la conformation en direction perpendiculaire soit un réel phénomène de la phase nématique N_I.

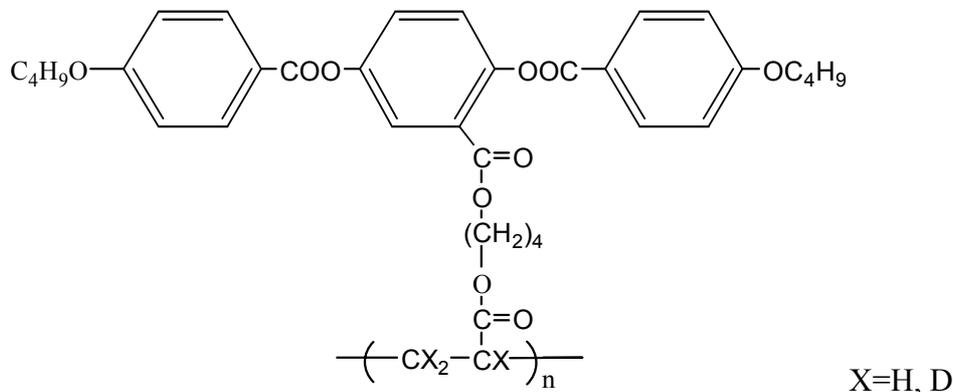
Dans la direction //, la déviation par rapport à la chaîne gaussienne utilisée dans les modèles théoriques, est bien plus évidente. Lorsqu'on diminue la température, $v_{//}$ augmente de 0.5 à 0.6, indiquant un étirement de la chaîne principale. Nous pensons que la valeur de l'exposant traduit la combinaison de pas de type bâtons le long des mésogènes et de pas gaussiens. On pourrait aussi envisager une sorte de gonflement par les mésogènes, agissant comme une interaction de volume exclu. Cette éventualité a déjà été discutée avant d'être écartée lors de l'analyse des données en phase isotrope (voir paragraphe II.3). Ici néanmoins, la situation pourrait être différente. Dans le cas d'un polymère très confiné, les interactions de volume exclu pourraient ne pas être écartées pour des raisons topologiques. Ce cas a été notamment évoqué par Warner et al.^{31a}. Contrairement à la phase isotrope, nous n'avons pas de mesures expérimentales en phase nématique permettant d'écarter cette hypothèse. Néanmoins, nous ne croyons pas que les polymères de PMA-CH₃ soient suffisamment confinés pour remplir ce type de condition. Malheureusement, nous ne pouvons pas comparer ces résultats à d'autres, car ce type d'analyse n'a pas été fait sur le PMA-OCH₃, vraisemblablement à cause du domaine de température étroit de la phase nématique pour ce polymère. Pour terminer, nous tenons à souligner que dans la direction nématique, les variations de $R_{//}$ avec la température sont en bon accord avec les prédictions théoriques.

III.3. Conformation d'un PCL en haltère

Un polymère cristal liquide en haltère fait partie de la famille des polymères à chaînes latérales, comme les polymères en peigne. Les mésogènes sont aussi fixés en pendentifs sur la chaîne principale mais c'est le milieu du mésogène qui est relié au monomère du polymère par un espaceur. Cette architecture laisse, a priori, penser que les mésogènes vont plutôt avoir tendance à se placer parallèlement au polymère comme pour les linéaires. Comme ces

derniers aussi, ils forment essentiellement des phases nématiques. Leur conformation contient-elle des épingles à cheveux ou est-elle celle d'une chaîne gaussienne? Cette question a été posée par S. Lecommandoux⁴⁶ durant sa thèse sur *les polymères cristaux liquides en haltère* dirigée par F. Hardouin.

Nous avons étudié un polyacrylate de formule chimique:



où l'espaceur est $-(\text{CH}_2)_4-$. Les trois atomes d'hydrogène du polyacrylate peuvent être remplacés par du deutérium. Le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère étudié est environ 90, sa polymolécularité environ 2.6. En phase isotrope, son rayon de giration vaut $52 \pm 3 \text{ \AA}$. La figure de diffusion de neutrons de ce polyacrylate en phase nématique orientée est ici aussi extrêmement anisotrope⁴⁷, comme celle des PCL linéaires. Nous avons donc utilisé la procédure reportée dans le paragraphe III.1.1 pour décrire sa conformation. Dans le cadre du modèle du cylindre orienté, le rayon du cylindre obtenu pour ce polymère (3 \AA) est plus petit que ceux des polyesters. La longueur $2H$ mesurée (250 \AA) correspond à la longueur totalement étirée du polymère. Ce dernier résultat indique qu'il n'y a pas de défauts en épingles à cheveux dans la conformation de la chaîne principale de ce polyacrylate. Ce résultat est aussi cohérent avec la très faible valeur du rayon du cylindre, qui ne correspond pas à la dimension de plusieurs brins d'une même chaîne.

Là encore, il est intéressant de comparer les longueurs respectives du monomère de la chaîne de polyacrylate (2.54 \AA) et de la partie mésogène (estimée à 33 \AA) alignée le long de la chaîne : on s'attend alors à un fort encombrement stérique dû au mésogènes. Avec un tel accrochage, un retournement brusque de la chaîne paraît bien plus difficile qu'avec les PCL linéaires, où la longueur de la partie rigide n'était que de 12 \AA et les espaceurs $-(\text{CH}_2)_{10}-$ et $-(\text{CH}_2)_{11}-$ plus longs et flexibles. La *conformation en bâton du polymère en haltère* serait donc plutôt due à son architecture : avec un espaceur plutôt court $-(\text{CH}_2)_4-$, les **groupes mésogènes créent un chemisage très rigide** qui empêcherait les repliements (voir figure 11). Ce phénomène va dépendre évidemment de la longueur de l'espaceur, i.e. du couplage

chaîne-mésogène. Dans le cas du PCL en haltère étudié, on peut toutefois encore s'interroger sur l'existence de défauts en épingles à cheveux pour des polymères en haltère de poids moléculaires plus grands que celui étudié ($N=90$).



Figure 11. Représentation schématique d'un polymère en haltère en phase nématique. La conformation du polymère déterminée par DNPA est celle d'un bâton dont la longueur correspond à la longueur totale de la chaîne. Le chemisage fort créé par les mésogènes sur le squelette empêche tout repliement brusque en épingle à cheveux⁴⁶.

Cette variation brusque de l'anisotropie de la conformation apparaissant à la transition isotrope nématique a donné l'idée de réaliser un éventuel muscle artificiel à partir de réseaux nématiques⁴⁸. Il s'agit d'utiliser un copolymère triblocs RNR (R=élastomère, N=nématique), qui exposé à une action extérieure, transiterait de la phase nématique à la phase isotrope. L'amplitude de la contraction dépendrait donc du rapport des tailles du polymère cristal liquide dans les deux phases. Un tel composite aurait des constantes de temps beaucoup plus courtes que les gels gonflés ou gels à échange d'ions envisagés initialement pour cette application. Cette idée est actuellement développée avec succès à l'Institut Curie dans le groupe de P. Keller. Le bloc central nématique utilisé est un polymère cristal liquide en haltère.

III.4. Conclusion

Les études par DNPA des PCL linéaires et en peigne ont apporté une bonne connaissance de la conformation adoptée par les chaînes dans ces systèmes mélangeant ordre orientationnel nématique et désordre entropique. *En phase nématique*, les conformations de ces deux types de PCL sont totalement opposées. *En peigne*, elles sont proches de *marches aléatoires*, alors que dans *un linéaire*, elles sont *extrêmement anisotropes et confinées dans*

des cylindres très longs et très étroits. Un point commun cependant entre ces deux types de PCL est la grande flexibilité de l'espaceur, qui permet à la chaîne du linéaire d'effectuer des retournements en épingles à cheveux³⁴ dans la phase nématique et à la chaîne du peigne d'avoir, en phase isotrope, la même longueur de persistance¹⁹ qu'un polystyrène malgré l'encombrement stérique du mésogène.

Grâce aux expériences de DNPA sur les PCL linéaires, et surtout grâce à la faible distribution en taille des polymères étudiés, nous avons pour la première fois pu mettre en évidence l'existence de brusques retournements en épingles à cheveux prédite par De Gennes³⁰. Pour parvenir à ce résultat, il aura tout d'abord fallu contrôler les effets de la réaction de transesterification lors de toutes les mesures en température sur les polyesters étudiés. Fort heureusement, nous avons pu utiliser le formalisme de Benoît et al.²², qui permet de suivre la cinétique de ce type de réaction à partir de l'intensité diffusée par un mélange de chaînes partiellement deutériées. Lorsqu'on peut négliger la transesterification, la conformation des PCL linéaires en phase nématique comporte peu de repliements en épingles à cheveux par chaîne et est extrêmement anisotrope. Ces systèmes, constitués de longs cylindres, ressemblent à un super-nématique. L'interaction nématique est donc si forte qu'un phénomène d'auto-alignement des mésogènes les uns par rapport aux autres conduit à des valeurs de paramètres d'ordre des cylindres plus grands que les paramètres d'ordre nématique des mésogènes. La vraisemblable impénétrabilité de ces polymères mériterait une étude de leur dynamique. Cette dernière a jusqu'à maintenant été principalement abordée par rhéologie classique^{49,50}. Malgré ces travaux, l'absence relative d'information sur la dynamique de ces PCL thermotropes reflète les multiples niveaux de difficultés expérimentales associées à ces matériaux...

La chaîne principale d'un PCL en haltère, ayant comme espaceur une chaîne alkyle assez courte ($-(\text{CH}_2)_4-$), peut aussi être extrêmement anisotrope. Comme dans le cas des PCL linéaires précédents, sa conformation correspond à un long cylindre, mais sa longueur est celle de la chaîne totalement étirée et aucun repliement en épingle à cheveux n'a pu être mis en évidence. Une telle anisotropie, observée dès la transition vers la phase nématique, est vraisemblablement due au chemisage très rigide de la chaîne principale produit par l'encombrement stérique latéral des mésogènes qui l'entourent. Ce phénomène pourrait empêcher tout repliement brusque de la chaîne, y compris pour des polymères plus longs.

En ce qui concerne les résultats sur les PCL en peigne reportés ici, ils sont moins surprenants car leur conformation est proche de celle des polymères linéaires amorphes, même en phase nématique, mais aussi parce que de nombreuses données sont disponibles

dans la littérature^{16,17}. Malgré cela, leur originalité réside dans l'analyse détaillée⁴³ en fonction de la masse moléculaire du polymère et de la température de la phase nématique. Grâce à elle, nous avons pu tester certaines prédictions théoriques, ce que, aujourd'hui encore, aucune autre série d'expériences n'a permis de faire. En effet, les théories produisent des prévisions pour des échantillons monodisperses alors que la plupart des expériences de DNPA est faite sur des échantillons polydisperses. Le manque de données expérimentales permettant de déduire des conclusions plus générales est une des difficultés des études de DNPA que nous avons effectuées. Typiquement, avec le PMA-CH₃, nous avons déterminé que la conformation en phase nématique dans la direction normale aux mésogènes n'était quasiment pas affectée par l'ordre nématique. Ce résultat, indiquant un découplage entre le mésogène et la chaîne de polymère, est-il une propriété spécifique de ce polymère ou bien est-ce un comportement caractéristique des polymères en peigne de ce type? Quoiqu'il en soit la conformation des PCL en peigne n'est pas très différente de celle d'un polymère linéaire amorphe comme le polystyrène : l'anisotropie qui apparaît en phase nématique reste assez faible. Le désordre d'origine entropique du polymère l'emporte sur l'ordre nématique des mésogènes, contrairement à ce qui est observé pour les linéaires et les chemisés.

Finalement, les différences majeures de structure entre les PCL linéaires et les PCL en peigne en phase nématique créent une grande richesse au niveau des propriétés et des champs d'application de ces composés.

IV. DYNAMIQUE D'UN POLYMERE CRISTAL LIQUIDE EN PEIGNE

Nous avons abordé l'étude de la dynamique d'un polymère cristal liquide à l'état fondu du point de vue du polymériste. La première question que nous nous sommes posée est la suivante : quelle est l'influence de l'ordre orientationnel nématique sur la dynamique du polymère? Grâce à de nombreux travaux⁴ sur la rhéologie des polymères linéaires amorphes, nous savons que deux types de comportement sont observés selon la longueur des chaînes. Un exemple est la viscosité à gradient de cisaillement nul, qui varie différemment en fonction de la masse du polymère, selon qu'elle est plus petite ou plus grande qu'une valeur critique M_e : pour $M < M_e$, $\eta_0 \sim M$ alors que pour $M > M_e$, $\eta_0 \sim M^{3.4}$. Deux grandes théories⁹ ont permis de décrire les deux comportements autour cette masse, appelée masse entre enchevêtrements: le modèle de Rouse, qui est un modèle de chaîne libre, pour les chaînes plus petites que M_e et le modèle de reptation, qui tient compte du fait que les monomères d'une chaîne ne peuvent se traverser et que les fluctuations latérales de la chaîne sont limitées par la présence des autres chaînes. Comme ces modèles mettent en jeu une force de frottement visqueux exercée sur chaque monomère par les monomères voisins, les questions que l'on se pose pour les fondus de PCL sont : quel est l'effet du couplage orientationnel entre les mésogènes des monomères sur les temps caractéristiques de relaxation des chaînes ? Quel type d'enchevêtrement existe-t-il dans ces polymères cristaux liquides ? Un PCL en phase isotrope a-t-il le comportement d'un liquide, ou a-t-il des propriétés viscoélastiques comme les polymères ?

Pour suivre la dynamique du polymère, nous avons utilisé la DNPA qui permet de mesurer la cinétique de retour à l'équilibre de la conformation des chaînes après une déformation^{44,51}. Le mode de déformation choisi est l'étirement uni-axial, effectué à une température précise, soit en phase nématique^{vi} soit en phase isotrope. Le polymère initialement choisi pour cette étude est le PMA-CH₃, car il présente pour la phase nématique une large gamme de température, entre T_g (44°C) et T_{NI} (83°C). Cependant, afin d'effectuer une étude assez précise de la conformation de chaînes après déformation, il est indispensable de connaître les temps caractéristiques de relaxation des polymères. Cela permet d'adapter les paramètres de l'étude, comme la vitesse d'étirement, les temps de relaxation, aux températures choisies (phase isotrope ou nématique), aux masses des polymères et aux régimes dynamiques que l'on souhaite étudier (déformation, écoulement, relaxation...)

^{vi} Les échantillons étirés en phase nématique n'ont pas été préalablement alignés. Ils sont donc composés de

Comme les temps caractéristiques des chaînes varient en loi de puissance avec la masse du polymère, avec des exposants 2 ou 3 pour les polymères linéaires, nous avons préféré effectuer nos expériences sur des échantillons monodisperses. Les temps caractéristiques ont été déterminés, au préalable à l'étude par DNPA, grâce à une série de mesures par rhéologie classique (mesures des modules dynamiques G' et G''). Cette dernière nous a conduit à nous interroger sur l'effet de la structure en peigne dans la dynamique des chaînes. C'est donc pour séparer les effets reliés à cette structure en peigne de ceux reliés aux interactions nématiques, que nous avons aussi étudié par DNPA la dynamique de l'isomère du PMA-CH₃, nommé PMA-mCH₃, qui ne présente aucune phase cristal liquide au-dessus de T_g (33°C) et dont la conformation en phase isotrope est identique¹⁹ à celle du PMA-CH₃ (c.f. paragraphe II.2.).

Dans ce chapitre, je commencerai par décrire les propriétés macroscopiques (viscosités, modules, temps terminaux) des PCL en peigne. Je résumerai ensuite les résultats obtenus par diffusion de rayonnement (rayons-X et neutrons) sur des PCL étirés. Nous avons tenté de relier ces études à l'échelle microscopique de l'orientation des mésogènes et de la relaxation de la chaîne principale des PCL en phase isotrope puis en phase nématique à celles de leurs propriétés macroscopiques. L'ensemble de ces travaux a été effectué lors de la thèse de V. Fourmaux-Demange^{2,52,53}.

IV.1. Rhéologie de PCL en peigne

Les mesures des modules dynamiques $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ ont été effectuées en fonction de la masse du polymère, en phase nématique et en phase isotrope. Elles ont été réalisées au CEMEF (Sophia Antipolis) dans le groupe de P. Navard et à l'ULP (Strasbourg) en collaboration avec P. Martinoty. On applique à l'échantillon une déformation oscillatoire $\gamma^*(\omega)$, dans un régime de déformation linéaire ; en mesurant la contrainte $\sigma^*(\omega)$, on accède au module de relaxation $G^*(\omega)$, avec une partie réelle $G'(\omega)$, le module de conservation, et une partie imaginaire $G''(\omega)$, le module de perte. Contrairement aux polymères linéaires amorphes, le comportement rhéologique des PCL en peigne a été peu étudié^{49,50,54,55}, essentiellement sur des polyacrylates et polyméthacrylates très polydisperses, ou sur des polysiloxanes de petites masses moléculaires. Nous avons étudié un échantillon non fractionné (de masse moyenne en poids de 300000 avec une polydispersité de 3.9) mais aussi de nombreux échantillons fractionnés (de masses comprises entre 25000 et 760000 avec une polydispersité d'environ 1.2)⁵². Quelques courbes maîtresses des modules (G' , G'') sont

polydomaines nématiques.

reportées sur la figure 12. Nous avons vérifié le principe de superposition temps/température (voir figure 12a), avec un saut à la transition isotrope-nématique des coefficients de décalage de la superposition des modules. Ceci avait déjà été observé^{49,50} sur des échantillons de masses moyennes comparables. Nous avons en plus montré que les facteurs de décalage sont indépendants de M_w . Ces deux résultats sont importants pour l'étude de la dynamique des PCL en peigne, car ils signifient que les temps caractéristiques des chaînes pourront être ramenés à un temps élémentaire du monomère.

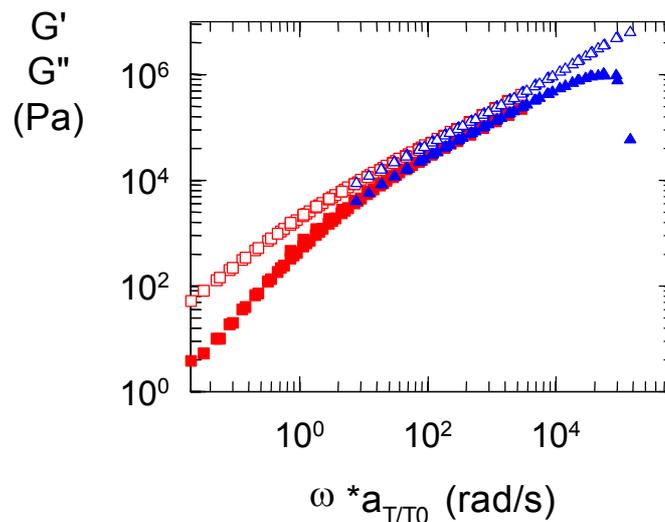


Figure 12 (a) Courbes maîtresses $G'(\omega)$ (symboles pleins), G'' (symboles creux) résultant de la superposition temps/température à la température de référence $T_0=117^\circ\text{C}$ des courbes de modules mesurées en phase nématique (triangles bleus) et en phase isotrope (carrés rouges) sur un échantillon polymoléculaire de PMACH_3 (degré de polymérisation moyen 750 et indice de polydispersité 3.9).

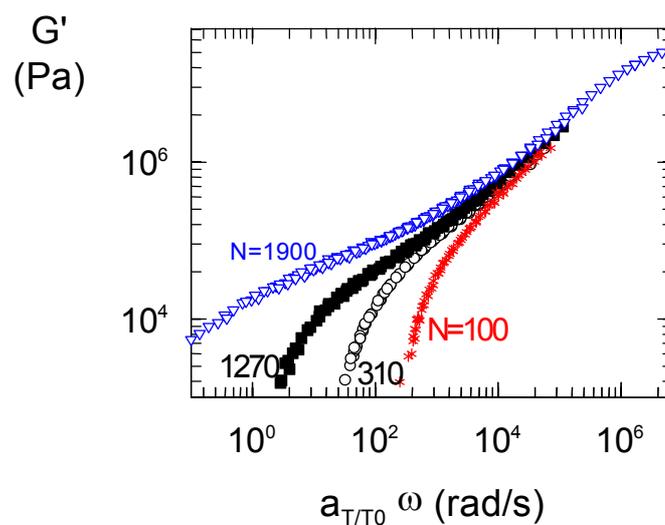


Figure 12. (b) Influence du degré de polymérisation sur les courbes maîtresses du module de conservation $G'(\omega)$ à la température de référence $T_0=120^\circ\text{C}$.^{2,52}

Un autre résultat important est *l'absence de plateau caoutchoutique sur les courbes $G'(\omega)$* (figure 12b). Si les échantillons polydispersés n'en montrent pas à cause d'une trop grande dispersion des temps de relaxation (figure 12a), il est plus surprenant que les échantillons fractionnés avec des degrés de polymérisation jusqu'à 1270 monomères n'en présentent pas non plus. En effet, pour le polystyrène, N_e vaut 180. Ici, seul l'échantillon de plus grande masse moléculaire ($M_w=760000$ soit $N=1900$) laisse deviner un début de plateau.

Ces courbes sont en accord avec les données d'autres PCL en peigne⁵⁰ sur des échantillons de très grandes masses moléculaires moyennes. Il semble donc que les PCL en peigne, dont le degré de polymérisation est inférieur à 1000, ne soient pas enchevêtrés. Ce résultat est tout à fait compatible avec la valeur $N_e=925$ ⁵², que l'on peut calculer à partir de modèles⁵⁶ plus ou moins empiriques, reliant le rapport R_g^2/M (donné par l'équation 3) à M_e . Nous déduisons de ces données expérimentales que la difficulté du PMA-CH₃ à s'enchevêtrer ne provient pas de la rigidité du tronc, puisque l'on a vérifié que sa longueur de persistance n'était pas très différente de celle du polystyrène, mais plutôt de sa largeur importante due aux mésogènes accrochés en pendentif sur chaque monomère. Une autre spécificité du PMA-CH₃ liée au phénomène d'enchevêtrement est la valeur anormalement élevée du module au plateau par rapport à celle que l'on peut calculer⁵⁶ à partir de N_e . Nous reviendrons dans la discussion sur cette élasticité élevée des PCL en peigne.

Le problème maintenant est de savoir si les autres caractéristiques rhéologiques sont compatibles avec l'absence d'enchevêtrement. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la variation avec la masse moléculaire de la zone terminale des courbes de modules. En ce qui concerne les temps terminaux, déterminés par la méthode de Cole-Cole, nous avons obtenu la loi de puissance :

$$\tau_{\text{ter}} \propto M_w^{2.6 \pm 0.2} \quad (10)$$

Les viscosités à fréquence nulle, déduites des courbes maîtresses des viscosités réelles, suivent la relation :

$$\eta_0 \propto M_w^{1.3 \pm 0.1} \quad (11)$$

Ces deux variations ne sont pas celles attendues pour des chaînes non-enchevêtrées. En effet, le modèle de Rouse prévoit :

$$\eta_0 \propto N \propto M \quad (12)$$

et un temps terminal de chaîne libre (brownienne) qui varie comme:

$$\tau_{\text{ter}} \propto N^2 \propto M^2 \quad (13)$$

Un comportement anormal est aussi observé dans la zone de transition des modules, zone qui généralement rend compte des mouvements aux petites échelles de la chaîne. Quelle que soit la phase (isotrope ou nématique), la même loi de puissance y est obtenue (voir figure 12a):

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{0.6} \quad (14)$$

Mais l'exposant 0.6 n'est pas celui donné par le modèle de Rouse, $\frac{1}{2}$. Cet écart au régime de Rouse n'est pas en soi si extraordinaire. En effet, d'autres polymères donnent des exposants supérieurs à 0.5, comme le polybutadiène ou le polyméthacrylate de méthyle avec un exposant de 0.67. Cependant, tous les travaux effectués sur les PCL en peigne montrent systématiquement des valeurs d'exposants plus grands que 0.5, variant de 0.6 à 0.8^{49,50}.

S'il apparaît que l'aspect purement cristal-liquide n'induit pas de dynamique particulière (à l'exception de temps caractéristiques plus longs), nous avons attribué les *différences qui apparaissent par rapport aux polymères linéaires essentiellement à l'aspect polymère en peigne*. Le résultat le plus simple à expliquer concerne la valeur de N_e estimée à plus de 900 alors que pour le polystyrène N_e vaut 175 : cette valeur provient des contraintes topologiques de l'extension latérale de la chaîne due au mésogène et donc purement reliée à la structure en peigne. Les autres spécificités des PCL en peigne décrites précédemment sont plus difficiles à expliquer. Le point de départ de notre analyse a été la loi de puissance des modules dans la zone de transition, qui pourrait être envisagée comme la signature d'un gel juste en dessous de son seuil de percolation. Dans un tel système, des monomères se lient et forment des objets tri-dimensionnels. La signature rhéologique des objets fractals formés correspondrait à ce que nous observons ici. Le groupe de P. Martinoty a proposé et développé *l'idée de nœuds temporaires*⁵⁷ *liant plusieurs chaînes de PCL en peigne, y compris en phase isotrope*. Cette propriété des PCL permet d'expliquer les modules élastiques constants que ces auteurs obtenaient sur des échantillons de très faible épaisseur (quelques dizaines de μm) de polysiloxane cristal-liquide. Quoique la taille des amas transitoires, à l'origine du comportement élastique observé, nous paraisse trop grande par rapport aux valeurs des temps terminaux que nous mesurons, cette idée d'amas transitoires nous séduit. En effet, si il est évident que dans nos systèmes, les chaînes ne peuvent pas se lier de manière covalente, on peut néanmoins facilement imaginer l'existence de nombreuses liaisons réversibles entre les chaînes pendantes, par accrochages ou collages. Ces liens peuvent exister aussi bien en phase isotrope qu'en phase nématique. La différence par rapport aux gels est qu'ici les liens (nœuds) ont une durée de vie finie. Ceci permet d'expliquer pourquoi la taille des objets peut rester limitée et ne jamais percoler.

Plusieurs autres résultats expérimentaux supportent l'hypothèse de l'existence d'amas : par exemple, la largeur anormalement grande de la distribution des temps terminaux que nous avons pu observer sur les tracés Cole-Cole des échantillons fractionnés. De même, l'exposant 1.3 de la loi de variation de η_0 avec la masse moléculaire (équation 11) indiquerait que la viscosité n'est plus une simple somme des contributions des monomères, comme dans le modèle de Rouse. Les monomères environnants, appartenant à un amas temporairement lié, donneraient une contribution supplémentaire à la viscosité. Les propriétés purement élastiques de ces matériaux ne semblent pas non plus uniquement dues aux seules chaînes ; la valeur du module au plateau, mentionnée auparavant, est trop élevée. Nous avons aussi vu *qu'il était possible d'étirer des films* de PMA-CH₃ nématique, mais aussi *de PMA-MCH₃ non-cristal liquide*. Cette capacité de déformation pour des polymères non enchevêtrés est assez inattendue. Une telle cohésion n'est en effet pas observée pour les chaînes de polystyrène. Enfin, nous avons un dernier résultat expérimental en faveur de l'hypothèse d'amas transitoires. Lors d'une étude préliminaire par DNPA, nous avons observé que la déformation des chaînes de PCL en phase nématique était pseudo-affine⁴⁴, c'est à dire la même à toutes les échelles. Cette observation est surprenante, car habituellement les chaînes de polymère relaxent plus vite à petite échelle qu'à grande échelle. Cette absence de relaxation locale correspond par contre mieux au comportement de chaînes dans un réseau à maille serrée. Nous imaginons très bien tous les mésogènes des PCL en peigne comme autant de nœuds possibles du réseau.

Pour terminer, nous avons quand même observé quelques différences entre les comportements rhéologiques des PCL en phase isotrope et ceux en phase nématique mais uniquement après les déformations de grande amplitude des échantillons destinés aux expériences de DNPA^{2,53}. Elles concernent les courbes de contrainte mesurées durant les étirements, mais je n'en discuterai pas ici. Par rapport aux expériences précédentes de cisaillement, où l'interaction nématique ne semblait pas jouer un rôle essentiel sur la dynamique, la différence des comportements observés pour les grandes déformations est vraisemblablement liée à des effets d'orientation des chaînes et des mésogènes. Ces derniers vont être abordés maintenant.

IV.2. Etude par DNPA de la dynamique de PCL en peigne

La DNPA permet aussi d'étudier la dynamique des chaînes de polymère à l'état fondu. La méthode que nous avons utilisée consiste à étirer^{vii} un échantillon à une température supérieure à la température de transition vitreuse, jusqu'à un taux de déformation λ et ensuite le laisser relaxer durant un temps t_r puis de le tremper en dessous de T_g afin de geler les processus de relaxation des chaînes. Nous mesurons alors la conformation des chaînes en fonction du temps de relaxation écoulé après la fin de l'étape d'étirement (de durée t_s). Cette détermination de la relaxation à toutes échelles de la conformation d'une chaîne nous renseigne sur la dynamique du polymère.

Les expériences de DNPA ont été effectuées au LLB, sur le spectromètre PAXY équipé d'un détecteur bi-dimensionnel. Les intensités diffusées par les échantillons sont analysées dans deux directions privilégiées par rapport à la direction d'étirement ; nous déterminons ainsi les variations de $I(q_{//})$ et $I(q_{\perp})$ ^{viii} en fonction du temps de relaxation effectif t_s+t_r . Ce type de mesures a été effectué sur des échantillons de PMA- M CH₃ et de PMA-CH₃, de plusieurs masses moléculaires, déformés respectivement en phase isotrope et nématique.

La figure 13 montre, pour chaque polymère, deux couples de courbes (parallèlement et perpendiculairement à l'étirement) correspondant à deux temps de relaxation. La représentation utilisée, $q^2 I(q)$ en fonction de q , permet de mieux voir le comportement aux grands q de l'intensité diffusée.

Rappelons que pour une chaîne gaussienne, on observe dans cette représentation un plateau aux grands vecteurs de diffusion, proportionnel à M_w / R_g^2 . Par ailleurs, il est facile de calculer les fonctions de diffusion dans les directions $//$ et \perp d'une chaîne gaussienne déformée avec un taux de déformation λ de façon affine. On obtient deux courbes, dont les hauteurs des plateaux sont respectivement décalées d'un facteur $1/\lambda^2$ et λ par rapport à celle de la chaîne gaussienne non déformée.

vii La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est constante. Elle a été déterminée grâce aux mesures rhéologiques pour chaque température et masse moléculaire, elle est telle que le nombre $\dot{\epsilon} \cdot \tau_{\text{ter}}$ soit compris entre 1 et 100. A des vitesses trop élevées, les échantillons cassent, et pour des vitesses trop faibles, les chaînes peuvent relaxer durant l'étirement.

viii Pour les échantillons déformés les indices $//$ et \perp se réfèrent à la direction d'étirement.

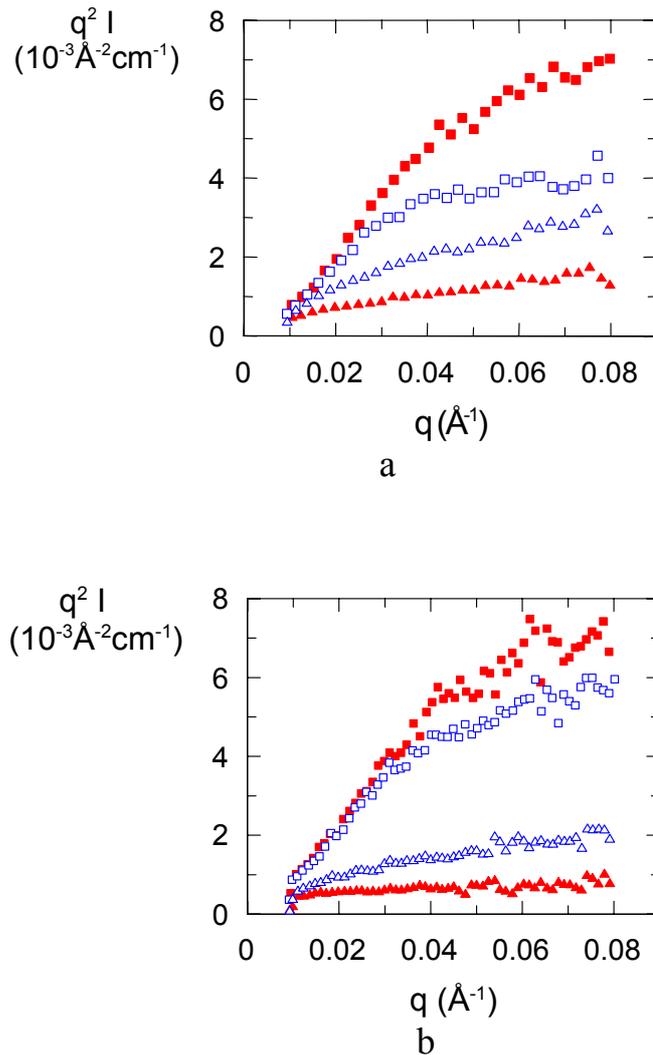


Figure 13. Représentation de Kratky $q^2 I(q)$ en fonction de q dans les directions \perp (symboles carrés) et \parallel (symboles triangles) à la direction d'étirement de deux isomères². (a) PMA- MCH_3 , le polymère isotrope de masse $M_w=375000$ (b) du PMA- CH_3 , le polymère nématique de masse $M_w=260000$, étirés et relaxés à la température $T_g+10^\circ C$. Les symboles pleins correspondent à un temps de relaxation très court de 241s, les symboles creux à une relaxation de 5000s. Outre la relaxation plus rapide en phase isotrope qu'en phase nématique, la comparaison des deux séries de courbes indique différents mécanismes de relaxation du polymère dans les deux phases⁵³.

De telles courbes ne sont jamais obtenues avec le PMA- MCH_3 isotrope, ni même avec le PMA- CH_3 nématique, alors qu'elles peuvent être approchées⁵⁸ avec le polystyrène juste après une déformation très rapide. Toujours par rapport à la déformation, les mesures des rayons inertiels dans les deux directions montrent que immédiatement après l'étirement (c'est à dire pour $t_r=0$) les taux de déformation des chaînes sont nettement inférieurs à ceux des échantillons^{44,53}. Même en s'approchant de la température de transition vitreuse, nous n'avons pas obtenu de taux de déformation des chaînes supérieurs à 2.5 pour un taux de déformation

macroscopique de 3. Lorsqu'on augmente le temps de relaxation, les courbes tendent vers la courbe du polymère non déformé : on constate évidemment le retour vers la conformation au repos du polymère.

Afin d'analyser plus précisément les variations des fonctions de diffusion obtenues avec nos échantillons, nous avons choisi le modèle de la chaîne fantôme⁵⁹. Ce modèle valable pour des réseaux^{59a} a été adapté au cas des fondus de polymères enchevêtrés^{59b}. Très brièvement, la chaîne est assimilée à une succession de sous chaînes gaussiennes (de p monomères) entre les nœuds d'un réseau, dont les positions moyennes sont déplacées de manière affine (avec un taux de déformation λ_p). λ_p et p sont les deux paramètres intervenant dans la fonction de diffusion $P(q)$ d'une chaîne fantôme⁶⁰ :

$$\begin{aligned}
 P(q) &= \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-q^2 \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle}{2}} \\
 &= \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \exp \left\{ -\frac{q^2 a^2}{6} \left[\alpha^2 |i-j| + p(1-\alpha^2) \cdot \left[1 - e^{-\frac{|i-j|}{p}} \right] \right] \right\} \quad (15)
 \end{aligned}$$

ou $\alpha^2 = \lambda_p^2 \cos^2 \theta + 1/\lambda_p \sin^2 \theta$, et θ l'angle entre \vec{q} et la direction d'étirement. Le premier terme de l'exponentielle correspond à la déformation affine et le deuxième terme rend compte de la relaxation locale de la chaîne fantôme. Cette fonction peut s'écrire plus simplement sous la forme d'une simple exponentielle⁶⁰. L'avantage de ce modèle, outre son apparente simplicité, est qu'il s'applique à la fois à une chaîne enchevêtrée aux temps de relaxation courts, mais aussi à une chaîne relaxant avec une dynamique de Rouse. Aux vues de l'étude de rhéologie précédente, ce modèle de chaîne fantôme paraît donc tout à fait correspondre au comportement des PCL en peigne que nous étudions. Les courbes de DNPA ont été ajustées simultanément aux fonctions de diffusion de mélanges de polymères hydrogénés et deutériés calculées selon l'équation 15 dans les directions // ($\theta = 0^\circ$) et \perp ($\theta = 90^\circ$) à l'étirement. Un exemple d'ajustement est montré sur la figure 14. Je vais maintenant présenter et discuter séparément les effets de la structure en peigne de ceux de l'interaction nématique.

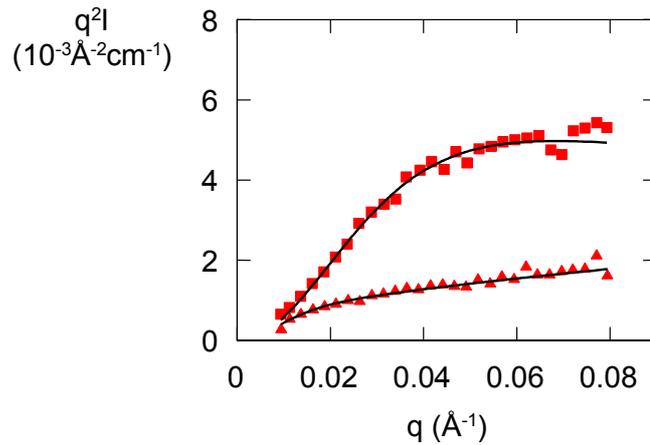


Figure 14. Représentation de Kratky $q^2 I(q)$ en fonction de q dans les directions \perp (symboles carrés) et \parallel (symboles triangles) à la direction d'étirement pour un échantillon de PMA-CH₃, le polymère nématique, étiré de trois fois sa longueur ($\lambda=3$), à 50°C durant $t_s=1160s$ et non relaxé ($t_r=0$). $M_w=260000$. Les courbes en trait plein correspondent aux meilleurs ajustements à la fonction de diffusion d'une chaîne fantôme déformée affinement de $\lambda_p=2.3$ et un nombre de maillons $p=1$. La déformation de la chaîne est pseudo-affine.

IV.2.1. Effet de la structure en peigne sur la dynamique : étude du PMA-MCH₃

Aux temps de relaxation courts, l'analyse des courbes de DNPA du PMA-MCH₃ (le polymère isotrope) confirme que le taux de déformation des chaînes λ_p est inférieur au taux de déformation macroscopique de l'échantillon. Elle montre de plus que la taille des sous chaînes ayant relaxé est petite, car les valeurs de p sont faibles. Il semble donc que dès la fin de l'étirement, une partie de la déformation soit perdue à l'échelle de la taille globale de la chaîne sans que la chaîne ne soit relaxée à petite échelle ! Cette déformation de la chaîne que nous qualifions de pseudo-affine, peut se comprendre en supposant l'existence d'amas, plus gros que la chaîne mais de taille finie. D'une part, ces amas pourraient se réarranger lorsque la contrainte augmente, et par conséquent la chaîne ne subirait pas la déformation macroscopique de l'échantillon. D'autre part, la chaîne étant incluse dans des amas et ayant de nombreux nœuds temporaires avec d'autres chaînes, elle pourrait très bien être déformée quasiment affinement sur toute sa longueur, puisque entre deux nœuds d'un réseau serré la déformation peut tout à fait être affine.

En ce qui concerne le comportement des chaînes aux temps de relaxation plus longs, nous constatons que les valeurs de p augmentent alors que celles de λ_p diminuent assez peu. Nous avons donc des chaînes qui, classiquement, relaxent d'abord à partir des petites échelles, alors que les grandes échelles commencent à relaxer aux alentours du temps terminal. Nous

avons cependant remarqué que l'évolution de p ne correspond pas tout à fait au comportement dynamique classique. En effet, aux temps courts ou pour des petites chaînes, le temps caractéristique le plus long d'une chaîne brownienne de p monomères (le temps de Rouse) varie comme :

$$t_R \sim p^2 \quad (16)$$

La dimension d'une chaîne brownienne obéissant à la relation, $r^2 \sim p$, on obtient la relation:

$$r \sim t^{1/4} \quad (17)$$

Pour le PMA- M CH₃, nous avons remarqué que p varie comme t^x , mais x est plus proche de 1 que du $1/2$ déduit de l'équation 16.

Par ailleurs, nous avons réussi à superposer les facteurs de forme obtenus pour différents temps de relaxation en fonction de qt^y , mais les valeurs des exposants y obtenus sont plus proches de $1/2$ que de $1/4$ (eq. 17). Seules quelques courbes obtenues pour des échantillons peu relaxés de la masse moléculaire la plus faible de PMA- M CH₃, peuvent être superposées en fonction de $qt^{1/4}$. En fait, la superposition des facteurs de forme en fonction de $qt^{1/2}$ revient à dire que $r \sim t^{1/2}$. Or, nous savons que la trajectoire des chaînes de PMA- M CH₃ est gaussienne, c'est à dire $r^2 \sim p$. La combinaison de ces deux relations est équivalente à la variation $p \sim t$, que nous avons obtenue des meilleurs ajustements avec le modèle de la chaîne fantôme, cité précédemment.

Notre étude de *la dynamique du PMA- M CH₃* montre donc ***un changement dans la dynamique à petite échelle, entre les temps très courts où $q \sim t^{-1/4}$ et les temps plus longs où $q \sim t^{-1/2}$*** . Si aux temps courts, la dynamique est bien décrite par le modèle de Rouse, nous insistons sur le fait que la variation $p \sim t$ aux temps longs n'est pas triviale. Rappelons encore une fois que les chaînes ne sont pas enchevêtrées et que leur conformation est gaussienne. Quel mouvement d'un chemin brownien pourrait conduire à une telle variation ? Nous avons retenu deux hypothèses :

- soit le mouvement suit la chaîne mais n'est plus un mouvement de diffusion mais de propagation,
- soit il s'agit de diffusion mais qui ne s'effectue plus le long de la chaîne, mais plutôt en ligne droite, par sauts successifs par exemple.

Ces deux possibilités sont envisageables dans le cas d'une dynamique gouvernée par la rupture de site en site d'interactions (accrochage ou collage) entre dents du peigne. Dans la première hypothèse, on peut imaginer que l'accrochage une fois disparu ne puisse se reformer puisque les monomères en contact ont pu s'éloigner ; le mouvement pourrait alors seulement se propager sans revenir en arrière. La seconde hypothèse ressemble un peu à la dynamique

de Zimm, où dans une solution en bon solvant le mouvement effectué par une unité statistique est transmis par l'intermédiaire du solvant à un autre point de la chaîne. Dans notre cas, les mésogènes joueraient le rôle du solvant. Cependant la dynamique de Zimm n'est applicable qu'aux solutions diluées, ce qui n'est pas le cas ici. Notre comparaison avec la dynamique de Zimm est finalement limitée à la rapidité du mouvement par rapport au mouvement diffusif du modèle de Rouse.

Pour terminer, les résultats de DNPA confirment sans ambiguïté qu'un polymère en peigne a une dynamique très différente d'un polymère linéaire. L'hypothèse de l'existence d'amas vivants formés de chaînes temporairement liées par des interactions spécifiques entre les mésogènes reste valable, même si ni le type d'interaction ni le processus de relaxation relatif à ces interactions ne sont élucidés. En ce qui concerne les nœuds temporaires, nous pensons quand même qu'ils sont très rapprochés puisque la déformation juste après l'étirement est pseudo-affine. La pseudo-affinité indiquerait de plus que la taille des amas serait finie et plus grande qu'une chaîne. Malheureusement, nous n'avons pas d'information plus précise sur la taille des amas, ni sur les temps caractéristiques des nœuds temporaires. Nous allons maintenant étudier comment l'ordre nématique modifie cette dynamique.

IV.2.2. Effet de l'interaction nématique sur la dynamique : étude du PMA-CH₃

Pour étudier l'influence de l'interaction nématique sur la dynamique des chaînes, nous avons en plus des expériences de DNPA sur les échantillons déformés et relaxés, effectué une série de mesures de diffraction de rayons-X au LPS d'Orsay en collaboration avec P. Davidson. Ceci nous permet de connaître l'évolution du paramètre d'ordre nématique S (en fait plutôt une moyenne sur l'ensemble des domaines d'orientations différentes de l'échantillon) au cours de la relaxation.

Comme pour le polymère non cristal liquide, nous retrouvons ***à temps courts une déformation pseudo-affine du polymère en phase nématique***. Par contre, nous n'observons pas, en augmentant le temps de relaxation, une perte d'affinité plus importante à grands q qu'à petits q . Ce résultat original est donc un effet dû à l'interaction nématique.

En étudiant l'orientation des mésogènes, nous avons montré que cette dernière dépend de la température de déformation⁴⁴. A haute température (77°C), les mésogènes s'orientent dans la direction de l'étirement, comme la chaîne. Par contre, entre 50°C et 67°C, ils sont perpendiculaires à ces dernières : les fluctuations smectiques existant à basse température l'emportent sur l'effet d'alignement provoqué par l'étirement. Malheureusement, la méthode

de déformation que nous utilisons ne nous permet pas d'étudier correctement la dynamique des chaînes déformées à très haute température : les temps terminaux sont très courts et les chaînes ont déjà relaxé durant la déformation. Nous avons donc concentré nos expériences sur des déformations faites entre 50°C et 67°C. A ces températures, nous observons généralement une augmentation du paramètre d'ordre durant la relaxation, et sa valeur finit par saturer autour de 0.4-0.5, sans toutefois atteindre les valeurs obtenues sur des échantillons orientés avec un champ magnétique ($0.55 < S < 0.70$). Ces deux faits expérimentaux font penser que c'est surtout la suppression des défauts de la phase nématique lors de la relaxation des chaînes qui conduit à l'augmentation des valeurs de S . Quoiqu'il en soit, l'ordre nématique reste fort tout au long de la relaxation. Il finit quand même par diminuer légèrement pour des échantillons relaxés bien au-delà des temps terminaux déterminés par rhéologie : typiquement les valeurs de S passent de 0.45 à 0.35.

L'amplitude des mouvements locaux d'une chaîne fantôme est donnée par le paramètre p . Entre 50°C et 67°C, les valeurs de p sont petites, augmentent peu et semblent saturer pour les temps de relaxation longs (voir figure 15).

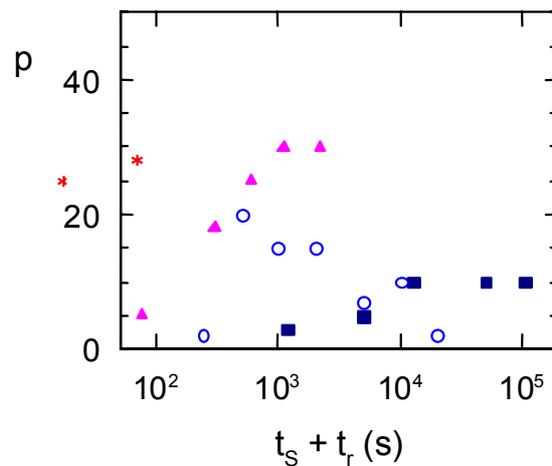


Figure 15. Variation de p , le nombre d'unités statistiques de sous-chaînes relaxées, en fonction du temps de relaxation effectif en phase nématique (* 67°C, ▲ 60°C, ○ 55°C et ■ 50°C) pour du PMA-CH₃ de masse moléculaire 130 000 ($N=330$) (d'après la référence 53).

Nous vérifions sans surprise que la taille des sous chaînes relaxées est indépendante de la masse moléculaire. Par contre, elle est très sensible à la température d'étirement sans que l'on puisse réellement quantifier cette dépendance. Par exemple, à 50°C, le nombre d'unités statistiques d'une sous-chaîne relaxée est inférieur à 10, alors qu'à 55, 60 et 67°C, ce nombre peut atteindre 30 unités. Nous voyons d'après cette figure, que même aux temps longs, la

relaxation de la chaîne aux petites échelles est limitée : *l'interaction nématique empêche la progression de la relaxation locale de la chaîne.*

Si la relaxation locale est limitée à quelques unités statistiques, nous observons au cours du temps, une diminution du taux de déformation global de la chaîne. Nous avons montré qu'il est possible de superposer les valeurs de λ_p obtenues aux différentes températures de relaxation en appliquant les mêmes facteurs de décalage que ceux des modules de cisaillement. La conformation d'une chaîne mesurée au temps t_r à la température T_1 est identique à celle mesurée à la température T_2 au temps $a_{T_2/T_1} t_r$. En fait, dans les modèles dynamiques, Rouse et reptation, il est possible d'exprimer le taux de déformation global de la chaîne en fonction du temps comme une somme de relaxation de N modes ayant chacun un temps de relaxation τ_p . Le plus long mode de relaxation correspond au temps terminal. Or ici, nous constatons que *les chaînes sont encore très déformées bien que le temps de relaxation ait dépassé le temps terminal.* Il semble qu'il existe un temps de relaxation maximal de la chaîne bien plus grand que le temps terminal déterminé par cisaillement. Pour mieux caractériser le ralentissement de la relaxation du polymère, nous avons quand même essayé de faire intervenir dans la variation du taux de déformation de la chaîne, le temps terminal correspondant à chaque masse moléculaire. La figure 16 montre les ajustements obtenus avec une exponentielle étirée pour les trois masses moléculaires étudiées. Pour chacune d'elles, nous avons utilisé sa propre valeur de $\tau_{ter}(M_w)$:

$$\lambda^2 - 1 = (\lambda_0^2 - 1) \exp[-(t / \tau_{ter})^\alpha] \quad (18)$$

Les paramètres des ajustements sont identiques pour les trois masses : $\lambda_0 = 2.5 \pm 0.05$ et $\alpha = 0.35 \pm 0.05$. Ce résultat montre que la dynamique des chaînes en phase nématique est bien gouvernée par des mouvements impliquant le temps terminal déterminé en cisaillement. L'exposant 0.35 (valeur restant à comprendre) indique cependant un ralentissement des mouvements de la chaîne en phase nématique. Cela conduit à des durées de relaxation des chaînes beaucoup plus longues qu'en cisaillement de faible amplitude ou qu'en phase isotrope.

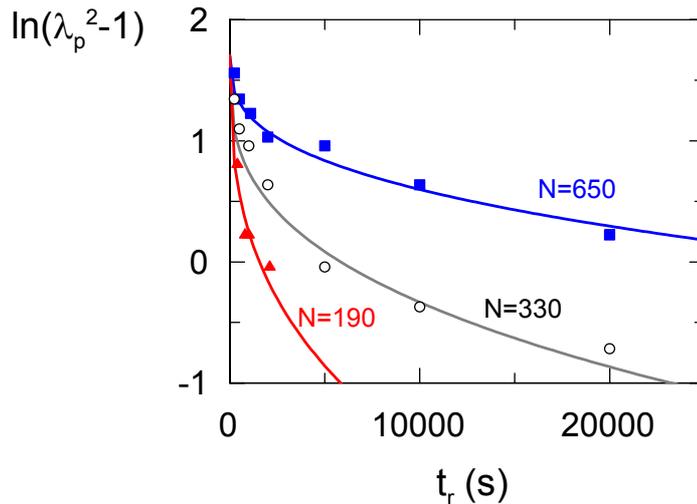


Figure 16. Variation en fonction du temps de relaxation t_r de la déformation globale de chaînes de PMA-CH₃ de différents degrés de polymérisation N , déformées et relaxées à 55°C dans la phase nématique (d'après la référence 53). Les courbes en trait plein sont les meilleurs ajustements avec une exponentielle étirée d'exposant 0.35. Les temps caractéristiques sont ceux déterminés en rhéologie pour chaque polymère à la température de déformation 55°C. A $t_r \cong 0$, la déformation de la chaîne vaut 2.5 alors que la déformation macroscopique de l'échantillon est de 3 : la déformation d'une chaîne de polymère en phase nématique est pseudo-affine^{44,53}.

IV.3. Conclusion

Lorsque nous avons entrepris l'étude par DNPA de la dynamique du PMA-CH₃ en phase nématique, nous partions du fait expérimental que la conformation de la chaîne principale ressemblait à celle du polystyrène, une chaîne vermiforme de 10Å de longueur de persistance. Nos références sur la dynamique des polymères étaient les modèles de Rouse et de reptation. La question posée était : quelle est l'influence de l'ordre orientationnel nématique sur la dynamique du polymère? Pour commencer notre étude, il fallait connaître les temps caractéristiques des chaînes, et donc effectuer des expériences de rhéologie classique. Cette étude nous a non seulement permis de mesurer les temps terminaux et les facteurs de décalage de la superposition temps/température, mais a mis en évidence des comportements très originaux tant en phase nématique qu'isotrope. Nous nous sommes alors interrogé sur l'influence de la structure en peigne sur la dynamique des chaînes. Afin de répondre à cette question, nous avons aussi étudié la dynamique du PMA-MCH₃, polymère en peigne non cristal liquide.

Nous avons été un peu surpris de confirmer que la plupart des polymères étudiés ne sont pas enchevêtrés bien qu'ayant des degrés de polymérisation très grands. En effet, les chaînes de polystyrène de masses équivalentes le sont. En fait, l'encombrement latéral des

mésogènes, et donc l'aspect polymère en peigne est responsable de la difficulté du polymère à s'enchevêtrer. Nous avons ensuite montré que le comportement rhéologique de ces chaînes ne correspond pas au modèle de Rouse : les variations en fonction de la masse moléculaire de la viscosité et du temps terminal ne sont pas celles attendues. L'élasticité des chaînes est aussi plus grande que celle que l'on peut estimer à partir de N_e . Elle est même telle qu'il est possible d'effectuer de grandes déformations des échantillons de PCL en peigne, que ce soit sur le nématique que sur celui non cristal liquide. Grâce à la DNPA, nous avons pu mesurer, qu'immédiatement après l'étirement, les chaînes sont bien déformées affinement : à toute échelle la déformation est la même. Cependant, elles ne subissent pas la totalité de la déformation macroscopique de l'échantillon, mais seulement 80% de celle-ci. C'est ce que nous avons appelé la pseudo-affinité. Par rapport au polymère amorphe linéaire, ce comportement des polymères en peigne même en phase isotrope est très original. Afin d'expliquer les spécificités observées sur le PMA-CH₃ nématique et son isomère le PMA-MCH₃ isotrope, nous retenons l'existence d'une sorte de réseau transitoire, lié à des interactions entre les groupes mésogènes et conduisant à la création d'amas vivants. La perte de déformation de la chaîne par rapport à la déformation macroscopique indiquerait que la chaîne serait incluse dans un amas, mais celui-ci resterait de taille finie. D'autre part, la déformation pseudo-affine à toutes échelles suggère que les nœuds temporaires seraient très rapprochés le long d'une chaîne.

D'importantes différences sur la dynamique des chaînes au cours de la relaxation ont néanmoins été mesurées entre la phase nématique et la phase isotrope. En phase isotrope, après leur déformation pseudo-affine, les chaînes relaxent à partir des petites échelles spatiales, comme le ferait un polymère linéaire. Mais si aux temps très courts, elle semble suivre la dynamique de Rouse, valable pour des chaînes linéaires non enchevêtrées, très rapidement ce n'est plus le cas. La taille des sous chaînes relaxées augmente vite, faisant penser à un mouvement qui se propagerait brusquement par les dents du peigne. Ces mesures supportent l'idée de nœuds temporaires entre dents du peigne créant les amas vivants. Si l'interaction nématique ne semble pas jouer de rôle sur les résultats des expériences de cisaillement de faible amplitude (le principe de superposition temps/température étant vérifié à travers la transition), il n'en est pas de même après les déformations de grande amplitude. D'une part, la décroissance de la contrainte est beaucoup plus lente. D'autre part, la dynamique à courte distance semble dépendre de celle de la chaîne entière : elle devient plus coopérative. Une conséquence fondamentale de l'étirement, qui ne se produit pas dans les expériences classiques de rhéologie, est l'orientation des chaînes et surtout celle des

mésogènes en phase nématique. Les expériences de DNPA et de rayons-X sur les échantillons déformés en phase nématique montrent évidemment que les chaînes s'alignent, en entraînant aussi les mésogènes. Ceux-ci se placent perpendiculairement aux chaînes à cause des fluctuations smectiques existant à basse température. Par contre à haute température, les mésogènes s'orientent le long de l'axe d'étirement. Nous avons observé que l'alignement important des chaînes produit aussi une orientation importante des domaines nématiques, et cette dernière ne relaxe presque pas au cours du temps. Cette orientation persistante des mésogènes limite la relaxation locale des chaînes et interdit toute relaxation individuelle. La chaîne va alors relaxer dans son ensemble, bien plus lentement qu'en cisaillement (où le milieu n'est pas orienté) ou qu'en phase isotrope. Nous avons montré que l'on pouvait quand même décrire la dynamique des chaînes à l'aide de processus élémentaires faisant intervenir le temps terminal déterminé en cisaillement. La relaxation de la conformation s'exprime en fonction de ces temps terminaux mais sous la forme d'une exponentielle étirée d'exposant 0.35, qui caractérise le ralentissement. Les mécanismes conduisant à cette fonction restent à déterminer.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour les études sur les polymères cristaux liquides résumées dans ce mémoire, nous avons principalement combiné les techniques de diffusion de neutrons aux petits angles associée à la méthode de marquage, l'outil de choix pour l'étude de systèmes polymériques complexes, et de diffraction de rayons-X, l'outil privilégié de l'étude des mésophases.

Nous avons tout d'abord mis en évidence la conformation en épingle à cheveux des PCL linéaires en phase nématique. Cette conformation extrêmement anisotrope, prédite par de Gennes, est due à un effet coopératif d'alignement des mésogènes, le repliement étant rendu possible par la flexibilité de l'espaceur. Une telle anisotropie peut aussi être induite par l'architecture du PCL ; elle a été en effet observée dans un PCL en haltère, mais dans ce cas, le chemisage créé par les mésogènes empêche la chaîne de se replier. A l'opposé des PCL linéaires, la conformation des PCL en peigne avec un espaceur assez long ($-(\text{CH}_2)_6-$) est beaucoup plus proche de celle d'un polymère linéaire amorphe. En phase isotrope, on retrouve une chaîne vermiforme à longueur de persistance, tout à fait semblable à celle d'un polystyrène. On s'interroge encore sur l'effet de l'encombrement stérique du mésogène sur la conformation du polymère en solution. En phase nématique, le désordre entropique de la chaîne principale du polymère l'emporte, ce qui la conduit à être principalement localisée hors des domaines ordonnés constitués des mésogènes. Plus précisément, dans la direction perpendiculaire au directeur, sa conformation demeure quasiment gaussienne, alors que dans l'autre direction, afin d'éviter les mésogènes, la trajectoire de la chaîne tend vers une forme allongée, intermédiaire vers celle d'un bâton. A l'opposé des PCL linéaires, le désordre entropique du polymère prédomine pour les PCL en peigne en phase nématique.

Connaissant mieux la structure des PCL en peigne en phase nématique et en phase isotrope, nous avons abordé pour la première fois l'étude de leur dynamique à l'état fondu. La DNPA, la diffraction de rayons-X, combinés cette fois à une étude de rhéologie ont apporté des renseignements précieux sur les propriétés mécaniques et dynamiques de ces matériaux. Tout d'abord, ils ont des propriétés viscoélastiques, semblables à celles des polymères linéaires amorphes, y compris en phase isotrope. Nous avons montré que l'absence de plateau sur les courbes de modules dynamiques, traduisant le fait que les chaînes ne sont pas enchevêtrées, peut s'expliquer par l'encombrement latéral des mésogènes relié à la structure en peigne. Cette dernière est vraisemblablement aussi à l'origine des comportements particuliers de la viscosité et des temps terminaux de ces polymères en peigne. Il en résulterait

des mécanismes particuliers d'interaction entre les mésogènes, pouvant conduire à la création d'amas vivants de taille supérieure à celle d'une chaîne. Cette hypothèse de réseau temporaire est soutenue par les résultats expérimentaux de DNPA, qui montrent que juste après une grande déformation du matériau, la déformation de la chaîne est pseudo-affine : quelle que soit l'échelle de distance, le taux de déformation de la chaîne est le même mais il est inférieur au taux de déformation macroscopique de l'échantillon. Nous attribuons cette perte de déformation à l'existence de réarrangements entre les amas et l'affinité à la chaîne imbriquée dans l'amas, ressemblant à un réseau serré avec de nombreux nœuds dus aux mésogènes.

Notre étude par DNPA de la dynamique du PCL en peigne en phase isotrope, a mis en évidence après les temps courts où la chaîne de polymère semble obéir à la dynamique de Rouse, une dynamique rapide des chaînes aux temps longs. Cette dernière proviendrait de mouvements non diffusifs, brusques, reliés à un processus impliquant les mésogènes. En phase nématique, la relaxation de la chaîne est localement et rapidement bloquée par l'interaction nématique entre les mésogènes. Aux temps longs, c'est le taux de déformation global de toute la chaîne qui diminue, tout en conservant son caractère pseudo-affine. La relaxation procède alors par des mouvements plus coopératifs de toutes les parties de la chaîne, qui ont pour effet de ralentir la dynamique. Que ce soit en phase isotrope ou en phase nématique, l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur la dynamique des PCL en peigne a mis en évidence de nombreuses spécificités reliées à leur architecture très branchée, qui ne sont pas explicables par des modèles issus des théories moléculaires de Rouse ou de reptation.

Les résultats présentés dans ce mémoire ne sont pas aisés à obtenir. En effet, les polymères ne sont pas vendus dans le commerce et les chimistes connaissant bien leurs propriétés et susceptibles de les synthétiser sont peu nombreux. De plus, la détermination de la conformation de polymères requiert souvent des polymères de faible polymolécularité, qui ne sont obtenus qu'après une succession d'opérations longues et fastidieuses, qu'il faut encore répéter pour les polymères deutériés. Enfin, pour les expériences de DNPA, les échantillons doivent bien souvent être soit orientés à l'aide d'un champ magnétique soit déformés pour les études de la dynamique des chaînes. Les acquisitions des données résumées ici ont donc nécessité une réunion de fortes compétences en chimie et en physico-chimie. Ils sont le fruit d'une collaboration sans faille entre les participants. Ces points expliquent pourquoi des expériences comparables n'ont pas été effectuées dans d'autres laboratoires. Cela a pour avantage que les résultats obtenus sont des premières internationales, mais trop isolées pour susciter un grand intérêt et le soutien de la communauté scientifique. Ces constatations ont conduit à laisser reposer le sujet des polymères cristaux liquides au profit d'études

d'architectures macromoléculaires complexes. Nous avons en effet commencé une étude structurale de polymères en peigne, non cristal liquide. Grâce aux progrès réalisés ces dernières années en ingénierie macromoléculaire, notamment au laboratoire de chimie des polymères organiques de Bordeaux, il semble qu'il soit possible de contrôler les longueurs du squelette du polymère et des branches, voire même le taux de greffage. En étudiant le comportement dynamique de tels objets, nous espérons pouvoir les comparer à celui des PCL en peigne et ainsi préciser les mécanismes permettant d'expliquer les propriétés viscoélastiques de ces matériaux.

REFERENCES

- ¹ M.H. Li, «Polymères cristaux liquides linéaires: Etude de la réaction de transesterification et mise en évidence de la conformation en épingle à cheveux». Thèse de doctorat en sciences. Université Paris VI (1993).
- ² V. Demange-Fourmaux, “ Polymère nématique en peigne sous déformation: synthèse, rhéologie, conformation.” Thèse de doctorat en sciences. Université Paris XI (1998).
- ³ P. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, New-York, (1971).
- ⁴ J. D. Ferry, “Viscoelastic properties of polymers” 2nd Ed., J Wiley and Sons, New-York, (1970).
- ⁵ (a) P.G. De Gennes, Phys. Lett., **38A**, 339 (1972). (b) J. Des Cloizeaux, J. Phys. (Paris), **36**, 281 (1975)
- ⁶ M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoît, R. Duplessix, C. Picot, and P.G. De Gennes, Macromolecules, **8**, 804 (1975).
- ⁷ M. Adam, M. Delsanti, Macromolecules, **10**, 1229 (1977).
- ⁸ J.P. Cotton, D. Decker, M. Benoît, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot and J. Des Cloizeaux, Macromolecules, **7**, 863 (1974).
- ⁹ (a) P.G. De Gennes, J. Chem. Phys., **55**, 572 (1971). (b) M. Doi, S.F. Edwards, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **2**, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).
- ¹⁰ F. Boué, “ Observation par diffraction de neutrons des configurations transitoires d’une chaîne dans un fondu polymérique en cours de relaxation après déformation » Thèse de doctorat es sciences. Université Paris Sud (1982).
- ¹¹ A. Wischniewski, M. Monkenbuch, L. Willner, D. Richter, AE. Likhtman, T.C.B. Mc Leish, Phys. Rev. Lett., **88**, 5 (2002).
- ¹² M. Rubinstein, “Theoretical challenges in dynamics of complex fluids” T.C.B. Mc Leish Ed., Kluwer Dordrecht (1997). T.C.B. Mc Leish, S.T. Milner Adv. Polym. Sci., **143**, 195 (1999).
- ¹³ A. Ciferri and H. Finkelmann, “Liquid crystallinity in polymers”, A. Ciferri Ed. VCH Publisher, New-York (1991).
- ¹⁴ R.W. Lenz, “Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers”, Elsevier Applied Science Publishers (1986). A.M. Donald, A.H. Windle, “Liquid Crystalline Polymers”, Cambridge, University Press (1991).
- ¹⁵ 40 à 80 GPa pour des fibres à hauts modules de polypropylène ou de polyéthylène et environ 70 à 120GPa pour le module élastique du poly(phenylhydroquinone terephthalate) ou le Kevlar.
- ¹⁶ (a) P. Keller, B. Carvalho, J.P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, G. Pepy, J. Phys. Lett., **46**, 1065 (1985). (b) R.G. Kirste, H.G. Ohm, Makromol. Chem. Rap. Comm., **6**, 179 (1985).
- ¹⁷ (a) L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, Liq. Cryst., **18**, 129 (1995). (b) J.P. Cotton, F. Hardouin, Prog. Polym. Sci., **22**, 795 (1997).
- ¹⁸ M.H. Li, A. Brûlet, P. Keller, C. Strazielle, J.P. Cotton, Macromolecules, **26**, 119 (1993).
- ¹⁹ V. Fourmaux-Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, Macromolecules, **31**, 801 (1998).
- ²⁰ L. Noirez, C. Boeffel, A. Daoud Alladine, Phys. Rev. Lett., **80**, 1453 (1998).
- ²¹ (a) A. Blumstein, S. Vilasagar, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.), **72**, 1 (1981). (b) R.B. Blumstein, A. Blumstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **165**, 361 (1988).
- ²² H. Benoît, E.W. Fischer, H.G. Zachmann, Polymer, **30**, 379 (1989).
- ²³ K.P. Mc Alea, J.M. Schultz, K.H. Gardner, G.D. Wignall, Polymer, **27**, 1581 (1986).
- ²⁴ M.H. Li, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Davidson, P. Keller, C. Strazielle, J. Phys. II (France), **4**, 1843 (1994).
- ²⁵ A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, J. Phys. II (France), **6**, 885 (1996).
- ²⁶ J. Des Cloizeaux, Macromolecules, **6**, 403 (1973).
- ²⁷ P. Sharp, V.A. Bloomfield, Biopolymers, **6**, 1201 (1968).
- ²⁸ (a) L. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T.A. Witten, A. Zirkel, Macromolecules, **27**, 4639 (1994). (b) M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot, Macromolecules, **20**, 630 (1987).
- ²⁹ V. Fourmaux-Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, Macromolecules, **31**, 801 (1998).
- ³⁰ P.G. de Gennes, “Polymer Liquid Crystals”, Ed. A. Ciferri, W.R. Krigbaum, R.B. Meyer Academic Press, New-York, (1982) p. 121-125.
- ³¹ (a) X.J. Wang, M. Warner, J. Phys. A: Math., **19**, 2215 (1986). (b) M. Warner, J.M.F. Gunn, A.B. Baumgartner, J. Phys. A **18**, 3007 (1985). (c) D.R.M. Williams, M. Warner, J. Phys. France, **51**, 2215 (1990).
- ³² A.J. Leadbetter, P.G. Wrighton, J. Phys. Colloq. France, **40**, C3-234 (1979).
- ³³ W. Maier and A.Z. Saupe, Z Naturf., **A13**, 564 (1958); **A14**, 852 (1959); **A15**, 287 (1960).
- ³⁴ (a) M.H. Li, A. Brûlet, P. Davidson, P. Keller, J.P. Cotton, Phys. Rev. Lett., **70**, 2297 (1993). (b) M.H. Li, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Davidson, C. Strazielle, P. Keller, J. Phys. II France, **4**, 1843 (1994).

- ³⁵ (a) J.F. d'Allest, P. Maissa, A. Ten Bosch, P. Sixou, A. Blumstein, R.B. Blumstein, J. Teixeira, L. Noirez, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2562 (1988). (b) V. Arrighi, J.S. Higgins, R.A. Weiss, A.L. Cimecioglu, *Macromolecules*, **25**, 5297 (1992).
- ³⁶ A. Guinier, G. Fournet, "Small Angle Scattering of X-Rays", Wiley Interscience, New-York(1955) .
- ³⁷ R.M. Richardson, J.M. Allmon, G.J. Mc Intyre, *Liq. Cryst.* **7**, 7 (1990).
- ³⁸ V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **24**, 6318 (1991).
- ³⁹ F. Hardouin, G. Sigauld, M.F. Achard, A. Brûlet, J.P. Cotton, D.Y. Yoon, V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **28**, 5427 (1995).
- ⁴⁰ A. Blumstein, G. Maret, S. Villasagar, *Macromolecules*, **14**, 1543 (1981).
- ⁴¹ (a) M. Warner, "Side Chain Liquid Crystal Polymers", Mc Ardle, C.B. (Ed.), Blackie, London (1989) ch. 2. (b) V.P. Shibaev, and H.P. Platé, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 173 (1984). S.V. Vasilenko, V.P. Shibaev, A.R. Khokhlov, *Macromol. Chem.*, **186**, 1951 (1989).
- ⁴² W. Renz, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1268 (1986).
- ⁴³ A. Brûlet, V. Fourmaux-Demange, J.P. Cotton, *Macromolecules*, **34**, 3077 (2001).
- ⁴⁴ A. Brûlet, F. Boué, P. Keller, P. Davidson, C. Strazielle, J.P. Cotton, *J. Phys. II*, **4**, 1033 (1994).
- ⁴⁵ J. Rieger, *J. Phys. (Paris)*, **49**, 1615 (1988).
- ⁴⁶ S. Lecommandoux, « Polymères cristaux liquides en haltère: de la modification chimique à l'évolution des propriétés thermodynamiques, structurales et conformationnelles ». Thèse de doctorat en sciences. Université Bordeaux I (1996).
- ⁴⁷ N. Leroux, P. Keller, M.F. Achard, L. Noirez, and F. Hardouin, *J. Phys. II France*, **3**, 1289 (1996).
- ⁴⁸ P.G. De Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris, II* **B 324**, 343 (1997).
- ⁴⁹ E. Hall, C.K. Ober, E.J. Kramer, R.H. Colby, J.R. Gillmor, *Macromolecules*, **26**, 3764 (1993).
- ⁵⁰ (a) S.F. Rubin, R.M. Kannan, J.A. Kornfield, C. Boeffel, *Macromolecules*, **28**, 3521 (1995). (b) W.J. Zhou, J. Kornfield, V.M. Ugaz, W.R. Burghardt, D.R. Link, N.A. Clark, *Macromolecules*, **32**, 5581 (1999).
- ⁵¹ F. Boué, *Adv. Polym. Sci.*, **82**, 48 (1987).
- ⁵² V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, *Macromolecules*, **31**, 7445 (1998).
- ⁵³ V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, F. Boué, P. Davidson, P. Keller, and J.P. Cotton, *Eur. Phys. J.*, **E1**, 301 (2000).
- ⁵⁴ (a) R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.* **187**, 1727 (1986). (b) V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 189 (1988).
- ⁵⁵ P. Fabre, C. Cassagrande, M. Veyssié, H. Finkelmann, *Phys. Rev. Lett.*, **53-10**, 993 (1984).
- ⁵⁶ (a) Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **20**, 3080 (1987). (b) L.J. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T.A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994). (c) L.J. Fetters, D.J. Lohse, S.T. Milner, W.W. Graessley, *Macromolecules*, **32**, 6847 (1999).
- ⁵⁷ (a) J.L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2109 (1994). (b) P. Martinoty, L. Hilliou, M. Mauzac, L. Benguigui, D. Collin, *Macromolecules*, **32**, 1746 (1999).
- ⁵⁸ F. Boué, M. Nierlich, G. Jannink, R. Ball, *J. Phys.*, **43**, 137 (1982).
- ⁵⁹ (a) H. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1435 (1951). (b) J. Bastide, « Etude de réseaux polymères : conformation des chaînes et propriétés thermodynamiques ». Thèse d'état Université Louis Pasteur à Strasbourg (1985).
- ⁶⁰ M. Warner, S.F. Edwards, *J. Phys.*, **A11**, 1649 (1978).

LISTE DE PUBLICATIONS

Publications dans des revues avec comité de lecture

- *Field dependence of the electronic phase separation in $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ by small angle magnetic.* S. Mercone, V. Hardy, C. Martin, Ch. Simon, D. Saurel, A. Brûlet, Phys. Rev. B, **68**, 094422 (2003).
- *Neutron scattering evidence for magnetic-field-driven abrupt magnetic and structural transitions in a phase separated manganite.* C. Yaicle, C. Martin, Z. Jirak, F. Fauth, G. André, E. Suard, A. Maignan, V. Hardy, R. Retoux, M. Hervieu, S. Hébert, B. Raveau, Ch. Simon, D. Saurel, A. Brûlet, F Bourrée, Phys. Rev. B, **68**, 224412 (2003).
- *Demixing dynamics of a binary liquid mixture in controlled pore glass.* S. Schemmel, G. Rother, G.H. Findenegg, A. Brûlet, Eur. Phys. J. E, **12**, S1-S4 Suppl. (2003).
- *On the long range attraction between proteins due to non-adsorbing polysaccharide.* R. Tuinier, A. Brûlet, Biomacromolecules, **4**, 28 (2003).
- *Distribution of transport current in a type II superconductor studied by small angle neutron scattering.* A. Pautrat, C. Goupil, Ch. Simon, D. Charalambous, E.M. Forgan, G. Lazard, P. Mathieu, A. Brûlet, Phys Rev. Lett., **90**, 87002 (2003).
- *Dynamics of star-burst dendrimers in solution in relation to their structural properties.* S. Rathgeber, M. Monkenbuch, M. Kreitschmann, V. Urban, A. Brûlet, J. Chem. Phys., **117**, 8, 4047 (2002).
- *Temperature and polymer induced structural changes in SDS/decanol based multilamellar vesicles.* T. Hellweg, A. Brûlet, A. Lapp, D. Robertson, J. Kötz, Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 2612 (2002).
- *Microphase Separation in $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ manganites studied by Small Angle Neutron Scattering.* Ch. Simon, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, G. André, Phys. Rev. Lett. **89**, 207202 (2002).
- *Effect of Dense Grafting on the Polystyrene Brushes Conformation: Determination of the Persistence Length in Solution.* S. Lecommandoux, F. Chécot, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, A. Brûlet, J.P. Cotton, Macromolecules, **35**, 8878 (2002).
- *Temperature dependence of the conformation of a comb-like liquid crystalline polymer in a N_I nematic phase.* A. Brûlet, V. Fourmaux-Demange, J.P. Cotton, Macromolecules, **34**, 3077 (2001).

- *Conformation of polystyrene chain in ultrathin films obtained by spin-coating.* A. Brûlet, F. Boué, A. Menelle, J.P. Cotton, *Macromolecules*, **33**, 997 (2000).
- *Influence of the nematic order on rheology and conformation of stretched comb-like liquid crystalline polymers.* V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, F. Boué, P. Keller, F. Boué, J.P. Cotton, *Eur. Phys. J.*, **E 1**, 301 (2000).
- *Dynamics in an oil-continuous droplet microemulsions as seen by quasi-elastic techniques.* T. Hellweg, A. Brûlet, T. Scottmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5168 (2000).
- *Polymer dynamics in bimodal polyethylene melts : A study with neutron spin echo spectroscopy and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance.* S. Rathgeber, L. Willner, D. Richter, A. Brûlet, B. Farago, M. Appel, G. Fleischer, *J. Chem. Phys.*, **110**, 20, 10171 (1999).
- *Neutron Spin Echo investigations of membrane undulations in complex fluids involving amphiphiles.* T. Takeda, Y. Kawabata, H. Seto, S. Komura, S.K. Ghosh, M. Nagao, D. Okuhara, A. Brûlet and J. Teixeira, *J. Phys. & Chem. Solids*. **60**, 1375 (1999).
- *Effect of the molecular weight on the whole conformation of a liquid crystalline comb-like polymer in its melt.* V. Fourmaux, F. Boué, A. Brûlet, P. Davidson, P. Keller, JP. Cotton, *Macromolecules*, **3**, vol. 31, 801 (1998).
- *Rheology of a comb-like liquid crystalline polymer as a function of its molecular weight.* V. Fourmaux-Demange, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller, F. Boué, *Macromolecules*, **21**, vol. 31, 7445 (1998).
- *Vortex lattice accomodation on twin boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ studied by neutron diffraction.* M.P. Delamare, G. Poullain, C. Simon, S. Sanfilippo, X. Chaud, A. Brûlet, *European Phys. J. B*, **6**, 1, 33 (1998).
- *Are nematic side-on polymers totally extended? A SANS study.* S. Lecommandoux, M.F. Achard, F. Hardouin, A. Brûlet, J.P. Cotton, *Liquid Crystal*, **22**, 5, 549 (1997).
- *Thermoreversible Aggregation and Gelation of poly(*n*-hexylisocyanate).* J.M. Guenet, H.S. Jeon, C. Khatri, S.K. Jha, N.P. Balsara, M.M. Green, A. Brûlet, A. Thierry, *Macromolecules*, **30**, 4590 (1997).
- *Molecular structure in PVC thermoreversible gels: Effect of solvant type and tacticity.* H. Reinecke, C. Mijangos, A. Brûlet, J.M. Guenet, *Macromolecules*, **30**, 959 (1997).
- *Thermoreversible gelation of syndiotactic polystyrene in toluene and chloroform.* C Daniel, A. Menelle, A. Brûlet, J.M. Guenet, *Polymer*, **38**, 4, 193 (1997).
- *About the experimental determination of the persistence length of wormlike chains of polystyrene.* A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, *J. Phys. II France*, **6**, 885 (1996).

- *Self knotting of polystyrene chains in a Θ solvent.* A. Brûlet, J.P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink, J. Phys. II France, **6**, 331 (1996).
- *Thermoreversible gelation of syndiotactic polystyrene in benzene.* C. Daniel, M.D. Deluca, A. Brûlet, A. Menelle, J.M. Guenet, Polymer, **37**, 1273 (1996).
- *Ferromagnetic critical correlations and dynamics in AuFe reentrant ferromagnets.* C. Pappas, M. Alba, A. Brûlet, V. Viel, F. Mezei, J. Appl. Phys., **79**, 8, 6158 (1996)
- *A SANS study of a semi-flexible main-chain liquid crystalline polyether.* F. Hardouin, G. Sigault, M.F. Achard, A. Brûlet, J.P. Cotton, D. Yoon, V. Persec, M. Kawasumi, Macromolecules, **28**, 5427 (1995).
- *Molecular mechanisms for promoting gelation versus chain folded crystallization.* J.M. Guenet, C. Daniel, A. Menelle, A. Brûlet, M.D. Deluca, Polymer Preprints, **36**, 295 (1995).
- *Polarized neutron scattering from low field inhomogeneities in high T_c superconducting ceramics based Josephson media.* B. Toperverg, G.P. Gordeyev, A.I. Okorokov, V.V. Runov, M.K. Runova, A. Brûlet, R. Kahn, R. Papoular, J. Rossat Mignot, H. Eckerlebe, R. Kampmann, Wagner, Phys. Rev. B (1995).
- *SANS study of deformation and relaxation of a comb-like liquid crystal polymer in the nematic phase.* A. Brûlet, F. Boué, P. Keller, P. Davidson, C. Strazielle, J.P. Cotton, J. Phys. II France, **4**, 1033 (1994).
- *Molecular structure and thermal behaviour of polymethylmethacrylate thermoreversible gels and aggregates.* N. Fazel, A. Brûlet, J.M. Guenet, Macromolecules, **27**, 3836 (1994).
- *Thermoreversible gelation of agarose in water/dimethyl sulfoxide mixtures.* C. Rochas, A. Brûlet, JM Guenet, Macromolecules, **27**, 3830 (1994).
- *Study of the chain conformation of thermotropic nematic main chain polyesters.* M.H. Li, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Davidson, P. Keller, C. Strazielle, J. Phys. II, France, **4**, 1843 (1994).
- *Molecular structure by neutron scattering of thermoreversible gels from chemically-modified PVCs.* D. Lopez, M. Dahmani, C. Mijangos, A. Brûlet, J.M. Guenet, Macromolecules, **27**, 7415 (1994).
- *Study of the transesterification of a Main Chain mesomorphic Polyester by Small Angle Neutron Scattering.* M.H. Li, A. Brûlet, P. Keller, C. Strazielle, J.P. Cotton, Macromolecules, **265**, 119 (1993).
- *Agarose Chain Conformation in the sol state by Neutron Scattering.* J.M. Guenet, A. Brûlet, C. Rochas, Int. J. Biol. Macromolecules, **15**, 131(1993).
- *Observation of hairpin defects in a nematic main chain polyester.* M.H. Li, A. Brûlet, P. Davidson, P. Keller, J.P. Cotton, Phys. Rev. Lett., **70**, 2297 (1993).

- *Small Angle Neutron Scattering by Interpenetrating Polymer Networks of Poly(carbonate-urethane) and Polyvinyl-Pyridine*. A. Brûlet, M. Daoud, P. Zhou, H.L. Frisch., J. Phys. II France, **3**, 1161 (1993).
- *Molecular Structure of Polymethacrylate Thermoreversible Gels*, N. Fazel, Z. Fazel, J.M. Guenet, A. Brûlet, J. Phys. II, **2**, 1617 (1992).
- *PVC Chain conformation in dilute solutions prepared from solvent mixtures*. H. Abied, J.M. Guenet, A. Brûlet, Polymer Communications, **32**, 5, 137 (1991).
- *Molecular Structures in Isotactic Polystyrene Thermoreversible Gels*. M. Klein, A. Brûlet, F. Boué, J.M. Guenet, Polymer, **32**, 1943 (1991).
- *Physical gels from PVC : molecular structure of pregels and gels by low angle neutron scattering* . H. Abied, A. Brûlet, J.M. Guenet, Colloid & Polymer Science, **268**, 403 (1990).
- *Molecular Structures in Isotactic Polystyrene Thermoreversible Gels*, M. Klein, A. Brûlet, J.M. Guenet, Macromolecules, **23**, 540 (1990).
- *Evidence for magnetic organization of high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ observed by Neutron Scattering*. B. Farnoux, R. Kahn, A. Brûlet, G. Collin, J.P. Pouget , J. Phys. (Brèves Communications), **48**, 12, 2041 (1987).

Publications de conférences avec comité de lecture

- *Backbone conformation study on side-on fixed liquid crystal polymers*. S. Lecommandoux, L. Noirez, M.F. Achard, A. Brûlet, J.P. Cotton, F. Hardouin, Physica B, **234-236**, 250 (1997).
- *Dynamics of bimodal polymer melts in the cross-over region from Rouse to reptation like behaviour. A study with NSE-spectroscopy*. S. Rathgeber, D. Richter, A. Zirkel, L. Willner, A. Brûlet, B. Farago, Physica B, **234-236**, 258 (1997).
- *Small angle scattering of polarized neutrons in HTSC ceramics*. G. Gordeyev, A. Okorokov, V. Runov, M. Runova, B. Topperverg, A. Brûlet, R. Kahn, R. Papoular, J. Rossat-Mignot, H. Glatli, H. Eckerlebe, R. Kampmann, R. Wagner, Physica B, **234-236**, 837 (1997).
- *Ferromagnetic critical correlations in AuFe reentrant ferromagnets*. C Pappas, M. Alba, A. Brûlet, F. Mezei, Physica B, **241**, 594 (1997).
- *Thermoreversible gelation of syndiotactic polystyrene: Effect of solvant type*. C Daniel, A. Menelle, A. Brûlet, J.M. Guenet, Macromolecular Symposia, **114**, 159 (1997).
- *Anisotropie d'un polymère cristal liquide en peigne déformé*. V. Fourmaux, A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, P. Keller, Les cahiers de rhéologie, vol. XV, **1**, 124 (1996).

- *Liquid crystal polymers: Evidence of hairpin defects in nematic main-chains. Comparison with side-chain polymers.* M.H. Li, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, J. Molecular Structure, **383**, 11 (1996).

- *Molecular structures in biopolymer sols and gels.* J.M. Guenet, C. Rochas, A. Brûlet, Proceedings IX SAS, J. Phys. IV, **3**, C8, 99 (1993).

Publications dans des ouvrages collectifs

- *Conformation of main chain liquid crystal polymers.* M.H. Li, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, Neutron News, **8**, vol.2, 16 (1997).

Article de revue

- *Structure and Dynamics of Comb-like Liquid Crystalline Polymers: Studies as a function of the molecular weight.* A. Brûlet, J.P. Cotton, Recent Res. Devel. Polymer Science, **5**, 93-138 (2001).

Edition de livre

«*IX International Conference on Small Angle Scattering*», A. Brûlet, J.P. Cotton, J. Teixeira Eds. Les Editions de Physique (1993).

Thèse

«*Déformation plastique d'un polymère semi-cristallin (le polypropylène isotactique). Etude par diffusion de neutrons aux petits angles de la conformation des chaînes.* » A. Brûlet. Université Louis Pasteur, Strasbourg. (1986).